

PROCEDES TECHNOLOGIQUES EN PHOTOLITHOGRAPHIE

PLAN

Les résines

- Propriétés
- Différents types
- Autres composés photosensibles
 - polyimides
 - BCB

Procédés

- Adhérence
- Dépôts physiques
- Recuit thermique (contraintes)
- Exposition aux UV
- Révélation
- Post recuit
- Élimination de résine

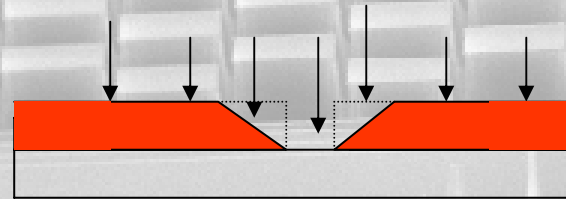
Description de quelques procédés

- Az 1529
- Lift off Az 5214
- SU8 2005
- Sol Gel
- BCB

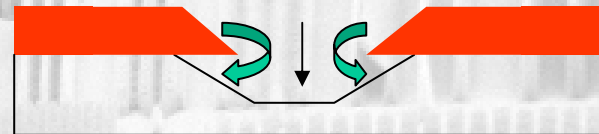
RESINES

masquage en microélectronique

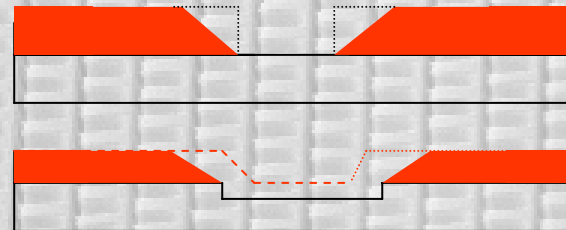
- implantation ionique



- gravure chimique



- gravure ionique(RIE)



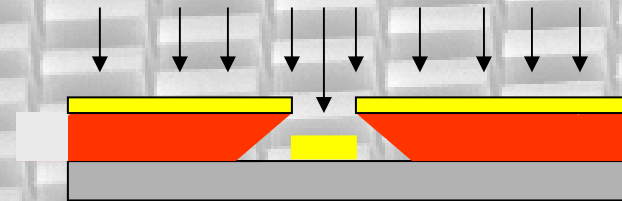
$T = 0$

$T = x$

RESINES

masquage en microélectronique

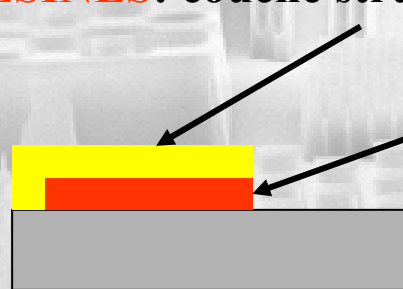
- Lift off



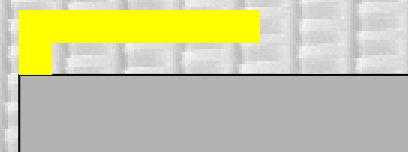
- planarisation



UTILISATION DES RESINES: couche structurale et sacrificielle en microsystèmes



Après dissolution de la résine



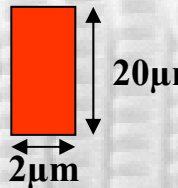
RESINES

propriétés

- Chimie des résines
- Résistance mécanique : *Tg, module d 'Young, coefficient de dilatation thermique linéaire*
- Résistance chimique : *gaz, liquides, plasmas*
- Résolution: *nombre de paires de ligne par mm; dimension obtenue à partir d'un réseau*

périodique

facteur de forme 1/10 pour une résine de 20 μ m de haut sur 2 de large



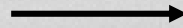
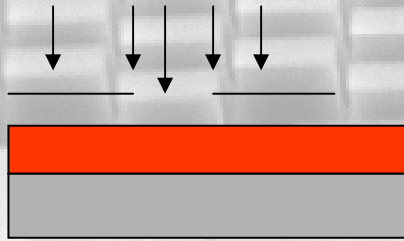
- Taux de dégazage
- Durée de vie

RESINES

types

> 0

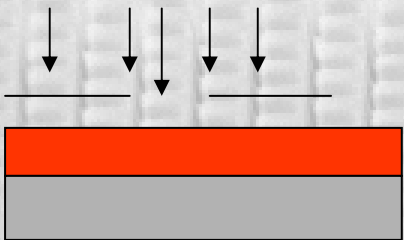
UV



AZ 1529
AZ 4562
PLP 100

< 0

UV



SU 8

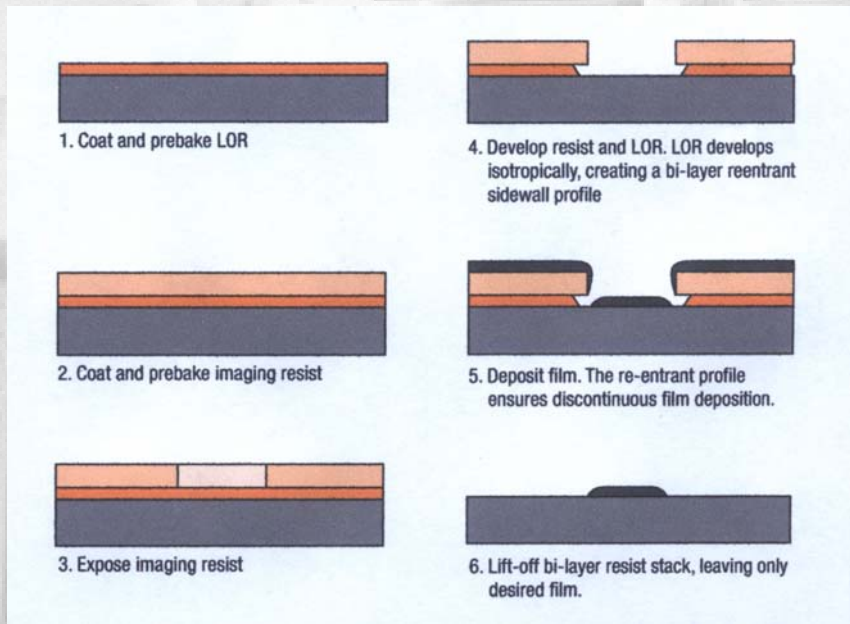
RESINES

types

Lift off AZ5214



LOR B



Spin speed vs thickness for LOR B series resists.

Other film thicknesses available upon request.

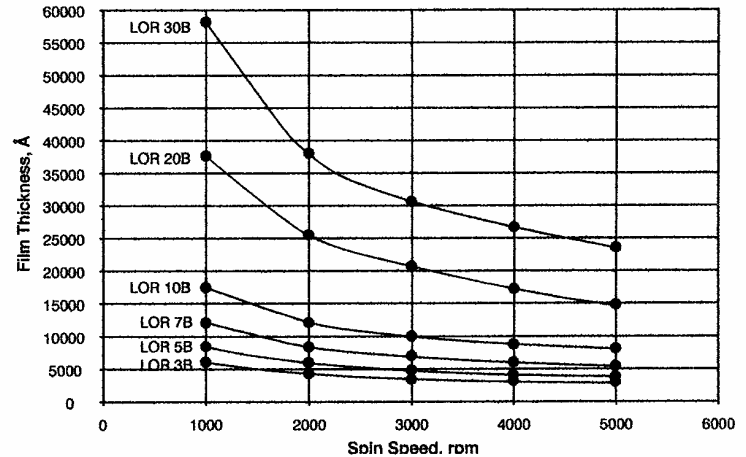
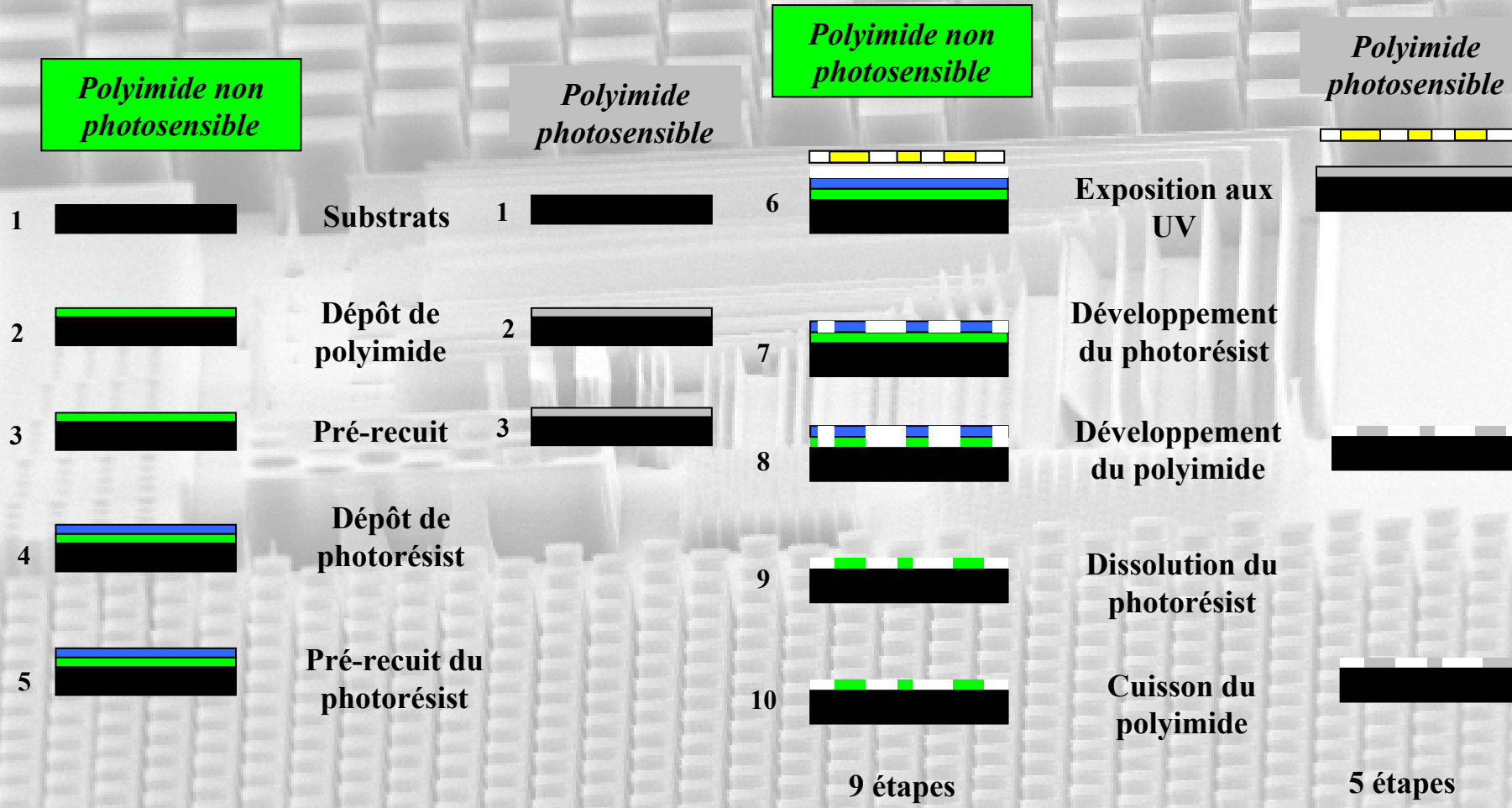


Figure 2

RESINES

Autres composés photosensibles

Les polyimides



RESINES

Autres composés photosensibles

Procédés de mise en oeuvre des polyimides: effets des recuits

Pré-recuit : < 100°C

Evaporer le solvant

Imidisation

Post recuit : 150 °C
(rampes, atm. neutre)

350 à 400°C

Terminer l'imidisation

Eliminer le composé photosensible

Eliminer les solvants résiduels

Promouvoir l'adhérence

Conséquences : diminution du volume, modification du profil

RESINES

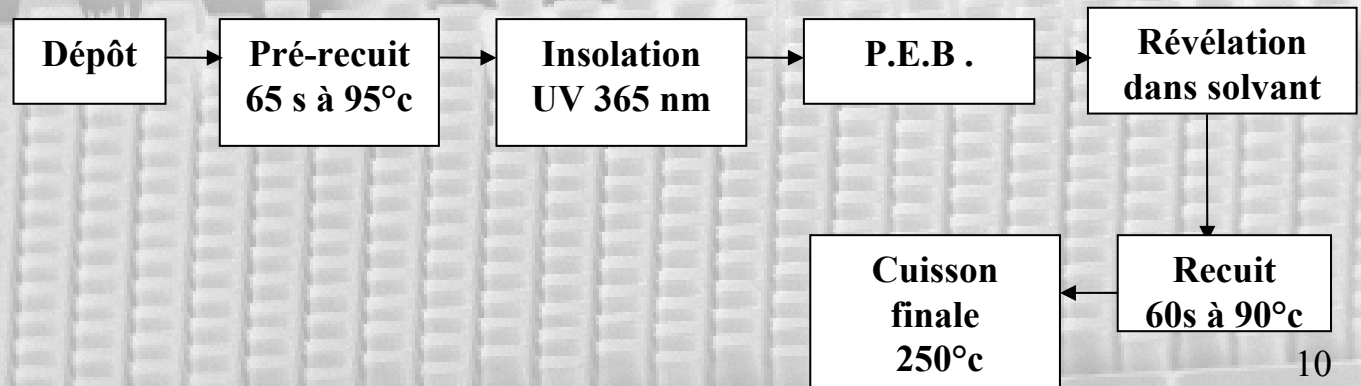
Autres composés photosensibles

Le BCB: benzocyclobutène

Propriétés particulières

- Existe en photosensible
- Très bonne résistance thermique ($T_g > 350^\circ\text{C}$);
- Basse absorption d'eau $< 0.2\%$;
- Constante diélectrique : 2.65 ;
- Indice réfraction 1;5 6
- Basse température de cuisson (210°C – 250°C en four ; 60s à 270°C sur plaque chauffante .)
- Réduction de volume durant la cuisson $< 5\%$
- Grande résistance aux solvants
- Bas taux de dégazage sous vide .

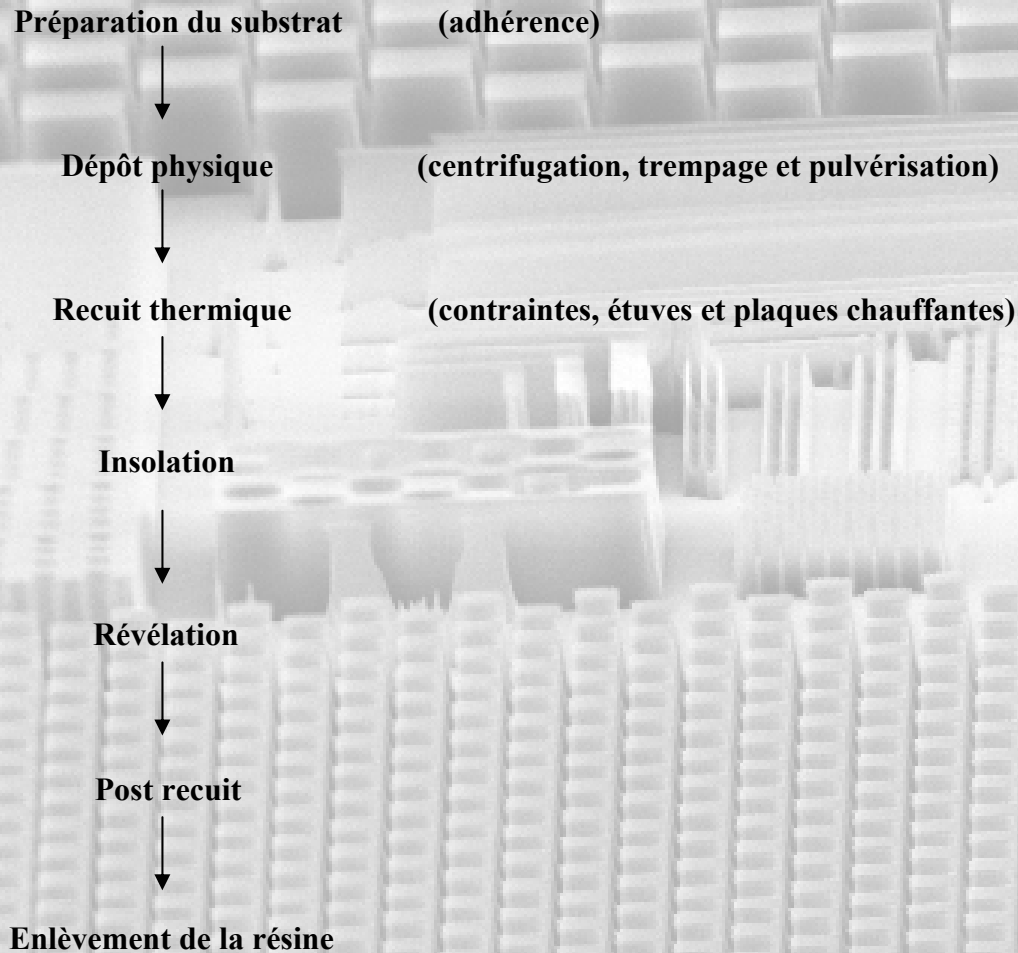
Procédé général de mise en oeuvre



RESINES

Autres composés photosensibles

Procédé général de mise en œuvre



PROCEDES

Adhérence

Facteurs influençant l'adhérence

- La nature du substrat:

- *sa préparation*
- *le traitement de la surface (nettoyage, plasma..)*
- *la rugosité de surface*
- *la nature chimique de la surface (oxyde..)*

- La couche déposée:

- *composition chimique*
- *stabilité dans le temps*
- *affinité chimique avec le substrat*
- *(liaisons chimiques)*

- la méthode de dépôt:

- *électrochimique, chimique*
- *Tournette*

- conditions expérimentales:

- *température (fixe ou variable..)*
- *humidité*

Résultats

Couches adhérentes sur leur support

Couches non adhérentes (traitement des moules pour l'impression couches hydrophobes..)

PROCEDES

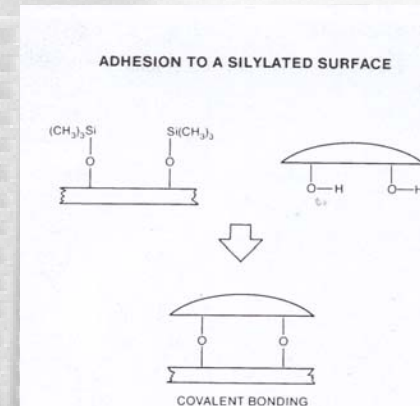
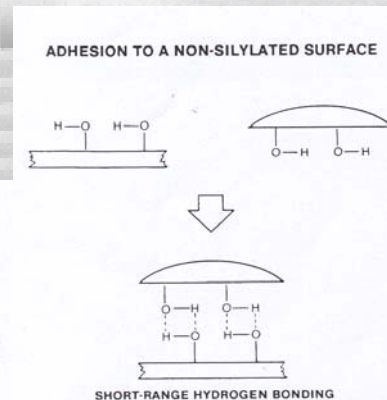
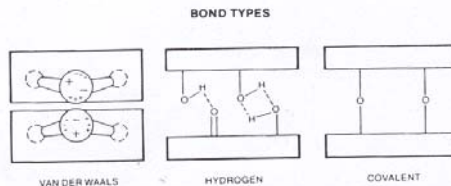
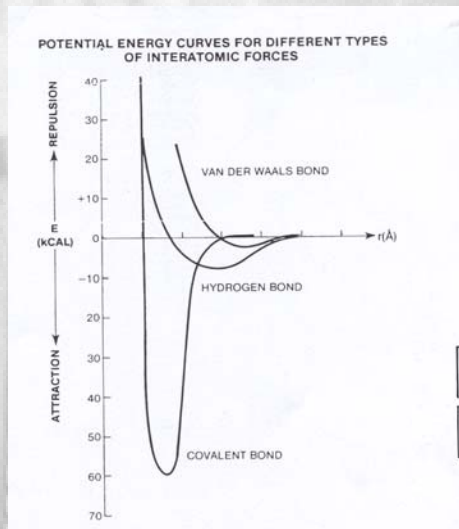
Adhérence

Théorie de l'adhérence des polymères

- 2 types de mécanismes principaux:- réaction chimique qui donne des liaisons covalentes à l'interface entre les deux matériaux en contact.
- des forces de Van Der Waals, dipôle-dipôle, pont Hydrogène..

Traitement de surface par le Hexaméthylidisilazane (HMDS)

→ utilisé pour améliorer l'adhérence sur silicium de composés sensibles à l'humidité. Les réactions chimiques de base sont:



PROCEDES

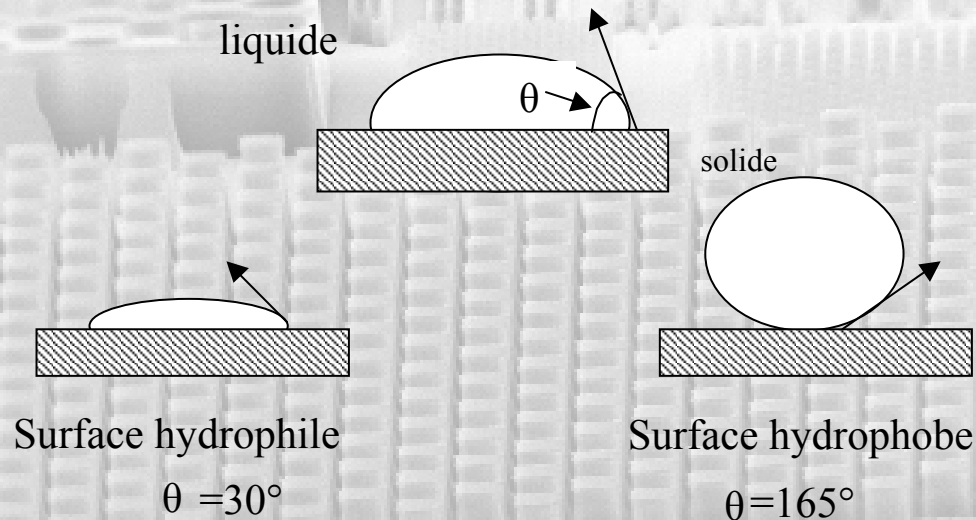
Adhérence

Le contrôle du procédé de traitement de surface est réalisé par le test dit de la goutte d'eau et de la mesure de l'angle de contact; ce test permet en même temps de contrôler l'hydrophilité .

Un angle de contact voisin de 180° indique une surface hydrophobe, alors qu'un angle de contact faible caractérise une surface hydrophile (averse d'eau).

Les meilleurs résultats en adhérence de résines photosensibles du type Novolaque sont obtenus avec des angles de contact voisins de 90° .

En dehors des applications dans l'adhérence, une autre application est la protection de surfaces ou de matériaux contre l'absorption d'humidité.



PROCEDES

Adhérence

Mesures de l'adhérence

1) Méthode de Deckert

Cette méthode a été développée pour mesurer l'adhérence de films inorganiques tels que les résines photosensibles ou les polyimides. Cette méthode ne donne pas de valeur de l'adhérence, mais permet de faire des comparaisons.

Le film à tester est déposé sur du silicium par centrifugation ; par photogravure, on détermine des motifs carrés de différentes dimensions croissantes par incrément de $1\mu\text{m}$ jusqu'à $40\mu\text{m}$.

Des échantillons découpés sont trempés dans une solution qui attaque Si sans détruire le film. Le principe consiste à mesurer la vitesse d'attaque latérale (V_h) et de la comparer avec la vitesse verticale (V_v).

Dans le cas d'une bonne adhérence, $V_v = V_h$;

Pour une mauvaise adhérence, $V_v \ll V_h$

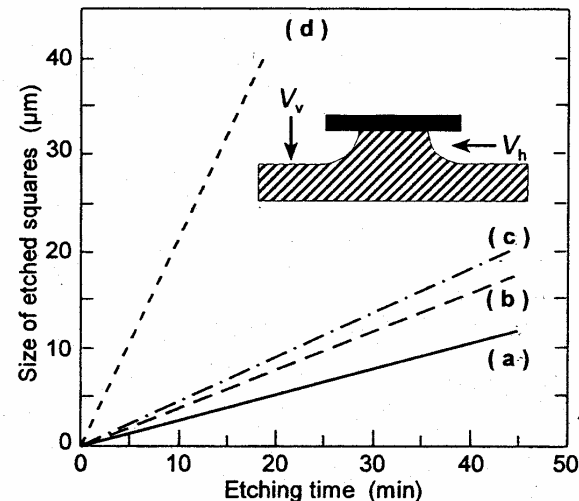


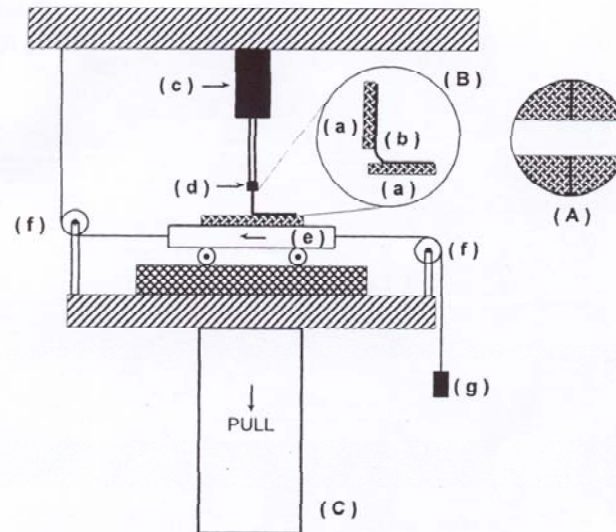
Illustration of the Deckert's method used to measure adhesion of polymer films to silicon substrates. Horizontal etching rate V_h is measured by recording the size of the squares on top of which the film of polymer is lifted-off. IP 305 polyimide with (a-c) and without (d) adhesion promoter. The etch rate increases (decreasing adhesion strength) as the curing temperature is reduced from 450 to 200°C [lines (a), (b) and (c)].

PROCEDES

Adhérence

2) Méthode du « pelage »

Technique la plus commune pour mesurer l'adhérence de films de polymères.



Measurement of adhesion strength by the peel test method using film specimens coated on silicon wafers. (A) 1-cm wide strip is cut in the PPQ film. (B) the wafer (a) is cut and broken perpendicularly to the film (b). (C) Part of the specimen is fixed to the upper jig (c) of an Instron testing machine with a clip (d). The other part lies on a mobile carrier (e) maintaining a 90 degrees peeling by means of pulleys (f) and counterweight (g).

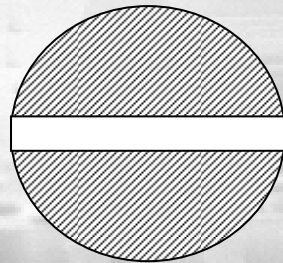
L'équipement permet de maintenir un effort de pelage de 90° avec une vitesse constante (2mm / min). Les tests peuvent être faits à température ambiante ou à température élevée ou dans des conditions d'environnement contrôlés.

PROCEDES

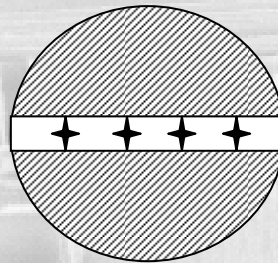
Adhérence

3) Méthode du scotch

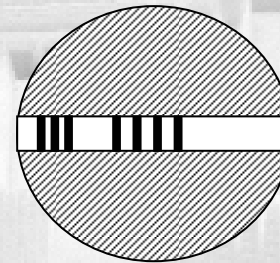
Cette méthode peut être utilisée pour des forces d'adhérence relativement faibles (28 à 82 N m⁻¹).
Très facile à mettre en œuvre !!! (mais validée par ASTM Standard Scotch Tape Method).
Trois tests sont réalisés à partir de bandes de forces d'adhésion connues.
Le scotch est collé très fortement sur la surface et décollé suivant un angle de 180° d'un seul coup.



A : Test direct



B : des croix sont gravées avec un cutter dans le polymère



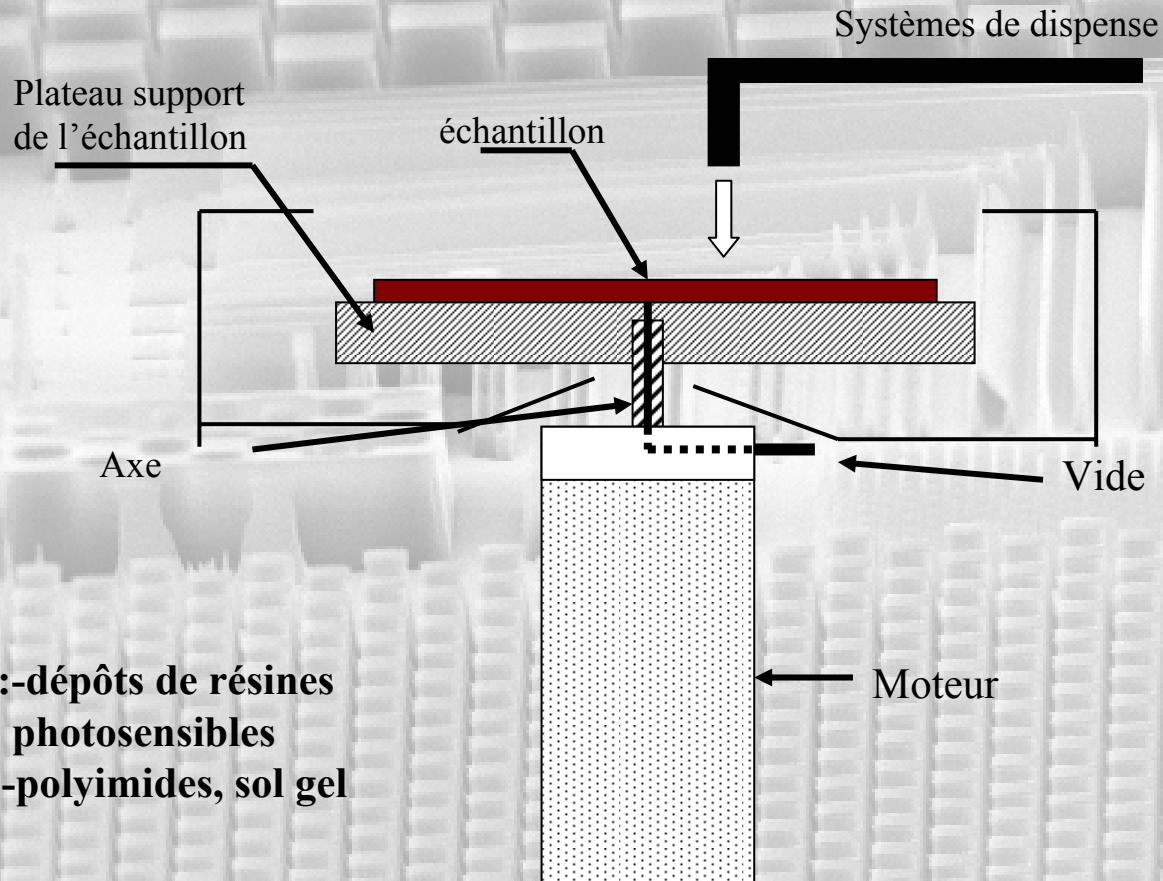
C : Incision de raies espacées de 1 à 2 mm

PROCEDES

Dépôts physiques

Centrifugation →

pour des films de matériaux organiques ou inorganiques d'épaisseur
<< 1µm à plusieurs centaines de microns.
Sur substrats rigides, circulaires, carrés, rectangulaires..



Applications:-dépôts de résines photosensibles
-polyimides, sol gel

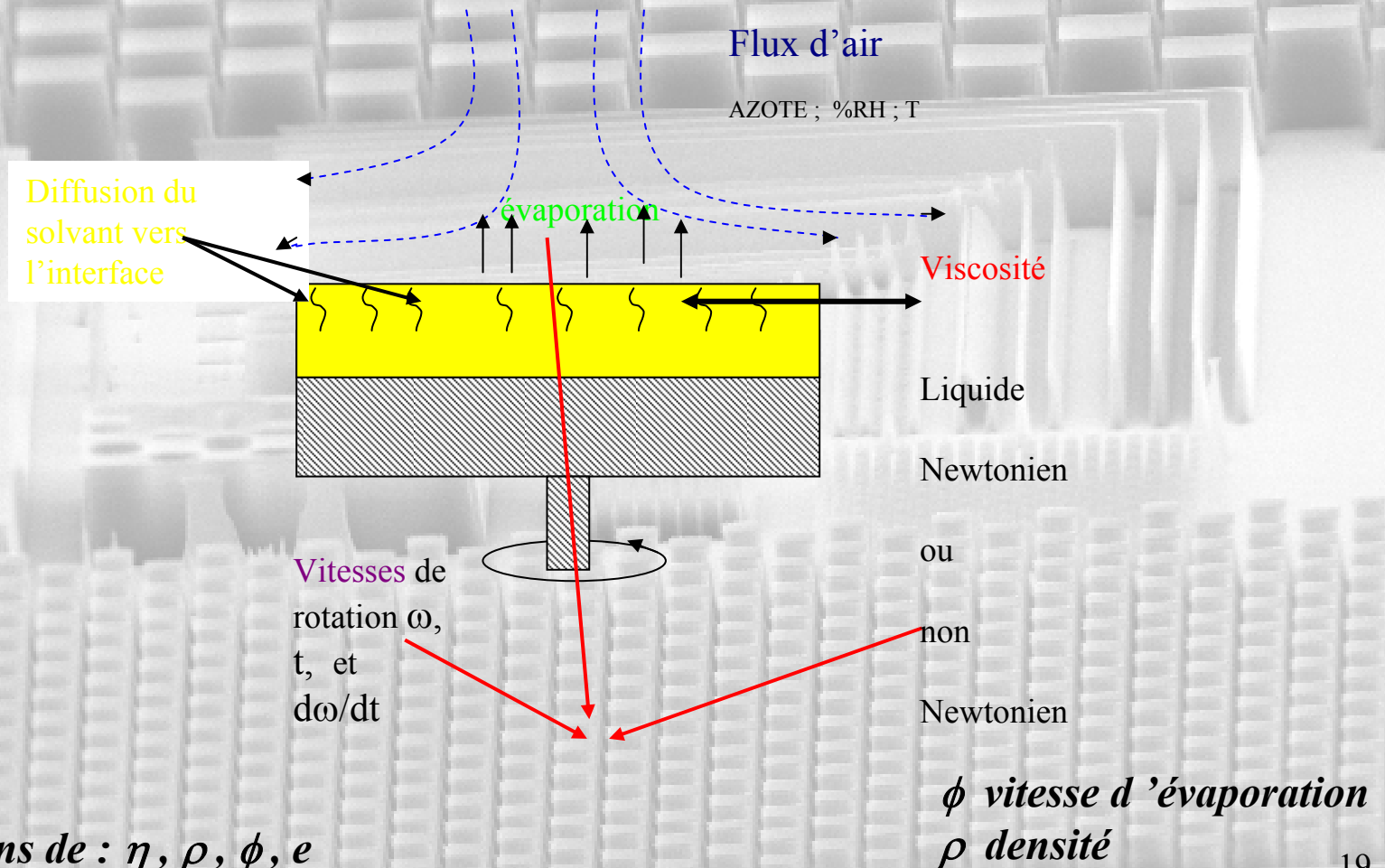
PROCEDES

Dépôts physiques

L'épaisseur finale dépend de la vitesse, en accord avec une loi de la forme:

$$e = k \eta^{2/3} \omega^{-1/2}$$

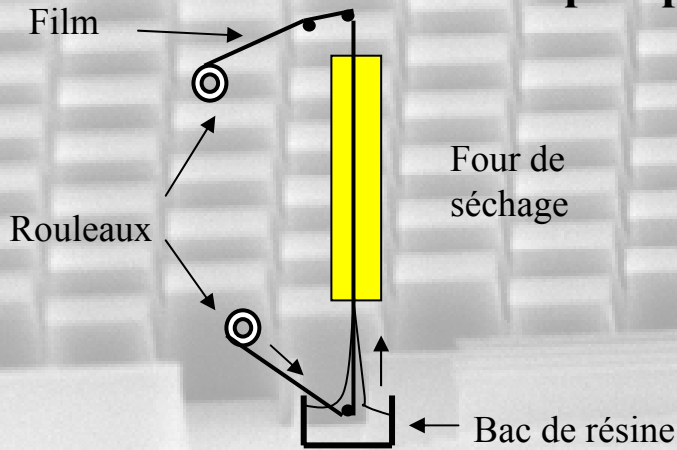
k constante propre de la tournette; η viscosité(cps); ω vitesse de rotation(t/mn)



Variations de : η , ρ , ϕ , e

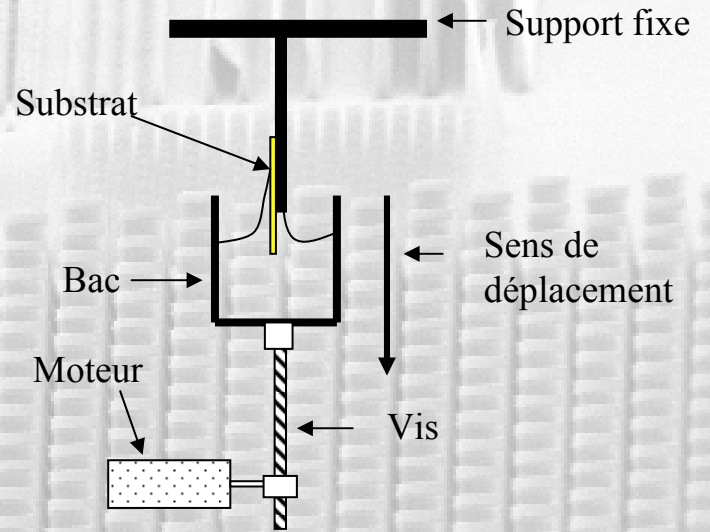
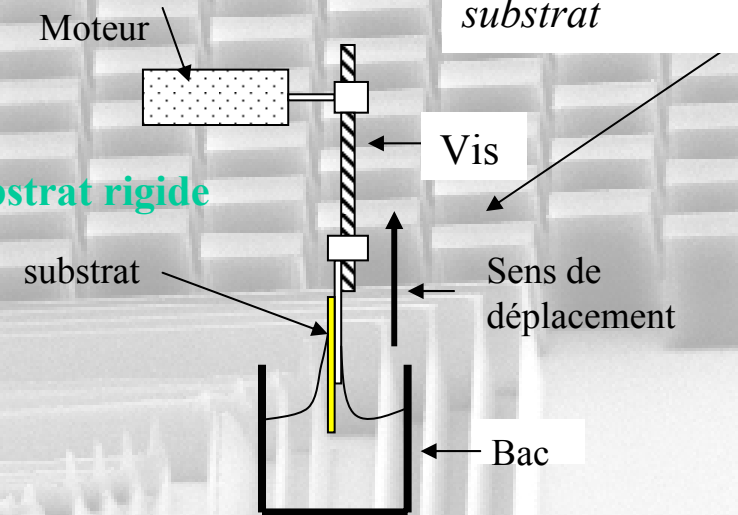
PROCEDES

- sur film souple:



Dépôts par trempage (dip coating)

- sur substrat rigide



Les Facteurs intervenant lors du dépôt sont :

- la viscosité ;
- la force due à la gravité ;
- les tensions de surface ;
- la force d'inertie ;
- le gradient de tension de surface.

$$h = C_1 \left(\frac{\eta U}{\rho g} \right)^{0,5}$$

U : vitesse de passage

η : Viscosité

ρ : densité du liquide

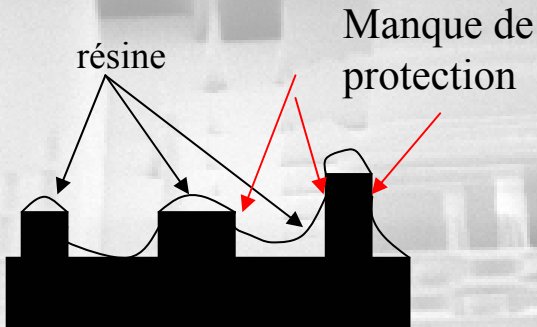
g : force de gravité

h : épaisseur du film

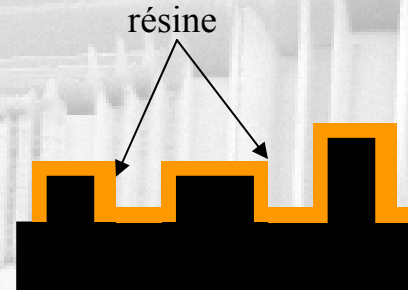
PROCEDES

Dépôts par pulvérisation ou spray

- Résoudre les problèmes de recouvrement des résines photosensibles dès que l'on traite des substrats avec des topographies de surfaces importantes
- Domaine des microtechnologies, des microsystèmes



Morphologie d'un dépôt classique par centrifugation



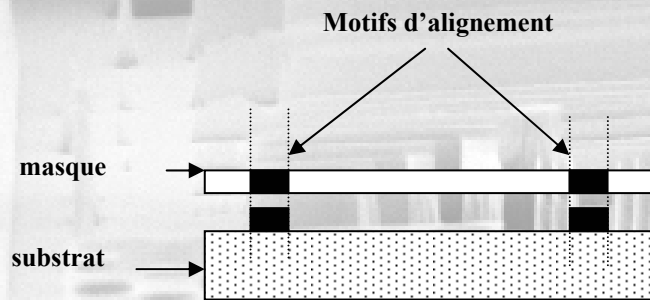
Morphologie d'un dépôt par spray

PROCEDES

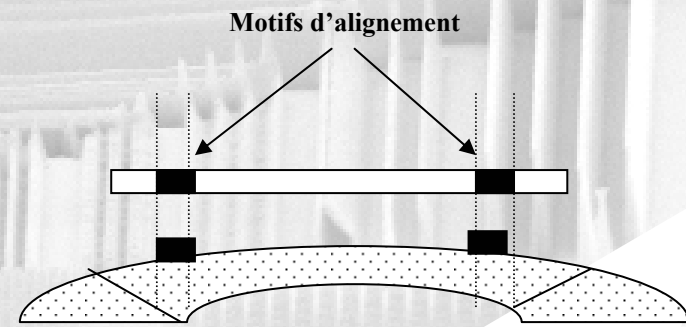
Recuit thermique

Contraintes thermo-induites: *un recuit est obligatoire pour la mise en œuvre des polymères après le dépôt pour évaporer les restes de solvant ou pour favoriser un degré de polymérisation.*

contraintes → rupture de la continuité du film, décollement de la couche, difficultés d'alignement en photolithographie



Cas de l'alignement avec un substrat non contraint

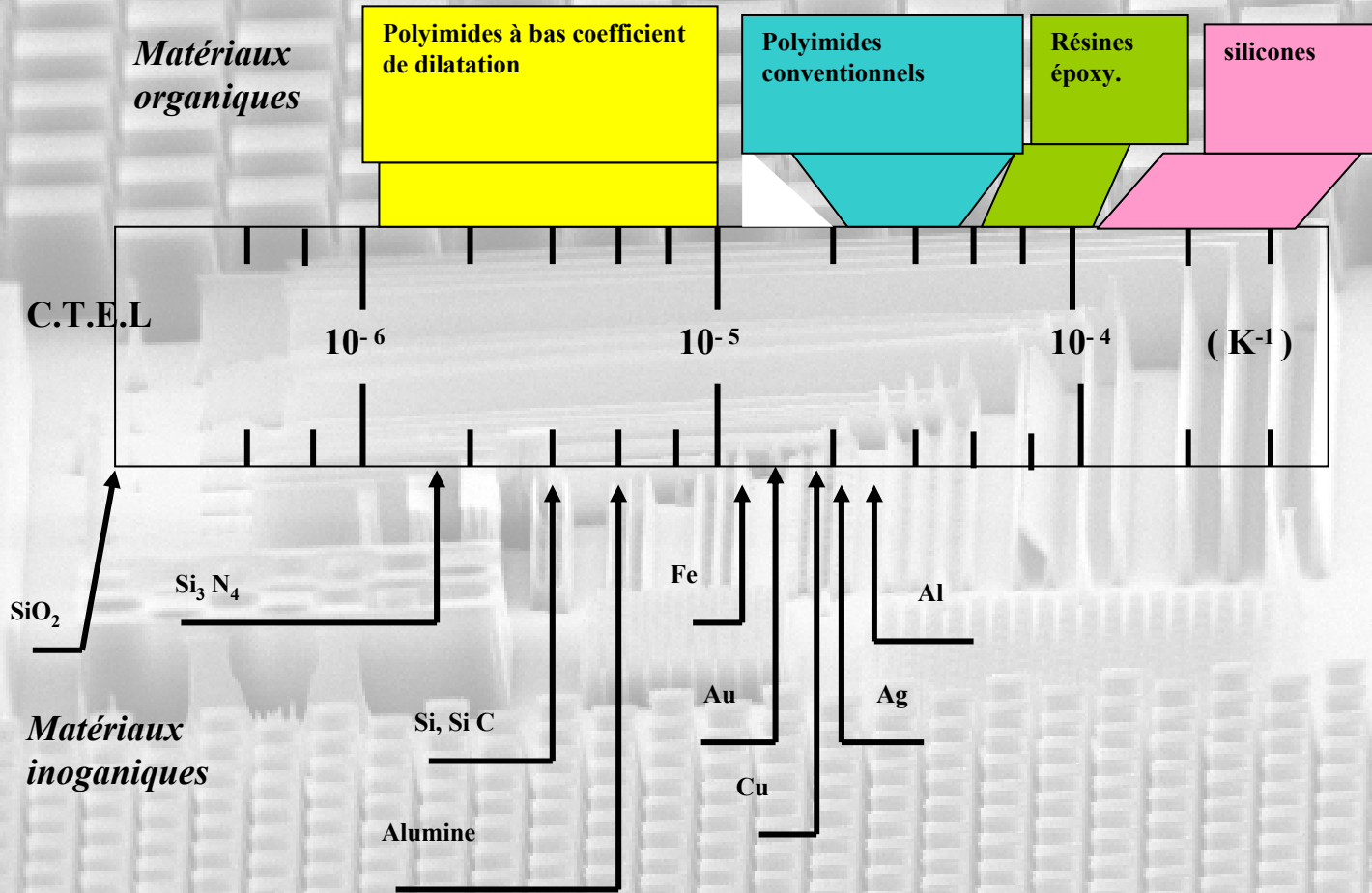


Cas de l'alignement avec un substrat contraint

Les polymères ont un coefficient de dilatation très élevé en comparaison avec les autres matériaux couramment utilisés en microélectronique.

PROCEDES

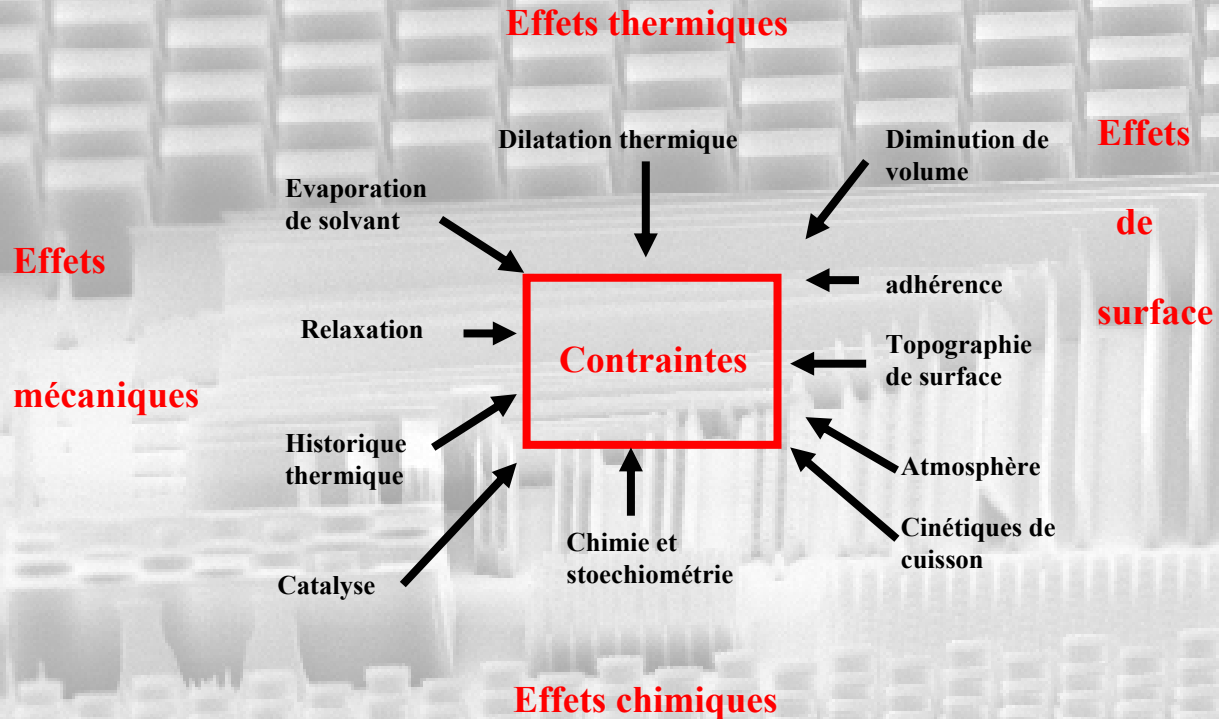
Contraintes thermo-induites



Coefficient de dilatation thermique linéaire de matériaux utilisés en microélectronique

PROCEDES

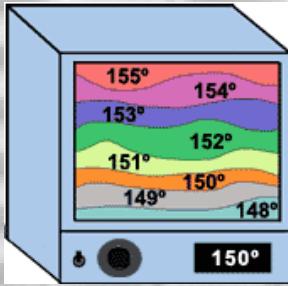
Contraintes thermo-induites



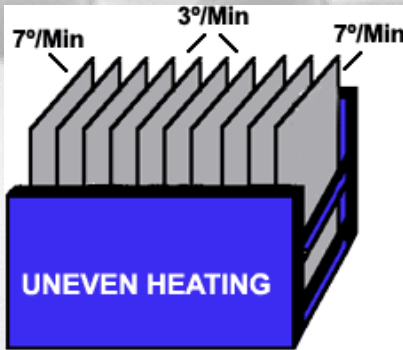
Facteurs agissant sur la contrainte

PROCEDES

Recuit en étuve (chauffage par convection)



différentes zones de température existent ce qui affecte la qualité et la reproductibilité du film déposé.



- Cassette de substrats disposée dans une étuve: l'uniformité de recuit dépend de la circulation d'air mais également de la distance substrat-substrat.*
- génération de particules dans une étuve standard d'où une contamination particulaire du film déposé.*



L'effet de peau

- chaleur appliquée à la surface externe du film d'où une formation de « peau » piégeant les solvants.*
- pendant l'évaporation, formation de bulles ou de boursouflures entraînant une mauvaise adhérence*
- phénomène valable surtout pour les résines de forte épaisseur ou les polyimides.*

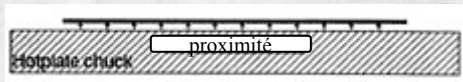
PROCEDES

Recuit sur plaque chauffante (chauffage par conduction)



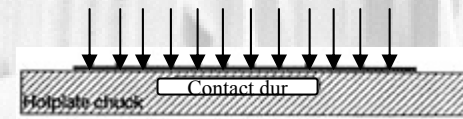
- Aucun effet de « peau » puisque le chauffage commence par la face arrière du substrat
- évaporation libre de solvants

Recuit en proximité



- le substrat n'est pas en contact
- chauffage plus lent ce qui évite des bulles dans le cas de fortes épaisseurs
- n'endommage pas la face arrière
- utilisé pour un prérecuit suivi d'un recuit en contact dur

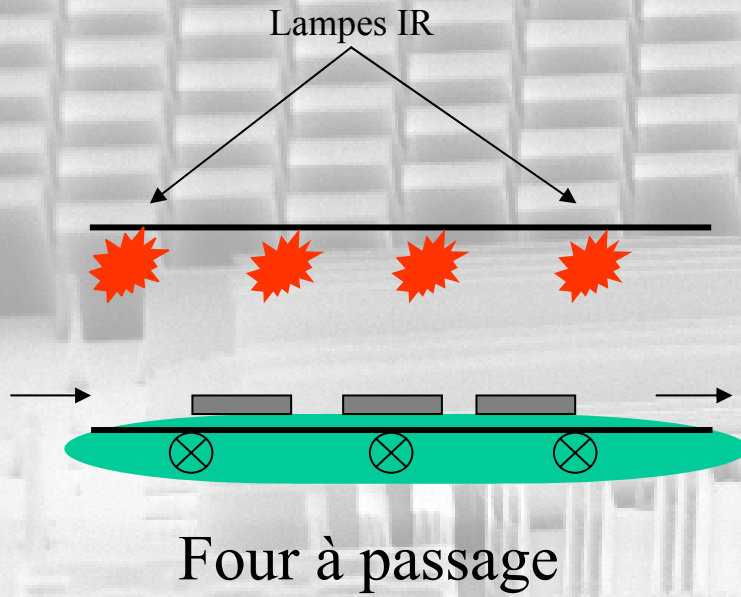
Recuit en contact dur



- le substrat est en contact dur; méthode la plus utilisée
- maintien du substrat par le vide d'où une très bonne uniformité de chauffage

PROCEDES

Recuit dans des fours infra-rouge (chauffage par radiation)

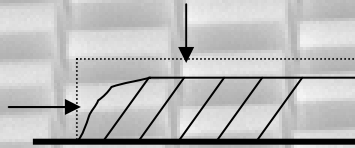


Four à passage

PROCEDES

Influences du recuit

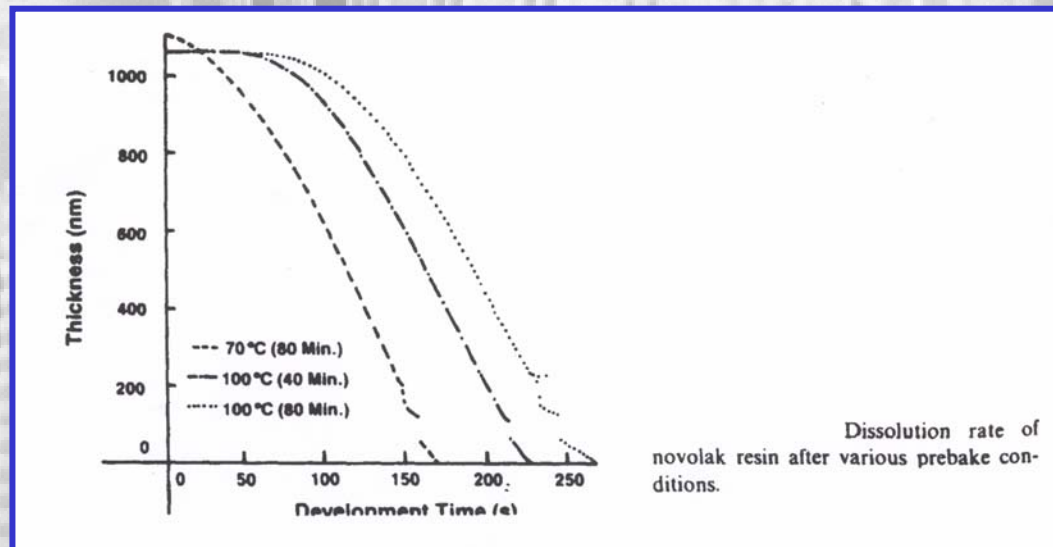
- évaporation des solvants ce qui entraîne une diminution d'épaisseur



- le recuit est une fonction de la température et du temps:

- si la température est trop importante → destruction du composé photoinitiateur
- si la température est trop faible ou le temps insuffisant → solvants résiduels → mauvaise photolyse

Vitesse de dissolution en fonction de différentes température



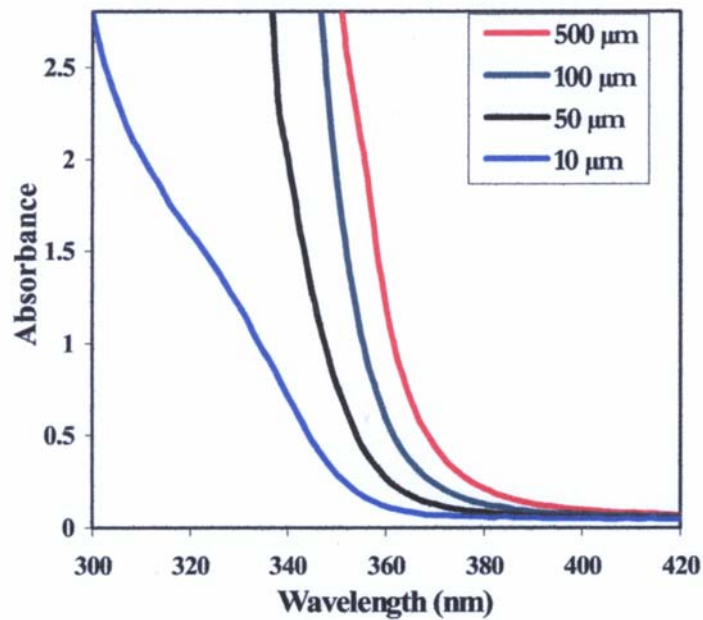
PROCEDES

Exposition aux UV

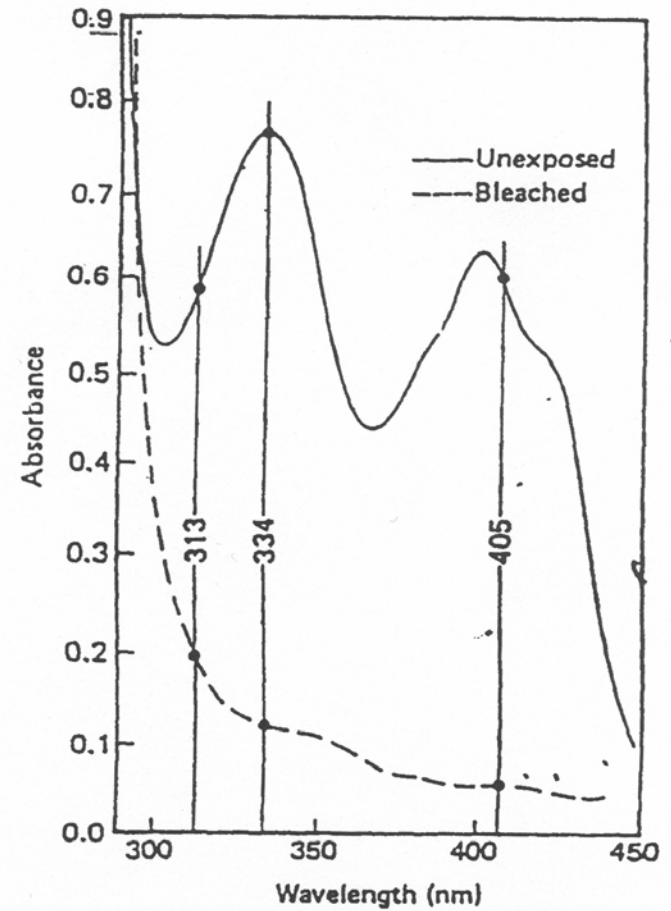
Propriétés optiques d'une résine

Positive: type Novolaque

Négative: type SU8



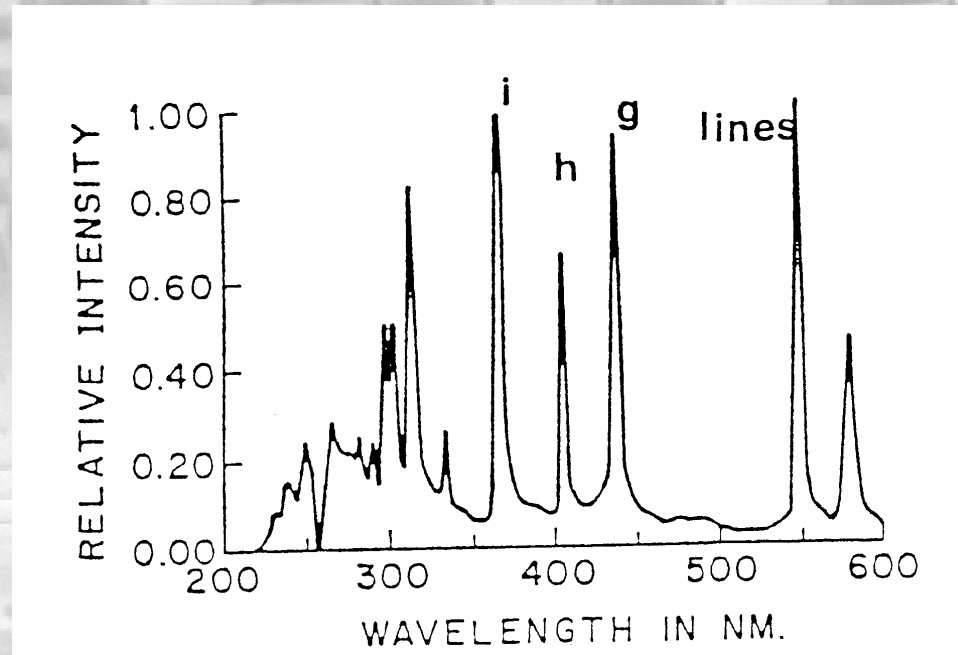
SU-8 absorbance vs. film thickness



PROCEDES

Exposition aux UV

Spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure (la plus utilisée)



- 365 nm (i line) → résines négatives, sol gel, polyimides, BCB
- 405 nm (h line) → résines positives de type novolaque

Bonne adéquation entre la λ et la résine

PROCEDES

Révélation

Paramètre important de la révélation: la température du bain

→ 1°C de variation → 20% de variation du temps de développement

Résines positives

→ Révélateurs alcalins

→ Révélateurs organiques type TMAH utilisés pour composants spécifiques (MOS)

Résines négatives

→ Révélateurs organiques (N- Butyl-acétate, propanédiol méthyle éther acétate)

PROCEDES

Révélation

Développement en:

- **Immersion:** le substrat est plongé dans un bain agité
- **Spray:** le substrat est en rotation sur une tournette et reçoit en continu le révélateur
- **Puddle:** le substrat reçoit le révélateur en statique

Résine positive → la résine insolée est dissoute dans le révélateur (si on prolonge la révélation, phénomène de sous gravure et non respect des côtes)

Résine négative → la résine non insolée est dissoute et celle insolée est gonflée par le révélateur (non respect des côtes)

PROCEDES

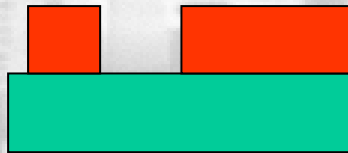
Post Recuit

Température du post recuit supérieure à celle du pré recuit

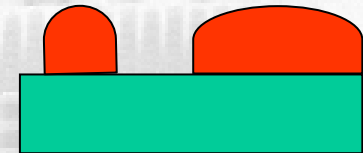
Conséquences: dernière évaporation de solvants
durcissement du film de résine (meilleure adhérence)
destruction du composé photosensible
complète la polymérisation de la résine ($R < 0$)

modification des profils de résine

Après révélation



Après le post recuit



PROCEDES

Élimination de la résine

Après chaque étape technologique, il est impératif d'enlever la résine:

- par voie humide:- solvant tel que l'acétone...suivi d'un trempage dans une solution d'

acide sulfurique(1 part) + eau oxygénée (1 part)

- solution à base d'acide sulfurique et de dichromate de potassium
(RT2)

Ces solutions oxydent la résine

- par voie sèche: utilisation de plasma (oxygène, N_2O)

DESCRIPTION DE PROCÉDES

Préparation du substrat pour un dépôt de résine positive

substrat	silicium	silicium + oxyde ou sinx	silicium + métal	asga
déshydratation	200°C 30'	200°C 30'	200°C 30'	200°C 30'
HMDS	oui	oui	non	non

DESCRIPTION DE PROCÉDES

Préparation du substrat pour un dépôt de résine négative SU8

substrat	silicium	silicium + oxyde ou sinx	silicium + métal
déshydratation	200°c 30'	200°c 30'	200°c 30'
ou plasma O2	800W 10'	400W 5'	400W 5'

DESCRIPTION DE PROCÉDES

AZ 1529 pour une épaisseur de 2.6 μ m

utilisée en attaque chimique, en attaque RIE, en implantation

- dépôt en tournette: vitesse = 5000t/mn acc= 5000t/mn/sec temps= 30 sec
- recuit sur plaque chauffante à 105°C pendant 1 mn
- exposition aux UV à puissance incidente 20 mw/cm² λ =405 nm pendant 12 sec
- développement dans AZ developer 1 part pour 1 part d'eau pendant 30 sec à 20°C
- post recuit sur plaque chauffante à 115°C pendant 1 mn

AZ 5214 lift off pour une épaisseur de 2.8 μ m

utilisée en dépôt de métal sous vide

- dépôt en tournette: vitesse = 1000t/mn acc= 1000t/mn/sec temps= 30 sec
- recuit sur plaque chauffante à 105°C pendant 50 sec
- exposition aux UV à puissance incidente 20 mw/cm² λ =405 nm pendant 2.7 sec
- recuit d'inversion sur plaque chauffante à 105°C pendant 50 sec
- exposition aux UV à puissance incidente 20 mw/cm² λ =405 nm pendant 12 sec
- développement dans AZ developer 1 part pour 1 part d'eau pendant 30 sec à 20°C
- post recuit sur plaque chauffante à 105°C pendant 10 sec

DESCRIPTION DE PROCÉDES

SU8 2005 pour une épaisseur de 1,2 μ m

- dépôt en tournette: vitesse = 5000t/mn acc= 300t/mn/sec temps= 30 sec
- recuit sur plaque chauffante : 1' à 65°C+ 2' à 95°C
- exposition aux UV à puissance incidente 10 mw/cm² λ =365nm pendant 5sec
- recuit sur plaque chauffante à 65°C pendant 60 sec+ 1' à 95°C
- développement 1' dans propanédiol glycol monométhyl éther acétate
- post recuit sur plaque chauffante: 1' à 65°C+ 1' à 110°C

SU8 2025 pour une épaisseur de 50 μ m

- dépôt en tournette: vitesse = 1500t/mn acc= 300t/mn/sec temps= 30 sec
- recuit sur plaque chauffante : 3' à 65°C+ ↗ 95°C + 6' à 95°C+ ↘ 25°C
- exposition aux UV à puissance incidente 10 mw/cm² λ =365nm pendant 30sec
- recuit sur plaque chauffante à 1' à 65°C+ ↗ 95°C + 5' à 95°C+ ↘ 25°C
- développement 1' dans propanédiol glycol monométhyl éther acétate
- post recuit sur plaque chauffante: 1' à 65°C+ ↗ 110°C + 1' à 110°C+ ↘ 25°C

SU8 2050 pour une épaisseur de 100 μ m

- dépôt en tournette: vitesse = 1500t/mn acc= 300t/mn/sec temps= 30 sec
- recuit sur plaque chauffante : 3' à 65°C+ / 95°C + 12 'à 95°C+ \ 25°C
- exposition aux UV à puissance incidente 10 mw/cm² λ =365nm pendant 60sec
- recuit sur plaque chauffante à 1' à 65°C+ / 95°C + 10 'à 95°C+ \ 25°C
- développement 1' dans propanédiol glycol monométhyl éther acétate
- post recuit sur plaque chauffante: 1' à 65°C+ / 110°C + 1 'à 110°C+ \ 25°C

SOL GEL pour une épaisseur de 12 μ m

utilisée comme masque en DRIE attaque silicium profonde

- dépôt en tournette: vitesse = 500t/mn acc= 5000t/mn/sec temps= 4 sec
- recuit en étuve à 80°C pendant 30mn
- exposition aux UV à puissance incidente 10 mw/cm² λ =365 nm pendant 450 sec
- développement dans Butanol pendant 15 à 20 sec
- exposition aux UV à puissance incidente 10 mw/cm² λ =365 nm pendant 450 sec
- post recuit en étuve à 80°C pendant 30 mn

DESCRIPTION DE PROCEDES

LOR pour une épaisseur de 5 μm

- dépôt en tournette: vitesse = 1000t/mn acc= 5000t/mn/sec temps= 30 sec
- recuit sur plaque chauffante à 170°C pendant 10 mn
- process résine photosensible AZ 1529
- développement AZ 400K 1part pour 4 H₂O pendant 4 mn 45 ''

BCB pour une épaisseur de 1.5 μm

- promoteur d'adhérence: AP 8000 3ml dans 500ml H₂O
dépôt en tournette: vitesse = 1000t/mn acc= 5000t/mn/sec temps= 30 sec
- dépôt de BCB: vitesse = 1000t/mn acc= 5000t/mn/sec temps= 30 sec capot fermé
- recuit sur plaque chauffante à 80°C 60sec
- insolation 25mj/cm²/ μm déposé 5sec à P 10mw/cm² 365nm
- épaisseur après insolation: 1.875 μm
- épaisseur après un recuit de 250°C pendant 1H: 1.6 μm