

PHOTOLITHOGRAPHIE

1. Lithographie optique
 - *Principe*
 - *Résines*
 - *Autres composés photosensibles*

2. Procédés technologiques
 - *Utilisation des résines*
 - *La mise en oeuvre générale des procédés*
 - *Quelques descriptifs de procédés*

3. Environnement et équipement
 - *Environnement et contaminations*
 - *Les aligneurs de masques*
 - *Les dépôts et développement de résines*

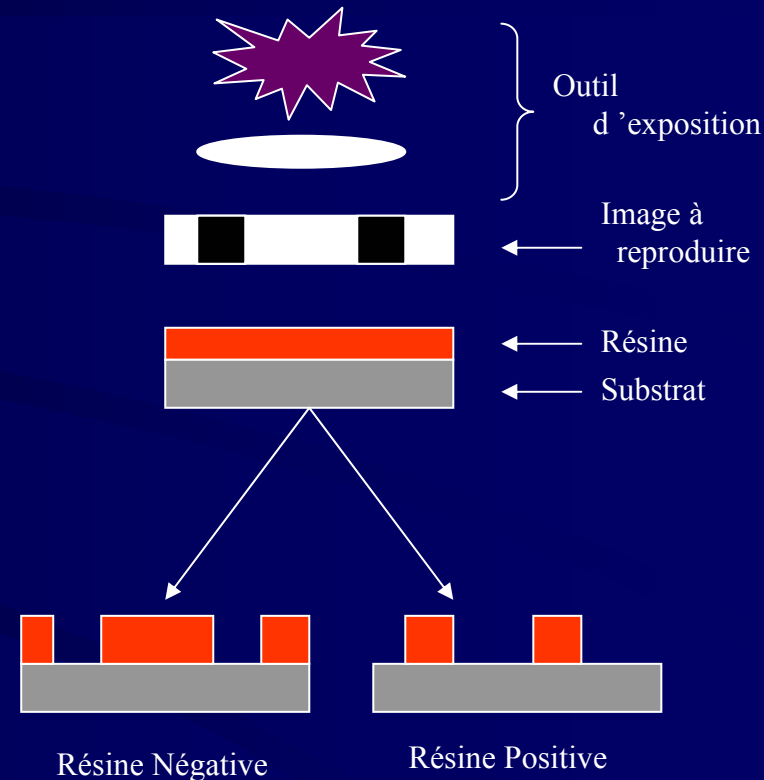
LITHOGRAPHIE OPTIQUE

PLAN

- Principe de la lithographie optique
- Résines en couches minces
 - résines photosensibles positives
 - résines photosensibles négatives
 - résines PMMA
 - résines réversibles
- Autres composés photosensibles: Polyimides, BCB, Sol Gel

PRINCIPE

- Reproduire une image sur un substrat recouvert d'une couche de matériau (résine)
- Cette résine subit une transformation chimique sous l'effet :
 - rayonnement ultra violet
 - rayon X
 - faisceau d'ions ou électrons
- La zone irradiée va voir sa solubilité augmenter ou diminuer suivant le type de résine (+ ou -) ; cette phase est la révélation.
- La partie du substrat mise à nu pourra subir des traitements divers: gravure, dépôt, implantations d'ions...



Lithographie optique

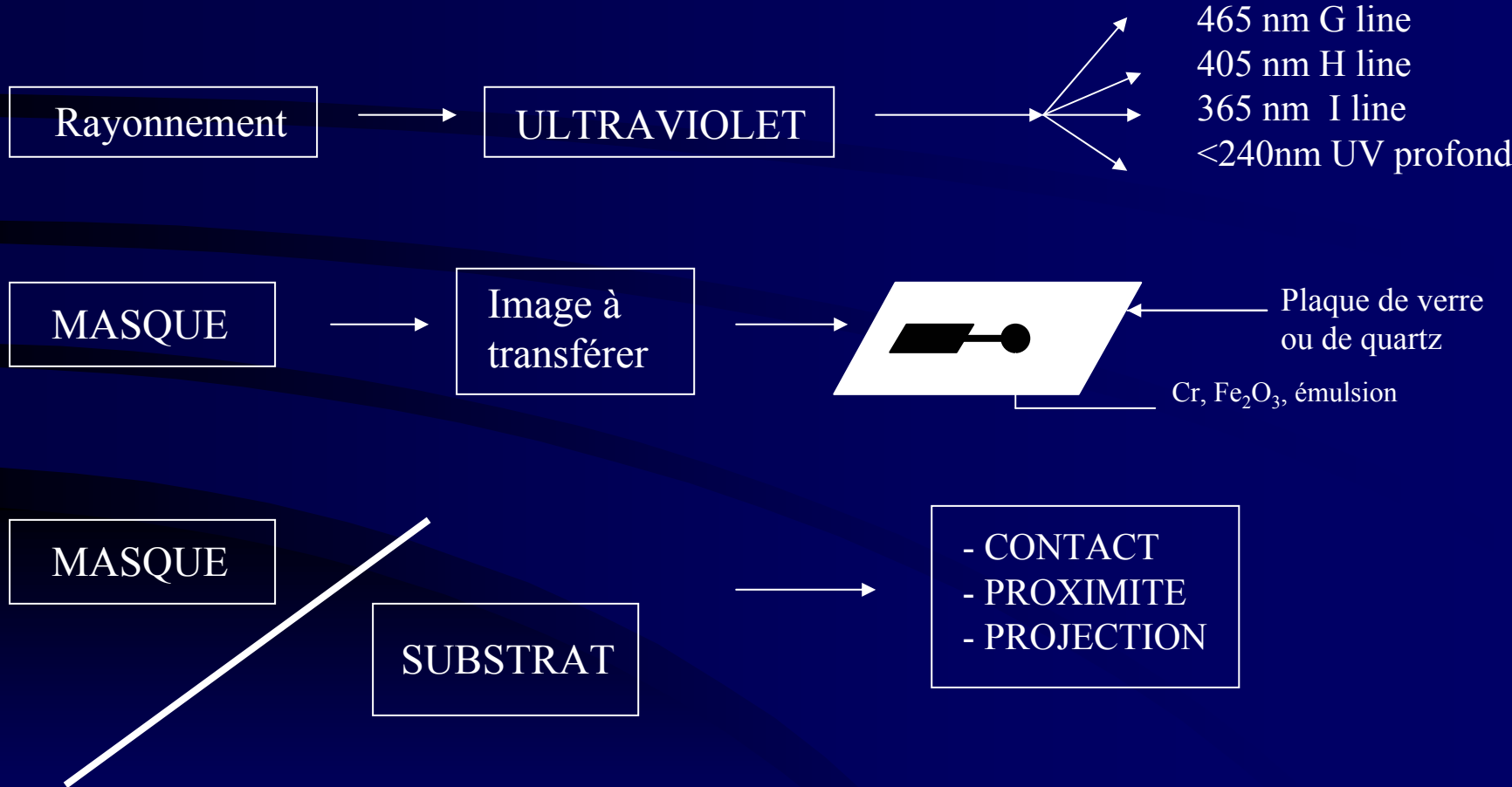
Le rayonnement utilisé pour transformer le polymère est un rayonnement ULTRAVIOLET (UV)



Le film de polymère est un matériau sensible à ce type de radiation

L' image à reproduire est représentée sur une plaque de verre ou de quartz (masque) sur laquelle un dépôt de Cr, de Fe_2O_3 ou émulsion a été gravé suivant les motifs du circuit à reproduire

Lithographie optique



Résines en couches minces

Épaisseur comprise entre $1\mu\text{m}$ et quelques μm s

Généralités

Les résines sont des matériaux organiques qui, soumis à un rayonnement, voient leur solubilité changer dans un solvant spécifique, appelé révélateur.

Résines

- Positive → partie insolée se dissout dans le révélateur.
- Négative → partie insolée est insoluble dans le révélateur
- Réversible → selon le traitement, positive ou négative

Rayonnement

- Ultra Violet → résines photosensibles
- Ionisant (rayons X, électrons, ions) → résines sensibles aux électrons ou aux ions

Résines en couches minces

Caractéristiques d'une résine

- Facilité à être déposée en film adhérent sur le substrat.
 - Propriétés mécaniques ———> faible taux de contraintes.
 - Bonne résistance aux agents chimiques.
 - Facilité à être dissoute après utilisation.
 - Bonne résistance thermique (fluage dès que la température s'élève
 - Sensibilité élevée aux rayonnements
 - Contraste important
- Qualité de l'image

Résines en couches minces

Sensibilité et contraste

La sensibilité σ est la facilité avec laquelle la résine se modifie sous le rayonnement.

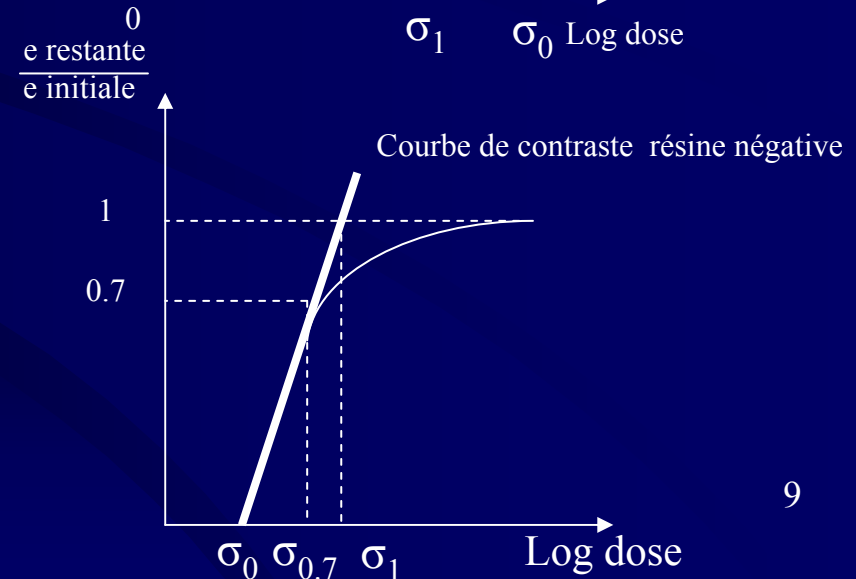
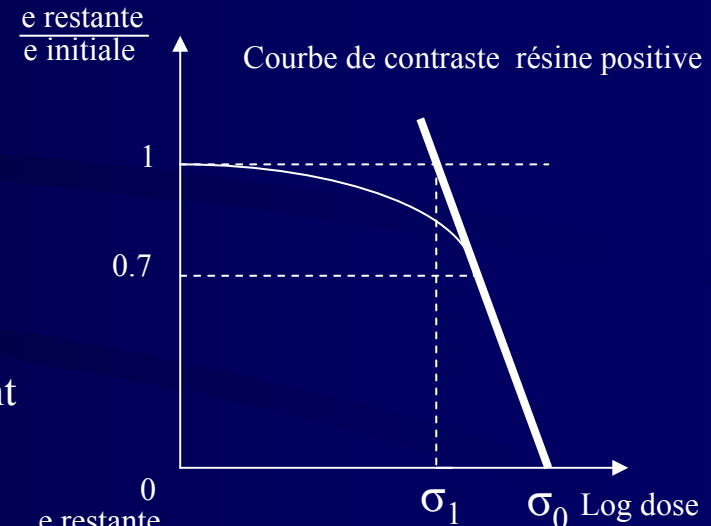
σ ↗ Dose ↘

Le contraste γ caractérise l'aptitude de la résine à donner des flancs verticaux. γ est défini en traçant la tangente à σ_0 .

$$\gamma = [(\log \sigma_0) / (\sigma_1)]^{-1}$$

Autre propriété: le spectre d'absorption est fonction de λ de la source d'irradiation.

Cette absorption ou absorbance varie non seulement avec λ mais également pendant l'irradiation.
(voir cours résines épaisses)



Résines en couches minces

Résines photosensibles positives

- De type Novolaque

POLYMERE

structure phénolique

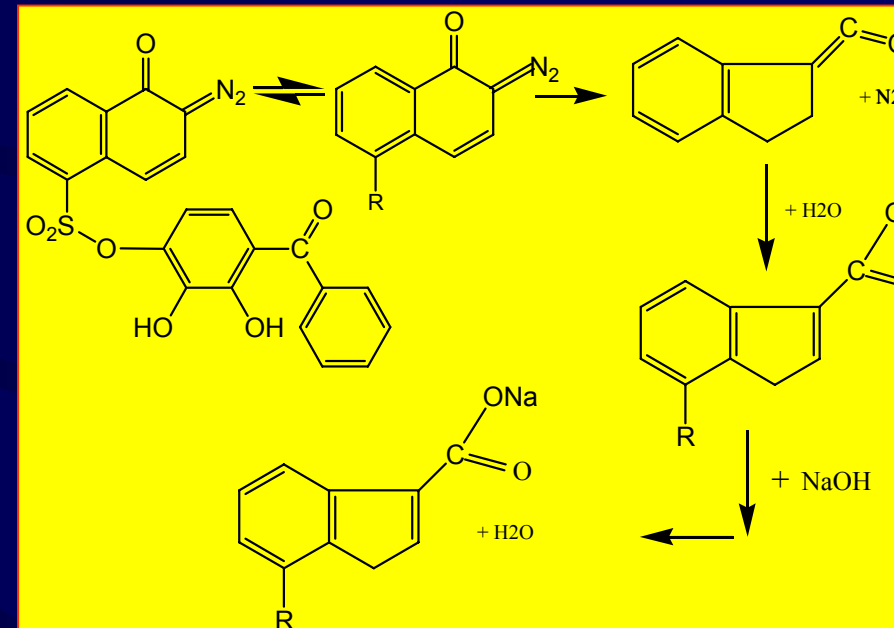
COMPOSE
PHOTOSENSIBLE

diazonaphtoquinone

SOLVANT

PGMEA
propylène glycol
monométhyl éther
acétate

Réaction chimique

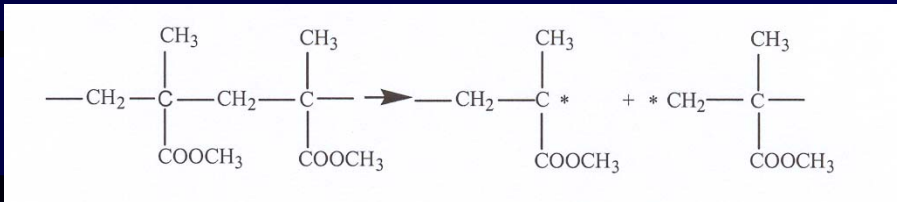


Résines en couches minces

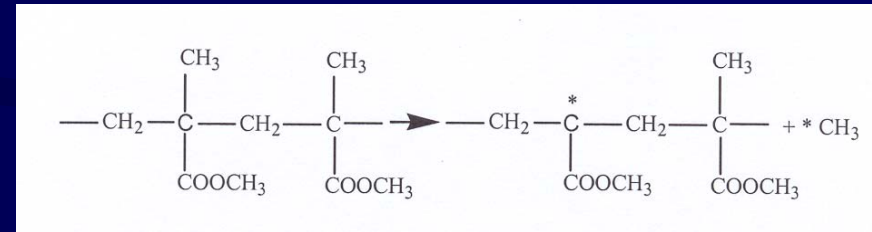
Polyméthylméthacrylate ou PMMA

→ Faible absorbance dans la région des 200 à 300 nm → Utilisation UV profonds

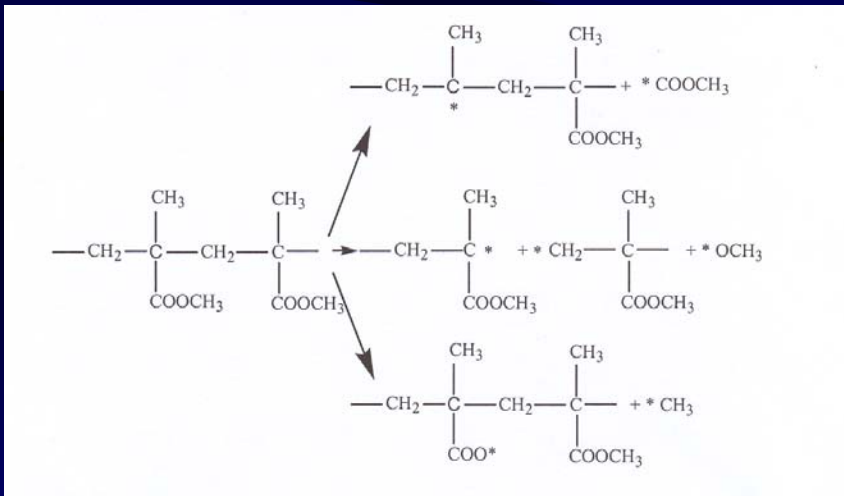
1- Scission de la chaîne principale



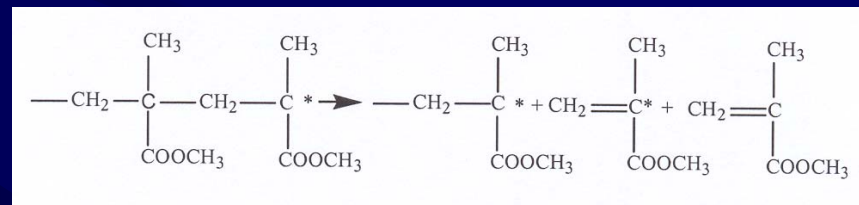
3- photodissociation des groupes α méthyle



2- Photolyse de la chaîne ester latérale



4-Dépolymérisation d'un radical de chaîne



Les produits de la décomposition sont du CH_4 , H_2 , CO_2 , C

Résines en couches minces

Les résines photosensibles négatives

Généralités

- Polymères dont la chimie d'élaboration permet la dissolution des zones non exposées dans le révélateur et les zones exposées insolubles.
- Cette insolubilité est due à une augmentation du poids moléculaire ou au changement de polarité de groupes fonctionnels polaires ou non polaires
- Comparées aux résines positives, grande latitude au développement, une meilleure résistance aux agents chimiques, compensation de la sous gravure chimique par l'augmentation de volume lors de la polymérisation. plus grande insolubilité.
- Grande variété de résines négatives:
 - thermodurcissables → époxydes, polyimides
 - élastomères → néoprènes
 - thermoplastiques → acrylates, les polycarbonates et polystyrène

Résines en couches minces

Les résines photosensibles négatives

-De Type polyvinylcinnamate

→ 1^{ère} résine organique utilisée

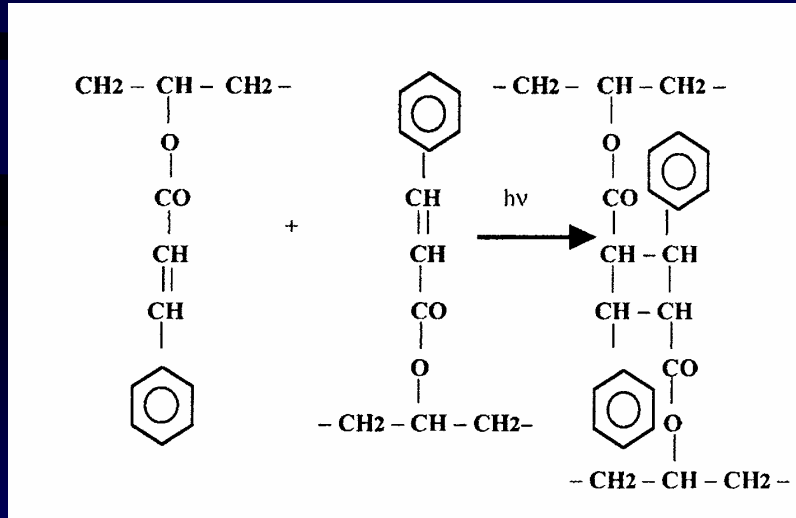
La réticulation sous UV conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble

-Résine Photopolymérisable par adjonction d'un agent photosensible

→ Type Bis-arylazide

Les résines de type azide réagissent avec O_2 de l'air pendant l'exposition aux UV en produisant des sous produits oxydés qui ne sont pas polymérisables. flux N_2 pendant l'insolation pour empêcher la diffusion de l' O_2 .

La résine insolée est partiellement dissoute dans le révélateur:

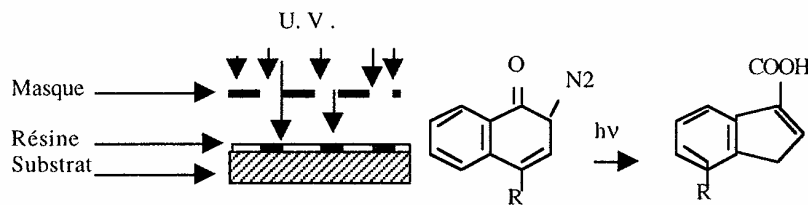


Résines en couches minces

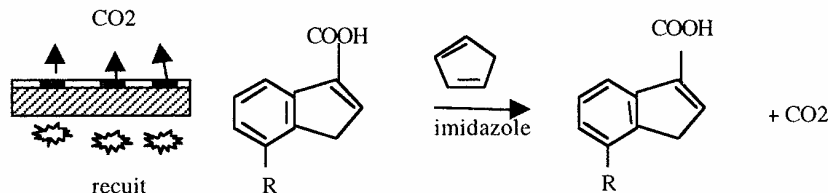
Les résines photosensibles négatives

Les résines réversibles

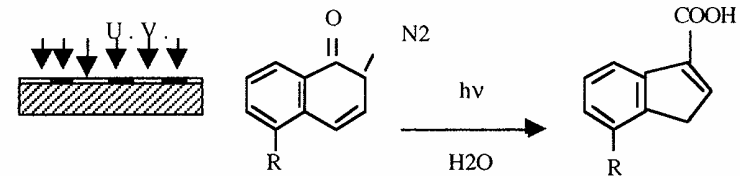
Etape n° 1 : Insolation à travers le masque; production d'acide



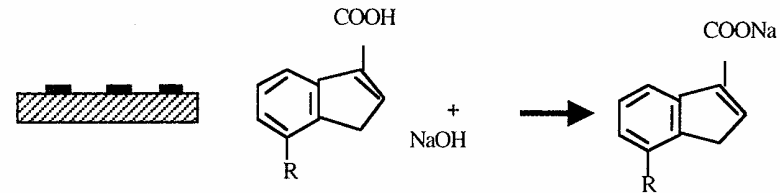
Etape n° 2 : Recuit dit d'inversion par création d'un composé insoluble et décarboxylation.



Etape n° 3 : Insolation pleine plaque : transformation de diazoquinone en acide indénique sur les surfaces non insolées en 1.



Etape n° 4 : Développement : Dissolution de l'acide indénique dans le révélateur.



Les polyimides

Polyimides photoimageables → « Résines négatives » sensibles à λ 365nm

Caractéristiques

- une constante diélectrique faible $< 3,5$;
- un taux d'absorption d'eau faible $< 4 \%$, bien que l'eau diffuse très rapidement à l'intérieur du film (10 s pour 1 μm d'épaisseur) ;
- une Tg élevée $> 400^\circ \text{C}$ (bonne stabilité thermique) ;
- une insolubilité dans la plupart des solvants.

Les inconvénients :

- une faible résolution ;
- une durée de vie souvent faible (stockage) ;
- une résistance chimique aux alcalins (KOH, NaOH, Hydrazine), relativement faible.

Certaines de ces propriétés ont été améliorées par adjonction d'halogènes dans la formule de base. Les utilisations majeures concernent les interconnexions électriques et optiques [BEL 98, CEC 91].

Les polyimides

Synthèse des polyimides: polycondensation entre un dianhydride et une diamine à température ambiante

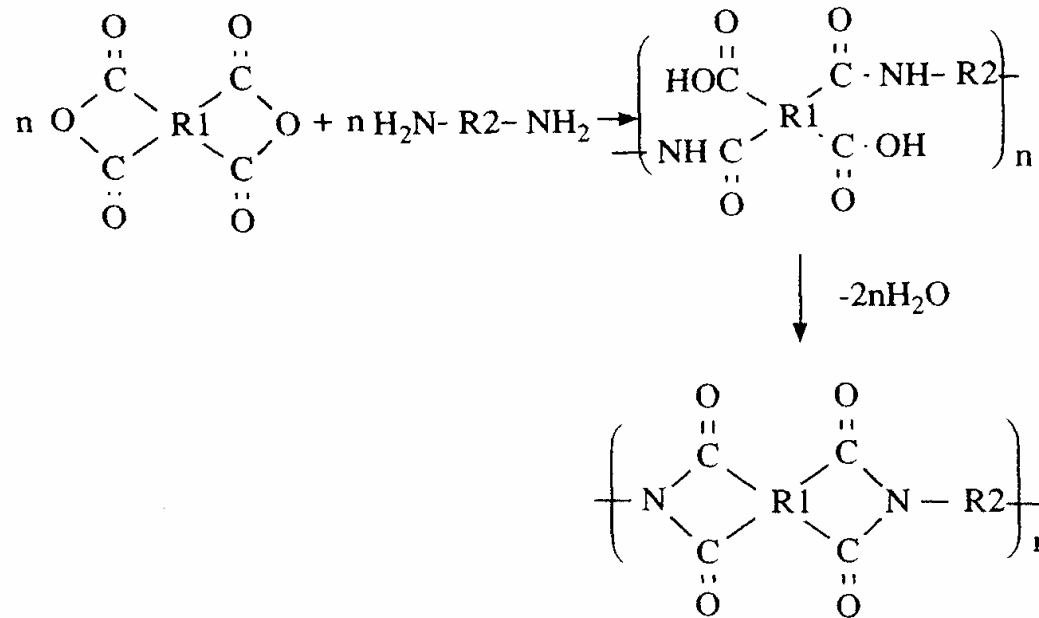
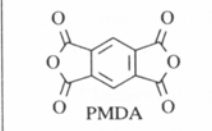
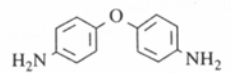
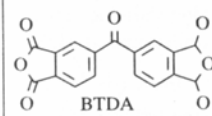
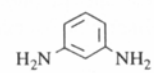
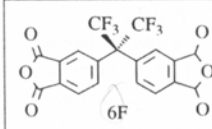
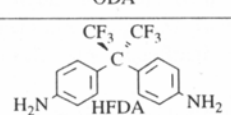
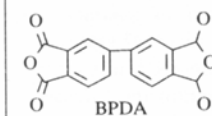
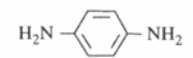
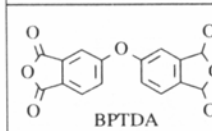
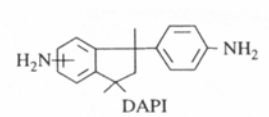
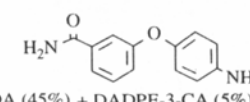
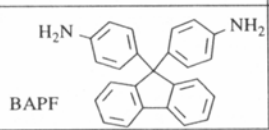


Tableau des polyimides commerciaux

Chemistry of commercial polyimides.

DIANHYDRIDE	DIAMINE	COMMERCIAL POLYIMIDE
 <p>PMDA</p>	 <p>ODA</p>	<p>KAPTON</p> <p>PI 2540-2545 (Du Pont)</p>
 <p>BTDA</p>	<p>ODA +</p>  <p>MPD</p>	<p>PI 2555-2556 (Du Pont)</p>
 <p>6F</p>	<p>ODA</p>	<p>PI 2566</p>
	 <p>HFDA</p>	<p>SIXEF 44 (Hoechst)</p>
 <p>BPDA</p>	 <p>PPD</p>	<p>Pyralin LX (Du Pont)</p>
 <p>BPTDA</p>	 <p>DAPI</p>	<p>XU 218 (Ciba-Geigy)</p>
<p>PMDA BTDA 25% 25%</p>	 <p>ODA (45%) + DADPE-3-CA (5%)</p>	<p>PIQ 13 (Hitachi) PI2Q (CEMOTA)</p>
<p>BTDA</p>	 <p>BAPF</p>	<p>IP 620 (CEMOTA)</p>

BCB

Dérivés du Benzocyclobutène (BCB)

→ Polymère photoimageable sensible à λ 365nm

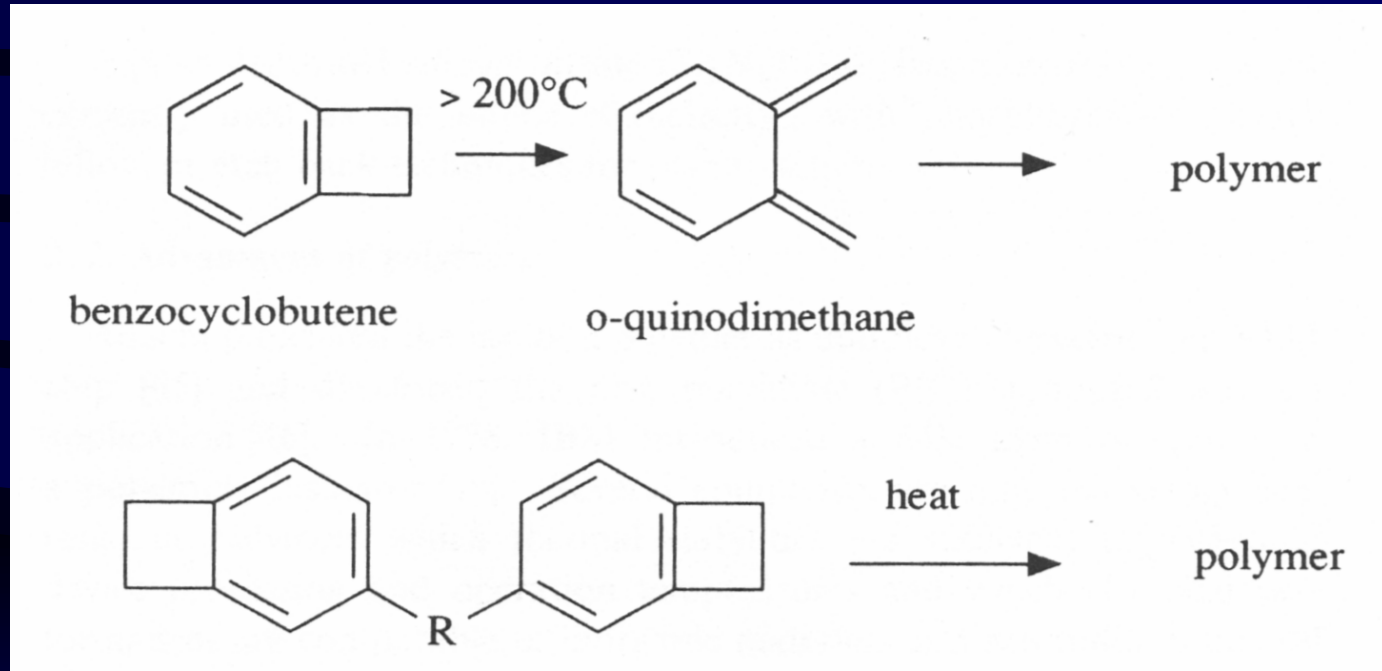
Caractéristiques

- une constante diélectrique de 2,65 ;
- une faible absorption d'eau $< 0,25$ % à 85 % RH ;
- une faible température de cuisson (250° C sous N_2) ;
- un haut degré de planarisation ;
- une grande résistance aux solvants ;
- un bas taux de dégazage $< 300^{\circ}$ C.

→ Excellent matériau pour les microsystèmes et le conditionnement

BCB

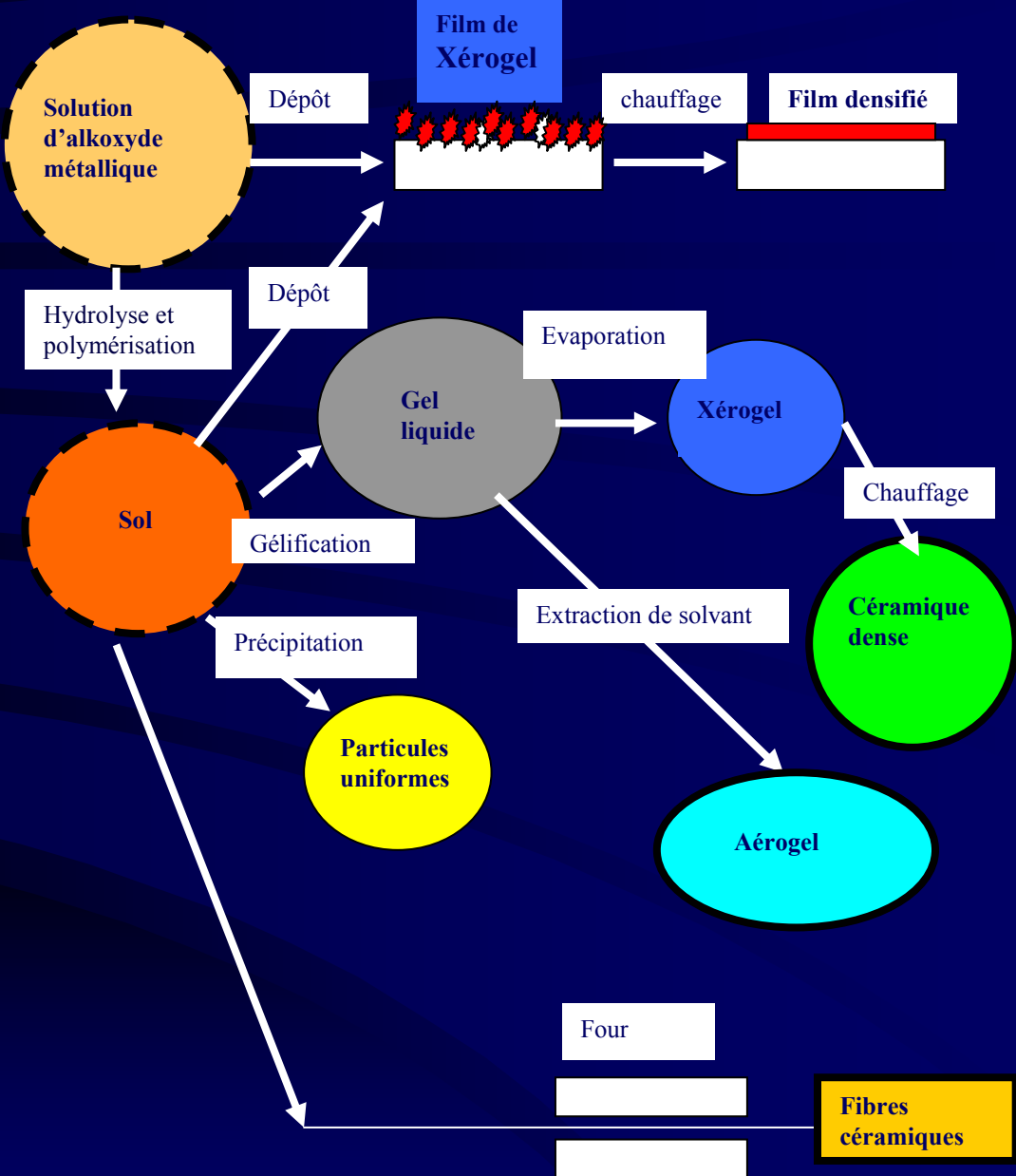
Synthèse chimique des dérivés du BCB



SOL GEL

La technologie sol-gel est une méthode d'élaboration de matériaux à basse température, utilisant des précurseurs chimiques pour produire des verres et des céramiques avec une pureté aussi élevée que par des procédés conventionnels.

SOL GEL



SOL GEL

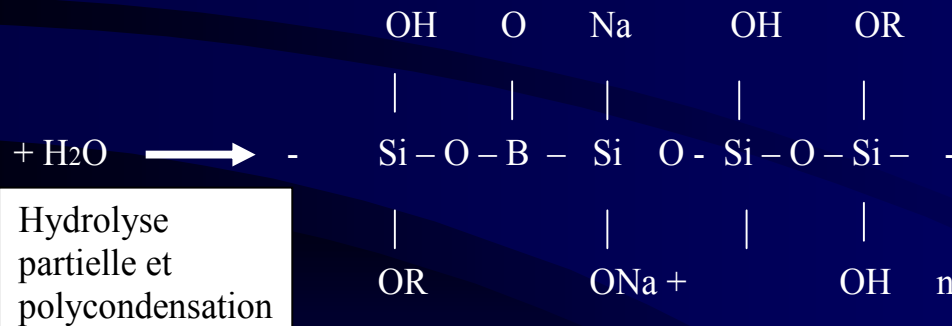
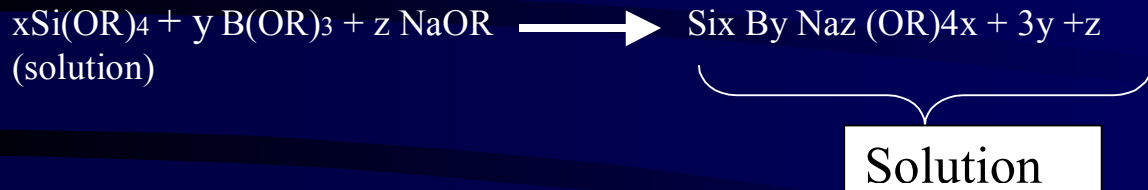
Suivant la façon de traiter le sol, on obtient divers matériaux :

- des films minces sur substrat par trempage ou centrifugation ;
- des formes façonnées à partir de moules ;
- après séchage et traitement thermique, le « gel » est transformé en céramiques ou verres de haute densité ;
- si le liquide contenu dans la solution de « gel » est éliminé dans des conditions supercritiques, un matériau très poreux et de très faible densité est obtenu : c'est un « **aérogel** » ;
- Si la viscosité du « sol » est ajustée à une certaine valeur, des structures fibreuses peuvent être élaborées ;
- Des structures de poudres ultra-fines peuvent être réalisées par précipitation, pyrolyse de sprays, émulsions..

SOL GEL

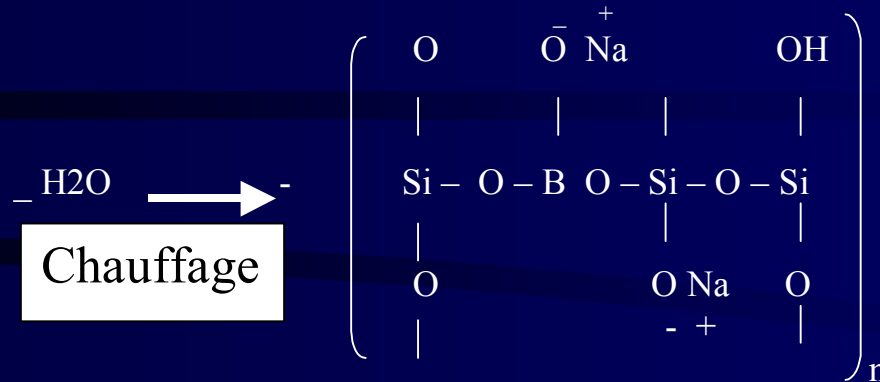
Chimie générale de synthèse

Un vue générale du type de réaction de la formation de gel en un système multicomposants est représenté ci dessous. (R est un groupement alkyle). [2]



Solution
↓
Gel

SOL GEL



Le procédé de gélification est dépendant de plusieurs facteurs :

- la nature chimique des alkoxydes ;
- le rapport eau / alkoxyde ;
- le PH ;
- la présence de catalyseurs ;
- la température ;
- la concentration des réactifs ;
- la nature des solvants.

Le rôle de ces différents paramètres est explicité dans de nombreux articles [2 ; 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7] .

LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)

ORMOCERs : *OR*ganically *Mod*ified *CER*amics (Fraunhofer- Gesellschaft Allemagne).

- Composante organique : donne des propriétés polymères ;
- Composante minérale : donne des propriétés mécaniques des oxydes ou minéraux ;
- Basse température de mise en œuvre ($\cong 150^{\circ}\text{C}$ au lieu de 900 à 1000°C) ;
- Possibilité d'être photosensibles.

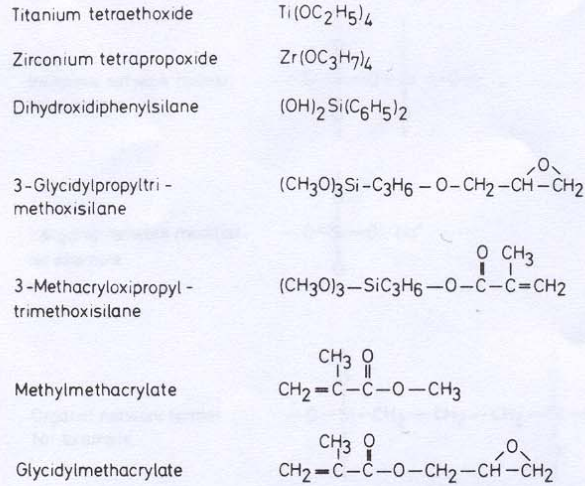
SYNTHESE

Hydrolyse et polycondensation d'un précurseur liquide.

4 classes de précurseurs :

- Type I : réseau inorganique Si-O-Si [$\text{Si}(\text{OMe})_4$ ou $\text{Si}(\text{Oet})_4$]
- Type II : alkoxydes métalliques de Al ; Zr ; Ti ; Sn ; ..
- Type III et IV : diméthyl-diéthoxysilane ou diméthacrylate

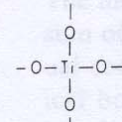
LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)



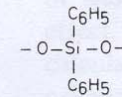
Some solution - and auxiliary products:
toluene, ethanol, acetone, acetic acid, water, hydrochloride acid,
dicyclohexylperoxidicarbonate

Some precursors for preparing transparent heteropoly-siloxanes.

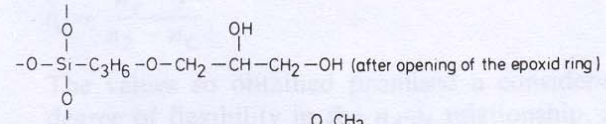
from $Ti(OC_2H_5)_4$ results



from $(OH)_2Si(C_6H_5)_2$ results



from $(CH_3O)_3Si-C_3H_6-O-CH_2-\overset{O}{\underset{||}{C}}-CH_2$ results



and from $(CH_3O)_3-Si-C_3H_6-O-\overset{O}{\underset{||}{C}}-\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}=CH_2$ results

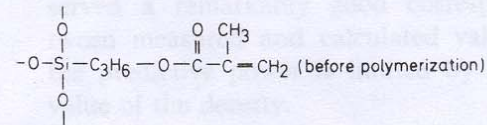


Fig. 1. Some hydrolysis and condensation products.

LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)

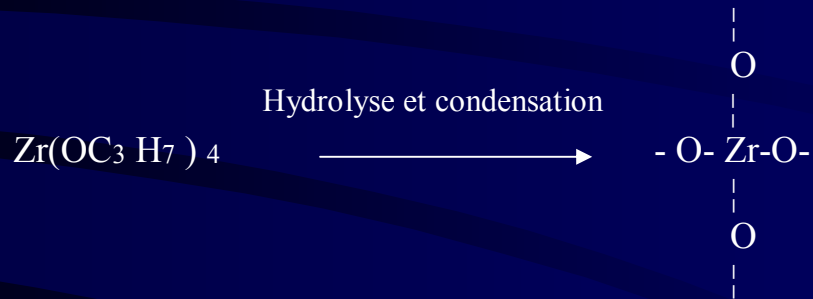
Les matériaux hybrides utilisés au LAAS

Les matériaux de base sont le Méthacryloxypropyltriméthoxysilane (MAPTMS) et le Zirconium (IV) propoxyde (ZPO).
Un photoinitiateur, rajouté à la solution lui confère les propriétés photosensibles d'une résine négative. D'autre part, la présence de ZPO donne au matériau des propriétés optiques.

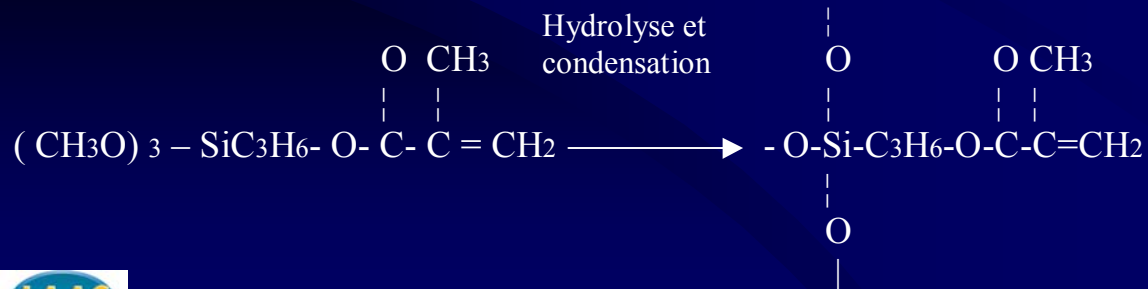
Les ingrédients de la préparation : réactions chimiques de base.

Les précurseurs :

* Le ZPO



*Le MAPTMS



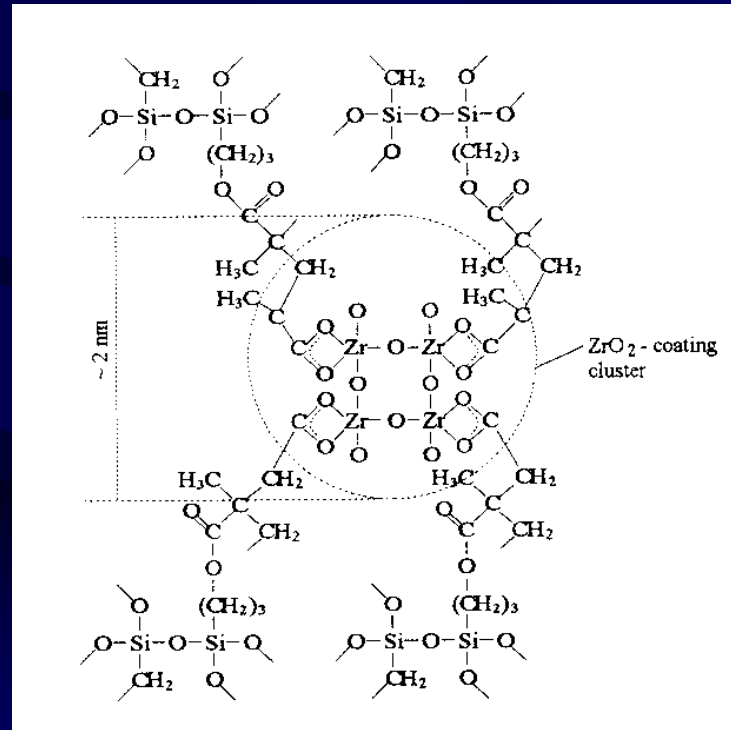
LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)

Le sol-gel est préparé par le mélange de deux solutions; une solution hydrolysée de MAPTMS en milieu acide (HCl) et une solution complexée d'acide méthacrylique et de ZPO.

Une addition de photoinitiateur (Irgacure de chez CIBA) confère au matériau des propriétés photosensibles

La solution finale comporte un réseau minéral et un réseau organique; le réseau minéral est obtenu par hydrolyse et polycondensation des groupes alkoxides ; le réseau organique est créé par polymérisation des doubles liaisons C=C sous l'action de photons ultraviolets.

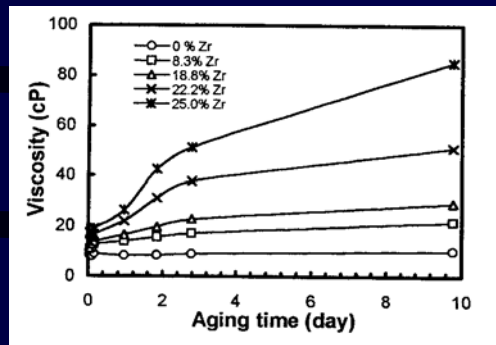
Modèle pour la formation du cluster ZrO_2



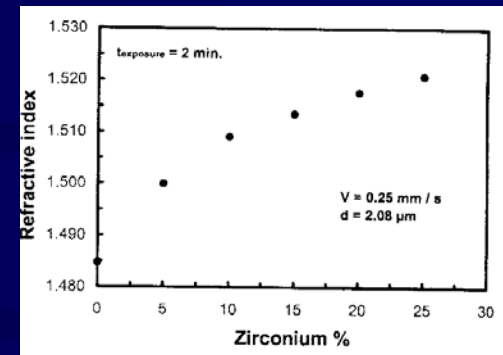
LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)

Rôle du ZPO

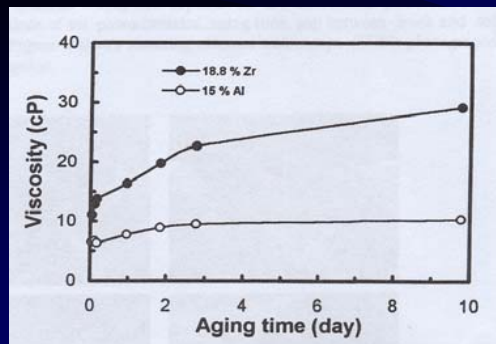
Variation de la viscosité en fonction de la concentration de ZPO et du temps de stockage .



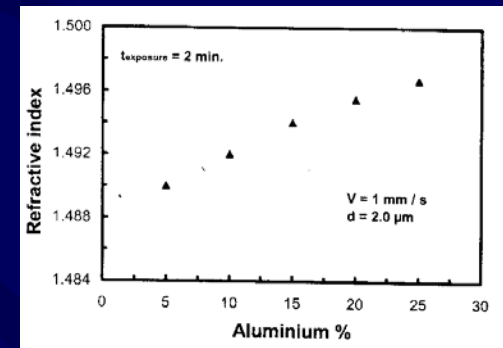
Variation de l'indice en fonction de la concentration en Zirconium



Variation de la viscosité en fonction de la composition (Zr ou Al) en fonction du temps de stockage.



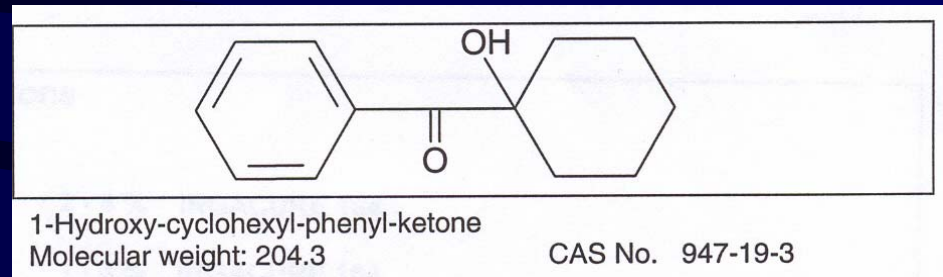
Variation de l'indice en fonction des mêmes concentrations mais en Aluminium.



LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)

Nature du photoinitiateur: -type Hydroxy-acétophénone produit par CIBA
-photosensible $250 < \lambda < 365$
-concentration comprise entre 1% et 3%

Structure chimique de l'Irgacure



SOL GEL

Caractéristiques

Hydrolyse :

- PH ;
- Quantité H₂O ;
- Solvant
- Température

Réticulation :

- Température
- Rayonnement UV

Diminution de volume :

- choix du précurseur (0 pour spiroorthoester silane ; 20% pour (meth)-acrylates).

Module d'Young :

- faible pour les matériaux proches des élastomères ;
- élevé pour les minéraux
- élevé avec un degré de réticulation élevé

Coefficient de dilatation :

- élevé si faible réticulation ;
- faible avec forte réticulation..

LES MATERIAUX HYBRIDES (organiques/inorganiques ; ormocers)

Les matériaux hybrides utilisés au LAAS

Synthèse réalisée par le personnel TEAM

Durée de vie: 15 jours à la température de 5°C

Principale application: masque de protection pour l'attaque plasma DRIE;
temps de mise en œuvre est de 1h30mn
épaisseur déposée 12μm
résolution minimale 20μm