CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE VERRES DE CHALCOGENURE PRÉPARÉES PAR PECVD

B. Cros, Henri Camon, Y. Brocheton, J. Gonchond, A. Tissier, J. Balladore,
M. Ribes

► To cite this version:

B. Cros, Henri Camon, Y. Brocheton, J. Gonchond, A. Tissier, et al.. CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE VERRES DE CHALCOGENURE PRÉPARÉES PAR PECVD. Journal de Physique Colloques, 1989, 50 (C5), pp.C5-343-C5-351. 10.1051/jphyscol:1989541 . jpa-00229564

HAL Id: jpa-00229564

<https://hal.science/jpa-00229564>

Submitted on 1 Jan 1989

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.

CARACTÉRISATION DE COUCHES MINCES DE VERRES DE CHALCOGENURE PRÉPARÉES PAR PECVD

B. CROS, H. CAMON*, Y. BROCHETON**, J.P. GONCHOND**, A. TISSIER**
J.L. BALLADORE* et M. RIBES

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Solides, UA-407, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène-Bataillon, F-34060 Montpellier Cedex 1, France

**Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS, 29, rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse, France*

***CNET-Grenoble, BP. 98, chemin du Vieux-Chêne, F-38243 Meylan, France*

Résumé - Des couches minces de verres de chalcogénure, de compositions GeSe_3 et $\text{GeSe}_{5,5}$, déposées par PECVD sont caractérisées par différentes techniques de microscopie électronique. La structure hétérogène mise en évidence sur le matériau de composition $\text{GeSe}_{5,5}$ paraît également exister pour la composition GeSe_3 . L'apport de la technique de dépôt par PECVD pour préparer des couches minces en vue d'applications microlithographiques est discuté.

Abstract - Thin films of chalcogenide glasses, with GeSe_3 and $\text{GeSe}_{5,5}$ compositions, were prepared by PECVD. They were characterized by various techniques of electronic microscopy. The heterogeneous structure, which appears at the $\text{GeSe}_{5,5}$ composition, seems also to exist for the GeSe_3 composition. The influence of the PECVD method on the microlithographic applications of this films is discussed.

1 - INTRODUCTION

Les verres de chalcogénures, et plus particulièrement les verres GeSe_y , ont fait l'objet de nombreux travaux au cours des dix dernières années en raison de leurs applications comme matériaux photosensibles. Après sensibilisation à l'argent, ces matériaux sont utilisables comme résines photosensibles et se caractérisent en microlithographie par :

- un contraste très élevé;
- une bonne sensibilité dans un large domaine spectral (UV, UV lointain, rayons X et électrons);
- une sélectivité élevée, vis à vis des plasmas de gravure, entre les régions insolées et les régions non insolées (développement à sec);
- une bonne résistance au plasma d'oxygène utilisé pour la gravure de la couche inférieure de polymère;
- une résolution submicronique.

De nombreuses techniques sont utilisées pour obtenir le matériau sous forme de couches minces : pulvérisation cathodique /1/, tournette /2/, évaporation sous vide /3/, pulvérisation magnétron /4/ et, plus récemment, procédé CVD assisté plasma /5/.

2 - METHODES EXPERIMENTALES

2.1 - Réalisation des couches minces

Les films de verres de chalcogénure GeSe_y sont déposés dans un réacteur à plasma, à parois chaudes, décrit antérieurement /5,6/. Sa géométrie axiale a été choisie pour faciliter l'application industrielle du procédé. Les substrats de silicium sont placés sur des électrodes verticales de graphite situées dans la zone de température homogène du réacteur. Ces électrodes sont reliées à un générateur RF de 400 kHz, dont la puissance est réglée à 45 W.

Les gaz réactifs sont le germane et l'hydrogène sélénié (Alphagaz, qualité N50). Ils sont mélangés à l'azote (Alphagaz, qualité N60) avant l'injection dans le réacteur. Les débits de germane, hydrogène sélénié et azote sont respectivement de 20, 50 et 400 cm³/mn (contrôleurs de débit massique Tylan) pour obtenir la composition GeSe₃ et 11, 50, et 400 cm³/min pour la composition GeSe_{5,5}. La pression est régulée à 0,87 hPa par une vanne soufflet. Les dépôts, effectués à 100 °C, sont suivis d'un recuit in situ sous azote à la même température pendant 1 heure. L'épaisseur des films est mesurée par ellipsométrie (Applied Materials) et Alphastep (Tencor). La composition est contrôlée par microsonde Camebax. La qualité de surface des couches est observée par microscopie électronique à balayage.

2.2 - Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage Cambridge utilisé est de type Stereoscan 100. Sa tension d'accélération peut varier de 2 à 25 kV; son grandissement théorique est de 200 000. Les échantillons ont préalablement subi une attaque chimique par un solvant sélectif. Les solutions de TMAH (hydroxyde de tétraméthylammonium), de concentration 0,1 M, sont couramment utilisées en microlithographie. Dans un système biphasé Ge-Se, elles dissolvent préférentiellement la phase riche en germanium.

2.3 - Microscopie électronique à transmission (MET)

Des films des deux compositions GeSe₃ et GeSe_{5,5}, d'épaisseur 50 à 70 nm, sont déposés par PECVD sur des substrats de silicium recouverts de polymère PMMA (polyméthacrylate de méthyle). Les films sont décollés du substrat dans un bain d'acétone et recueillis sur des grilles de cuivre de 3 mm (400 mesh). Les observations sont effectuées avec un microscope Jeol 200cx à 200 keV. Pour obtenir les diagrammes de diffraction et les images, le condenseur est suffisamment défocalisé pour que la densité d'électrons arrivant sur l'objet soit suffisamment faible pour ne pas induire des modifications rapides. Les épaisseurs de quelques dizaines de nm ont été choisies afin d'éviter des effets de chauffage et de charge en cours d'observation. En mode image, deux méthodes sont utilisables, champ clair et champ sombre. En mode champ clair, l'image se forme lorsqu'on réalise l'interférence des faisceaux transmis par l'objet sans déviation et des faisceaux diffusés ou diffractés. Pour que l'image soit une reproduction fidèle de l'objet, il faut que ces faisceaux interfèrent en phase, ce qui n'est pas le cas des faisceaux diffractés soumis à différentes aberrations. Avec le diaphragme objectif, tous les faisceaux diffractés ou trop fortement diffusés peuvent être éliminés de la formation de l'image pour en augmenter le contraste. Ce contraste dépend alors de la nature, de l'épaisseur et de la structure de l'objet observé. Dans le cas d'un objet amorphe, il s'agit essentiellement d'un contraste d'épaisseur. En mode image champ sombre, on sélectionne pour former l'image un faisceau diffracté caractéristique d'une périodicité et on centre le diaphragme sur lui (éliminant ainsi le faisceau transmis sans déviation). Cette technique est notamment utilisée pour visualiser la répartition de la périodicité choisie dans l'objet lorsque l'intensité diffractée est suffisante. On obtient alors une image brillante sur fond noir qui indique la localisation des zones diffractantes, c'est-à-dire caractéristiques de la périodicité choisie.

2.4 - Microanalyses X par MET

Les prélèvements d'échantillons dans un bain d'acétone sont également recueillis sur une grille de cuivre à maille fine. L'appareil utilisé est un Tracor EDS 422. Les conditions d'analyse sont les suivantes : 120 kV, G = 8000. L'acquisition des diagrammes X se fait entre 0 et 20 keV (10 eV/ch, 300 sec). La focalisation par rapport à l'épaisseur de la couche est schématisée sur la figure 1.

3 - RESULTATS

3.1 - Microscopie électronique à balayage

Les compositions GeSe₃ et GeSe_{5,5} ont été choisies pour cette étude de façon à encadrer la composition GeSe₄ pour laquelle, d'après plusieurs auteurs, apparaît une démixtion /7,8/.

Fig. 1 - Conditions de focalisation. a - Sous-focalisation (franges blanches sur les bords d'un trou). b - Focalisation. c - Sur-focalisation (frange noire sur les bords d'un trou).

Fig. 2 - Couches de verre GeSe_y préparées par PECVD avant attaque (a/ $y = 3$. b/ $y = 5,5$).

En l'absence d'attaque chimique, la surface des couches minces déposées par PECVD ne présente pas de relief (fig. 2). La présence d'un défaut est nécessaire pour effectuer la mise au point. Après une attaque chimique (TMAH) de quelques dizaines de secondes, la couche de composition $\text{GeSe}_{5,5}$ laisse apparaître un relief (attaque différenciée), alors que le matériau de composition GeSe_3 garde un aspect homogène (fig. 4a et 3a). Ce phénomène s'accroît avec le temps d'attaques (fig. 4b et 4c). Les îlots, d'une taille moyenne de 100 nm, sont caractéristiques d'une dissolution sélective. L'échantillon de composition GeSe_3 ne montre après plusieurs minutes d'attaque chimique qu'une surface légèrement granuleuse (fig. 3a et 3b), la taille des grains restant très petite, de l'ordre de 50 nm. Donc, si pour la composition $\text{GeSe}_{5,5}$ il semble bien exister deux phases, rien ne permet pour l'instant de trancher dans un sens ou dans l'autre pour GeSe_3 .

3.2 - Microscopie électronique à transmission

En diffraction, des anneaux diffus, caractéristiques d'un matériau amorphe, sont observés. Il est à noter que trois valeurs de périodicité restent identiques, avec les mêmes intensités diffractées, pour les deux compositions étudiées (les distances sont données en nm) :

GeSe_3	0,620 faible	0,315 forte	0,180 moyenne	0,117 très faible
$\text{GeSe}_{5,5}$	0,578 faible	0,315 forte	0,176 moyenne	0,118 très faible

En mode de type champ sombre, l'image ne montre pas de contraste localisé, quelle que soit la partie de chacun des anneaux choisie. On peut donc considérer qu'il existe une répartition homogène des périodicités dans l'objet au grossissement choisi. Ceci dénote la présence d'une seule phase ordonnée et reste compatible avec la coexistence d'une deuxième phase ne possédant pas d'ordre à moyenne distance.

En mode image de type champ clair, des différences de contraste sont visibles. Pour la composition $\text{GeSe}_{5,5}$, elles confirment l'existence des microdomaines observés par MEB, notamment leur taille de l'ordre de 250 nm (fig. 5b). La composition GeSe_3 montre des contrastes analogues dénotant cependant des microdomaines nettement plus petits, de l'ordre de 20 nm (fig. 5a).

3.3 - Microanalyses X par MET

La couche de GeSe_3 apparaît homogène, les analyses confirmant la composition. L'observation de la couche de $\text{GeSe}_{5,5}$ révèle des grains sombres de 200 à 300 nm de dimension moyenne et des grains clairs toujours plus petits (# 100 nm en moyenne). La focalisation successive sur chaque type de grain confirme leur différence de composition. Une série d'analyses de la composition des grains sombres donne pour y la valeur moyenne de $8,0 \pm 1,4$ ($y = 6,8 - 7,15 - 9,1 - 7,1 - 7,8 - 7,6 - 8,6 - 5,6 - 8,4 - 8,7 - 11,0$). Une série analogue d'analyses de la composition des grains clairs donne une valeur moyenne de $5,3 \pm 0,3$ ($y = 5,9 - 5,2 - 5,6 - 5,1 - 5,25 - 4,95 - 5,05 - 5,31$).

4 - DISCUSSION

La seule référence utilisable pour l'étude structurale des verres GeSe_y est le composé cristallisé GeSe_2 . Sa structure est constituée de tétraèdres GeSe_4 partageant un sommet ou une arête selon leur position dans les chaînes formant les feuillets /9/. Dans les travaux récents, la structure du verre GeSe_2 est décrite grâce au modèle des "clusters", ceux-ci étant considérés comme des fragments de la structure cristalline /10-15/. Ce type de structure désignée sous le nom de "outrigger raft" comporte principalement des tétraèdres GeSe_4 déformés reliés par les arêtes ou les sommets. La différence essentielle avec la structure de GeSe_2 cristallisé est l'existence de liaisons Se-Se terminant dans certaines directions les chaînes de tétraèdres. Ces liaisons seraient compensées par la formation de liaisons Ge-Ge dans des petites entités de type éthane. Mais, si la présence de liaisons Se-Se semble bien établie, à notre connaissance, aucun auteur ne précise la distribution des entités de type éthane à l'intérieur de la matrice vitreuse. La taille des clusters a été estimée à 5 nm environ, ce qui correspond à six chaînes de tétraèdres joints par les sommets /11/. Selon Phillips /16,17/, la formation de verres de composition GeSe_y telle que y soit supérieur à 2 résulte de l'addition dans le réseau d'atomes de sélénium : les tétraèdres ayant pour sommet commun un atome de sélénium deviennent alors reliés par une liaison Se-Se. Pour ces compositions ($y > 2$) existent donc deux types de liaisons Se-

Fig. 3 - Couche de composition GeSe_3 après une attaque sélective (solution de TMAH 0,1 M) de 20 secondes (a), 2 minutes (b) et 5 minutes (c).

Fig. 4 - Couche de composition $\text{GeSe}_{5.5}$ après une attaque sélective (solution de TMAH 0,1 M) de 20 secondes (a), 2 minutes (b) et 5 minutes (c).

Fig. 5 - Image de type champ clair en MET d'une couche de verre GeSe_y déposée par PECVD. a/ $y = 3$, grossissement 400 000. b/ $y = 5,5$, grossissement 60 000.

Se, les unes terminant les chaînes dans une même direction de l'outtrigger raft, les autres participant à la chaîne pour relier deux tétraèdres. Le réseau ne peut accueillir qu'un nombre fini d'atomes de sélénium et ce type de structure est limité à la composition GeSe_4 . Les verres plus riches en sélénium ($y > 4$) seraient le siège d'une démixtion, les atomes de sélénium ne pouvant s'insérer dans le réseau s'associant en chaînes Se_n et en amas $(\text{Se}_n)_m$.

Nous avons confronté cette hypothèse à nos résultats expérimentaux.

4.1 - Microscopie électronique à balayage

L'attaque d'une couche mince de composition $\text{GeSe}_{5,5}$ laisse subsister au bout de 2 à 3 minutes des "nodules" d'une taille de l'ordre de 200 à 500 nm.

Le réactif dissolvant préférentiellement les phases GeSe_y riches en germanium, ces nodules peuvent être considérés comme des zones "riches en sélénium". Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse de Phillips et les résidus d'attaque seraient alors des agglomérats de sélénium.

L'attaque d'une couche mince de composition GeSe paraît beaucoup plus

homogène, ce qui est logique si on considère qu'il s'agit d'un matériau monophasé, la composition limite GeSe_y ($y \neq 4$) n'étant pas atteinte. Après 2 à 3 minutes d'attaque apparaissent cependant de petites hétérogénéités sous la forme de nodules de très petite taille (10 à 20 nm). Ces grains restent très dispersés.

4.2 - Microscopie électronique à transmission

Les résultats de la diffraction et les observations en mode image champ sombre ne diffèrent pas notablement de la composition GeSe_3 à la composition $\text{GeSe}_{5,5}$. Le phénomène éventuel de démixture du sélénium au delà de la composition GeSe_4 n'est pas de nature à apporter des modifications; les atomes de sélénium se rassemblant sous la forme de chaînes ou d'amas ne font apparaître aucun ordre à moyenne distance et donc aucune périodicité nouvelle dans l'organisation atomique.

L'apparition en mode image champ clair de zones de contraste différent est la seule traduction en microscopie électronique à transmission des nodules observés par microscopie électronique à balayage après attaque sélective de la couche de composition $\text{GeSe}_{5,5}$. Les tailles mesurées selon les deux techniques sont peu différentes pour une même composition. L'analogie des observations en mode image champ clair des compositions correspondant à $y = 3$ et 5,5 traduit une morphologie semblable. Une structure hétérogène dès la composition GeSe_3 n'est donc pas à exclure, la taille des microdomaines éventuels étant très petite (nettement plus petite que celle des microdomaines observés pour $y = 5,5$), de l'ordre de quelques dizaines de nm. L'attaque sélective de la couche à cette composition ($y = 3$) fait apparaître des grains de même taille. Si on admet que la démixture dans les verres massifs apparaît pour $y \neq 4$, les caractéristiques de la couche obtenue par PECVD pour $y = 5,5$ s'expliquent bien. En revanche, la structure hétérogène observée pour $y = 3$ ne peut pas s'expliquer par ce mécanisme.

4.3 - Microanalyse X par MET

Nous avons essayé, par une technique fine d'analyse, de vérifier la composition des différents domaines observés grâce aux techniques de microscopie électronique.

L'analyse des domaines riches en germanium conduit à la composition moyenne de $\text{GeSe}_{5,3}$. Cette valeur de y est supérieure à celle qui est généralement admise comme limite du domaine monophasé, GeSe_4 . La différence peut être attribuée à une participation des domaines décrits comme des agglomérats de sélénium entourant le domaine analysé. Ces zones "riches en sélénium" ont, d'après l'analyse une composition moyenne de $\text{GeSe}_{8,0}$. La même raison (participation des zones riches en germanium entourant la zone analysée) peut être donnée pour expliquer ce résultat dans un domaine supposé formé exclusivement de sélénium. Une deuxième explication peut être avancée : la séparation de phase ne conduirait pas à des compositions limites GeSe_4 et Se_n , mais à des compositions où, dans les deux cas, le germanium serait présent, l'une voisine de GeSe_4 et l'autre beaucoup plus riche en sélénium.

5 - CONCLUSION

Parmi les nombreuses méthodes, antérieures au procédé PECVD, utilisées pour la réalisation de couches minces de verres de sélénure de germanium, la comparaison au plan des applications lithographiques reste difficile en raison du manque de données expérimentales. Toutefois, nous pouvons souligner qu'elles possèdent une caractéristique commune : le conditionnement en couche mince s'effectue en deux étapes dont la première est la préparation du matériau sous forme massive. Cette étape préalable est réalisée par cofusion. Les films déposés à partir du matériau massif ont des compositions telles que $2 < y < 9$. Lors de cette deuxième opération, des écarts à la stoechiométrie d'origine sont enregistrés : les couches obtenues par évaporation continue s'enrichissent en sélénium, tandis que les évaporations rapides favorisent un enrichissement en germanium. Dans l'alternative de dépôt par tournette, la contamination du film par des espèces hydrocarbonées peut avoir une influence notable sur la sensibilité du chalcogénure au photodopage. La pulvérisation cathodique, plus fréquemment utilisée, nécessite la réalisation de cibles de diamètre important pour atteindre une homogénéité en épaisseur satisfaisante sur de grandes surfaces. Ceci est difficile à pratiquer avec ce type de matériau. De plus, chaque nouvelle

composition nécessite une cible différente; enfin, si les films obtenus par cette technique ont une qualité satisfaisante, la vitesse de dépôt est faible, ce qui pourrait être un obstacle au plan industriel. Pour notre part, nous avons développé au laboratoire une technique de dépôt par réaction chimique en phase vapeur à partir de germane et d'hydrogène sélénié. Les verres de chalcogénure ont des températures de transition vitreuse relativement basses (de 230 à 95 °C quand γ varie de 2 à 9 pour les verres de séléniure de germanium). D'autre part, la technologie bicouche, de même que la nécessité d'éviter des migrations d'éléments d'une couche à l'autre en cours de dépôt pour réalisation de microcomposants imposent une température de réaction peu élevée. Pour répondre à ces impératifs, nous avons opté pour la technique PECVD afin de substituer partiellement l'apport énergétique du plasma à l'apport énergétique d'origine thermique. Par ailleurs, cette méthode doit favoriser un transfert industriel. En effet, elle permet de traiter simultanément plusieurs dizaines de plaquettes et se prête bien à l'automatisation. Les performances lithographiques du système séléniure d'argent-séléniure de germanium sont tributaires des techniques d'obtention des films minces. Nous avons montré que le verre de chalcogénure déposé par PECVD se distingue par une microstructure hétérogène (biphasée) liée à la méthode de préparation utilisée. Il est donc nécessaire de qualifier ce matériau en microlithographie pour comparer ses caractéristiques à celles des couches obtenues par d'autres techniques. C'est le but d'études menées par ailleurs /18/.

REFERENCES

- /1/ YOSHIKAWA, A., OCHI, O., NAGAI, H. et MIZUSHIMA, Y., Appl. Phys. Lett. 31(3) (1977) 161.
- /2/ CHERN, G.C. et LAUKS, I., J. Appl. Phys. 53(10) (1982) 6979.
- /3/ CHEN, C.H., J. Non-Crystal. Solids 44 (1981) 391.
- /4/ UTSUGI, Y., YOSHIKAWA, A. et KITAYAMA, T., Microelectronic Engineering 2 (1984) 281.
- /5/ RIBES, M., CROS, B. et JULIEN, P., Optical Microlithographic Technology for Integrated Circuit Fabrication and Inspection, H.L. STOVER et S. WITTECOEK Chairs/Editors, SPIE 811 (1987) 202.
- /6/ JULIEN, P., GRANNEMAN, E., CROS, B. et RIBES, M., Vide Couches Minces 237 suppl. (1987) 37.
- /7/ PHILLIPS, J.C., J. Non-Crystalline Solids 34 (1979) 153.
- /8/ PHILLIPS, J.C., J. Non-Crystalline Solids 43 (1981) 37.
- /9/ von DITTMAR, G. et SCHAEFER, H., Acta Cryst. B32 (1983) 2726.
- /10/ KAWAMOTO, Y. et KAWASHIMA, C., Mat. Res. Bull. 17 (1982) 1511.
- /11/ BRIDENBAUGH, P.M., ESPINOSA, G.P., GRIFFITHS, J.E., PHILLIPS, J.C. et REMEIK, J.P., Phys. Rev. B20 (1979) 4140.
- /12/ GRIFFITHS, J.E., PHILLIPS, J.C., ESPINOSA, G.P., REMEIK, J.P. et BRIDENBAUGH, P.M., Phys. Stat. Sol. B122 (1984) K11.
- /13/ ARONOVITZ, J.A., BANAVAR, J.R., MARCUS, M.A. et PHILLIPS, J.C., Phys. Rev. B28 (1983) 4454.
- /14/ GRIFFITHS, J.E., ESPINOSA, G.P., REMEIK, J.P. et PHILLIPS, J.C., Phys. Rev. B25 (1982) 1272.
- /15/ GRIFFITHS, J.E., ESPINOSA, G.P., PHILLIPS, J.C. et REMEIK, J.R., Phys. Rev. B28 (1983) 4444.
- /16/ PHILLIPS, J.C., Phys. Rev. B31 (1985) 8157.
- /17/ PHILLIPS, J.C., Proc. Symp. Inorganic Resists Systems, DOANE et HELLER eds. 82(9) (1982) 147.
- /18/ BROCHETON, Y., Thèse, Montpellier, 1989.