

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 583 894

②① N° d'enregistrement national :

85 09560

⑤① Int Cl⁴ : G 03 F 7/26.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 24 juin 1985.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 52 du 26 décembre 1986.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : *DECHENAUX Elisabeth, PANIEZ Patrick
et WEILL André.* — FR.

⑦② Inventeur(s) : Elisabeth Dechenaux, Patrick Paniez et
André Weill.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrumpf, Warcoin et Ahner.

⑤④ Procédé de dépôt d'une couche d'aplanissement de relief d'un substrat semi-conducteur en vue de la réalisation de structures multicouches pour microlithographie.

⑤⑦ La présente invention concerne un nouveau procédé de
dépôt d'une couche d'aplanissement de relief d'un substrat
semi-conducteur en vue de la réalisation de structures multi-
couches pour microlithographie.

Selon l'invention le procédé se caractérise en ce que :
— on ajoute à une solution de résine de photorésist de 1 à
10 % en poids d'hexaméthylène tétramine (HMTA);
— on homogénéise par agitation le mélange obtenu;
— on dépose en une couche mince continue ledit mélange
ainsi homogénéisé sur le substrat semi-conducteur;
— on soumet ledit substrat ainsi revêtu à un premier recuit
à une température inférieure à environ 140 °C, puis
— on soumet ledit substrat à un second recuit à une
température supérieure à environ 150 °C.

FR 2 583 894 - A1

La présente invention est relative au domaine de la microlithographie, c'est-à-dire un procédé de reproduction d'images utilisé pour la fabrication de circuits intégrés. Elle s'intéresse aux matériaux que l'on dépose sur le substrat
5 semiconducteur et dont le rôle est de transformer l'image d'un masque en un dessin matériel dans le but de protéger certaines parties du substrat d'un traitement ultérieur (dépôt métallique, traitement thermique, diffusion gazeuse, gravure, etc.).

L'invention concerne plus particulièrement la technique
10 dite "structure multicouches organiques" qui consiste à projeter l'image du masque sur une structure formée de deux ou trois couches de matériaux polymères différents et à transférer, par gravure ionique dans les couches inférieures, l'image enregistrée dans la couche supérieure.

L'invention porte sur les structures multicouches
15 dont la couche inférieure en contact avec le substrat est constituée de matériaux à base de résine de photorésists, en particulier de résines novolaques.

Dans l'état de la technique antérieure (par exemple
20 illustré par "Introduction to Microlithography" L.F.Thompson, C.G.Willson, M.J. Bowden- A.C.S. Symposium Series 219- Washington D.C. 1983), il est connu que la tranche semi-conductrice initialement plane, se modifie au cours de la fabrication du circuit et présente alors un certain relief de surface. Une des limites
25 pratiques la plus importante à la résolution de l'image projetée est la variation de la largeur de trait qui a lieu lors du recouvrement d'une marche séparant deux zones du substrat situées à deux côtes différentes.

Les structures multicouches ont montré leur capacité
30 à améliorer cette résolution, particulièrement dans le cas d'images submicrométriques.

Les couches sont déposées les unes sur les autres à partir d'une solution de polymère et selon le procédé classique de dépôt à la tournette.

5 Au cours du dépôt d'une couche polymère sur une autre, il peut se former une couche interfaciale, alliage de composition intermédiaire entre les deux matériaux. Cela est particulièrement vrai lorsque le solvant de dépôt utilisé se révèle être également un bon solvant de la couche support.

10 La littérature indique que les photorésists à base de novolaque, ou des solutions de résines novolaques sont toujours utilisées comme couche inférieure lors de la mise en oeuvre de procédés dans lesquels le transfert d'image s'effectue en gravure ionique réactive d'oxygène.

15 Or, les résines novolaques sont solubles dans la plupart des solvants organiques : trichloréthylène, acétone, benzène, toluène, acétate de cellulose, acétate de butyle, etc.

20 En déposant à la tournette une couche polymère (par exemple du polysiloxane) sur la couche inférieure, on observe la présence d'un interface très marquée et néfaste pour la suite du procédé, notamment pour les étapes de gravure ; il en résulte en effet une difficulté de détection de fin d'attaque, une perte de définition lors du transfert d'image et par conséquent une diminution sensible de l'intérêt fondamental du système
25 tricouche.

 Pour diminuer cette couche interfaciale, la littérature indique que la couche de photorésists base novolaque doit subir un recuit de durcissement supérieur à 200° pendant une demi-heure.

30 Pendant le recuit, la couche subit un vieillissement thermo-oxydatif et il en résulte une réticulation partielle du matériau. L'interdiffusion du solvant porteur et donc des matériaux de chacune des couches est ralentie et l'épaisseur de la couche interfaciale est diminuée.

Néanmoins, une couche interfaciale subsiste.

La présente invention a pour but de supprimer
totalement la couche interfaciale en augmentant considérablement
le taux de réticulation de la couche d'aplanissement sans
5 augmenter ni la durée ni la température de mise en oeuvre
du procédé.

Ce but se trouve atteint, conformément à la présente
invention, par la mise en oeuvre d'un procédé de dépôt de
couche d'aplanissement de relief d'un substrat semi-conducteur,
10 qui est caractérisé en ce que l'on effectue les opérations
successives suivantes :

- . on ajoute à une solution de résine de photorésist de
1 à 10% en poids d'hexaméthylène tétramine (HMTA) ;
- . on homogénéise par agitation le mélange obtenu ;
- 15 . on dépose en une couche mince continue ledit mélange
ainsi homogénéisé sur le substrat semi-conducteur ;
- . on soumet ledit substrat ainsi revêtu à un premier
recuit à une température inférieure à environ 140°C,
puis
- 20 . on soumet ledit substrat à un second recuit à une
température supérieure à environ 150°C.

Il convient d'observer que la dissolution de cristaux
d'hexaméthylène tétramine (HMTA) dans une solution de résine
de photorésist n'a jamais été proposée ou suggérée dans le
25 cadre d'applications en microélectronique. Il est d'ailleurs
tout à fait surprenant de constater que l'adjonction d'HMTA,
molécule tridimensionnelle volumineuse, puisse conduire à l'obtention
dans des conditions simples et efficaces, d'une couche d'aplanisse-
ment de relief se présentant sous la forme d'un film parfaitement
30 régulier et de très faible épaisseur de l'ordre du micron.

La concentration en HMTA de la solution de résine
utilisée peut atteindre jusqu'à environ 10% en poids. Il est

donc nécessaire d'agiter le mélange et d'attendre quelques heures pour que la dissolution des cristaux soit complète.

5 Après obtention d'un mélange homogène monophasique, on effectue le dépôt sur la plaquette semi-conductrice au moyen d'une tournette. Les conditions de dépôt sont avantageusement choisies pour obtenir un film mince et homogène correspondant à la couche d'aplanissement.

10 Puis, la plaquette est soumise à un premier recuit dans le but de réaliser le fluage de la résine d'aplanissement. La température ne doit pas excéder, pour ce recuit, la valeur d'environ 140°C.

15 La plaquette est ensuite soumise à un deuxième recuit dans le but de durcir la couche d'aplanissement. Pour ce faire, elle est chauffée pendant quelques minutes à une température supérieure à environ 150°C.

EXEMPLE NON LIMITATIF DE MISE EN OEUVRE DU PROCEDE DE L'INVENTION

20 On effectue le mélange de 100g du photorésist produit par la Société HUNT Chemical sous la référence HPR 204 et de 5g d'HMTA produit par la Société MERK sous la référence 237 1548. Après agitation du mélange pendant quatre heures, celui-ci est déposé sur une plaquette de silicium présentant un relief de marche de 500 nm espacées de 7 μ m. Le dépôt se fait au moyen d'une tournette, à la vitesse de 4000 t/min. La
25 plaquette est alors soumise à un recuit d'aplanissement de 20 minutes à 130°C, puis à un recuit de durcissement de 10 minutes à 180°C.

30 Une telle plaquette se trouve être complètement insensible à l'action des solvants organiques. Par l'observation des variations de couleur, on peut affirmer que le gonflement de

la couche dans le tétrahydrofurane est inférieure à 10 Å.
D'où l'impossibilité de création d'une couche interfaciale lors
du dépôt par tournette d'une solution polymère.

5 On a déposé sur une telle plaquette une couche
de polysiloxane Accupsin X.103[®] de la Société Allied Chemical.
La mesure des épaisseurs et la possibilité d'enlèvement de
la couche montre l'absence totale d'interface.

REVENDEICATIONS

1/ Procédé de dépôt d'une couche d'aplanissement de relief d'un substrat semi-conducteur en vue de la réalisation de structures multicouches pour microlithographie, caractérisé en ce que l'on effectue les opérations successives suivantes :

- 5 . on ajoute à une solution de résine de photorésist de 1 à 10% en poids d'hexaméthylène tétramine (HMTA) ;
- . on homogénéise par agitation le mélange obtenu ;
- . on dépose en une couche mince continue ledit mélange ainsi homogénéisé sur le substrat semi-conducteur ;
- 10 . on soumet ledit substrat ainsi revêtu à un premier recuit à une température inférieure à environ 140°C, puis
- . on soumet ledit substrat à un second recuit à une température supérieure à environ 150°C.

15 2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit mélange de solution de résine de photorésist et de HMTA est déposé sur le substrat semi-conducteur au moyen d'une tournette.

20 3/ Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la vitesse de rotation de ladite tournette est de l'ordre de 4000 t/min.

 4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la durée du premier recuit est d'environ 20 minutes.

25 5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la durée du second recuit est d'environ 10 minutes.

30 6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la solution de résine de photorésist est une solution de résine novolaque dans un solvant organique.