HAL open science

Détermination de l'état de mouillage aux échelles micro/nano par caractérisation acoustique haute fréquence.

Christophe Virgilio, Malika Toubal, Pierre Campistron, Vincent Thomy, Berrtand Nongaillard, Philippe Garnier, Lucile Broussous, Julien Carlier

To cite this version:

Christophe Virgilio, Malika Toubal, Pierre Campistron, Vincent Thomy, Berrtand Nongaillard, et al.. Détermination de l'état de mouillage aux échelles micro/nano par caractérisation acoustique haute fréquence.. Congrès Français de Mécanique, CFM 2017, Aug 2017, Lille, France. pp.135157. hal-03465409

HAL Id: hal-03465409

https://hal.science/hal-03465409v1

Submitted on 3 Dec 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Détermination de l'état de mouillage aux échelles micro/nano par caractérisation acoustique haute fréquence

C. VIRGILIO[a], M. TOUBAL[b], P. CAMPISTRON[c], V. THOMY[d], B. NONGAILLARD[e], P. GARNIER[f], L. BROUSSOUS[g], J. CARLIER[h]

a. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, IEMN, UMR 8520, Le Mont Houy 59313, France, christophe.virgilio@etu.univ-valenciennes.fr

b. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, IEMN, UMR 8520, Le Mont Houy 59313, France, malika.toubal@univ-valenciennes.fr

c. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, IEMN, UMR 8520, Le Mont Houy 59313, France, pierre.campistron@univ-valenciennes.fr

d. Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, Univ. Lille, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France, vincent.thomy@iemn.univ-lille1.fr

e. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, IEMN, UMR 8520, Le Mont Houy 59313, France, bertrand.nongaillard@univ-valenciennes.fr

f. STMicroelectronics, 850 rue Monnet, F-38926 Crolles, France, lucile.broussous@st.com

g. STMicroelectronics, 850 rue Monnet, F-38926 Crolles, France, philippe-e.garnier@st.com

h. Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis, Institute of Electronics, Microelectronics and Nanotechnology, IEMN, UMR 8520, Le Mont Houy 59313, France, Julien.Carlier@univ-valenciennes.fr

Résumé :

L'augmentation de la densité d'intégration de composants électroniques (CMOS, FDSOI 14 nm, mémoires flash) et le développement de nouveaux dispositifs (capteurs d'images, composants photoniques) font émerger de nouveaux problèmes de fabrication des puces dans l'industrie de la microélectronique. L'efficacité des procédés humides de gravure et de nettoyage de la surface structurée des composants peut être limitée par un mouillage incomplet des micro/nanostructures dont les dimensions chutent alors que les rapports d'aspect augmentent fortement. L'état de mouillage et les cinétiques de remplissage des micro/nanostructures constituent alors deux paramètres clés pour adapter au mieux les procédés humides. Ce travail, réalisé en collaboration avec STMicroelectronics, présente une méthode acoustique originale de réflectométrie haute fréquence appliquée à la caractérisation du mouillage de surfaces structurées industrielles aux échelles micro/nanométriques

(tranchées profondes de dimensions similaires à celles des tranchées d'isolation de pixels). Nous avons alors déterminé localement l'état de mouillage des structures (état Wenzel / Cassie) et détecté l'imprégnation de surfaces initialement non-mouillantes, imprégnation provoquée par abaissement de la tension superficielle des liquides.

Abstract:

Large scale integration in the field of electronic components (CMOS, FDSOI 14 nm, flash memory), and the development of new devices (image sensors, photonic components) raise new issues in chip manufacturing in the microelectronics industry. Wet etching and wet cleaning efficiency of the patterned surface of the components can be limited by an incomplete wetting of the micro/nanostructures, for which dimensions shrink and aspect ratios increase highly. Wetting state and micro/nanostructures filling kinetics are then two key parameters to adapt the wet processes at best. This work, conducted in partnership with STMicroelectronics, presents an original acoustic method of high frequency reflectometry for wetting characterization of industrial structured surfaces at the micro/nanometric scale (deep trenches with same dimensions than those of pixels insulation trenches). We determined the wetting state of the structures (Wenzel / Cassie state) and imbibition of initially non-wetting surfaces has been detected by lowering the surface tension of the liquids.

Mots clefs : Acoustique, mouillabilité, surfaces structurées, microsystèmes, microélectronique

1 Introduction

Dans l'industrie de la microélectronique, lors de la fabrication des technologies avancées (Full Depleted Silicon On Insulator : FDSOI 14 nm, imageurs, intégration 3D : 3Di), le comportement de l'interface solide / liquide / air lors des procédés de nettoyage / gravure humide / séchage peut devenir problématique pour les structures à haut rapport d'aspect et plus particulièrement à l'échelle nanométrique [1]. En effet, le nettoyage des micro/nanostructures des puces par les solutions liquides est conditionné par une infiltration totale des liquides dans la texturation. Si les solutions ne pénètrent pas dans la texturation (état de mouillage Cassie ou composites), le contact entre le liquide et le solide ne sera pas réalisé et l'action chimique de la solution devient impossible.

Dans les imageurs, des tranchées de largeur d'une centaine de nanomètres à haut rapports d'aspect (pouvant atteindre des valeurs autour de 50) sont utilisées afin d'isoler électriquement et optiquement les pixels les uns des autres (Deep Trench Isolation : DTI) et les procédés humides intervenant lors de leur fabrication peuvent devenir limitants pour l'obtention de dispositifs fonctionnels [2]. A titre d'illustration, si ces tranchées sont contaminées, certains pixels seront défectueux et des problèmes d'affichage peuvent alors survenir altérant la qualité des images (pixels blancs).

Parmi l'ensemble des méthodes de caractérisation de l'état de mouillage d'une surface lisse ou texturée, les méthodes les plus connues sont les méthodes goniométriques basées sur la mesure d'angles de contact de gouttes [3]. Ces méthodes sont très répandues car elles sont très simples d'utilisation mais l'interprétation du mouillage est parfois ardue. La mesure de l'angle de contact ne dépend en effet que d'une zone très petite autour de la ligne triple de la goutte (environ 100 nm) [4], [5] et non pas de l'état de surface moyen sous la goutte. On ne peut donc pas connaître l'état d'empalement du liquide au centre de la goutte avec cette méthode. D'autres méthodes permettant

d'obtenir l'état de mouillage à l'échelle des micro/nanostructures ont alors été développées. Par exemple, la visualisation directe de la présence ou l'absence de liquide à l'intérieur de microstructures est possible par la méthode de microscopie électronique à balayage environnemental [6]. A l'échelle nanométrique, la mesure de l'intensité du spectre de réflectance optique d'une surface texturée permet de calculer le pourcentage d'imprégnation du liquide [7]. La méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence, développée à l'IEMN, offre la possibilité de connaître l'état de mouillage pour des structures micrométriques [8], [9] et nanométriques [10] pour lesquelles la quantification du gaz restant dans les nanostructures en fonction de la tension superficielle du liquide utilisé est possible. Cette méthode semble alors adaptée pour la caractérisation du mouillage de structures aux dimensions à la fois micrométriques et nanométriques à l'instar de tranchées parallèles ayant des dimensions comparables à celles des DTI (largeur nanométrique et profondeur micrométrique). La caractérisation du mouillage de ce type de structure fournira alors une bonne base d'étude pour mieux comprendre le comportement des liquides dans les DTI dont la géométrie est relativement complexe.

2 Méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence

2.1 Principe général

Il s'agit d'étudier le mouillage de la face avant d'un wafer de silicium texturée à l'échelle micro/nanométrique. Cette texturation est composée de tranchées parallèles de largeur nanométrique (150 nm, 350 nm, 550 nm), de profondeurs respectives 4.2 µm, 5.3 µm, 5.9 µm (rapports d'aspect de 28, 15.1 et 10.7) espacées de 350 nm. Afin de faire varier les énergies de surface du silicium, différents traitements de surface ont été appliqués sur les échantillons : traitement hydrophile par plasma O_2, traitement légèrement hydrophobe au HMDS (hexamethyldisilazane) et traitement très hydrophobe au PFTS (perfluorodecyltrichlorosilane). Sur la face arrière du wafer, un transducteur piézoélectrique circulaire d'oxyde de zinc de diamètre 100 µm, déposé par pulvérisation cathodique magnétron, envoie une onde acoustique de fréquence centrale dans le domaine du gigahertz. Cette onde se réfléchit au niveau de l'interface texturée entre le silicium et le milieu supérieur et revient sur le transducteur. La réponse électrique du transducteur (contenant les informations acoustiques) est alors déterminée par la mesure du coefficient de réflexion électrique de ce dernier par un analyseur de réseau (Figure 1).

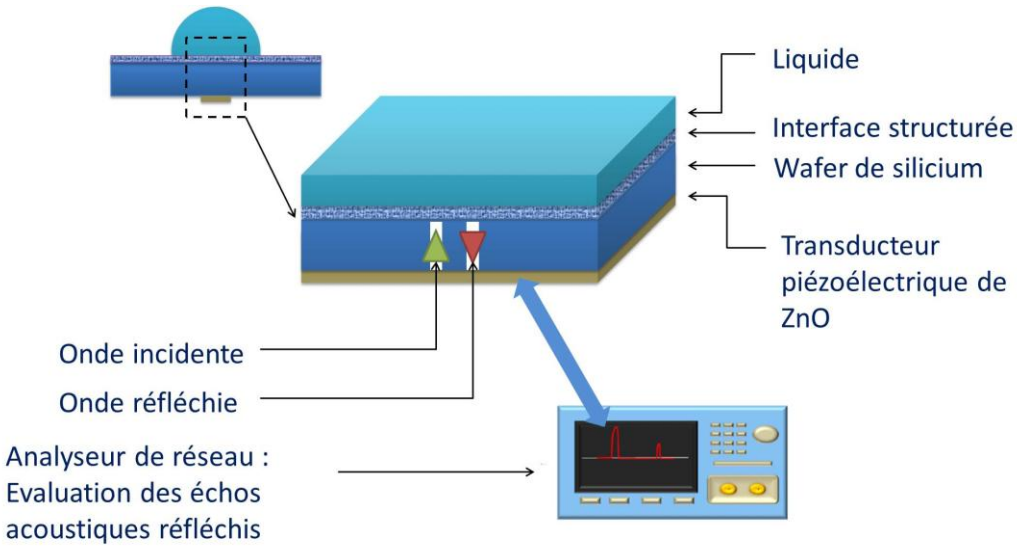

Figure 1 : Schéma du principe de la réflectométrie acoustique haute fréquence

Différents mélanges eau / isopropanol (IPA) sont déposés sur la face avant du wafer afin d'étudier l'impact de la tension superficielle du liquide (72.8 mN/m pour l'eau à 21.7 mN/m pour l'IPA) sur le comportement de mouillage. Selon le liquide et l'état de mouillage (Cassie, Wenzel, états composites), la réponse électrique du transducteur sera différente de la réponse mesurée sans liquide dans la texturation (à l'air). La comparaison entre les deux réponses (liquide / air) doit alors permettre de connaître l'état de mouillage.

2.2 Traitement de signal

L'utilisation de l'analyseur de réseau permet d'extraire le paramètre S appelé aussi coefficient de diffusion (« Scattering coefficient ») ou coefficient de répartition. Dans notre cas de figure, un seul signal en entrée est émis (émission de l'onde incidente) et un seul signal en sortie est reçu (onde réfléchie provenant de la face avant du wafer). Ainsi, le paramètre utilisé sera S_{11} correspondant au ratio entre signal électrique réfléchie et signal électrique incident. Ce paramètre, mesuré en fonction de la fréquence $S_{11}(f)$, est obtenu dans le domaine temporel $S_{11}(t)$ (diagramme d'échos) par transformation de Fourier inverse dont le principe est présenté Figure 2 pour une surface lisse de silicium. Cette opération est faite numériquement par l'analyseur de réseau et se calcule facilement en simulation.

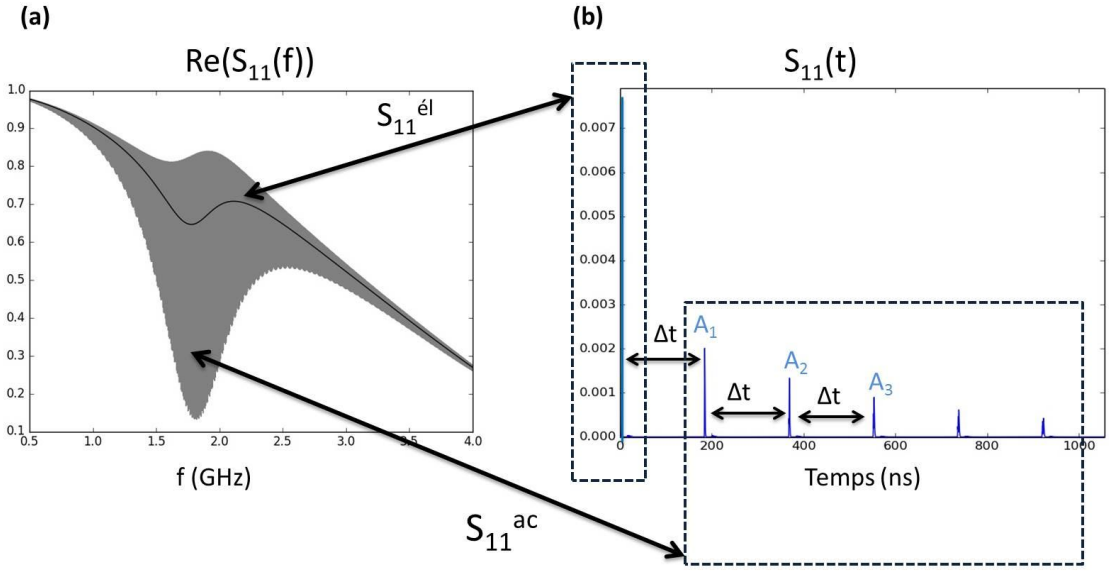

Figure 2 : Partie réelle du paramètre $S_{11}(f)$ d'un transducteur circulaire de ZnO de fréquence centrale 1.9 GHz (a) et diagramme d'échos $S_{11}(t)$ correspondant sur wafer de silicium d'épaisseur 775 µm recouvert d'eau

Sur la Figure 2.a, le paramètre $S_{11}(f)$ oscille très rapidement en fonction de la fréquence autour d'une fréquence centrale de résonance de 1.9 GHz (oscillations très rapides expliquant la couleur unie sur le graphique).

En effet, pour chaque train d'onde émis, compte tenu de l'épaisseur du wafer, la superposition des ondes incidentes et réfléchies au niveau du transducteur se fait avec un déphasage variable selon la fréquence. De ce fait, l'amplitude de la vibration totale mesurée par le transducteur (amplitude de la

somme de l'onde incidente et réfléchie) est plus grande pour deux ondes (incidente et réfléchie) en phase et plus faible pour deux ondes en opposition de phase. Ce phénomène est souvent caractérisé par le rapport d'onde stationnaire ROS (rapport des valeurs maximales et minimales de la vibration totale). L'espacement fréquentiel de ces oscillations rapides est $\Delta f = \frac{c_{Si}}{2e_w}$ avec e_w l'épaisseur du wafer et c_{Si} la vitesse de phase de l'onde acoustique dans le silicium. La valeur moyenne glissante de $S_{11}(f)$ correspond à la réponse intrinsèque du transducteur sans prise en compte des réflexions acoustiques dans l'échantillon, on parle de réponse purement électrique ($S_{11}^{él}(f)$). Pour les oscillations rapides qui correspondent aux différentes réflexions de l'onde acoustique dans l'échantillon, on parle de réponse purement acoustique ($S_{11}^{ac}(f)$). Sur la Figure 2.b, le diagramme d'échos représente les différentes réflexions du pulse équivalent recréé par transformée de Fourier inverse. Le retard du premier écho est très faible ($S_{11}^{él}(t)$). Il s'agit de la réflexion de l'onde électrique sur le transducteur. Cette réflexion a lieu car le transducteur n'est pas adapté électriquement à la ligne électrique et le retard correspond alors à celui d'une onde électromagnétique dans la portion de câble comprise entre le plan de calibration et le transducteur. Puis, les différents échos correspondent aux allers-retours dans le silicium du pulse équivalent ($S_{11}^{ac}(f)$). Le retard Δt qui les sépare correspond au temps de propagation mis par l'onde pour parcourir deux fois l'épaisseur du wafer. Expérimentalement, la mesure de ce temps permet de retrouver l'épaisseur du wafer e_w connaissant la vitesse de propagation dans le silicium c_{Si} :

$$e_w = \frac{1}{2} c_{Si} \Delta t$$

Dans le cas d'une surface texturée plusieurs réflexions et transmissions peuvent avoir lieu au niveau de la couche structurée et différents échos peuvent apparaître au niveau du temps $t = \frac{2e_w}{c_{Si}}$, correspondant à la position temporelle de l'écho A_1 sur la Figure 2.b.

Dans notre étude, on s'intéresse à l'état de mouillage dans le fond des tranchées, donc seul le premier de ces différents échos, correspondant à la réflexion de l'onde acoustique sur le bas des tranchées, est considéré. Son amplitude est mesurée lorsque du liquide est présent sur la face avant du wafer et normalisée par l'amplitude de l'écho équivalent lorsque la surface texturée est exposée à l'air. Cette normalisation permet de s'affranchir du paramètre de conversion électro-acoustique du transducteur. L'amplitude de l'écho sur le bas des tranchées normalisé correspond alors au coefficient de réflexion acoustique sur le bas des tranchées, noté r_1, et permet de conclure si le liquide s'est infiltré ou non dans le fond des tranchées.

3 Mesure du mouillage de tranchées micro/nanométriques parallèles

Toutes les mesures ont été réalisées avec des transducteurs de fréquence centrale entre 4 GHz et 5 GHz sur la bande [2 GHz ; 6 GHz]. Cette gamme de fréquence est choisie pour avoir des longueurs d'onde dans le silicium de l'ordre de 2 µm, inférieures à la profondeur des tranchées et pouvoir ainsi séparer les échos réfléchis par le bas et le haut des tranchées. Si les tranchées sont remplies d'air (état

Cassie), la réflexion de l'onde acoustique sur le bas des tranchées est totale et r_1 vaut 1. Si la valeur du coefficient de réflexion est inférieure à 1, cela signifie qu'une partie de l'énergie de l'onde incidente a été transmise dans les tranchées et donc que du liquide est présent dans le fond des structures. Pour déterminer si l'imprégnation du liquide est totale, la valeur de r_1 mesurée est comparée avec la valeur de r_1 calculée en état Wenzel avec un modèle acoustique de différences finies (FDTD : Finite Difference Time Domain) qui a été développé en parallèle.

Dans notre étude, toutes les valeurs des coefficients de réflexion r_1 sont obtenues immédiatement après le dépôt du liquide et ne varient pas dans le temps. Cela signifie que l'état de mouillage est instantané. L'étude a, dans un premier temps, été réalisée à l'eau pour les tranchées n'ayant subi aucun traitement de surface, traitées par plasma O_2 et au HMDS. La valeur du coefficient de réflexion mesurée r_1 pour l'ensemble de ces situations vaut 0.90. Cette valeur est supérieure à celle du coefficient de réflexion sur une interface lisse silicium / eau (0.86) et est égale à la valeur simulée à l'eau en état Wenzel avec le modèle FDTD. Il est donc légitime de penser que le mouillage est total à l'eau et il n'est donc pas nécessaire d'utiliser des liquides avec des tensions superficielles plus faibles.

Ensuite, le mouillage a été étudié avec le traitement de surface au PFTS. La comparaison des coefficients de réflexion mesurés r_1 pour une surface exposée à l'eau pour tous les traitements de surface est présentée Figure 3.

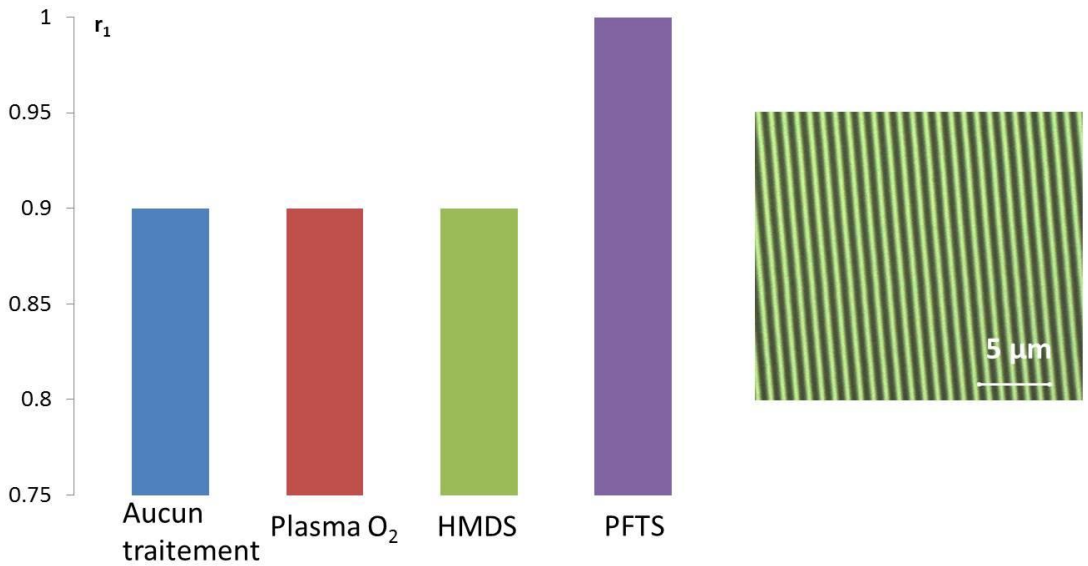

Figure 3 : Comparaison des coefficients de réflexion mesurés r_1 sur le bas de l'interface pour les tranchées de largeur nanométriques exposées à l'eau pour les différents traitements de surface (sans traitement, plasma O2, HMDS et PFTS)

La mesure de r_1 sur les surfaces traitées au PFTS pour des mélanges eau / IPA de différentes concentrations est présentée Figure 4. Le mouillage n'est plus possible à l'eau (r_1 = 1), le liquide est alors en état Cassie. Pour une concentration en IPA entre 10 % et 30 % soit une tension superficielle comprise entre 50 mN/m et 30 mN/m, le coefficient de réflexion chute de 1 à environ 0.90 pour toutes les structures. Cette chute traduit une transition Cassie / Wenzel. En effet, en état Cassie, la réflexion sur le bas des tranchées est totale car seul de l'air est présent dans l'espace entre les tranchées et en état Wenzel, le liquide pénètre dans cet espace ce qui permet à l'onde acoustique d'être mieux transmise à l'interface silicium / bas de tranchée. Moins d'énergie est alors réfléchie vers le

transducteur donc le coefficient de réflexion décroît. Pour les concentrations plus élevées, r_1 suit le même type de variation que sur surface lisse, mais avec des valeurs supérieures. Ce décalage est dû à la modification de r_1 à la hausse en état Wenzel comme précédemment dans le cas des autres traitements de surface où la valeur du coefficient de réflexion sur le bas des tranchées exposées à l'eau était supérieur à 0.86. Il est donc légitime de penser qu'une fois la transition de mouillage effectuée, le mouillage des tranchées est à nouveau total.

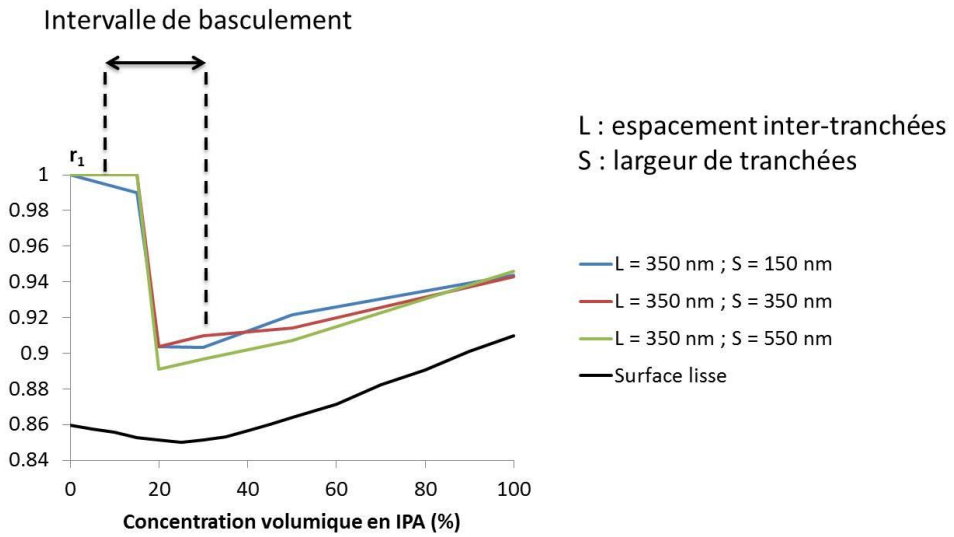

Figure 4 : Variations du coefficient de réflexion r_1 sur le bas des tranchées parallèles nanométriques pour différents mélanges eau / IPA après traitement au PFTS

Conclusion

L'utilisation de la méthode de réflectométrie acoustique haute fréquence permet de s'affranchir des limitations des méthodes goniométriques de caractérisation du mouillage. Basée sur la mesure du coefficient de réflexion d'une onde acoustique sur une surface texturée, elle a été directement été utilisée dans ce travail pour répondre aux interrogations de STMicroelectronics concernant la problématique du mouillage de tranchées micro/nanométriques intervenant lors des procédés de gravure / nettoyage. Il a été montré que le comportement de mouillage est le même pour toutes les dimensions étudiées, pour des largeurs de tranchées dans la gamme 150 nm à 550 nm pour des profondeurs allant de 4.2 µm à 5.9 µm soit des rapports d'aspect de 28 à 10.7. Le mouillage est total et instantané à l'eau sans traitement de surface, que cela soit avec un traitement par plasma O_2 ou au HMDS. Impossible à l'eau avec un traitement au PFTS, il devient total pour des tensions superficielles de l'ordre de 30 mN/m de façon immédiate. Par la suite, la méthode pourra alors être utilisée pour caractériser des structures aux géométries plus complexes avec des solutions de nettoyage industrielles. Il sera également intéressant d'étudier le mouillage de surfaces texturées avec des fluides en mouvement sur la face avant du wafer afin de recréer les conditions industrielles de dispense des liquides.

Remerciements

Nous tenons à remercier particulièrement STMicroelectronics, et la région Hauts-de-France qui ont cofinancé la thèse de C. Virgilio ainsi que le réseau Renatech et l'IEMN, qui ont rendu possible le travail présenté.

Références

[1] X. Xu, G. Vereecke, E. Van den Hoogen, J. Smeers, S. Armini, T. Delande, and H. Struyf, "Wetting challenges in cleaning of high aspect ratio nano-structures," *Solid State Phenom.*, vol. 195, pp. 235–238, 2013.

[2] F. Roy, A. Tournier, H. Wehbe-Alause, F. Blanchet, P. Boulenc, F. Leverd, L. Favennec, C. Perrot, L. Pinzelli, M. Gatefait, and N. Cherault, "Challenges in CMOS-based images," *Phys. status solidi*, vol. 11, no. 1, pp. 50–56, 2014.

[3] V. Senez, V. Thomy and R. Dufour, *Nanotechnologies for Synthetic Super Non-wetting Surfaces*, Wiley, 2014.

[4] A. M. Kietzig, "Comments on 'an essay on contact angle measurements' - An illustration of the respective influence of droplet deposition and measurement parameters," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 11, pp. 1003–1009, 2011.

[5] M. Strobel and C. S. Lyons, "An essay on contact angle measurements," *Plasma Process. Polym.*, vol. 8, no. 1, pp. 8–13, 2011.

[6] A. T. Paxson and K. K. Varanasi, "Self-similarity of contact line depinning from textured surfaces," *Nat. Commun.*, vol. 4, pp. 1492–1498, 2013.

[7] X. Xu, G. Vereecke, C. Chen, G. Pourtois, S. Armini, N. Verellen, W. K. Tsai, D. W. Kim, E. Lee, C. Y. Lin, and P. Van Dorpe, "Capturing wetting states in nanopatterned silicon," *ACS Nano*, vol. 8, no. 1, pp. 885–893, 2014.

[8] N. Saad, R. Dufour, P. Campistron, G. Nassar, J. Carlier, M. Harnois, B. Merheb, R. Boukherroub, V. Senez, J. Gao, and V. Thomy, "Characterization of the state of a droplet on a micro-textured silicon wafer using ultrasound," *J. Appl. Phys.*, vol. 112, no. 10, p. 104908, 2012.

[9] R. Dufour, N. Saad, J. Carlier, C. P, G. Nassar, M. Toubal, Boukherroub, V. Senez, B. Nongaillard, and V. Thomy, "Acoustic tracking of Cassie to Wenzel wetting transitions.," *Langmuir*, vol. 29, no. 43, pp. 13129–13134, 2013.

[10] S. Li, S. Lamant, J. Carlier, M. Toubal, P. Campistron, X. Xu, G. Vereecke, V. Senez, V. Thomy, and B. Nongaillard, "High-frequency acoustic for nanostructure wetting characterization," *Langmuir*, vol. 30, pp. 7601–7608, 2014.