



HAL
open science

Etude de l'auto-organisation des copolymères à blocs pour la réalisation de nanofils slicium

Claire Agrafeil

► **To cite this version:**

Claire Agrafeil. Etude de l'auto-organisation des copolymères à blocs pour la réalisation de nanofils slicium. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2010. Français. NNT : . tel-00685630

HAL Id: tel-00685630

<https://theses.hal.science/tel-00685630>

Submitted on 6 Apr 2012

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.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier tout particulièrement Thierry Baron, mon directeur de thèse, qui m'a permis de mener à bien ce projet. Par la richesse de ses idées et la qualité de sa direction, il m'a aidée à orienter mes travaux tout en m'autorisant une grande liberté dans mes choix scientifiques. Par ailleurs, il a su m'encourager et m'apporter un soutien précieux lors des périodes de doute ou de déceptions expérimentales...

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Michael Gordon, pour son accueil à l'Université de Californie de Santa Barbara. Et, je le remercie aussi pour son aide qui m'a permis d'élargir le contexte technologique de mon sujet.

J'adresse mes remerciements à Christophe Sinturel et Abdelkader Souifi, qui ont accepté d'être rapporteurs de mon travail, améliorant ainsi, par leurs commentaires pertinents, la synthèse de mon étude. Je remercie également Gilbert Vincent d'avoir pris le temps d'évaluer mon manuscrit et d'avoir présidé le jury de ma soutenance.

J'adresse mes remerciements à Olivier Joubert et Jumana Boussey qui m'ont permis d'intégrer le Laboratoire des Technologiques de la Microélectroniques. Je souhaite également remercier tous les membres du laboratoire. En commençant par ceux qui m'ont aidée dans mon travail expérimental : Karim Aissou, Billel Salhi, Arnaud Baurain, Thierry Chevolleau, Gilles Cunge, Jean-Hervé Tortai, Martin Kogelschatz, Bassem Salem.

Je souhaite également adresser mes remerciements à Marielle, Sylvaine et Stéphanie qui ont toujours facilité les nombreuses démarches administratives...

Sans oublier le personnel du LETI : David Bouchu, Virginie Maffini, Christiane Talaron, Marie-Laure Villani.

Selon une légende bien connue de la communauté des doctorants, la période de rédaction peut paraître éprouvante et fastidieuse ou encore parfois *douloureuse* voire insoutenable... C'est pourquoi je tiens à remercier chaleureusement Thomas Bertaud, Pierre Delcroix et Thierry Lucciani pour m'avoir soutenue par leur bonne humeur quotidienne pendant cette période.

J'adresse également mes remerciements aux différents laboratoires et organismes (LETI, Sinaps, Institut Néel, PTA...) qui m'ont accueillie et mis à ma disposition leurs équipements dans le cadre de mes expérimentations. Et, je remercie également la région Rhône Alpes pour avoir financé mon séjour à Santa Barbara en m'accordant une bourse Explora'doc.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes amis pour leur soutien *inconditionnel* et pour leur aide durant ces trois années de dur labeur...

Sommaire

Glossaire	3
Introduction générale	4
Chapitre I – Introduction aux méthodes d’auto-assemblage	7
Contexte général.....	8
I. Auto-assemblage et nano-architecture.....	11
1. Les méthodes d’auto-assemblage.....	11
2. Auto-assemblage par structuration de réseaux matriciels.....	12
3. Méthodes de confinement.....	15
II. Les copolymères à blocs.....	18
1. Principe d’auto-organisation du copolymère à blocs.....	19
2. Le système PS- <i>b</i> -PMMA et ses limites.....	23
3. Organisation cylindrique.....	26
III. Applications en microélectronique.....	30
1. Evolution du transistor.....	30
2. Dispositifs réalisés à partir de la phase c_{\perp}	31
3. Applications de la phase $c_{//}$	33
IV. Méthodes expérimentales.....	34
1. Fabrication du réseau de nanostructures.....	34
2. Caractérisation de films de copolymères à blocs.....	39
Conclusion.....	41
Chapitre II – Stratégie de gravure pour la fabrication de nanofils silicium	43
I. Les motifs de copolymère dibloc utilisés en tant que masque de gravure.....	44
1. Stratégie de transfert.....	44
2. Gravure plasma.....	46
3. Préparation du masque.....	48
II. Stratégie de transfert direct « bicouche ».....	53
1. Présentation détaillée de la stratégie.....	53
2. Gravure de la couche d’oxyde –Épaisseur du masque dur.....	55
3. Gravure de la couche de silicium.....	57
4. Conclusion.....	61
III. Transfert direct « tri-couche ».....	62
1. Introduction.....	62
2. Etude expérimentale – Transfert vers la couche a-C.....	63
IV. Transfert par « lift-off ».....	68
1. Principe de la stratégie.....	68
2. Lift-off métallique.....	69
3. Lift-off Al ₂ O ₃	72
Conclusion.....	82
Chapitre III – Etude de l’interaction Au/PS-<i>b</i>-PMMA	83
I. Utilisation d’un masque métallique.....	84
1. Stratégie de gravure.....	84
2. Structure de l’étude.....	85
II. Etude de l’agrégation des particules d’or sur une couche auto-organisée.....	86
1. Fabrication du masque métallique.....	86
2. Effet de l’épaisseur.....	91
3. Effet du recuit thermique.....	93
4. Modèle de la couche liquide.....	95
III. Etude de l’interaction Au-PS.....	97
1. Modification de la surface après traitement <i>Deep-UV</i>	97
2. Etude de l’agrégation des particules pour $t_{Au} > 3$ nm	101
IV. Fabrication du masque de gravure et transfert des motifs par traitement plasma.....	107
1. Procédé expérimental – Caractérisation MEB.....	107
2. Analyse XPS après plasma Ar/O ₂ et CF ₄	109
3. Discussion de la nature de l’or après plasma CF ₄	112
4. Propriétés d’adhésion du PS.....	116
V. Formation des fils d’or après plasma CF ₄	118
1. Synthèse des résultats expérimentaux.....	118

2. Modélisation de la surface après les étapes de gravure Ar/O ₂ et CF ₄	119
Conclusion.....	121
Chapitre IV – Caractérisation G-ATR de l’interaction Au/PS-PMMA.....	123
I. Introduction.....	124
1. Objectifs.....	124
2. Structure de l’étude.....	124
II. Caractérisation Infrarouge par la technique ATR.....	125
1. Explication de la méthode ATR.....	125
2. Caractérisation G-ATR de la couche mince de PMMA, PS et PS- <i>b</i> -PMMA.....	127
III. Caractérisation G-ATR après traitement plasma.....	132
1. Procédé expérimental.....	132
2. Plasma argon.....	133
3. Plasma oxygène.....	136
IV. Etude approfondie de l’évolution de la chimie de surface après plasma CF.....	142
1. Caractérisation G-ATR de couches de PMMA, PS et PS- <i>b</i> -PMMA après plasma CF.....	142
2. Analyse des surfaces après différents temps d’exposition CF.....	146
3. Discussion de la nature des surfaces « polymère-Au » après plasma CF.....	153
Conclusion.....	156
Chapitre V – Confinement du système PS-<i>b</i>-PMMA – Graphoépitaxie.....	159
I. Confinement du système de copolymères à blocs.....	160
1. Introduction (contexte général-Problématique).....	160
2. Etat de l’art – Contrôle de l’orientation des nano-domaines.....	161
II. Graphoépitaxie – Alignement des fils.....	166
1. Etude expérimentale.....	166
2. Résultats – Etude de la qualité du confinement des cylindres.....	170
3. Analyse et interprétation de l’effet de confinement.....	179
III. Graphoépitaxie – Cas particuliers.....	184
1. Cas particulier de confinement de la phase c_{II}	184
2. Etude de la phase d’organisation.....	185
3. Analyse de la phase d’organisation.....	186
Conclusion – Système PS- <i>b</i> -PMMA (P2400).....	190
IV. Graphoépitaxie –Contrôle de l’orientation des fils par la nature du système.....	190
1. Etude expérimentale.....	190
2. Analyse de l’orientation des cylindres dans un système confiné.....	195
3. Analyse de l’orientation des cylindres dans un système non confiné.....	200
Conclusion – Système P3933-P2400.....	207
Conclusion.....	208
Conclusion générale.....	211
Bibliographie.....	213

Glossaire

Acronymes :

AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
CMC	<i>Critical Micelle Concentration</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
DSA	<i>Direct Self-Assembly</i>
DRAM	<i>Dynamic Random Access Memory</i>
EBL	<i>Electron Beam Lithography</i>
EISA	<i>Evaporation Induced Self-Assembly</i>
FET	<i>Field Effect Transistor</i>
FIB	<i>Focus Ion Beam</i>
G-ATR	<i>Germanium - Attenuated Total Reflectance</i>
GISAXS	<i>Grazing Incidence Small Angle X-rays Scattering</i>
Hétéro-contact	Contact entre deux monomères chimiquement différents
IBM	<i>International Business Machines Corporation</i>
ICP	<i>Inductively Coupled Plasma</i>
IR	Infra Red
IRS	<i>International Roadmap for Semiconductor</i>
LIL	<i>Laser Interference Lithography</i>
MEB	Microscopie à Balayage Electronique
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
<i>Nano-imprint</i>	Nano-impresion
PAA	<i>Porous Anodic Alumina</i>
PCVD	<i>Plasma Chemical Vapor Deposition</i>
RF	Radio Fréquence
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i>
rpm	Rotation par minute
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute – Unité de mesure définissant le volume de gaz dans un réacteur plasma
SCFT	<i>Self-Consistent Field Theory</i>
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>
SIMS	<i>Secondary Ion Mass Spectroscopy</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
T _{ODT}	Température «Order – Disorder Tansition » définissant la limite entre les phases d'ordre et de désordre
T _{dec}	Température de décomposition
XIL	<i>X-ray Interference Lithography</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Matériaux :

Au	Or
Ag	Argent
Bi	Bismuth
In	Indium
-MMA	Monère -Méthacrylate de méthyle
Pb	Plomb
PS- <i>b</i> -PI	Polystyrene- <i>block</i> -Polyimide
PS- <i>b</i> -PMMA	Polystyrene- <i>block</i> -Polyméthylmethacrylate
PS- <i>b</i> -P4VP	Polystyrene- <i>block</i> -Poly4-vinylpyrrolidone
PS- <i>r</i> -PMMA	Polystyrene-random-Polyméthylmethacrylate
-S	Monomère -Styrène
Si	Silicium
SiO ₂	Oxyde de silicium
Sn	Etain

Introduction générale

Les progrès technologiques des dernières décennies ont provoqué une révolution industrielle en offrant la possibilité de manipuler des objets à l'échelle nanométrique. L'évolution des dispositifs de la microélectronique a été le moteur de cette progression vers les « nanotechnologies ». En effet, la réduction de la dimension caractéristique des composants se poursuit dans le but d'améliorer à la fois la densité d'intégration et la rapidité des circuits. La quête perpétuelle de nouvelles technologies permettant de repousser les limites de la taille des dispositifs est explicitement traduite par l'expression d'« électronique ultime ».

C'est dans ce contexte que les recherches se sont intéressées aux phénomènes physiques à l'échelle nanométrique pour étudier la mise en forme de la matière. L'**auto-organisation des copolymères à blocs** constitue alors une approche originale dans la fabrication de nano-objets par voie « naturelle ». Ce matériau a la propriété tout à fait particulière de s'organiser sous forme de réseaux denses d'objets ordonnés au sein de films minces. La dimension attractive décrite par les réseaux organisés (5 à 50 nm) a intégré les copolymères à blocs dans les technologies de nanolithographie des semi-conducteurs. L'idée d'utiliser cet outil en tant que masque de lithographie est apparue en 1995, initiée par l'implémentation des *patterns* positifs ou négatifs dans les procédés de transfert par gravure plasma. Les recherches ultérieures ont permis de développer cette technologie dans les procédés de fabrication 200 mm¹ des semi-conducteurs au centre de recherche IBM Thomas J. Watson par l'équipe de Charles T. Black :

*« Nous avons été inspirés par la beauté et la simplicité de l'auto-organisation de ces matériaux et l'espoir qu'ils ont suscité dans l'évolution de la technologie des semi-conducteurs ».*²

L'étude proposée dans ce manuscrit a donc été menée dans la perspective de développer les procédés de fabrication de **réseaux denses de nanofils silicium** qui pourraient, à terme, être intégrés dans des dispositifs de microélectronique. L'expérimentation des systèmes de copolymères à blocs nous a permis d'accomplir cette tâche (fabrication de nanofils silicium), mais également d'observer des phénomènes originaux. L'approfondissement des connaissances et l'expertise des propriétés de cet outil d'auto-assemblage, exposés dans cette étude, permettront de maîtriser les procédés développés avec cette technologie et d'envisager des applications dans d'autres domaines tels que la biologie ou la médecine.

¹ Appellation des procédés de fabrication industriels de la microélectronique identifiés par le diamètre des supports silicium.

² IBM Journal of Research & Development Vol.51, No.5, 2007

Cette étude est structurée en cinq chapitres faisant l'objet de travaux bibliographiques, expérimentaux et analytiques.

Le Chapitre I propose une introduction générale aux méthodes d'auto-assemblage et à leurs applications potentielles. Puis, les problèmes liés à l'investigation de ces techniques et les solutions apportées présenteront la difficulté du défi technologique de la fabrication d'objets par la voie d'auto-assemblage. Enfin, une étude détaillée des copolymères à blocs est établie dans le but d'apporter les éléments nécessaires à la compréhension des expérimentations et analyses présentées dans les parties suivantes.

Le Chapitre II décrit l'étude expérimentale réalisée pour utiliser un système de copolymère à blocs en tant que masque de transfert par gravure plasma. Plusieurs stratégies sont présentées et la validation des procédés développés pourra être répertoriée selon les résultats de transfert des motifs dans un substrat de silicium.

Le Chapitre III présente l'étude de l'interaction entre une couche organisée de copolymère à blocs et un dépôt métallique. Cette dernière a été conduite par l'expérimentation d'une stratégie de transfert par gravure plasma. L'observation et la caractérisation des interactions entre les matériaux montrent la possibilité de contrôler précisément la morphologie et la localisation d'un dépôt métallique sur une couche de copolymère dibloc. Cependant, l'analyse des expérimentations a soulevé certaines interrogations auxquelles nous avons répondu par des interprétations fondées sur la cohérence de l'ensemble des résultats.

Le Chapitre IV, dans la continuité de l'étude précédente, propose la caractérisation de l'interaction entre les couches polymères et le dépôt métallique par une méthode issue de l'analyse Infrarouge. Ce travail, principalement expérimental, apportera de nouvelles informations au sujet de l'interaction spécifique polymère/métal et de son évolution au cours de traitements plasma.

Le Chapitre V est dédié à l'analyse d'une méthode appelée *graphoépitaxie* permettant de confiner le système de copolymère à blocs et de contrôler l'orientation des fils. La mise en œuvre expérimentale de cette technique établit le répertoire des conditions et des paramètres nécessaires à l'optimisation de l'effet de confinement. L'utilisation d'un système de copolymère à blocs décrivant un réseau de fils de plus petites dimensions nous permettra d'identifier les systèmes et d'anticiper l'orientation des fils en fonction des caractéristiques intrinsèques. La caractérisation des expérimentations nous amènera également à proposer des mécanismes illustrant le comportement des systèmes confinés.

- Chapitre I -
Introduction aux méthodes
d'auto-assemblage

Contexte général

L'atome, du grec « *atomos* » signifiant « indivisible », a été introduit au IV^e siècle avant JC par le philosophe Démocrite. Apparu en tant que concept, l'atome permettait de décrire la limite ultime du monde physique. Démocrite proposa alors de définir la matière comme une entité macroscopique constituée d'*atomes indivisibles et éternels*. Cette doctrine fut très controversée jusqu'au XIX^e siècle où la théorie atomistique, introduite par les chimistes Dalton et Lavoisier a donné naissance à la science du microscopique. Il faudra ensuite attendre le XX^e siècle pour évoquer la « *nanoscience* » qui a provoqué une véritable remise en question de la compréhension des phénomènes à l'échelle de l'atome. Le préfixe « nano » est originaire de l'unité de mesure « nanomètre », soit un milliardième de mètre correspondant à une dizaine de fois la distance entre deux atomes.

Dans les années 1960, le physicien Richard Feynman révolutionna les théories de la mécanique quantique qui sont devenues par la suite la base des concepts de la nanophysique. Puis, dans les années 1980, l'évolution de la nanoscience a permis de développer de nouvelles technologies dans plusieurs disciplines telles que la physique, la chimie ou encore la biologie. Les « nanotechnologies » sont alors devenues un outil commun dans la fabrication de structures à l'échelle nanométrique. Et c'est en 1995 que l'étendue de cette science a été définie par Hienrich Rohrer³:

« La nanoscience est la science qui traite des nano-objets individualisés : mesurer, comprendre, modifier sélectivement les propriétés, manipuler, positionner et usiner de tels objets, développer de nouveaux concepts pour traiter ces nano-objets ».[Roh 95]

Cette description illustre la grande variété des méthodes de fabrication et de l'instrumentation investies par cette science.

Le chemin vers la miniaturisation a été fortement influencé par la fabrication des composants de la **microélectronique**. En effet, la gestion et le stockage des données numériques ont nécessité la conception de dispositifs plus performants à faible consommation d'énergie, mais également la réduction de leur dimension. C'est l'évolution perpétuelle de ce besoin, devenu un enjeu commercial, qui a conduit les industriels à repousser les limites des technologies de la microélectronique. Le premier circuit intégré fabriqué en 1962 a été conçu à partir de deux transistors alors que les microprocesseurs les plus performants sont, actuellement, constitués de plusieurs dizaines de millions d'unités **transistor MOS**. Dans les années 1970, la loi formulée par Gordon Moore prédit l'augmentation du nombre de transistors par puce (multiplié par quatre tous les trois ans). [Gor 65] Cette évolution est le résultat de l'augmentation de la surface des puces (mm² -> cm²), mais plus particulièrement de la diminution des composants (µm -> nm). Les exigences du monde industriel de la microélectronique ont donc vivement stimulé cette croissance spectaculaire. Et l'amélioration des performances, de la fiabilité et la diminution du coût de fabrication des dispositifs ont permis de développer les outils technologiques nécessaires à la nano-fabrication.

³ Prix Nobel de physique pour l'invention de la microscopie à effet tunnel en 1986

Les avancées dans ce domaine ont ouvert, par la suite, de nouvelles perspectives dans les applications de toutes les disciplines scientifiques. La brique de base de cette ouverture technologique est la **fabrication d'objets à l'échelle nanométrique** qui s'est développée principalement selon deux voies.

La première dont l'appellation « *top-down* » est originaire de la microélectronique a proposé de développer des outils pour fabriquer des objets miniatures directement à partir des matériaux préconisés par les applications. Cette voie a rencontré des problèmes technologiques posés par les lithographies conventionnelles pour suivre l'évolution dimensionnelle des dispositifs intégrés. Des méthodes telles que l'*E-beam* ou l'extrême UV ont alors été développées et ont permis de réduire la dimension des objets. Par ailleurs, l'essor des lithographies émergentes comme la nano-impression ou la lithographie par microscopie à champ proche présente un fort potentiel dans la fabrication de nano-objets (<100 nm).

Dans un registre différent, l'approche dite « *bottom-up* » émane de l'étude de la nanophysique et propose d'utiliser les propriétés des matériaux pour générer de l'assemblage ou de l'auto-organisation à l'échelle nanométrique. Cette alternative a permis d'ouvrir de nouveaux horizons dans la structuration des réseaux de nano-objets. Les propriétés physico-chimiques de certains matériaux ont ainsi été exploitées pour développer des procédés de croissance ou d'auto-assemblage. La mise en œuvre généralement simple et peu coûteuse est, de ce fait, l'un des principaux avantages de ces techniques. Néanmoins, la position, l'orientation ou encore la nature chimique des matériaux ne sont pas toujours adaptées aux applications et requièrent de nouvelles géométries pour les composants.

Ainsi, l'évolution de la taille du composant élémentaire « transistor » est dépendante des technologies développées par ces deux voies de nano-fabrication. En prévision d'une longueur réduite à 18 nm pour le transistor MOS de 2018 par L'ITRS, il est indispensable de trouver des solutions pour repousser les limites physiques de la technologie « silicium ». Les recherches se concentrent donc sur la conception de nouvelles structures adaptées au format dimensionnel et compatibles avec les technologies émergentes. Dans la perspective de la réalisation de ces nouveaux dispositifs, l'un des défis majeurs consiste à fabriquer des objets nanométriques en très forte densité.

Problématique

Parmi les configurations géométriques des objets nano-structurés, les **nanofils** ont suscité de nombreux intérêts pour la fabrication des dispositifs de la microélectronique. L'utilisation de cet objet unidimensionnel peut se résumer en deux catégories d'application :

- les nanofils proposant des applications directes de leurs propriétés physiques pour le stockage de l'information, l'électronique ou l'optronique
- les nanofils en tant que brique de base élémentaire comme partie intégrante de composant telle que les contacts électriques.

De nombreuses technologies de fabrication ont été développées, cependant, elles ne présentent pas encore les caractéristiques nécessaires à leur intégration dans la production de masse.

C'est donc dans ce contexte que l'**auto-assemblage** et la **nano-structuration** d'objets sont devenus un enjeu capital et déterminant pour les industries de la microélectronique. Les voies

explorées laissent envisager diverses perspectives pour développer des procédés de fabrication contingents à la production massive de réseaux d'objets nano-structurés. C'est dans le cadre de cette problématique que nous proposons d'étudier le **système auto-organisé de copolymère à blocs**. Les travaux expérimentaux permettront de développer des procédés de fabrication, mais également d'élargir les connaissances et le savoir-faire de cet outil d'auto-assemblage.

En préambule de cette étude, nous ferons l'inventaire et la description des principales méthodes d'auto-assemblage. Puis, la présentation détaillée des systèmes de copolymères à blocs permettra d'introduire les travaux expérimentaux entrepris pour répondre à l'évolution présumée des techniques de nano-fabrication par voie « *bottom-up* ».

I. Auto-assemblage et nano-architecture

1. Les méthodes d'auto-assemblage

Certains matériaux ont montré leur capacité à s'organiser naturellement sous forme d'objets à l'échelle nanométrique. L'utilisation de ces propriétés originales a permis d'entreprendre la conception de matériaux moléculaires fonctionnels et d'ouvrir de nouvelles perspectives dans la fabrication de nanostructures. L'ensemble des techniques développées à partir de ces matériaux a été qualifié par le terme général d' « auto-assemblage direct » **DSA** (*Direct Self - Assembly*) parmi les technologies dites « *bottom-up* ».

De nombreuses applications telles que le stockage de l'information dans des nanostructures magnétiques ou semi-conductrices nécessitent une grande régularité dans la taille, la forme et la localisation des objets. Pour répondre à ces exigences, la fabrication de réseaux nano-structurés par voie DSA s'est développée selon deux procédés distincts : (1) la croissance directe des objets et (2) la structuration de réseaux matriciels.

(1) La première méthode consiste à déposer un matériau spécifique, choisi en fonction de la nature du substrat de support pour la croissance. Le dépôt est réalisé au moyen de méthodes de dépôts physiques, par pulvérisation cathodique ou encore par dépôt chimique en phase vapeur CVD. [Lah 06] La croissance des adsorbats déposés à la surface dépend des énergies libres des surfaces (adsorbat-surface) et peut conduire à différentes morphologies en fonction du mode de croissance (couche par couche : Van der Merwe, en îlots : Volmer-Weber ...).[Han 06] Certaines techniques nécessitent l'utilisation d'une surface pré-structurée qui impose la localisation et la périodicité du réseau dense de nano-objets. La pré-structuration des surfaces peut être obtenue naturellement en utilisant les propriétés cristallographiques des matériaux ou par des méthodes « artificielles » (lithographie, gravure). [Han 06]

(2) La fabrication de nano-objets par formation de réseaux matriciels est réalisée par structuration d'espèces hybrides sous forme de film méso-poreux, par croissance électrochimique de matrice poreuse ou encore par élaboration de film mince auto-organisé.

Ayant investi l'auto-organisation des films de copolymère à blocs dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de présenter les méthodes d'auto-assemblage par structuration de réseaux matriciels. Au-delà des similitudes dans le résultat de la structuration des réseaux (sous forme de matrice), l'ensemble de ces méthodes décrit des problèmes d'orientation, des défauts structurels et d'ordre translationnel. Afin d'exploiter le potentiel de ces techniques de nano-fabrication, l'application d'une force extérieure au système est nécessaire pour remédier à ces problèmes de structuration. Ainsi, dans le cadre de chaque système DSA, des procédés sous-jacents ont été développés et permettront d'utiliser les réseaux denses de nano-objets selon les applications.

Dans ce contexte, l'auto-assemblage de nanostructures sous forme de film mince a fait l'objet de nombreuses recherches pour contrôler la localisation, l'orientation et la périodicité des réseaux stabilisés sur un substrat. La principale préoccupation des travaux actuels est alors basée sur la maîtrise de l'orientation et la qualité des systèmes suivants :

- les films méso-poreux
- la croissance anodique d'alumine poreuse
- l'auto-organisation de copolymère à blocs

Nous proposons dans la suite de cette partie de décrire brièvement les mécanismes d'auto-assemblage des trois systèmes et de rappeler leurs applications potentielles. Puis, nous ferons l'inventaire des différentes méthodes employées pour améliorer la qualité et l'ordre translationnel des réseaux pour les deux premières méthodes DSA.

2. Structuration matricielle de réseaux par auto-assemblage

a. Films minces de matériaux méso-poreux inorganiques

Les matériaux méso-poreux sont des matériaux hybrides méso-structurés sous forme de film mince qui sont obtenus à partir de l'auto-assemblage de molécules amphiphiles. Le caractère hybride de ces matériaux a été découvert par la Mobil Petrochemical Corporation en 1992 [Kre 92] et l'expérimentation des premiers films méso-poreux a été proposée par Yang *et al.* [Yan 96] En 1997, l'équipe de Lu synthétise un film de silice méso-poreux structuré et homogène en utilisant le surfactant CTBA.[Lu 97] Cette technique largement employée par la suite est désignée par le terme EISA. [Bri 99, Bri 04]

Le principe de cette méthode consiste à mélanger dans une solution des tensio-actifs organiques ou surfactants avec un précurseur inorganique. Les tensio-actifs s'organisent par interaction hydrophile-hydrophobe sous forme de micelles. Ces dernières se structurent spatialement dans le matériau inorganique par hydrolyse et polycondensation. Et, selon la concentration des tensio-actifs, la géométrie des micelles peut décrire des sphères, des cylindres ou des lamelles. Enfin, un traitement chimique ou une élévation de température permet de retirer sélectivement la partie organique pour former le matériau méso-poreux entièrement inorganique. Depuis la découverte de cette technique d'auto-assemblage, de nombreuses études ont montré la diversité de ses propriétés. En modulant la longueur des chaînes ou la charge des tensio-actifs, la dimension des nanostructures (2-50 nm) peut être contrôlée. De plus, la variété des précurseurs tels que des matrices silicatées dopées (Ti, Al, Pt, organométallique [Yan 99] ...) ou des oxydes (Al, Zr, V, Ti..[Vau 96, Cie 96, Liu 97, Cor 97]) a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives quant aux différentes applications.

Afin d'illustrer ce procédé d'auto-assemblage, nous avons choisi de détailler la méthode EISA qui a fait l'objet de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Dans cette approche, les monomères s'organisent par interactions non-covalentes (liaison hydrogène, forces de Van der Waals, forces électrostatiques et hydrophobiques) autour des oligomères de silice. Le film se structure ensuite pendant l'évaporation rapide du solvant par *spin-coating* ou *dip-coating* de la solution sur un substrat. La Figure I.1.A décrit les étapes expérimentales nécessaires à la formation

du film méso-poreux. Le contrôle de l'humidité et de la concentration pendant le dépôt permettra d'assurer la formation du réseau périodique. L'image TEM (B) montre un film structuré P6m/2D-hexagonal dans une matrice Pluronic F127. Puis, l'élimination ultérieure du surfactant par calcination permettra de créer l'inverse des motifs du liquide cristallin.

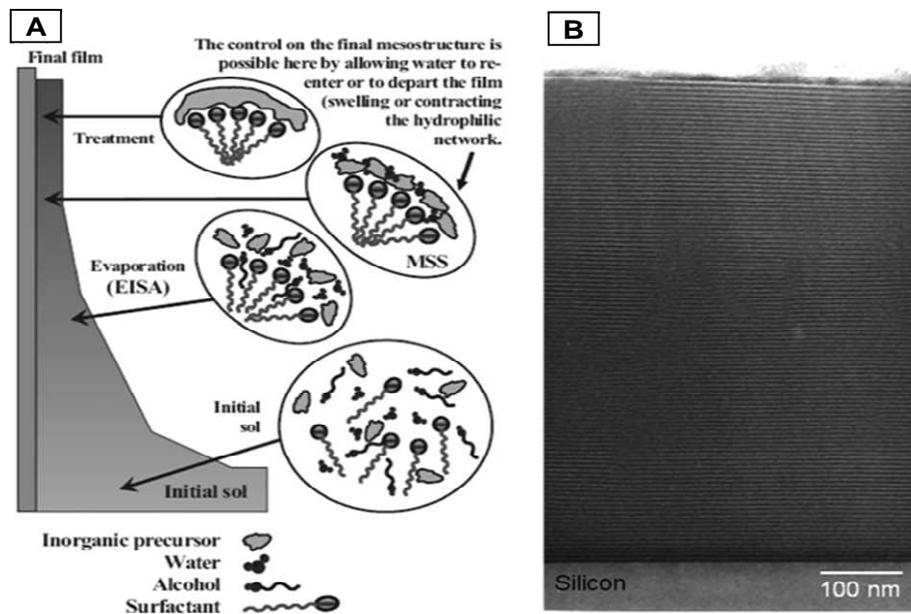


Figure I.1. (A) Description des étapes de la formation de film méso-poreux par EISA, (B) Image TEM en vue de section d'un film (~ 700 nm) réalisé par la méthode de EISA et structuré avec un P6m 2D-hexagonal par Pluronic F127 par *dip-coating*. [Gro 04]

L'auto-assemblage de silice méso-poreuse peut aussi être obtenu à partir de déposition assistée aérosol [Xom 03] et pré-organisation des motifs par des techniques d'inclusion supercritique de fluide. [Pai 04] Cette technique est très prometteuse puisqu'elle permettra d'orienter des agents tels que les copolymères triblocs de la famille des Pluronic. Déposé avant le composant inorganique, l'agent est infiltré via la méthode d'inclusion supercritique.

Le potentiel de cette technique d'auto-assemblage est assuré par la diversité des matériaux et de leurs applications. Les motifs nanométriques et leur contrôle sur des surfaces très étendues ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$) ont déjà permis leur utilisation dans les domaines de la catalyse [Tro 01], la filtration [Par 01], la dépollution [Fen 97] ou encore des capteurs [Inn 01]. D'autres applications potentielles, telles que la croissance de nanoparticules [Bess 03], le photovoltaïque [Zuc 05] ou la micro-fluidique [Ron 08], sont également étudiées.

b. Films d'alumine nano-poreuse

L'oxydation dirigée de l'aluminium par voie électrochimique est étudiée depuis les cinquante dernières années et a donné lieu à la technique d'auto-assemblage PAA. Dès 1970, O'Sullivan et Wood ont proposé un modèle décrivant la formation des pores d'alumine [O'su 70] qui sera ensuite complété par d'autres travaux expliquant plus précisément l'ordre hexagonal des pores. [Mas 95, Jes 98]

L'élaboration des pores est réalisée selon quatre étapes successives :

- 1^{ère} anodisation permettant la formation d'une couche d'oxyde épaisse
- Retrait de la couche d'oxyde et organisation des pores à la base par traitement chimique
- 2^{ème} anodisation permettant la croissance du réseau de pores ordonnés dans une nouvelle couche d'oxyde
- Ouverture des pores par attaque chimique

Le mécanisme de formation des pores est illustré par la représentation schématique de la Figure I.2.A. La direction orthogonale des pores est attribuée à l'équilibre établi entre la dissolution de l'oxyde à l'interface oxyde/électrode et la croissance de l'oxyde à l'interface métal/oxyde. La croissance des murs se poursuit dans la direction verticale à la base des pores prédéfinie par l'oxydation à l'interface métal/oxyde. Les images TEM (B-C) de la Figure I.2 présentent la vue de dessus et la section du résultat de la formation de pores d'alumine réalisés sur un substrat silicium.

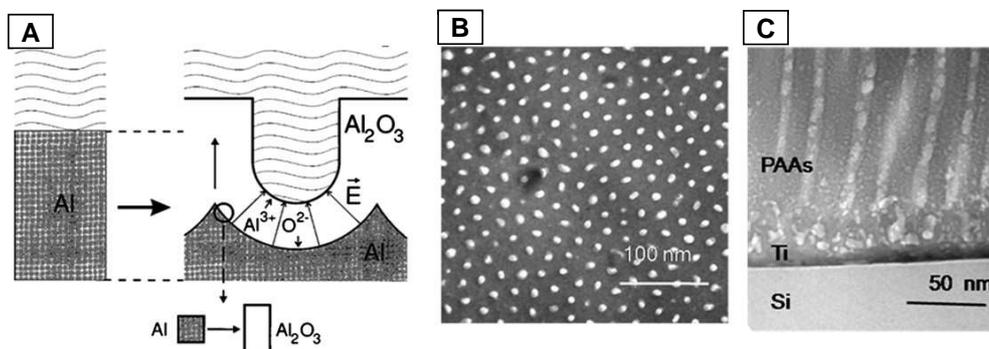


Figure I.2. (A) Représentation schématique du mécanisme de formation des pores d'alumine par voie électrochimique. Images TEM en vue (B) de dessus et (C) de section de PAA préparés à partir d'Al déposé sur un substrat Si par anodisation d'acide sulfurique d'une fine couche d'Al à 20 V. [Jes 98, Far 10]

Cette technique d'auto-assemblage présente l'avantage d'une mise en œuvre simple permettant de contrôler précisément les dimensions. En effet, le diamètre des pores (10-500 nm) est contrôlé par le choix des électrolytes et la distance inter-pores par la tension d'anodisation.

c. Films minces de copolymères à blocs

Les copolymères à blocs ont la propriété tout à fait particulière de s'organiser sous forme de réseaux denses d'objets à l'échelle nanométrique (5 à 50 nanomètres). Comme son nom l'indique, le matériau est constitué de « blocs », c'est-à-dire d'entités monomériques de nature chimique différente. Cette composition permet de générer une micro-séparation de phase par un phénomène de répulsion chimique au sein du film déposé en couche mince formant le réseau d'objets réguliers. Une étude approfondie du mécanisme de formation des films organisés sera présentée dans la suite de ce chapitre.

Cette technique d'auto-assemblage a fait l'objet d'études théoriques [Mat 94, Bin 95, Mat 98] et expérimentales [Kon 98, Ham 98] depuis maintenant plusieurs décennies. En effet, la dimension nanométrique des réseaux organisés de copolymères à blocs offre de larges perspectives dans l'application des nanotechnologies. Le potentiel de cette technique d'auto-assemblage pourrait s'exprimer dans le domaine de fabrication de dispositifs à haute densité de stockage et dans la nano-lithographie. Par ailleurs, de nombreuses études se sont concentrées sur la compréhension des phénomènes physiques permettant l'organisation des réseaux d'objets sous forme de films minces. [Mat 93, Mat 03] D'autres ont proposé des procédés pour utiliser cet outil dans les applications de « *nanopatterning* » (structuration de surface). [Ham 03, Par 03, Seg 05, Haw 05]

Les applications de nano-lithographie ont proposé d'utiliser le film auto-organisé en tant que masque de gravure pour transférer les motifs, utilisés ensuite pour réaliser des dispositifs. [Par 97, Par 01^C, Har 98] La matrice dont la porosité est due au retrait sélectif d'un bloc par rapport à l'autre a également été investie en tant que masque de dépôt pour réaliser des nanostructures métalliques. [Zeh 98, She 05] Plus récemment, des applications biologiques se sont développées et proposent d'adresser sélectivement des biomolécules type ADN [Liu 06] ou des protéines [Kum 05, Liu 09] par affinité avec un des blocs sur les films de copolymères.

L'auto-assemblage par structuration de réseaux matriciels ouvre donc de nouvelles perspectives grâce à la dimension des objets appropriée au contexte proposé par le défi technologique. Cependant, ces méthodes montrent de manière générale des défauts de structuration ou d'orientation. Nous proposons de résumer, dans la partie suivante, les techniques développées pour remédier à ces problèmes.

3. Méthodes de confinement

a. Alignement des structures de films méso-poreux

Les films de silice méso-poreux présentent des défauts de structuration tels que des joints de grains qui interfèrent dans l'ordre général de l'organisation des motifs. Afin de préserver l'ordre translationnel macroscopique ($>1\mu\text{m}$), l'application d'une force extérieure est nécessaire pour induire la direction des méso-pores et obtenir des réseaux parfaits. L'application d'un champ magnétique et la structuration chimique ou physique des surfaces ont été investies pour améliorer l'ordre alors que d'autres méthodes comme l'application d'un champ électrique ont permis de modifier l'orientation des réseaux.

Champ magnétique

Des études ont montré l'effet d'alignement de matériau méso-poreux en présence d'un champ magnétique. En particulier, les travaux de Firouzi *et al.* ont démontré l'amélioration de l'ordre translationnel d'un réseau de silice hexagonal (CMC-41) recuit à la température de transition de phase anisotropique-isotropique, puis refroidi en présence d'un champ magnétique de 11,7 Tesla. [Fir 97] En utilisant des traitements chimiques acide-base pour renforcer la matrice de silice, Tobert *et al.* ont proposé l'alignement d'un système utilisant le surfactant CTBA parallèle au champ magnétique. [Tol 97] Enfin, le procédé de *dip-coating* réalisé en présence d'un champ a également montré l'orientation uni-axiale des motifs du film méso-poreux. [Yam 06]

La mise en œuvre de ces procédés reste relativement simple, cependant, l'alignement unidirectionnel dépend du système utilisé. En effet, les procédés n'ont pas décrit une amélioration significative pour les systèmes utilisant le CTBA alors que ceux formés à partir de polymères P123 ont montré des résultats très satisfaisants dans l'alignement des motifs.

Epitaxie chimique

Cette méthode consiste à pré-structurer le substrat pour induire l'ordre ou l'orientation des pores. Les recherches réalisées par la collaboration de Cannon et de l'université de Waseda sont à l'origine de cette technique qui a été démontrée pour les films méso-poreux en 2000. [Miy 00] Le dépôt

d'un film mince (~10 nm) de polyamide induit naturellement l'alignement unidirectionnel et l'orientation des méso-lignes. La direction des chaînes de polyamide est obtenue préalablement par simple frottement avec un matériau « nylon ». Les sites de nucléation (groupement hexaméthylène) permettent ensuite d'aligner les molécules de surfactants perpendiculairement à la direction de frottement. L'épitaxie est ainsi transférée au film méso-poreux alignant rigoureusement les motifs.

Epitaxie physique

Encore appelée graphoépitaxie, l'épitaxie physique est une méthode reconnue pour l'alignement de sphères colloïdales ou pour les systèmes de copolymères à blocs. Le principe de cette technique est de confiner le système par la topographie pré-structurée du substrat imposant ainsi une contrainte mécanique. Des expérimentations ont permis de démontrer l'efficacité de cette méthode dans l'alignement de films méso-poreux.[Wu 97]

Orientation verticale

De manière générale, les réseaux 2D hexagonaux de films méso-poreux décrivent une tendance à s'orienter parallèlement à la surface du substrat. Afin d'élargir les applications, les lignes de film méso-poreux de silice ont été orientées perpendiculairement au substrat par interaction avec un mélange de copolymère à blocs PS-*b*-PI et un précurseur organosilicate (silsesquioxane) dans une solution saturée.[Fre 05] D'autres méthodes ont été proposées par la suite pour développer la morphologie verticale, telles que les voies électrochimiques, l'épitaxie à l'échelle nanométrique ou encore récemment les films d'alumine poreuse utilisés comme support pour la structuration des films méso-poreux.[Pla 08]

b. Contrôle de l'ordre des films PAA

La régularité du réseau hexagonal des films PAA guidés par l'anodisation est limitée à quelques μm^2 . Les recherches se sont donc concentrées sur le développement de procédés permettant d'améliorer l'ordre de surfaces plus importantes au sein des films ou des membranes d'alumine poreuse. Afin de guider le processus d'anodisation, plusieurs techniques de pré-structuration du substrat aluminium ont été proposées. La lithographie *nano-imprint*, le FIB ou les motifs de copolymères à blocs se sont révélés efficaces pour exploiter par la suite les réseaux ordonnés de PAA. Cette partie propose de résumer brièvement la mise en œuvre de ces procédés.

Lithographie nano-imprint

Selon le principe de la méthode de *nano-imprint*, un moule en matériau « dur » est pressé directement sur la surface d'aluminium pour reproduire par action mécanique des motifs réguliers sur la surface. Les cavités obtenues permettront de localiser les sites d'initiation de la première étape de formation des pores. Cependant, ce procédé est limité par l'aire surfacique du moule pré-structuré. Masuda *et al.* ont suggéré l'utilisation d'un moule SiC fabriqué par lithographie EBL [Aso 01, Mas 03]. Cette technique d'écriture directe restant onéreuse, MacManus-Driscoll *et al.* ont

proposé l'utilisation de masques recyclables en nickel fabriqués par Lithographie LIL. [Lee 06] Néanmoins, la taille et la densité des réseaux contrôlés par les conditions d'anodisation limiteront l'utilisation des deux techniques EBL et LIL.

Lithographie FIB

Le principe de base d'un FIB consiste à remplacer sur un microscope à balayage électronique (MEB) la source d'électrons par un canon à ions de Gallium. L'interaction des ions plus lourds que les électrons avec la surface d'une telle source permet de modifier localement la surface. Cette technique a été expérimentée pour créer la topographie hexagonale requise par la géométrie des pores sur la surface d'aluminium. [Rob 07] L'automatisation du système FIB, encore appelée « auto-FIB » a montré une résolution inférieure à 50 nm, ce qui laisse envisager l'utilisation prometteuse de cette technique pour la pré-structuration des substrats aluminium de films PAA.

Copolymère à blocs

L'approche consiste à utiliser les motifs du copolymère à blocs pour pré-structurer la surface et guider l'anodisation des pores d'alumine. Le système PS-*b*-P4VP est déposé directement sur le substrat aluminium et s'organise selon un réseau hexagonal de cylindres verticaux. [Kim 07] Les motifs sont ensuite transférés dans la couche d'aluminium sous-jacente par gravure plasma RIE. Les pores d'alumine évoluent ensuite selon les motifs imposés par la surface d'aluminium. Le faible coût du procédé et la résolution offerte par les masques copolymères rendent cette voie particulièrement attractive et proposent une alternative aux lithographies conventionnelles.

Orientation parallèle

Dans le procédé de fabrication PAA, la direction du champ électrique détermine la direction des pores. Ainsi, la structuration des pores peut être contrôlée et orientée en imposant le champ électrique parallèlement au substrat d'aluminium. La nouvelle orientation des pores a pu être exploitée dans la fabrication de dispositif « *crossbar* » en superposant les couches SiO₂/Al/SiO₂ pour préparer la croissance des pores. [Coj 05]

Chacune des techniques d'auto-assemblage présentées offre la possibilité de fabriquer des réseaux denses de nano-objets. Les méthodes employées en amont pour orienter ou perfectionner la structuration des réseaux sont en plein essor et démontrent le potentiel de la voie « DSA ». Par ailleurs, l'utilisation des copolymères à blocs a été proposée dans le cadre des deux techniques présentées (films méso-poreux, PAA). La première propose d'utiliser un film de silice méso-poreux comme base pour orienter les motifs du copolymère. Inversement, la seconde voie développe la fabrication d'un masque dans l'aluminium à partir d'un film de copolymère à blocs guidant l'orientation des pores d'alumine. Ainsi, l'association des méthodes DSA permet d'augmenter leur efficacité et développe leur potentiel pour les applications de nano-fabrication.

L'auto-organisation de film de copolymère à blocs représente l'une des voies DSA les plus prometteuses. Ce matériau original a principalement été utilisé comme outil d'auto-assemblage dans des applications de nano-lithographie. Et, la fabrication de dispositifs microélectroniques a clairement été le moteur de son développement. Dans le cadre de cette étude, nous proposons

également de l'étudier pour réaliser des masques de dépôt ou de transfert par gravure plasma pour la réalisation de dispositifs transistors. Néanmoins, cette technique d'auto-assemblage nécessite également l'application ou la conception de dispositifs pour induire l'orientation ou pour améliorer l'ordre des réseaux. Une étude bibliographique ainsi que la mise en œuvre expérimentale de la graphoépitaxie seront consacrées à cette problématique dans le chapitre V.

II. Les copolymères à blocs

Afin d'introduire les propriétés d'organisation des copolymères à blocs, nous définirons de manière générale la nature de ce matériau organique. Puis, la suite de cette partie s'attachera à décrire les propriétés caractéristiques des copolymères à blocs qui nous permettront d'appréhender le comportement de tels systèmes lorsqu'ils sont étalés sous forme de couche mince.

Définition d'un matériau copolymère

Un homopolymère est un polymère formé par la répétition linéaire d'un même motif (monomère). Quand plusieurs types de monomères sont réunis dans la même macromolécule, le polymère est appelé copolymère. Et l'association par liaison covalente de deux homopolymères de nature chimique différente décrit, selon leur position dans la chaîne polymère, trois configurations de copolymères illustrées par la Figure I.3 : soit, les copolymères alternés, à blocs ou encore statistiques. Le cas de notre étude se limitera au copolymère à blocs et plus particulièrement au **copolymère dibloc**. De manière générale, les blocs constitutifs du copolymère dibloc sont désignés par les lettres A et B.

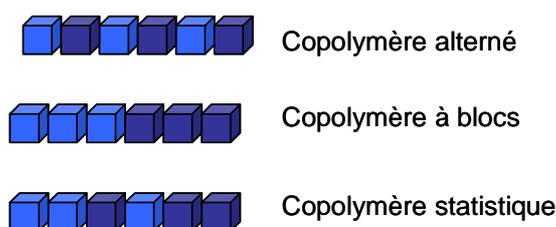


Figure I.3. Représentation schématique des différentes configurations de copolymères.

Les copolymères à blocs peuvent être obtenus à partir d'une synthèse par polymérisation anionique déclenchée par des amorceurs permettant l'union des monomères. La taille des chaînes évolue en fonction de la concentration des polymères et de la quantité d'amorceurs introduites ; c'est le choix de ces paramètres qui conditionne la dimension de chacun des blocs. En solution ou étalés sous la forme de film mince, les copolymères à blocs s'auto-organisent naturellement selon des réseaux denses de nano-objets par un processus de **micro-séparation de phase** permettant de dissocier les « blocs ». Nous proposons d'expliquer l'origine cette micro-séparation de phase afin de comprendre la propriété d'auto-organisation de ce matériau.

1. Principe d'auto-organisation du copolymère à blocs

Dans un premier temps, un bref résumé de la thermodynamique des solutions est présenté pour introduire la notion de séparation de phase. Plus particulièrement, la séparation microscopique sera qualifiée comme étant l'origine de l'organisation du copolymère dibloc. Puis, nous présenterons le diagramme de phase imposant les limites dimensionnelles et thermodynamiques d'un système de copolymère dibloc. Enfin, la formation des domaines sera explicitée selon la nature symétrique ou asymétrique du système.

a. Thermodynamique des mélanges polymères et copolymères

La thermodynamique des mélanges peut s'expliquer assez simplement par l'expression de l'enthalpie libre de mélange, qui traduit à la fois l'influence de l'entropie et celle de l'enthalpie d'un système de plusieurs entités macromoléculaires chimiquement différentes.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

Les séparations de phases qu'elles soient **micro** ou **macroscopiques**, sont définies par la condition générale :

$$\Delta G > 0$$

L'enthalpie de mélange ΔH_m est proportionnelle au **paramètre de Flory-Huggins** χ définissant l'interaction thermodynamique entre deux entités chimiquement différentes. En effet, un mélange de polymères présuppose l'existence de contacts entre les molécules de nature chimique différente, mais également entre molécules de même nature. Le paramètre χ permet de formuler la combinaison des interactions entre molécules par l'expression [Mul 95] :

$$\chi_{A-B} = 1/k_B T [\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2] \quad (2)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, ϵ_{AA} et ϵ_{BB} les énergies d'interactions dipolaires respectives des segments A et B entre eux et ϵ_{AB} l'énergie d'interaction dipolaire entre les segments A et B. Ce sont des interactions de type Van der Waals.

La répulsion de deux entités chimiquement différentes est décrite par la condition :

$$\Delta H_m > 0$$

L'entropie de mélange ΔS_m est proportionnelle à l'entropie de configuration S_c qui décrit, par des lois statistiques, l'état d'**étirement de la chaîne**. A titre d'exemple, nous retiendrons qu'un faible étirement de la chaîne au sein de la molécule de polymère est la conséquence d'une entropie de configuration S_c élevée.

Dans le cas d'une solution **polymère**, la condition $\Delta G > 0$ implique la démixtion des homopolymères par une **séparation de phase macroscopique**.

Dans le cas des **copolymères à blocs**, le phénomène de répulsion s'exerce directement entre les blocs au sein d'une même chaîne, en minimisant les hétéro-contacts au niveau de l'interface covalente. Dans ce cas, la condition $\Delta G > 0$ implique la démixtion des homopolymères par une **séparation de phase microscopique**.

b. Diagramme de phase ordre-désordre

Comme cela a été explicité, la morphologie des domaines formés à l'équilibre est le résultat d'un compromis entre le terme enthalpique (répulsion) et le terme entropique (étirement des chaînes). L'étirement des chaînes est proportionnel au degré de polymérisation N de la chaîne, c'est-à-dire au nombre de monomères par chaîne. L'affinité des blocs est alors décrite par le produit χN appelé paramètre d'incompatibilité entre les deux blocs. Les phases d'organisation peuvent être décrites par l'évolution de ce paramètre en fonction de la composition du système.

Le paramètre f , représentant la proportion d'un bloc par rapport à l'autre décrit la composition du système et s'écrit selon l'expression :

$$f = \frac{N_A v_A}{N_A v_A + N_B v_B} \quad (3)$$

Avec, N_i le degré de polymérisation et v_i le volume du monomère i définis par :

$$N_i = \frac{M_{ni}}{M_{0i}} \quad \text{et} \quad v_i = \frac{M_{ni}}{dN_i}$$

M_{ni} , le poids moléculaire total du monomère i , et M_{0i} , le poids moléculaire d'une entité i et d , la densité du monomère i .

La Figure I.4 présente les diagrammes (A) expérimental et (B) théorique de l'évolution du produit χN en fonction de la composition f d'un système de copolymère dibloc. Les phases décrites par les diagrammes délimitent :

- les différentes géométries du système par l'évolution de la composition f
- les conditions thermodynamiques permettant la micro-séparation selon l'évolution du produit χN

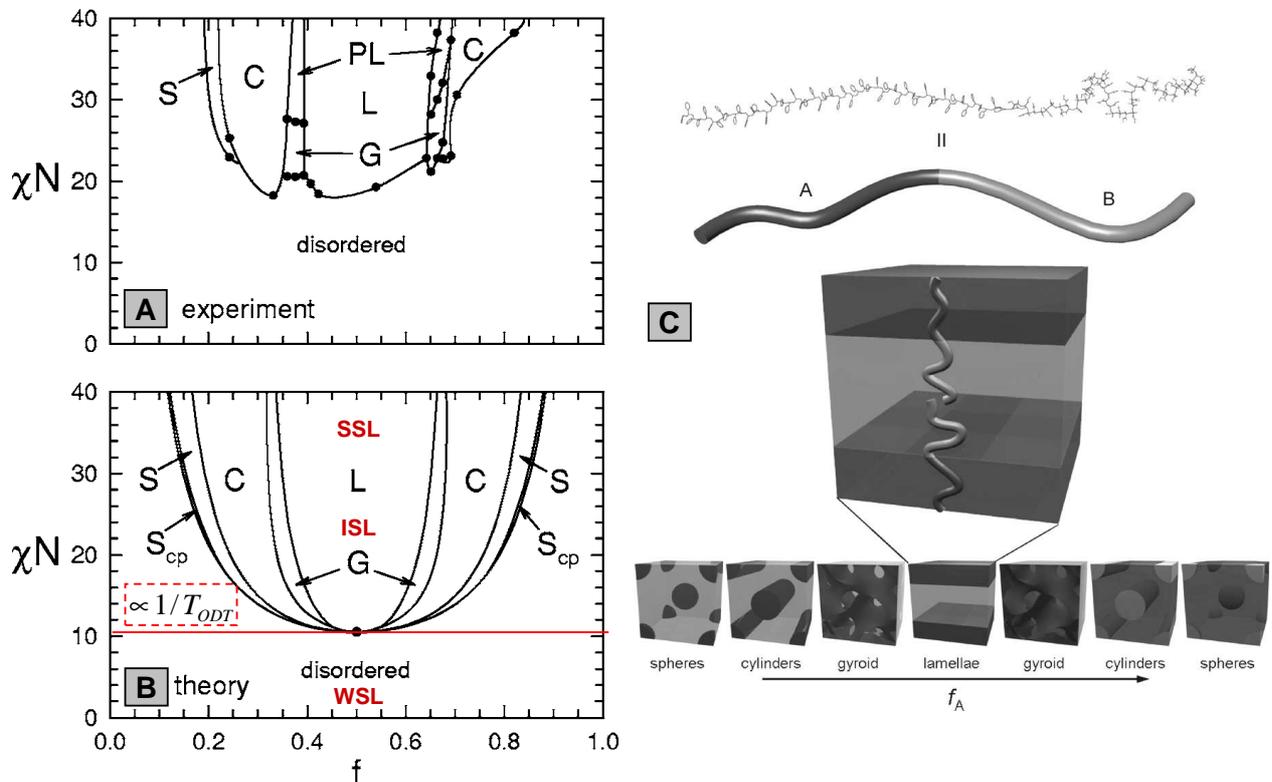


Figure I.4. Diagrammes de phase (A) expérimental et (B) théorique, respectivement mesuré sur le système de copolymère dibloc PS-*b*-PI et calculé à partir de la théorie SCFT. [Mat 96] [Mat 06] Avec SSL, ISL et WSL

définissant les différents régimes de ségrégation en fonction de χN . (C) Représentation schématique des différentes géométries des motifs du copolymère dibloc (lamelle, gyroid, cylindre, sphère). [Dar 07]

Lorsque le produit χN est inférieur à 10,5, aucune phase ordonnée ne peut s'établir. Et lorsque le produit est supérieur à cette valeur, selon la composition f , le copolymère s'organise pour former différentes structures telles que des lamelles (L), des cylindres (C), des sphères (S) ou encore des structures bi-continues (G : gyroid). La géométrie de chaque configuration est illustrée par la Figure I.4.C, balayant la grande variété de réseaux d'objets nano-structurés qu'il est possible de stabiliser sous forme de films minces.

La définition du produit χN est établie dans la partie précédente par l'expression (2) et montre que :

$$\chi N \propto 1/T$$

La température est donc responsable des limites thermodynamiques permettant la structuration des films copolymères selon des réseaux nano-structurés. Nous proposons de les décrire suivant l'évolution ce paramètre.

Limites thermodynamiques du système

Il existe une température critique appelée T_{ODT} ⁴ décrivant la limite inférieure du diagramme de phase ($\chi N = 10,5$) telle que :

$$\Delta G = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H_m = -T_{ODT} \Delta S_m$$

* Lorsque $T > T_{ODT} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H_m < -T_{ODT} \Delta S_m$

Le système tend à diminuer son énergie en adoptant une configuration telle que S_c soit maximale. Dans ce cas de figure, ce sont les effets entropiques qui gouvernent la configuration des chaînes de polymères, le système est dans un état désordonné.

* Lorsque $T < T_{ODT} \quad \Leftrightarrow \quad \Delta H_m > -T_{ODT} \Delta S_m$

Le système diminue son entropie par l'étirement des chaînes de polymères. Cette extension permet de minimiser les hétéro-contacts au sein de la chaîne. Dans ce cas, les effets enthalpiques déterminent la configuration de la chaîne de polymères et provoquent la micro-séparation de phase.

Par ailleurs, la température de transition vitreuse T_G définit la transition entre l'état « viteux » et l'état « caoutchoutique » du polymère. Au dessus de T_G , les chaînes de polymères mobiles ont une grande capacité de déformation et caractérisent l'état « fondu ». L'organisation du copolymère à blocs nécessitera donc une mobilité accrue des chaînes générée par $T > T_G$ pour réaliser la micro-séparation de phases au sein du film. La formation des nano-domaines nécessite alors la double condition :

$$T_G < T < T_{ODT}$$

Cette gamme de température correspond aux critères indispensables pour former les domaines. Par ailleurs, les matériaux polymères se dégradent de manière générale jusqu'à se décomposer à très hautes températures. Cette limite supérieure définit la température de décomposition du matériau encore appelée T_{dec} . Nous noterons que T_{ODT} est inférieure ou égale à T_{dec} selon la nature du système.

⁴ Température « Order-Disorder Transition »

c. Formation des domaines

Lorsque les masses moléculaires des deux polymères sont les mêmes, le copolymère est symétrique. L'organisation permettant une surface de contact minimale à l'interface entre les deux blocs est la formation de lamelles comme le montre la Figure I.5.A. La représentation schématique de la Figure I.5.B décrit la configuration d'un copolymère asymétrique, elle illustre la différence de densité des chaînes entre les deux blocs A et B. Pour rétablir un équilibre en densité, il faudrait un étirement excessif des chaînes du bloc majoritaire (bleu clair), ce qui provoquerait une augmentation importante de l'entropie. Le système adopte donc une configuration plus stable, qui développe un étirement des chaînes du bloc minoritaire (bleu foncé) pour compenser l'étirement moins important des chaînes du bloc majoritaire. Ces étirements de chaînes provoquent, par une modification de la géométrie des domaines, l'augmentation de la surface de contact entre les deux blocs. La densité de chaînes du bloc minoritaire peut alors s'intensifier au cœur d'un domaine plus étroit afin de s'équilibrer avec celle du bloc majoritaire. Et, dans ce cas, les domaines constitués par les chaînes minoritaires se forment selon une géométrie sphérique ou cylindrique dans la matrice composée des chaînes majoritaires.

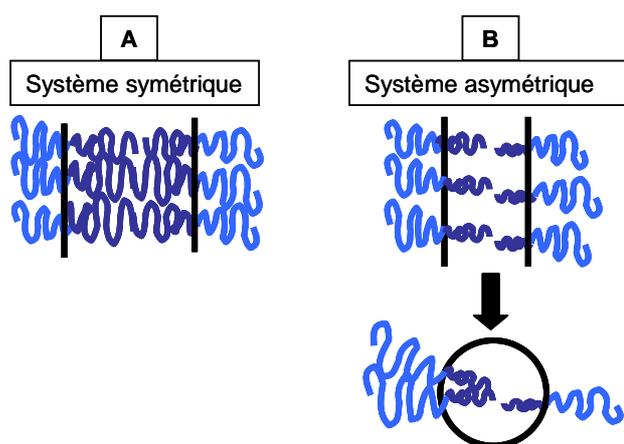


Figure I.5. Représentation schématique de la formation des domaines dans une configuration (A) symétrique et (B) asymétrique.

L'auto-organisation des domaines d'un système de copolymère à blocs est conditionnée par les interactions thermodynamiques. La nature chimique du système provoque une répulsion entre les deux espèces qui est à l'origine de la micro-séparation de phase alors que c'est la densité des chaînes de chaque espèce A-B, soit f , qui détermine la configuration géométrique des domaines.

Le principe d'auto-organisation étant explicité, nous proposons de présenter une étude plus approfondie du système de copolymère sélectionné **PS-*b*-PMMA**. La partie suivante sera donc dédiée à la description des connaissances de ce système développées par les travaux réalisés ces dernières décennies. Nous expliciterons également les **limites thermodynamiques** de la séparation de phase et les **limites dimensionnelles** des réseaux organisés imposées par les paramètres intrinsèques du système PS-*b*-PMMA.

2. Le système PS-*b*-PMMA et ses limites

a. Choix du matériau

Les caractéristiques d'un système de copolymère dibloc dépendent essentiellement de la nature chimique des monomères qui le constituent. L'ensemble des travaux menés dans cette étude se focalisera sur un système unique : le copolymère dibloc PS-*b*-PMMA. Le choix de ce matériau s'est fondé sur les résultats présentés par la littérature ayant montré le potentiel de ce système spécifique pour diverses applications.[Bla 05, Par 07] Afin d'exploiter l'auto-assemblage d'un tel système, l'élimination sélective du monomère -MMA par rapport aux blocs constitués de monomères -S a fortement contribué à privilégier ce système pour utiliser les réseaux de nano-objets en tant que masque de dépôt ou de transfert par gravure plasma.[Gua 02, Xu 03] Le traitement simple permettant de fabriquer le masque sera détaillé dans l'étude expérimentale du chapitre II. La description des copolymères diblocs est établie par la suite sur le modèle de ce système (PS-*b*-PMMA) et les caractéristiques qui lui sont propres.

b. Paramètres intrinsèques au système

Le paramètre caractéristique ℓ définit l'aspect dimensionnel de chaque système de copolymère à blocs. Il peut s'exprimer en fonction du degré de polymérisation N tel que :

$$\ell \propto N^\delta \quad [\text{Hel 72, Sem 85, Bat 90}] \quad (4)$$

Avec δ , dépendant du régime de ségrégation du système. Selon les modèles théoriques proposés, sa valeur décrit la gamme : $1/2 < \delta < 1$. [Ham 98^b] Lorsque les blocs du copolymère sont immiscibles et génèrent la micro-séparation de phase, le système est dans un régime de forte ségrégation définie par $\delta = 2/3$. Dans le cas du système PS-*b*-PMMA utilisé dans cette étude, le degré de polymérisation peut être formulé par l'approximation suivante :

$$N = M_n \left(\frac{1/2}{M_S} + \frac{1/2}{M_{MMA}} \right) \approx \frac{M_n}{100} \quad (5)$$

Avec M_n le poids moléculaire moyen en nombre et M_S , M_{MMA} les poids moléculaires respectifs des monomères -styrène et -méthacrylate de méthyle ($\sim 100 \text{ g.mol}^{-1}$). [Fer 80]

D'après les expressions (4) et (5), la dimension des motifs de copolymère dibloc peut être modulée en choisissant le poids moléculaire M_n . Néanmoins, le cas de poids moléculaire élevé est limité dans la pratique par la cinétique lente de formation des domaines. La limite inférieure est imposée par la force motrice de séparation de phase également proportionnelle au poids moléculaire M_n .

Comme cela a été évoqué dans la partie précédente, l'incompatibilité entre les blocs est paramétrée par le produit χN . Nous rappelons que d'après le diagramme théorique présenté à la Figure I.4.B, le degré de la séparation de phase augmente avec la valeur de χN . Les variations du produit d'incompatibilité dépendent essentiellement de l'évolution du paramètre de Flory-Huggins χ

puisque le degré de polymérisation N est invariable par rapport aux fluctuations extérieures. Ainsi, de nombreuses études théoriques ont permis de décrire la variation de χ en fonction de la température selon [Bat 90, Ham 98^b, Kle 03] :

$$\chi = \chi_S + \frac{\chi_H}{T} \quad (6)$$

Où χ_S et χ_H sont, respectivement, les contributions entropique et enthalpique. D'après l'étude du système symétrique PS-*b*-PMMA de Russell *et al.*, les constantes ont été évaluées par : $\chi_S = 0,028$ et $\chi_H = 3,9$. [Rus 90]

c. Limites imposées par la nature du système

Limites du système en fonction de χN

$\chi N \ll 1$: le mélange copolymère est dans un état désordonné. L'interaction de répulsion entre les blocs, très faible, génère l'uniformité du mélange. Par ailleurs, les chaînes suivent la statistique gaussienne du rayon de giration :

$$R_G = \frac{aN^{1/2}}{6} \text{ avec } a, \text{ la longueur du segment statistique [Ros 95]}$$

$\chi N \gg 10$: les phases entre les blocs sont clairement définies aux interfaces, cependant, comme cela a été évoqué, la formation des domaines est limitée par les aspects cinétiques.

Transition ordre-désordre (ODT)

$\chi N = 10,5$: le mélange est dans un régime de ségrégation faible et la valeur 10,5 de χN a été estimée comme la limite de ségrégation requise pour former les nano-domaines. [Lei 80, Bat 90]

D'après l'expression (6), le degré de polymérisation minimum pour opérer la micro-séparation de phase peut être formulé pour une température donnée par :

$$N_{ODT} = \frac{10,5T}{\chi_S T + \chi_H} \quad (7)$$

La transition ODT peut également s'écrire en fonction du paramètre thermique :

$$T_{ODT} = \frac{\chi_H N}{10,5 - \chi_S N} \quad (8)$$

Le diagramme résumant les limites imposées par la contrainte thermique a été établi pour le système PS-*b*-PMMA à la Figure I.6. La température de transition vitreuse T_G et la température de décomposition T_{dec} décrivent la gamme dans laquelle peut s'opérer la séparation de phase. Au-delà de T_G , la plus grande mobilité des chaînes permet la formation des micro-domaines par une meilleure diffusion au sein du système. Nous rappelons que la limite supérieure, définie par T_{dec} , correspond à la température de décomposition du matériau polymère. Elle a été estimée à ~ 300 °C pour le système PS-*b*-PMMA. [Bla 07] A l'intérieur de la gamme de température $T_G < T < T_{dec}$, la courbe délimite les phases de ségrégation du copolymère PS-*b*-PMMA, celle hachurée permettant l'organisation sous forme de micro-domaines séparés distinctement.

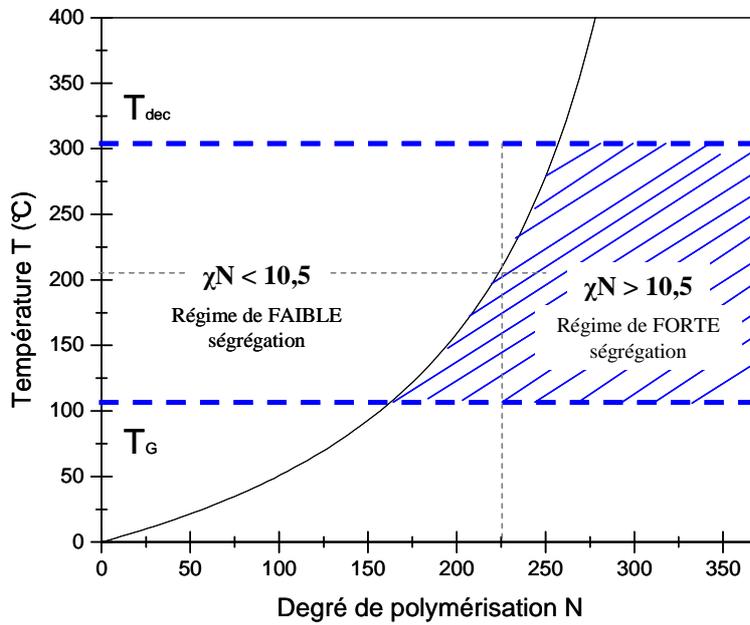


Figure I.6. Evolution de la température T_{ODT} en fonction du degré de polymérisation et illustration du domaine de ségrégation permettant l'organisation du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA d'après l'équation (8).

D'après le diagramme, la limite inférieure N_{min} dans les conditions thermiques optimums telle que $T = (T_{dec} + T_G)/2$ serait de l'ordre ~ 225 , soit un poids moléculaire minimum de $22\,500 \text{ g.mol}^{-1}$. Par ailleurs, dans la limite de forte ségrégation des chaînes ($\chi N > 100$), le **paramètre caractéristique ℓ** s'écrit :

$$\ell = aN^{2/3} \chi^{1/6} \quad (9)$$

Une large estimation permet d'évaluer la valeur minimale : $\ell_{min} \sim 16 \text{ nm}$. Toutefois, la valeur minimale de N , clairement plus appropriée à un régime de faible ségrégation, nous amène à prévoir une valeur ℓ_{min} supérieure à 16 nm .

Différents travaux ont proposé la mesure du paramètre δ à partir de film de copolymère dans la phase d'organisation cylindrique, soit $\delta=0,58$ [Gua 02], $\delta=0,64$ [Xu 01] ou encore $\delta=0,65$ [Ana 90]. Les derniers résultats proposés par l'équipe de recherche IBM ont montré la valeur: $\delta=0,77$ que nous utiliserons pour définir la limite inférieure du système PS-*b*-PMMA, soit $M_{nmin} \sim 30\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, $\ell_{0min} \sim 24 \text{ nm}$. [Bla 07] Par ailleurs, nous noterons la valeur de $T_{ODT} \sim 225^\circ\text{C}$ définissant la transition ordre-désordre d'un tel système.

Le second paramètre limitant l'organisation du copolymère est la **largeur d'interface entre les blocs Δ** . C'est dans cette région que les chaînes de PS et de PMMA sont associées par un lien covalent. La largeur de l'interface a été définie selon l'expression suivante :

$$\Delta = \Delta_\infty \left[1 + \ln 2 \left(\frac{1}{\chi^N_A} + \frac{1}{\chi^N_B} \right) \right] \quad (10)$$

Avec $\Delta_\infty = \frac{2a}{\sqrt{6\chi}}$ la largeur interfaciale dans la limite d'une chaîne de polymère infinie.

D'après les études théoriques et expérimentales [Ana 89, Gre 88], la largeur d'interface Δ , de l'ordre de $\sim 5 \text{ nm}$ pour le système PS-*b*-PMMA, décrit une faible variation selon le régime de

ségrégation. Cependant, la proportion de la dimension de cette interface peut varier de 25% jusqu'à 50% par rapport à la taille du domaine pour les régimes de faibles ségrégations. Dans ce dernier cas, la séparation entre les blocs devient plus difficile et altère la séparation distincte entre les nano-domaines. Une étude approfondie de ce paramètre, en fonction du système de copolymère dibloc utilisé, sera présentée dans le chapitre V.

Après avoir défini les caractéristiques du système PS-*b*-PMMA, nous allons à présent nous intéresser à la configuration géométrique permettant de réaliser un réseau dense de nanofils.

3. Organisation cylindrique

a. Configurations horizontale et verticale

L'organisation cylindrique peut exister selon deux configurations : soit les cylindres s'orientent parallèlement (phase $c_{//}$), soit ils s'orientent perpendiculairement (phase c_{\perp}) par rapport au plan du substrat. L'orientation des cylindres, imposée par les énergies de surface entre le substrat et les blocs du copolymère, est donc soit verticale, soit horizontale. Ainsi, les tensions de surfaces entre le substrat et les monomères constituant le système imposent des « affinités » privilégiant le positionnement d'un bloc à l'interface substrat/polymère. L'expression suivante permet de définir ces affinités en termes d'énergie d'interaction $\Delta\gamma$:

$$\Delta\gamma = \frac{\gamma_{PMMA/s} - \gamma_{PS/S}}{\gamma_{PMMA/PS}} \quad (11)$$

Naturellement, le PMMA mouille préférentiellement les substrats type SiO₂/Si [Men 92, Ham 04] alors que le PS à tendance hydrophobe privilégie l'interface air-polymère.[Kim 08] Dicté par ces affinités, le terme $\Delta\gamma$ tend vers 1, et génère par la formation d'une couche de PMMA sur le substrat la configuration $c_{//}$. Les cylindres de PMMA du copolymère dibloc déposé sur un substrat type SiO₂/Si s'orientent donc parallèlement au substrat comme le montre la Figure I.7.A.

L'organisation du film de copolymère dibloc en phase c_{\perp} nécessite la condition : $\Delta\gamma \rightarrow 0$. Dans ce cas, les blocs de PS et de PMMA développent la même énergie d'interaction avec la surface du substrat. Ainsi, pour obtenir cette configuration, il est nécessaire de modifier la nature du substrat afin de créer des affinités analogues avec les deux entités monomériques. Les études de Mansky *et al.* ont proposé une méthode simple et originale pour neutraliser le substrat.[Man 97] Elle consiste à déposer préalablement une couche mince de copolymère statistique appelé *Random* (PS-*r*-PMMA) et permet d'obtenir la configuration c_{\perp} illustrée par la Figure 7.B. Un traitement chimique HF (Acide Fluorhydrique) du substrat Si permet également de neutraliser la surface par la formation de liaisons Si-H, toutefois, cette méthode s'est révélée moins efficace et limite le choix du substrat.

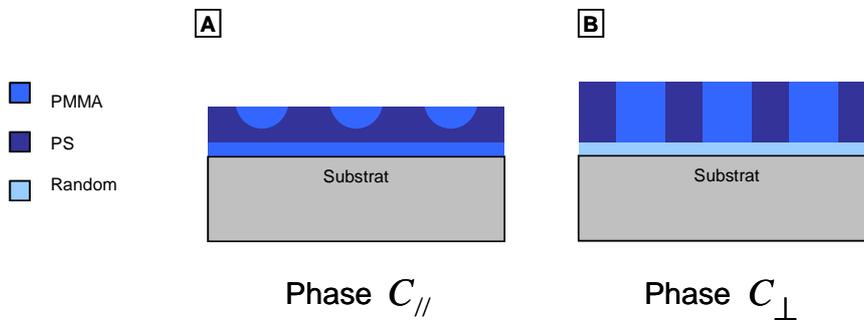


Figure I.7. Représentation schématique des configurations de la phase d'organisation cylindrique du système PS-*b*-PMMA.

Ainsi, selon les applications, le système de copolymère dibloc offre la possibilité de réaliser des fils horizontaux ou verticaux. Dans le cadre des études expérimentales, les travaux se limiteront, cependant, à l'organisation des cylindres dans la phase $C_{//}$ en vue de la réalisation de nanofils horizontaux. Si. La Figure I.7.A décrit la représentation schématique d'une **monocouche** de copolymère dibloc qui sera investie par la suite dans les expérimentations. Afin de décrire cette configuration spatiale, les paramètres dimensionnels sont détaillés dans la partie suivante.

b. Paramètres dimensionnels de la configuration horizontale

Calcul des dimensions du réseau

La composition f du système définit la nature du réseau (A-B : domaines/matrice) et la géométrie des motifs. D'autre part, le produit χN permet de mesurer l'interaction thermodynamique et ainsi de prévoir la micro-séparation de phase selon l'incompatibilité entre les deux blocs. Cependant, ces paramètres ne sont pas suffisants pour définir les dimensions du réseau organisé. En utilisant les paramètres intrinsèques au système, des études théoriques ont proposé le calcul du diamètre cylindrique (d_c) et l'espacement inter-cylindre encore appelé la période du réseau (d) de la phase d'organisation [Mat 97] :

$$\begin{cases} d = 2 \frac{a}{10} \left[\frac{\beta}{2(\alpha_A + \alpha_B)} \right] N^{2/3} \chi^{1/6} & (11) \\ d_c = \sqrt{f} D & (12) \end{cases}$$

Avec α_A, α_B et β les facteurs thermodynamiques des énergies élastique et inter-faciale entre les blocs.

$$\alpha_A = \frac{\pi^2}{16}, \quad \alpha_B = \frac{\pi^2(1-\sqrt{f})^3(3+\sqrt{f})}{16(1-f)^2} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{2\sqrt{f}}{\sqrt{6}}$$

Les dimensions du réseau d'un copolymère dibloc quelconque peuvent donc être déterminées à partir des paramètres caractéristiques du système étudié.

Dimension du film

La formation de la phase d'organisation du copolymère dibloc nécessite des conditions expérimentales précises. L'épaisseur des films auto-organisés, contrôlée par les conditions de

dépôts, détermine le nombre de couches d'organisation. L'échafaudage de la configuration s'établit selon une succession de monocouches dont l'épaisseur est contrôlée par le paramètre intrinsèque au système ℓ décrit dans la partie II.2 de ce chapitre. Par ailleurs, comme cela vient d'être décrit, l'affinité préférentielle du PMMA avec le substrat impose une couche de mouillage à la base des étages formés par les monocouches. La Figure I.8.A schématise la configuration des différentes couches d'un système de PS-*b*-PMMA déposé sur un substrat type Si ou SiO₂. La couche de mouillage est donc caractérisée par une épaisseur de $\ell/2$ alors que les épaisseurs $3\ell/2$ et $5\ell/2$ déterminent les « strates » respectives de la première et de la seconde couche d'organisation (Figure I.8.A).

Afin d'exploiter les motifs du système de copolymère en tant que masque de dépôt ou de transfert, la configuration idéale est définie par la monocouche correspondant à l'épaisseur caractéristique ℓ . Décrite par la représentation schématique de la Figure I.7.A de la partie précédente, la monocouche est constituée de la couche de mouillage $\ell/2$ et d'une demi-couche d'organisation $\ell/2$. Cette configuration permet d'exposer à l'interface air-polymère les motifs dessinés par l'alternance des demi-cylindres de PMMA intercalés entre les lignes de PS.

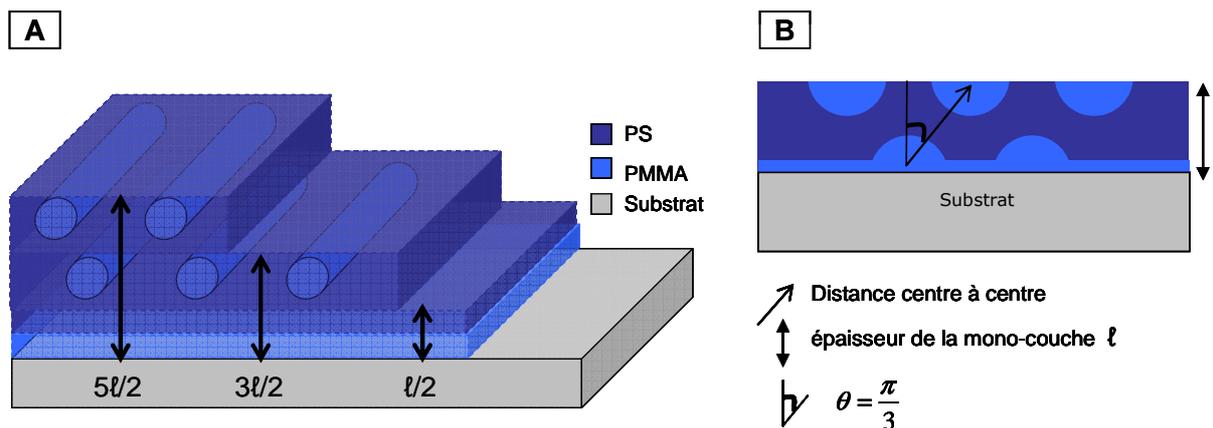


Figure I.8. Représentation schématique d'un film de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA déposé sur un substrat type Si ou SiO₂.

D'après les études menées sur le système de copolymère dibloc, les paramètres géométriques permettant de décrire la phase d'organisation cylindrique sont représentés par la Figure I.8.B. La représentation schématique décrit la couche de mouillage de PMMA en intégrant les demi-cylindres directement en contact avec la surface du substrat. Bien qu'elle ne traduise pas la situation réelle de la configuration, elle permet de visualiser le réseau hexagonal engendré par les différentes couches d'organisation.

La distance centre à centre des domaines cylindriques (d) peut se calculer à partir des paramètres caractéristiques comme cela a été formulé par l'expression (11). Le paramètre ℓ intrinsèque au système caractérise également l'épaisseur optimale de la monocouche. Par de simples considérations géométriques, la valeur de ℓ peut s'écrire :

$$\ell = d \cdot \cos \theta \quad (13)$$

Les cylindres sont ordonnés dans un réseau hexagonal imposant la valeur de l'angle entre d et la direction perpendiculaire au plan du substrat, telle que $\theta = \pi/3$. L'expression générale de l'épaisseur de la monocouche devient alors :

$$\ell = \frac{\sqrt{3}}{2}d$$

L'épaisseur d'une monocouche d'organisation est donc une caractéristique propre à chaque système. Par ailleurs, le film de copolymère se stabilise naturellement selon la configuration :

$$e = (n+1)\ell \quad \text{Avec } n, \text{ un nombre entier naturel}$$

Cette condition est imposée par la nature asymétrique du mouillage de la phase $c_{//}$. Néanmoins, le nombre de couches d'organisation représentées à la Figure I.8.A est décrit par l'expression générale : $e = (2n+1)\frac{\ell}{2}$ Avec n , un nombre entier naturel

Nous noterons que l'épaisseur décrite par cette dernière expression ne peut pas se stabiliser naturellement. L'homogénéité du film de copolymère dibloc n'est atteinte que lorsque la valeur de l'épaisseur est définie par $e = (n+1)\ell$.

L'ensemble des paramètres définissant le système de copolymère dibloc a été explicité dans cette partie. Les données théoriques et les résultats expérimentaux concernant le système spécifique PS-*b*-PMMA nous permettront de prévoir et de contrôler le procédé d'auto-assemblage. Par ailleurs, comme les autres méthodes DSA, l'utilisation des réseaux de motifs de copolymère à blocs présente un certain nombre de défauts structuraux et d'ordre translationnel. Ces défauts ainsi que certaines configurations (lamellaire et cylindrique) nécessiteront des contraintes extérieures pour confiner le système. Nous rappelons que la structuration des réseaux par graphoépitaxie sera traitée dans la suite de l'étude.

Afin de justifier le choix spécifique de ce matériau, nous proposons d'établir dans la partie suivante un résumé des applications de film de copolymères PS-*b*-PMMA en microélectronique.

III. Applications en microélectronique

1. Evolution du transistor

Depuis les années 1960, le transistor MOS est le pilier de l'industrie de la microélectronique. Son évolution technologique tend à réduire ses dimensions pour augmenter sa densité d'intégration. Le transistor MOS est le composant le plus utilisé dans les circuits intégrés complexes. Le principe de fonctionnement est rappelé par la Figure I.9.

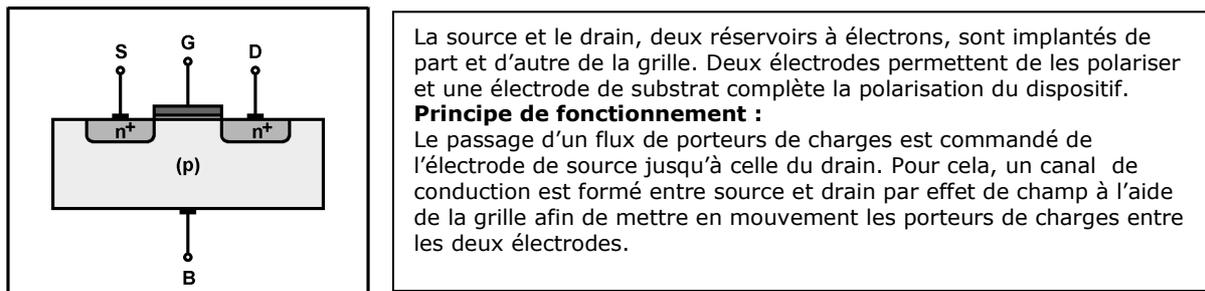


Figure I.9. Principe de fonctionnement d'un transistor MOS.

La miniaturisation de cet élément a contribué à augmenter la densité d'intégration et la vitesse d'un circuit (les électrons mettent moins de temps à transiter) en diminuant sa consommation. Mais, ces gains demandent des compromis de plus en plus difficiles à obtenir, et nécessitent des technologies élaborées. Par ailleurs, ces faibles dimensions qui atteignent, aujourd'hui, de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres⁵ génèrent des phénomènes quantiques tels que l'effet tunnel. Ceci remettant en cause la physique de fonctionnement du transistor MOS basée sur l'effet de champ (effets de canaux courts, courant tunnel direct entre la source et le drain dû à l'abaissement de la barrière de potentiel entre drain-canal-source). Une des solutions apportées à ces limitations est l'utilisation d'architectures augmentant la valeur du couplage capacitif entre la grille et le canal⁶. Ces architectures consistent à mettre en place des structures à double ou triple grille Figure I.10.A-B.

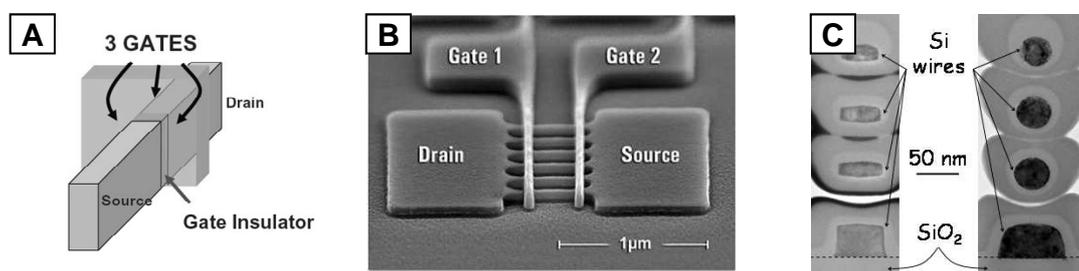


Figure I.10. Configuration des architectures proposées pour la fabrication de transistors MOS. (A) Transistor triple grille, (B) transistor à double grille et multi-canaux et (C) transistors à grille enrobante.⁷

La structure la plus performante consisterait à réaliser une grille qui enrobe complètement le canal (Figure I.10.C). Ainsi, les améliorations du contrôle électrostatique (déplétion totale du canal) et de la densité de courant transporté entre source et drain pourraient être réalisées en utilisant une structure à nanofils et grille enrobante. En effet, la quantité de courant transporté (I_{ON}) entre la source et le drain est directement reliée au nombre de nanofils participant à la conduction. Le challenge consiste alors à obtenir le plus grand nombre de nanofils par unité de surface pour répondre à la fois aux critères de miniaturisation et de contrôle électrostatique du canal. Les industriels étudient le moyen de réaliser ces composants par le biais de technologies de fabrication « top-down » standard telles que l'épithaxie, la lithographie et la gravure. Cependant, la densité des

⁵ notamment la distance entre les électrodes source-drain d'une part et les électrodes source-grille et drain-grille d'autre part.

⁶ $C_g = \epsilon \epsilon_0 \cdot S / e_{ox}$, où S est la surface de contact, e_{ox} est l'épaisseur de la couche d'oxyde et ϵ_0 , ϵ , respectivement, les permittivités du vide et de l'oxyde.

⁷ T. Ernst *et al.* SSDM 07

nanofils reste limitée par la résolution des techniques de lithographie comme cela a été évoqué dans l'introduction.

L'auto-assemblage de nanomatériaux propose une alternative intéressante pour le challenge de la lithographie *sub*-100 nm dans la réalisation des circuits intégrés de la microélectronique. En particulier, l'infrastructure et la nature des matériaux du copolymère à blocs offrent la possibilité de réaliser des nano-objets en forte densité et ce, par le biais de technologies compatibles avec les procédés de fabrication de dispositifs semi-conducteurs. Nous allons maintenant présenter quelques réalisations de dispositifs microélectroniques unitaires obtenus à partir de la technologie des copolymères à blocs.

2. Dispositifs réalisés à partir de la phase C_{\perp}

Condensateur hautes capacités

La capacité d'un condensateur est directement proportionnelle à sa surface. Il est donc difficile de miniaturiser ces composants pour des structures planaires. Une solution consiste à nano-structurer le substrat pour augmenter la surface développée en formant des dispositifs 3D. C'est dans ce contexte que les travaux de Black *et al.* ont proposé l'utilisation des copolymères à blocs pour augmenter la densité de dispositifs 3D « *shallow-trench capacitor* ». [Bla 04^b]

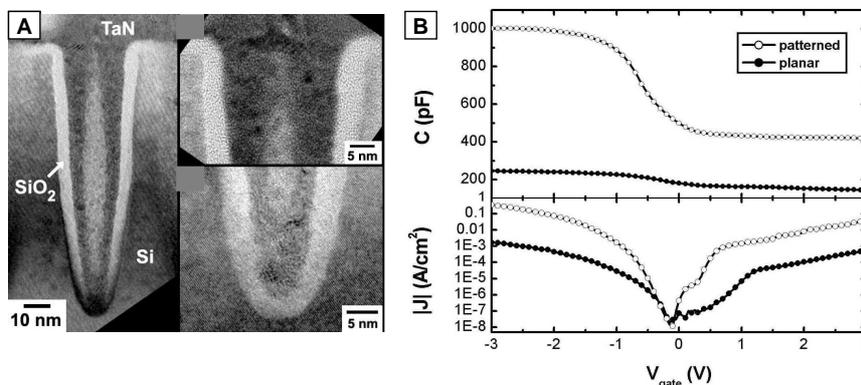


Figure I.11. (A) Images TEM de transfert par gravure plasma des motifs d'un film de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA et (B) Caractérisations électriques du dispositif « *shallow-trench capacitor* ». [Bla 04^b]

Les procédés de fabrication supplémentaires s'intégrant facilement, cet outil a permis de combiner les bénéfices de la densité et de la profondeur des motifs pour la fabrication de dispositifs DRAM plus performants avec une surface réduite (Figure I.11.A). Les graphes de la Figure I.11.B décrivent les caractérisations électriques des préliminaires de cette perspective.

Mémoire FLASH à grille flottante granulaire

Les mémoires FLASH sont réalisées aujourd'hui par une architecture à grille flottante, cette dernière étant insérée directement entre le canal et la grille d'un transistor MOS. L'état de charge de la grille flottante conditionne la *tension seuil* du transistor devenant alors un dispositif à deux

états : une mémoire dont la commande est capacitive. L'augmentation de la densité d'intégration de ces composants pousse inévitablement vers la miniaturisation de la cellule unitaire. Afin de conserver un bon couplage capacitif entre les grilles et le canal, l'épaisseur de l'isolant est réduite au détriment du temps de rétention de la charge, donc de la mémoire. Or, ce type de dispositif doit retenir l'information pendant au moins une durée de dix ans. Tiwari *et al.* ont donc proposé de discrétiser les lieux de stockage des charges dans la grille flottante limitant ainsi les fuites de charges même pour un isolant d'épaisseur réduite.[Tiw 95] Cette idée a donné lieu au dispositif mémoire de grille flottante à nano-cristaux. Les dispositifs mémoires opèrent un effet de champ transistor FET par injection d'une charge à travers une couche appelée « grille flottante » positionnée dans l'empilement général de la grille. Et, la présence ou l'absence de charge dans la grille flottante détermine une variation de la *tension seuil* permettant le stockage de l'information binaire.

L'extension des mémoires FLASH s'est tournée donc vers les mémoires à grille flottante de nano-cristaux. Ces dernières décrivent une meilleure rétention et fiabilité pour une épaisseur d'oxyde donnée à faible tension. Le challenge réside dans la fabrication de dispositifs performants nécessitant le contrôle de la taille, la position et la densité du nano-cristal.

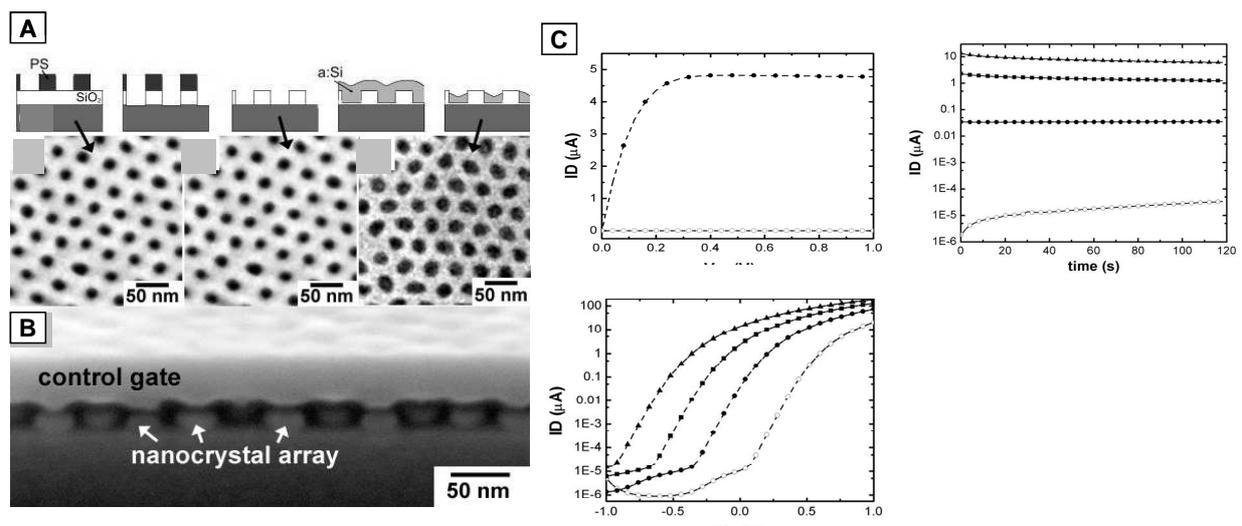


Figure I.12. (A) Représentation schématique et images SEM des étapes expérimentales de fabrication de dispositifs mémoires FLASH à grille flottante granulaire, (B) Vue en coupe (SEM) et (C) Caractérisations électriques du dispositif réalisé. [Gua 03]

L'équipe d'IBM a proposé la fabrication d'un prototype où les dimensions, la densité et l'uniformité du nano-cristal sont définies par les motifs de copolymère dibloc (Figure I.12).[Gua 03] La fabrication du dispositif transistor « *long-channel nanocrystal Flash memory* », dont la longueur de grille est de 100 μm et la largeur de 880 μm, a permis de démontrer l'intérêt de la technologie des copolymères à blocs pour les applications mémoires. Bien que la dimension des dispositifs fabriqués soit supérieure à celles proposées par d'autres procédés de fabrication, la fiabilité et l'uniformité des motifs de copolymère pourraient les intégrer dans la fabrication des futures générations de mémoires FLASH.

3. Applications de la phase $C_{//}$

Transistor à nanofils à effet de champ

La phase $C_{//}$ de l'auto-organisation des copolymères diblocs permettant de réaliser des réseaux denses de nanofils horizontaux a montré un intérêt particulier pour la fabrication de transistors à effet de champ et à grille enrobante. Dans le cadre d'une telle application, le réseau de nanofils silicium constitue le canal du dispositif. La Figure I.13.A présente le dispositif transistor FET à nanofils fabriqué à partir du système PS-*b*-PMMA organisé dans la phase $C_{//}$. [Bla 05]

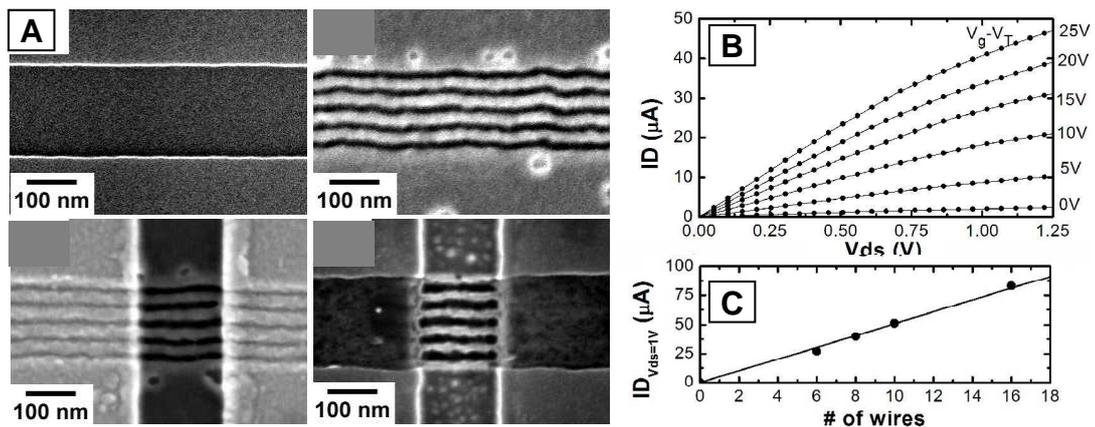


Figure I.13. Représentation schématique d'un film de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA déposé sur un substrat type (Si ou SiO₂). [Bla 05]

Bien que les caractéristiques électriques ne soient pas optimales (Figure I.13.B-C), cette étude démontre le potentiel de la technologie des copolymères à blocs pour l'intégration des nanofils dans la réalisation de dispositifs microélectroniques.

Les applications présentées dans cette partie démontrent la potentialité de l'utilisation des copolymères diblocs dans la fabrication de nano-dispositifs. C'est pourquoi nous proposons d'étudier le système PS-*b*-PMMA en vue de développer un procédé de fabrication de réseau dense de nanofils qui pourra être utilisé pour des dispositifs analogues.

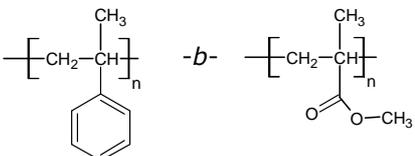
IV. Méthodes expérimentales

1. Fabrication du réseau de nanostructures

a. Caractéristiques du matériau expérimenté

Le système de copolymère étudié est le PS-*bloc*-PMMA qui, comme son nom l'indique, est constitué du monomère -styrène et -méthacrylate de méthyle. La formule chimique du composé et les caractéristiques du produit « standard » P2400 sont répertoriées dans la Table I.1. La majorité des expérimentations seront réalisées à partir de ce produit dit « standard ». Cependant, lorsque d'autres produits spécifiques seront utilisés, leurs caractéristiques seront systématiquement mentionnées dans les parties dédiées à la description expérimentale.

Table I.1. Caractéristiques du système de copolymère.

Formule chimique PS- <i>b</i> -PMMA	P2400 (*)
	$M_{n(\text{PS})} = 46100 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{n(\text{PMMA})} = 21000 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w/M_n^{\text{§}} = 1,09$

(*)Produit provenant du fournisseur canadien *Polymer Source Inc.*

D'après les caractéristiques connues du produit P2400 :

$$\begin{cases} f = 0,29 \\ \chi N = 24,3 \end{cases}$$

La valeur de la composition assure l'organisation cylindrique alors que incompatibilité χN est favorable à la micro-séparation des phases du système PS-*b*-PMMA.

Les dimensions du système ont été calculées et présentent les valeurs suivantes :

$$\begin{cases} d = 36 \text{ nm} \\ d_c = 19 \text{ nm} \\ \ell = 31 \text{ nm} \end{cases}$$

Nous rappelons que d correspond à la distance inter-cylindre (centre à centre) alors que d_c définit le diamètre d'un cylindre. Enfin, le paramètre ℓ définira l'épaisseur d'une monocouche de ce système.

[§] L'indice de polymolécularité, I , permet d'évaluer le degré d'homogénéité du point de vue des longueurs de chaînes : $I = M_w / M_n$, où M_n et M_w sont les masses molaires moyennes en nombre et en masse.

b. Préparation du film

Les conditions nécessaires pour organiser le film de copolymère sous forme de réseau dense de nanostructures requiert la modulation de plusieurs étapes expérimentales. L'ajustement des différents paramètres permettra d'obtenir la configuration d'une monocouche organisée présentant l'épaisseur caractéristique ℓ .

Le procédé expérimental se déroule selon les trois étapes suivantes :

- préparation de la solution
- dépôt sur un substrat
- traitement thermique

Préparation de la solution

Le copolymère P2400 se présente sous forme de poudre à l'état solide. La première étape consiste donc à diluer la poudre dans un solvant. La solubilité des deux entités –styrène–/–méthacrylate de méthyle et la température d'évaporation sont les deux principaux critères pour le choix du solvant. Le toluène, hydrocarbure aromatique aux propriétés hydrophobes, est bon candidat puisqu'il répond aux deux exigences. En effet, la solubilité des deux monomères est suffisante et la température d'évaporation (110,6°C) est de l'ordre de la température de transition vitreuse du PS (100°C) et du PMMA (105°C). La poudre est pesée sur une balance de précision 10^{-4} g, puis diluée en masse dans le toluène (~1% : 10 mg de poudre pour 1 g de toluène). La solubilité élevée du PS provoque la dilution quasi-instantanée et ne nécessite pas de traitement particulier.

Dépôt de films minces

La solution est ensuite déposée à la tournette par le procédé de « *spin-coating* » soit sur des échantillons de quelques cm², soit directement sur des plaques 200 mm⁹. L'ensemble des substrats utilisés présente des surfaces standard silicium¹⁰ généralement recouvertes par une couche d'oxyde natif, ou sur des surfaces SiO₂ préparées par oxydation thermique. Les paramètres de la tournette : rotation (rpm), accélération (rpm.s⁻¹) et temps de rotation (s) seront modulés pour générer différentes épaisseurs de film. Cette étape permet d'étaler la résine mais elle permet également l'évaporation de la majorité du solvant.

Traitement thermique

Comme cela a été explicité, l'organisation des motifs au sein du film nécessite la double condition :

$$T_G < T < T_{ODT} \sim T_{dec}^{11} \Leftrightarrow 105 \text{ °C} < T < 300 \text{ °C}$$

Nous rappelons que T_G est la température de transition vitreuse du copolymère et T_{dec} est la température de décomposition des chaînes. Afin d'assurer la relaxation des chaînes et de préserver la qualité du matériau, les films sont recuits à une température intermédiaire de 170°C dans une étuve sous un vide secondaire ($\sim 10^{-4}$ mBar¹²). Les chaînes de polymères se relaxent et deviennent plus mobiles pour se stabiliser en fonction des interactions thermodynamiques en libérant les

⁹ Format standard en microélectronique d'un *wafer* circulaire de diamètre 200 mm

¹⁰ Substrat Si de surface définie par la cristallographie <100>

¹¹ Conditions valables pour le système P2400, N=653

¹² 1 mBar = 100 Pa

résidus de solvant. Le temps nécessaire pour établir la micro-séparation des blocs est de l'ordre de ~ 3 heures. Néanmoins, la séparation des phases n'est optimale qu'après 24 heures de recuit.

La Figure I.14 présente la caractérisation MEB d'une monocouche du système P2400 organisée sous forme de nano-fils orientés parallèlement au substrat.

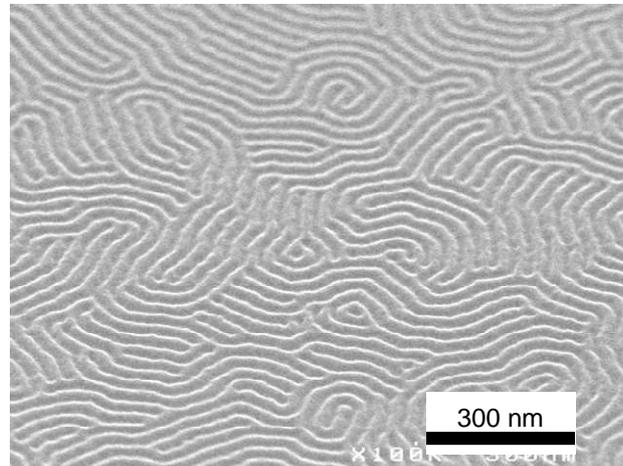


Figure I.14. Caractérisation MEB d'un film de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA déposé dans les conditions optimales.

Le contraste établi par le faisceau électronique décrit les domaines de PS par les zones claires et les cylindres de PMMA par les zones foncées. Cette configuration ne peut se stabiliser que lorsque l'épaisseur du film est de l'ordre de ℓ . La partie suivante s'attachera à décrire le comportement du système lorsque l'épaisseur varie autour de cette valeur caractéristique.

c. Stabilisation du film

Comme cela a été mentionné dans la partie théorique, le film de copolymère dibloc se stabilise pour des épaisseurs telles que : $e = (n+1)\ell$

Pour le système de copolymère dibloc P2400, l'organisation des motifs s'établit pour les épaisseurs : $e = (n+1) \cdot 31$ nm. Lorsque l'épaisseur est différente de la valeur optimale, les motifs subissent une déformation contrôlée par l'étirement des chaînes.[Ols 00, Kim 01]

Dans le cas $e < (n+1)\ell$, l'étirement des chaînes provoque l'affaissement des cylindres schématisé par la Figure I.15.A(i). Lorsque l'épaisseur devient très inférieure à $(n+1)\ell$, le film démouille et forme des trous modélisés par La Figure I.15.A(ii). Pendant l'étape de recuit, la matière se répartit à la surface afin de créer des zones creuses (trous) et des zones pleines dont l'épaisseur correspond à la condition d'organisation : $(n+1)\ell$. L'absence de motifs dans les zones creuses est caractérisée par une épaisseur proche de $\ell/2$ dans le cas d'une monocouche. La Figure I.15.A (iii) montre la caractérisation AFM de la topographie (gauche) et de la phase (droite) d'un film de copolymère sujet au démouillage par la formation de trous.

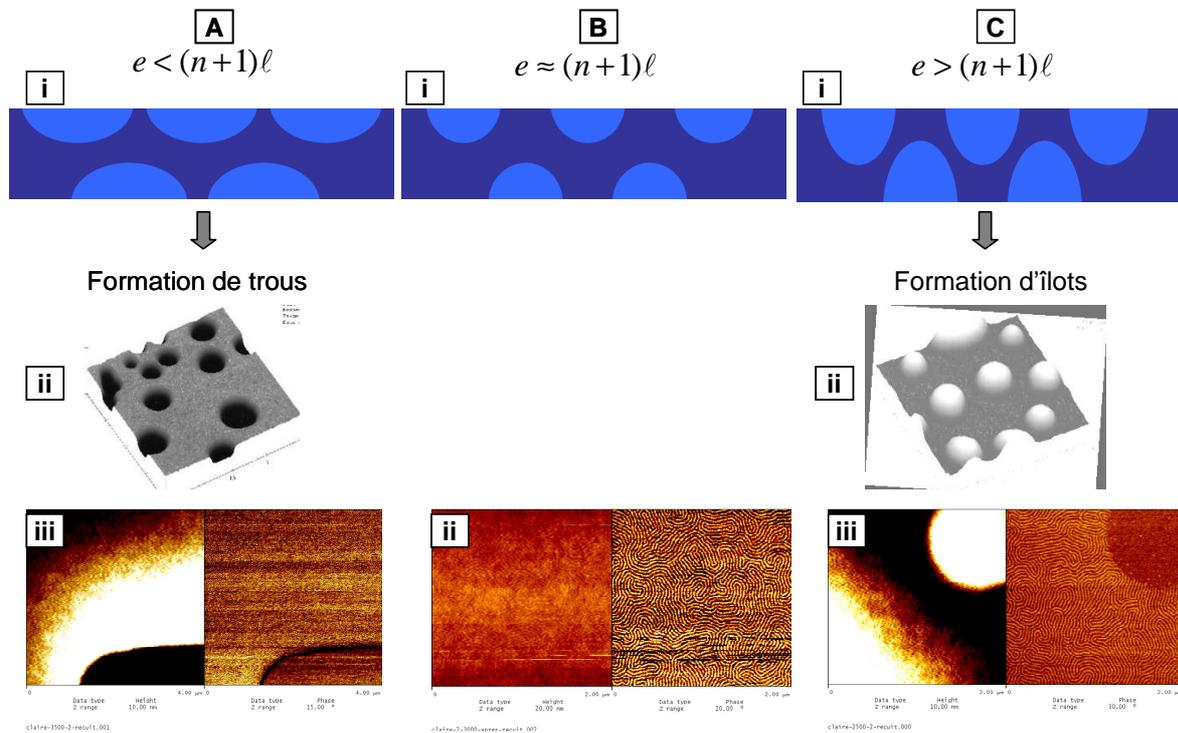


Figure I.15. Représentations schématiques de la section, modélisations 3D [Tsa 07] et caractérisations AFM (Topographie à droite, Phase à gauche) de couches de copolymères diblocs PS-*b*-PMMA en fonction de l'épaisseur.

La partie de B(i) de la Figure I.15 schématise le cas idéal de la monocouche : $e = (n+1)\ell$. La caractérisation AFM (ii) décrit l'homogénéité du film par une topographie sans relief alors que la phase permet d'observer le dessin des motifs du copolymère dibloc.

Enfin, l'excès de matière dans le cas $e > (n+1)\ell$ provoque un étirement vertical des cylindres de PMMA schématisé par la Figure I.15.C(i). Lorsque l'épaisseur devient très supérieure à $(n+1)\ell$, la répartition de la matière génère la formation d'îlots dont la modélisation est représentée en C(ii). L'image AFM C(iii) de la topographie caractérise les variations d'épaisseur par l'alternance des zones de contraste et l'absence de motifs de l'image de phase décrit la localisation de l'îlot.

Conditions expérimentales de la préparation d'une monocouche

Les expérimentations ont permis d'obtenir une monocouche de PS-*b*-PMMA de 32 nm mesurée par ellipsométrie ($t_{\text{théorique}} = 31$ nm). Cette configuration optimale a été obtenue à partir de l'ajustement des paramètres de dilution, de dépôt et de recuit tels que :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Dilution : 1\%} \\ \text{Dépôt : } r = 3000 \text{ rpm, } a = 4000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}, t = 30 \text{ s} \\ \text{Recuit : } T = 170^\circ\text{C, } t = 24 \text{ h} \end{array} \right.$$

Ces conditions seront retenues pour les travaux expérimentaux décrits dans la suite de cette étude.

d. Du film mince vers le masque de nano-lithographie

Après dépôt et recuit de la couche déposée, la configuration spatiale des blocs PS/PMMA (Figure I.16.A) ne peut pas être utilisée directement en tant que masque de gravure. Plusieurs étapes

expérimentales sont donc nécessaires pour préparer le masque. La première étape, illustrée par la Figure I.16.B, consiste à éliminer sélectivement les domaines de PMMA par rapport à la matrice de PS. Une topographie est alors créée au sein du film. Cependant, comme le montre le schéma B, une épaisseur résiduelle constituée de PS et de PMMA sépare l'extrémité supérieure des motifs de PS du substrat sous-jacent. Il est donc nécessaire de réaliser une étape supplémentaire pour obtenir la configuration d'un masque de gravure « classique » décrite par la représentation schématique C de la Figure I.16.

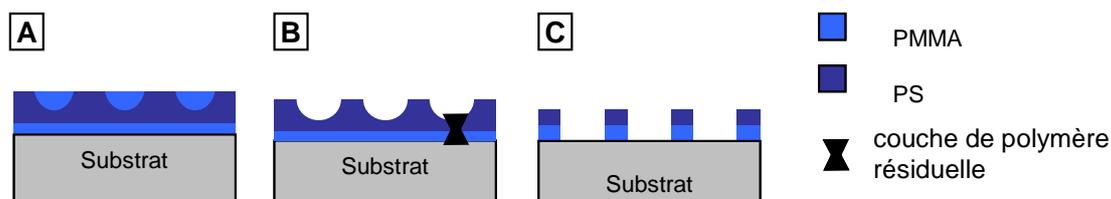


Figure I.16. Représentation schématique des étapes de la préparation du masque de copolymère pour des applications de nano-lithographie.

Comme cela a été mentionné dans la partie précédente, l'épaisseur initiale de la monocouche est de l'ordre de 30 nm. Cette caractéristique, ainsi que la nature chimique « polymère » révèlent la fragilité du masque pour un transfert par gravure plasma. La **difficulté majeure** de l'utilisation des films minces de copolymère dibloc est définie par ces deux paramètres (i.e. **hauteur du masque** et **nature du matériau**). Afin d'exploiter le système PS-*b*-PMMA en tant que masque de gravure, la préparation de la couche polymère fera l'objet d'une étude expérimentale dans le chapitre II.

L'élaboration des films de copolymère dibloc sous forme de monocouche a été illustrée par des images MEB et AFM. Ces techniques de caractérisation seront également investies pour observer l'évolution du masque après les différentes étapes du procédé de fabrication. Nous proposons, dans la partie suivante, de détailler ces méthodes de caractérisation et de résumer celles proposées par d'autres études expérimentales.

2. Caractérisation des films de copolymères à blocs

De manière générale, la nature des films de copolymère à blocs offre la possibilité de plusieurs méthodes de caractérisation. L'AFM et SEM encore appelé MEB sont les deux principales techniques de caractérisation utilisées pour imager les films de copolymère à blocs. Nous proposons de rappeler brièvement le principe de ces méthodes appliquées à la caractérisation des films de copolymère dibloc.

a. AFM

La méthode AFM est la plus largement utilisée pour caractériser les films de copolymère à blocs. Peu coûteuse, elle permet d'imager les structures nanométriques et la qualité des films en termes

d'épaisseur. Le mode « *tapping* » nécessitant des pointes en cristal de silicium ou nitrure de silicium est le mode le plus approprié à l'analyse des surfaces de polymères.[Kno 01] Généralement déposés sur des surfaces de silicium ou de mica, les films de copolymères sont caractérisés à température ambiante et ne requièrent pas de condition atmosphérique spécifique. La topographie est repérée par les variations de la fréquence d'oscillation de la pointe. En particulier, les monomères -styrène et -méthacrylate de méthyle présentent des propriétés viscoélastiques suffisamment différentes pour établir un contraste de phase en mode oscillant. En effet, les cylindres de PMMA légèrement enterrés provoquent la variation d'indentation de la pointe. Le passage de cette dernière entre les deux matériaux décrit alors une variation de contraste à la fois de la hauteur et de la phase. Et, l'ondulation de la surface imagée reflète les forces d'interaction attractive et répulsive entre la pointe et la surface de l'échantillon. [Wu 05]

La méthode AFM est parfaitement adaptée à la caractérisation de films de copolymère à blocs, en particulier pour le système PS-*b*-PMMA. Cependant, la modification de la chimie de surface générée par d'éventuels traitements (exposition UV, D-UV, gravure plasma...) entraîne des interactions beaucoup plus prononcées avec la pointe. Et la caractérisation AFM de telles surfaces devient difficilement accessible à cause des fortes interactions de nature électrostatique. Comme le montre la partie précédente, cette méthode a été investie pour caractériser les variations d'épaisseur des films copolymères. Elle nous a permis d'analyser les surfaces pour définir les conditions de dépôt idéales à la fabrication d'une monocouche. Néanmoins, elle ne sera pas utilisée dans la suite des expérimentations puisque les films subissent de nombreuses étapes expérimentales modifiant profondément la nature des surfaces.

b. MEB

La microscopie MEB permet de caractériser des surfaces et d'imager les topographies. Après avoir atteint la surface de l'échantillon, le faisceau électronique présente des variations de contraste générées soit par la hauteur soit par la nature chimique des éléments de la surface analysée. Ainsi, bien que la variation de topographie reste très faible, les films de copolymère à blocs occasionnent une différence de contraste suffisante principalement créée par la nature PS-PMMA des différents blocs. Par ailleurs, la différence de hauteur permet d'obtenir un bien meilleur contraste. Les premiers travaux relatant la caractérisation MEB de film copolymère PS-*b*-PMMA proposent le traitement de retrait sélectif des domaines de PMMA (exposition D-UV + traitement chimique acide acétique) pour augmenter le contraste du faisceau électronique détecté. [Har 98^b, Gua 02, Kim 03^b, Par 07]

L'objectif principal de cette étude étant d'exploiter les motifs en tant que masque, l'ensemble des expérimentations sera dédié à créer puis à préserver la topographie à la surface du film. Ainsi, la méthode de caractérisation MEB permettra d'imager les surfaces de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA après les traitements successifs de la fabrication du masque de dépôt ou de gravure.

c. Autres méthodes

Les techniques X-ray ou *Neutron Reflectivity* ont également permis de décrire la densité du profil de couche de copolymère dibloc via les mesures d'intensités réfléchies en fonction de l'angle.

Russell *et al.* ont également investi cette technique pour caractériser le système de PS-*b*-PMMA.[Fos 93] Leurs travaux ont permis de définir des propriétés majeures du système telles que l'interprétation de la configuration des interfaces PMMA-substrat et air-PS.[Rus 90^b]

La spectrométrie SIMS permet d'obtenir encore une meilleure résolution que les techniques *X-ray* ou *Neutron Reflectivity*. Le faisceau ionique incident à la surface du film polymère génère l'émission secondaire d'ions provenant du matériau analysé par spectrométrie de masse. La résolution de cette technique a permis de caractériser la composition en fonction de la profondeur.[Liu 94, Yok 98] Selon un principe différent, la technique *X-ray Photoelectron Spectroscopy* s'est aussi avérée particulièrement adaptée à l'analyse des films copolymères.

Les méthodes de microscopie optique ont également été employées pour caractériser les trous et les îlots engendrés par l'effet de dé-mouillage des films.[Cou 90, Cou 93, Sin 95,] Enfin, les mesures d'épaisseur des films de copolymère dibloc sont généralement réalisées par la méthode standard d'ellipsométrie.[Azz 89, Tib 02]

L'utilisation d'autres méthodes a aussi permis de décrire les propriétés de ce matériau. Toutefois, notre étude sur les copolymères à blocs se limitera à l'utilisation des techniques citées dans ce paragraphe.

Conclusion

D'après cette étude, les méthodes d'auto-assemblage représentent un challenge pour développer des technologies émergentes dans la nano-fabrication. Les réseaux denses de nano-objets obtenus par voie « *bottom-up* » sous forme de réseaux matriciels ont permis l'élaboration de nouvelles techniques peu onéreuses et pleines d'avenir pour remplacer les lithographies conventionnelles. Afin de les intégrer dans des procédés industriels, l'approfondissement des connaissances de tels systèmes est nécessaire pour améliorer l'ordre ou encore induire l'orientation.

La propriété d'auto-organisation des copolymères à blocs est un sujet d'étude fascinant dont le potentiel n'a pas encore été exploité dans les procédés de fabrication de masse. La compréhension physico-chimique d'un tel système a permis de définir de nombreux paramètres. Toutefois, le comportement de ces réseaux présente encore des aspects énigmatiques amenant de nouvelles interrogations sur ces systèmes auto-organisés de dimension nanométrique.

L'étude théorique proposée dans ce chapitre a décrit les propriétés thermodynamiques des copolymères à blocs permettant de définir précisément les paramètres dimensionnels des systèmes. L'appréciation des propriétés de structuration sera nécessaire pour contrôler le phénomène d'organisation et appréhender l'évolution du système au cours des différents traitements. Le système PS-*b*-PMMA, largement employé pour les applications de nano-lithographie, a été présenté comme le sujet d'étude principal de l'ensemble des expérimentations à venir. Afin d'introduire les caractéristiques de ce système, nous avons résumé l'ensemble des connaissances nécessaires à la compréhension des travaux proposés dans les chapitres suivants.

Par ailleurs, la description des applications microélectroniques utilisant cet outil d'auto-assemblage a montré diverses applications selon la configuration du système. Les premiers résultats n'ont permis, actuellement, de fabriquer que des « dispositifs tests ». Néanmoins, ils ont démontré la faisabilité et la potentialité des applications de ce matériau dans les technologies de la fabrication d'objets nanométriques.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre a explicité les méthodes expérimentales permettant de concevoir une monocouche organisée de PS-*b*-PMMA. Les paramètres expérimentaux retenus décriront le procédé élémentaire auquel nous ferons référence dans la suite de l'étude. Quelques méthodes de caractérisation des films de copolymères à blocs ont également été présentées, parmi lesquelles nous sélectionnerons les plus appropriées pour analyser la surface des échantillons.

Le projet de cette étude a été porté par le défi technologique de l'utilisation du système de copolymères diblocs PS-*b*-PMMA en tant que masque de gravure. Le chapitre suivant présentera les stratégies proposées pour fabriquer des nanofils silicium à partir du masque copolymère.

- Chapitre II -
Stratégies de gravure pour la fabrication de
nanofils Silicium

I. Les motifs de copolymère dibloc utilisés en tant que masque de gravure

Dans les méthodes de lithographie optique, les résines polymères sont étalées en couche « épaisse » (de 100 nm à plusieurs μm) et utilisées, après insolation, en tant que masque de gravure. Cependant, d'une manière générale, le matériau polymère montre une faible résistance à la gravure plasma. Et la sélectivité par rapport à des matériaux inorganiques reste difficile à exploiter pour des films en couche mince (<100 nm) utilisés comme masque de gravure.

Les systèmes de copolymère dibloc sont étalés sous forme de couches dont l'épaisseur varie de 20 à 100 nm. Afin de transférer les motifs dans le substrat sous-jacent, plusieurs étapes expérimentales sont nécessaires à la fabrication du masque. A la suite de ces étapes, l'épaisseur du masque obtenu diminue environ de moitié dans le cas de l'organisation cylindrique. Ainsi, pour contourner la difficulté de cette faible épaisseur, notre étude proposera plusieurs stratégies pour utiliser les motifs d'un système de copolymère dibloc en tant que masque de gravure.

1. Stratégie de transfert

a. Alternatives à l'utilisation du masque copolymère

Le système de copolymère dibloc **PS-*b*-PMMA** a été choisi pour être utilisé en tant que masque de gravure. Les motifs, se présentant sous la forme de réseau dense de nanostructures, permettent d'envisager de nombreuses applications. Dans le cadre de cette étude, l'un des objectifs propose d'exploiter le masque polymère pour transférer, à terme, les motifs dans des substrats SOI (Si/SiO₂/Si). Et, parmi les nombreuses configurations que proposent les copolymères diblocs, nous rappelons que c'est la géométrie cylindrique qui est sélectionnée pour la réalisation de **nano-fils orientés parallèlement au substrat**. Des traitements simples tels que l'exposition *Deep-UV* ou la gravure argon permettent d'éliminer les blocs de PMMA sélectivement par rapport à la matrice de PS. [Thu 00^b, Liu 07] C'est selon ces critères que le choix du système PS-*b*-PMMA a été établi pour la fabrication d'un **masque de gravure**. Par ailleurs, comme cela a été évoqué, l'épaisseur de la monocouche de copolymère, de l'ordre de 30 nm, présentera des difficultés en termes de résistance à la gravure plasma. Dans ce chapitre, nous focaliserons notre attention sur les **deux voies stratégiques** proposées par les travaux de la littérature et proposerons des solutions pour contourner les difficultés de l'utilisation du masque PS-*b*-PMMA.

La première voie utilise les motifs du copolymère dibloc en tant que masque de gravure pour le transfert vers les couches sous-jacentes. La superposition des couches (Si, SiO₂, Si₃N₄...) constituant le substrat permet d'utiliser chacune d'elles en tant que masque dur pour la suivante. [Har 98^a, Gua 02^b, Zsc 07] La gravure sélective des différentes couches repose essentiellement sur le choix de la nature et de l'épaisseur de chaque « strate ».

La seconde voie propose de transférer les motifs par la méthode de *lift-off*. [Ais 08^b, Hon 10] Après dépôt d'un matériau dur sur la topographie du masque copolymère, la gravure plasma est employée pour éliminer le polymère. Insensible à la gravure, le matériau dur redessine alors les

motifs directement sur le substrat. Cette technique permet de reproduire les nanostructures avec un matériau plus résistant que le polymère qui pourront ensuite être utilisées en tant que masque de gravure pour transférer les motifs inversés.

En s'inspirant des méthodes proposées par les voies de **transfert direct** et de **lift-off**, des procédés expérimentaux seront élaborés pour transférer les motifs du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA dans un substrat silicium. Chaque stratégie, brièvement résumée dans la partie suivante, sera détaillée par une étude expérimentale dans la suite de ce chapitre.

b. Sélection des stratégies de gravure

Voie 1 : Transfert direct

Transfert bicouche

Cette stratégie consiste très simplement à utiliser un substrat Si recouvert d'une couche d'oxyde thermique SiO₂. En utilisant les chimies de plasma appropriées pour chacun des deux matériaux, la couche de SiO₂ est utilisée en tant que masque dur pour la couche de silicium sous-jacente. Le succès de cette méthode dépend essentiellement de la sélectivité des chimies de plasma par rapport aux matériaux à graver (SiO₂/Si).

Transfert tri-couche

Selon le même principe que la stratégie bicouche, nous utiliserons un substrat constitué de plusieurs couches. La superposition de SiO₂ / a-C (carbone amorphe) / Si permet d'utiliser chaque couche comme masque dur pour la couche sous-jacente. La chimie utilisée pour graver le carbone amorphe montre une très grande sélectivité par rapport à la gravure du SiO₂. Nous utiliserons cette propriété spécifique pour transférer les motifs du masque copolymère vers le SiO₂, puis vers le carbone amorphe et enfin dans le silicium.

Voie 2 : Transfert par lift-off

Lift-off métallique

Le procédé de *lift-off* est réalisé directement sur le masque polymère par le dépôt d'un métal selon le procédé d'évaporation évaporation thermique sous vide. Selon l'homogénéité du dépôt, l'épaisseur du métal est ajustée pour redessiner les motifs sur le substrat à travers le masque copolymère. Ensuite, le transfert des lignes métalliques est effectué par des procédés de gravure plasma.

Lift-off Al₂O₃

Le dépôt d'alumine Al₂O₃ est réalisé sur le masque copolymère par la méthode ALD et se localise sélectivement sur le SiO₂ par rapport au PS. En se basant sur les propriétés de sélectivité PS-SiO₂ (hydrophobe-hydrophile) du matériau dur Al₂O₃, nous proposons d'améliorer la réplique des motifs réalisés par le procédé de *lift-off*. L'élimination du polymère, ultérieure au dépôt, est réalisée selon le même principe que le *lift-off* métallique.

2. Gravure plasma

a. Introduction à la gravure plasma

L'état gazeux de la matière est caractérisé par des atomes ou molécules neutres qui, en présence d'électrons accélérés par un champ électrique, crée le plasma par ionisation des espèces contenues dans le gaz. Le plasma est ainsi défini comme un gaz partiellement ionisé. Le procédé de gravure plasma utilise cet état de la matière pour réaliser la gravure physico-chimique dite sèche en opposition à la gravure humide. Cette technique met en jeu une énergie mécanique créée par le bombardement ionique du substrat et des réactions chimiques entre les radicaux réactifs créés dans le plasma par dissociation du gaz et la surface de l'échantillon. Dans le cadre de ces expérimentations, le bâti de gravure utilisé est un réacteur à couplage inductif ICP. Dans un premier temps, nous rappellerons le principe de fonctionnement de ce type de réacteur. Puis, nous ferons la description des réacteurs LAM9400 et DPS500 utilisés pour le développement des procédés de transfert des masques de copolymère dibloc.

ICP – Réacteur à couplage inductif

Le principe de la méthode *ICP* est illustré par la Figure II.1. Le plasma est créé par l'alimentation RF (13,56 MHz) d'une antenne séparée du plasma par une paroi diélectrique via une boîte d'accord en impédance. Lorsque le courant circule dans l'antenne, un champ magnétique crée des oscillations RF qui génèrent à leur tour un champ électrique oscillant et une densité de courant RF dans le gaz. Le champ électrique induit permet d'accélérer les électrons gagnant l'énergie nécessaire pour ioniser le gaz et entretenir le plasma. Les électrons énergétiques vont également dissocier les molécules du gaz pour former des radicaux réactifs susceptibles de réagir avec les surfaces. Afin de maintenir la neutralité électrique, le plasma confine les électrons en gardant un potentiel positif par rapport aux surfaces. Par conséquent, les ions positifs du plasma sont accélérés vers les différentes surfaces en contact avec le plasma et bombardent le substrat selon la direction de leur vitesse perpendiculaire au substrat. Le couplage capacitif d'un second générateur RF au porte-substrat permet d'auto-polariser négativement le substrat pour contrôler l'énergie des ions qui le bombardent. Ainsi, la puissance RF injectée dans l'antenne modère le flux d'ions alors que leur énergie est contrôlée indépendamment par la puissance RF couplée capacitivement au substrat. Enfin, les espèces volatiles créées par les réactions chimiques entre le gaz ionisé et la surface de l'échantillon sont évacuées par un système de pompage.

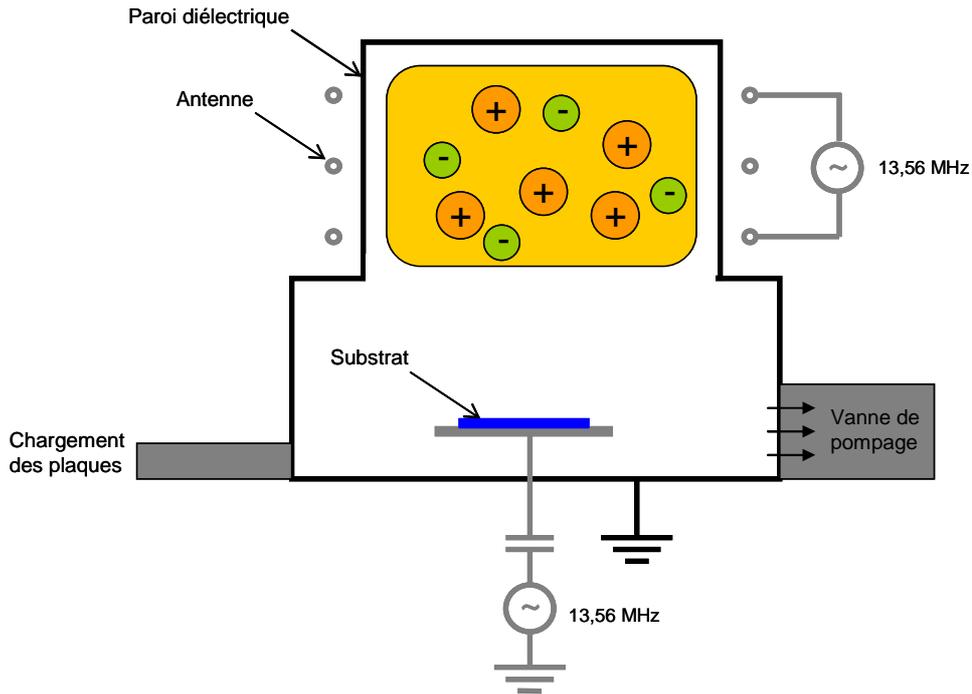


Figure II.1. Représentation schématique du principe de fonctionnement d'un réacteur à couplage inductif (ICP).

L'utilisation de ce type de réacteur permet de créer des plasmas à haute densité et basse pression contrôlant la nature physique ou chimique de la gravure. En effet, la gravure résulte de la synergie entre les ions et les espèces neutres : le bombardement ionique favorise la formation et la désorption des espèces volatiles formées par la réaction des radicaux réactifs avec le substrat. Et les ions accélérés selon la direction perpendiculaire au substrat favorisent la gravure anisotrope de la surface du substrat. Enfin, la sélectivité est définie par la vitesse de gravure des matériaux les uns par rapport aux autres et peut être contrôlée en modulant les paramètres opératoires du plasma.

b. Equipements ICP

Les procédés de gravure élaborés pour le transfert du masque polymère ont été développés dans les réacteurs LAM9400 et DPS500. Les deux équipements fonctionnent selon le principe ICP présenté ci-dessus et sont relativement similaires. La densité des plasmas est de l'ordre de $\sim 10^{10} - 10^{12}$ ions.cm⁻³ et la gamme de pression s'étend de quelques mTorr¹³ à plusieurs centaines de mTorr. La puissance « bias » W_{bias} , qui contrôle l'énergie des ions bombardant la surface, et le flux de gaz (en sccm) injecté dans la chambre, seront équivalents pour les deux équipements. Par ailleurs, le volume des réacteurs (16 L pour la LAM9400 et 25 L pour la DPS500) nécessite d'ajuster la puissance « source » W_{source} lorsque les procédés sont transférés d'un équipement à l'autre. D'après les travaux de M. Kogelchatz réalisés sur les réacteurs, la puissance W_{source} de la

¹³ Soit 1 Torr = 0,133 Pa

LAM9400 sera multipliée par un facteur 3/2 pour obtenir des procédés équivalents sur la DPS500.[Kog 04]

Chaque équipement est constitué d'un sas de chargement et permet d'insérer plusieurs plaques 200 mm. Le plasma pourra être composé de gaz: Cl₂, HBr, O₂, CF₄, C₄F₈, SF₆, Ar, et les mélanges seront contrôlés par un débit massique pendant l'injection simultanée des gaz.

c. Expérimentations

Etant donné la quantité d'essais expérimentaux que requiert le développement d'un procédé, les plaques 200 mm ont été clivées pour obtenir des échantillons d'environ 2 cm². Lorsque les procédés d'une étape sont validés sur les échantillons de petites dimensions, ils sont ensuite testés et éventuellement ajustés sur les plaques 200 mm.

Les réacteurs ICP utilisés (LAM9400 et DPS500) sont destinés exclusivement à la gravure de plaques 200 mm et ne permettent pas de charger directement des échantillons ne correspondant pas au format standard. Les échantillons de 2 cm² sont alors collés sur une plaque 200 mm de silicium à l'aide d'une graisse blanche, inodore et insoluble (Fomblin AR555). Afin de renforcer le maintien de l'échantillon sur la plaque, des lamelles adhésives sont placées sur les bords de l'échantillon. Les plaques de silicium sont ensuite chargées dans le sas du bâti de gravure pour créer un vide secondaire avant de pénétrer dans la chambre de gravure.

L'équipement LAM9400 ou DPS500 utilisé pour le développement des procédés sera précisé dans les légendes des tables décrivant les paramètres de gravure.

3. Préparation du masque

a. Etapes expérimentales de la préparation du masque

Comme cela a été décrit dans le chapitre précédent, après le dépôt de la couche de copolymère PS-*b*-PMMA, plusieurs étapes sont nécessaires pour fabriquer le masque de transfert. Le schéma A de la Figure II.2 rappelle la configuration de la monocouche de copolymère constituant la base du masque. La première étape consiste à retirer sélectivement les blocs de PMMA (Figure II.2.B, Etape 1). Pour cela, deux procédés peuvent être utilisés : soit l'exposition sous une lampe *Deep*-UV suivie d'un traitement chimique dans un bain d'acide acétique [Thu 00^b, Ham 04], soit la gravure plasma argon précédée du même traitement chimique acide acétique.[Liu 07, Tin 08]

Enfin, comme le montre le schéma C de la Figure II.2 (Etape 2), une épaisseur résiduelle composée de ~7-8 nm de PS et de ~6-7 nm de PMMA doit être éliminée pour atteindre le substrat sous-jacent et obtenir la configuration finale du masque. Cette étape est réalisée par une gravure plasma et elle nécessite une grande précision dans l'ajustement des paramètres étant donné la hauteur du masque d'une dizaine de nanomètres seulement.

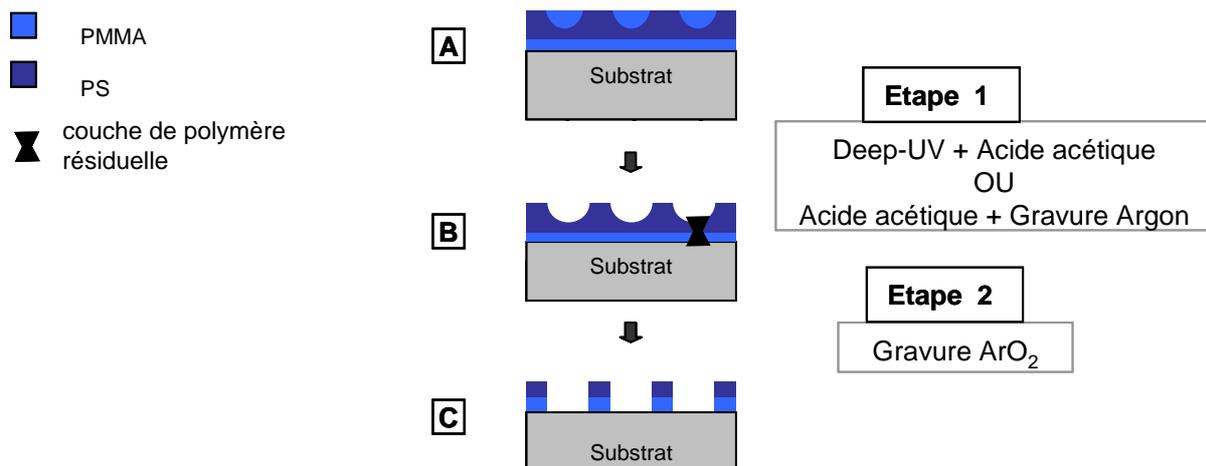


Figure II.2. Représentation schématique des étapes de fabrication du masque de gravure. (A) configuration de la monocouche de copolymère PS-*b*-PMMA, (B) après retrait des domaines de PMMA et (C) après gravure de l'épaisseur résiduelle de polymère.

La préparation du masque est donc réalisée par la succession de deux étapes distinctes. Les parties suivantes seront dédiées à la mise en œuvre du procédé expérimental élaboré pour chacune de ces deux étapes.

b. Etape 1 : Retrait sélectif des domaines de PMMA

Afin d'évaluer les méthodes proposées pour le retrait sélectif des domaines de PMMA, nous avons réalisé des essais expérimentaux selon les deux traitements :

- exposition D-UV suivie d'un traitement acide acétique (D-UV+AA)
- traitement acide acétique suivi d'une gravure argon (AA+Ar)

Dans le premier procédé, la surface des échantillons est exposée à un rayonnement *Deep-UV* ($\lambda = 254 \text{ nm}$) de 15 minutes ($\text{HgXe} \sim 1,2 \text{ J.cm}^{-2}$). La Figure II.3 décrit le mécanisme réactionnel de décomposition des chaînes de PMMA provoquée par l'exposition sous *Deep-UV*, proposé par Reiser. [Rei 89] La dissociation de la liaison C-C à droite du groupement carbonyle génère la formation d'un radical libre de formiate de méthyle ($\bullet\text{COOCH}_3$) puis conduit à la formation des espèces volatiles : CO, CO₂, CH₃OH et CH₄. La dissociation de la liaison C-C sur le carbone α peut également conduire à une dépolymérisation par formation d'une liaison C=C sur le squelette carboné. Les autres composés formés par la réaction sont instables et le traitement chimique acide acétique (CH₃COOH, 99%) permet de les diluer et de les éliminer de la matrice de PS directement après l'exposition D-UV. L'échantillon est ensuite rincé dans une solution H₂O (DI) pour dé-ioniser la surface après le traitement acide ayant polarisé les produits de la réaction chimique.

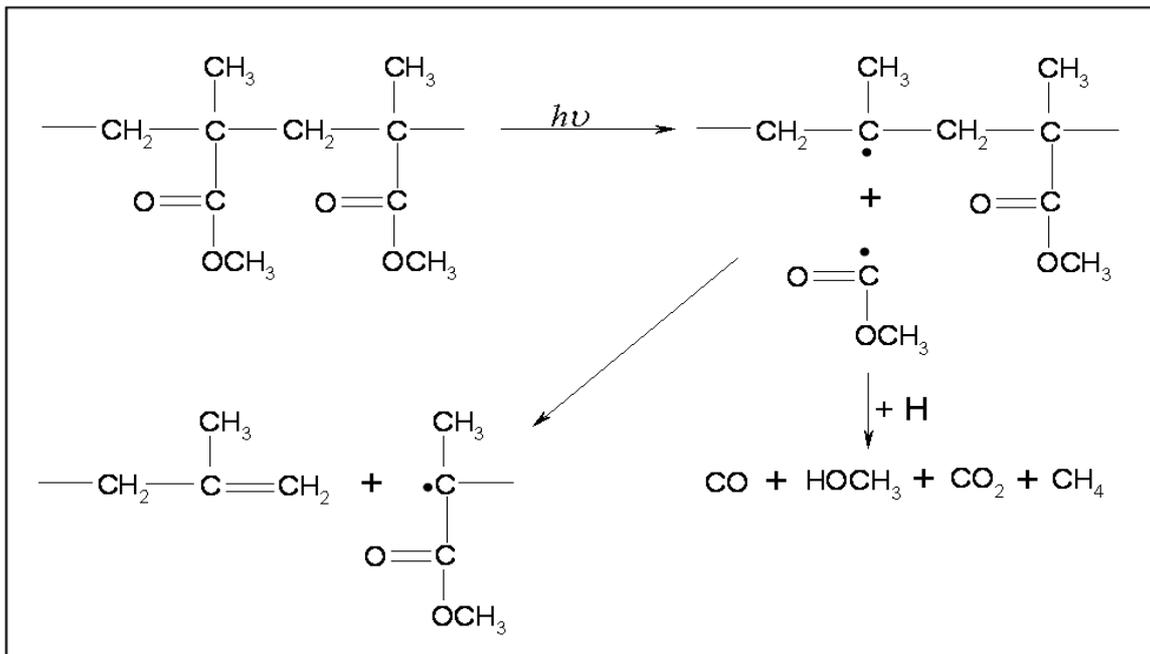


Figure II.3. Mécanisme de Norrish Type I à l'origine de la dégradation des blocs de PMMA lors d'un éclairage sous D-UV de l'échantillon.

Dans le second procédé, le traitement chimique permet de « gonfler » les chaînes par effet de polarité dans le solvant afin d'optimiser l'effet de la gravure ultérieure. Cette dernière est caractérisée par sa nature entièrement chimique puisque nous utiliserons une puissance W_{bias} nulle. Par ailleurs, la nature « non-agressive » de la gravure argon nécessite un flux (~ 80 sccm) et un temps (80 secondes) relativement élevés. Les paramètres de ce procédé expérimental sont récapitulés dans la Table II.1 ci-dessous et le mécanisme réactionnel généré par la gravure argon sur la surface PS-PMMA sera détaillé dans le chapitre IV.

Table II.1. Paramètres expérimentaux de la gravure permettant d'éliminer sélectivement les domaines de PMMA de la matrice de PS (LAM9400).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W_{source} (W)	W_{bias} (W)	Temps (s)
Ar (50)	5	220	0	80

Les couches de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA sont préparées selon les conditions standard décrites dans le chapitre I (i.e. rotation =3000 rpm, accélération =4000 rpm.^{s-1} recuit = 24 h). L'image MEB A de la Figure II.4 montre la couche avant traitement alors que les images B et C montrent respectivement les couches de copolymère après les traitements : D-UV + AA et AA + Ar. En comparant les images A, B et C, nous pouvons noter une légère variation de contraste entre les couches (A) avant et (B-C) après traitement. La différence de contraste, qui est légèrement plus prononcée pour le second traitement, est due au fait que les domaines de PMMA « creusés » génèrent un vide dans la matrice de PS et donc une différence d'épaisseur de plusieurs nanomètres. Cependant, il n'est clairement pas concevable de comparer les méthodes, ni d'estimer leur efficacité à partir de ces observations. Nous retiendrons seulement que les traitements n'altèrent pas la qualité des motifs.

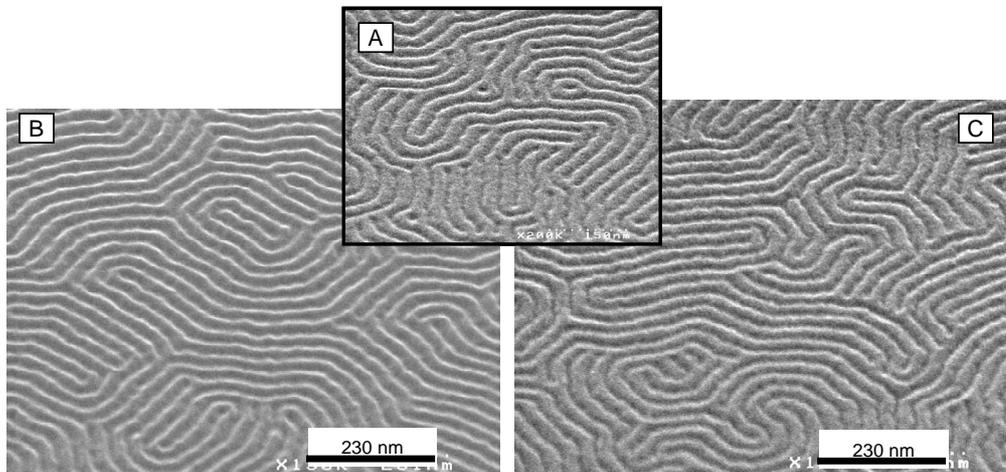


Figure II.4. Images MEB de couches de PS-*b*-PMMA (A) sans traitement, (B) après bain d'acide acétique et gravure argon et (C) après lithographie DUV et traitement acide acétique.

Littérature

Les études expérimentales réalisées sur le système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA ont montré l'efficacité des deux méthodes. Le traitement D-UV+AA démontré par l'équipe de Thurn-Albrecht en 2000 [Thu 00^b] a été largement utilisé par la suite. [Bla 05, Par 07] Le second traitement (AA+Ar) a fait l'objet de plusieurs études comparatives avec l'utilisation de plasmas O₂ et CF₄. [Liu 07, Tin 08] Les résultats ont confirmé la meilleure sélectivité de dégradation du PMMA par rapport au PS par le plasma Ar. Cela a été attribué au squelette du PMMA composé d'atomes d'oxygène générant la formation des espèces volatiles CO et CO₂. Par ailleurs, le plasma O₂ et le mélange Ar/O₂ ont montré la meilleure qualité des flancs d'un système lamellaire. Cependant, la hauteur des motifs d'un tel système est ~ 4 fois supérieure à celle d'un système cylindrique. Dans ce cas, ce sont les propriétés de sélectivité du plasma Ar qui sont privilégiées.

Ne pouvant pas conclure quant au choix de la méthode, nous expérimenterons les deux traitements pour effectuer la gravure ultérieure de l'épaisseur résiduelle de polymère. D'autre part, nous noterons que l'équipement de Lithographie D-UV disponible pour nos expérimentations ne permet d'insoler que l'aire équivalente à une plaque 100 mm. Ceci implique que les procédés développés sur plaques 200 mm seront exclusivement réalisés par gravure plasma (i.e. second traitement Ar+AA).

c. Etape 2 : Elimination de la couche résiduelle PS-PMMA

Des procédés de gravure ont été développés au laboratoire pour le système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA à géométrie cylindrique mais orienté perpendiculairement par rapport au substrat. [Ais 07] La base de notre procédé s'est donc appuyée sur ces résultats. Le plasma est composé d'argon (50 sccm) et d'oxygène (5 sccm). De manière générale, le plasma O₂ est utilisé pour graver les matériaux polymères tels que le PS et le PMMA qui sont fortement altérés par les atomes d'oxygène réactifs créés dans le plasma. [Egi 90] Ces derniers sont le produit de la formation des espèces volatiles CO et CO₂. Au vu de l'épaisseur de la couche initiale de PS-*b*-PMMA (~ 30 nm), il est essentiel de préserver à la fois la hauteur et la qualité des motifs. Le mélange Ar/O₂ propose un compromis intéressant en diluant l'oxygène très réactif en faible proportion par rapport au volume important d'argon qui va avoir tendance à privilégier la décomposition chimique du PMMA. En

choisissant une puissance W_{source} (150W) relativement faible, la densité électronique atténuée limite la dissociation des molécules d' O_2 et donc la densité d'atomes d'oxygène dans le plasma. Par ailleurs, l'énergie de bombardement ionique du substrat est très faible (~ 15 eV) lorsque la puissance « bias » $W_{\text{bias}} = 0$ W. Dans ce cas, elle génère une gravure essentiellement chimique. Etant donné la grande similitude avec le procédé préalablement développé par Aissou *et al.* [Ais 08^a], nous avons choisi d'utiliser les mêmes paramètres et d'ajuster le temps de gravure. Les paramètres expérimentaux sont répertoriés dans la Table II.2.

Table II.2. Paramètres expérimentaux de la gravure permettant d'éliminer la couche résiduelle de polymère PS-PMMA (LAM9400).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W_{source} (W)	W_{bias} (W)	Temps (s)
Ar(50)/ O_2 (5)	5	150	0	7-22

Nous rappelons que les couches de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA sont préparées selon les conditions standard décrites dans le chapitre I (i.e. rotation = 3000 rpm, accélération = 4000 rpm.^{s-1}, recuit = 24h) et ont subi une exposition *Deep-UV* de 15 minutes suivie d'un bain d'acide acétique. Une gamme de 7 à 22 secondes de gravure Ar/ O_2 a été expérimentée et la caractérisation MEB des échantillons a montré des résultats satisfaisants pour les temps de gravure de 14, 15 et 16 secondes (Figure II.5.A-C). Nous pouvons observer sur l'image A correspondant au temps de gravure Ar/ O_2 de 14 secondes, que les motifs de copolymère sont préservés. Néanmoins, il est difficile d'apprécier la profondeur de la gravure et de déterminer si la couche de polymère résiduelle a été totalement éliminée. Pour le temps de 15 secondes, le contraste semble plus significatif sur l'image B et le substrat (SiO_2) sous-jacent semble apparaître de manière discontinue. Enfin, en augmentant le temps jusqu'à 16 secondes (image C), le substrat apparaît régulièrement entre les fils de PS, cependant, ce sont les motifs du copolymère qui sont maintenant discontinus. Ces observations montrent, par ailleurs, l'évolution significative de l'épaisseur de la couche de polymère lorsque le temps de cette étape de gravure varie seulement d'une seconde.

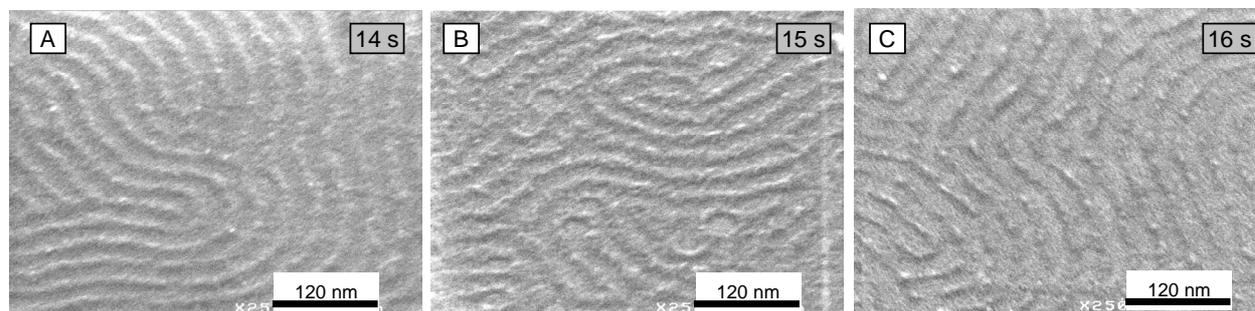


Figure II.5. Images MEB de couches de PS-*b*-PMMA après lithographie D-UV et traitement acide acétique suivis d'une gravure Ar/ O_2 de (A) 14, (B) 15 et (C) 16 secondes.

Nous noterons également que le second procédé de retrait des domaines de PMMA, cité dans la partie précédente (AA + Ar), a été expérimenté et a montré des résultats tout à fait similaires après la gravure Ar/ O_2 .

D'après la caractérisation MEB des échantillons, le transfert des motifs après 15 secondes de gravure Ar/O₂ est irrégulier mais présente l'avantage de préserver entièrement le dessin des fils. L'épaisseur du masque étant très fine, nous choisissons de privilégier la qualité des motifs et la hauteur du masque par rapport à la régularité du transfert et de valider le temps de 15 secondes dans le procédé. Par ailleurs, des problèmes de rugosité seront attendus dans la suite du transfert. Afin d'éviter les redondances explicatives des procédés, l'ensemble des étapes expérimentales de la préparation du masque polymère est récapitulé ci-dessous et le procédé sera désigné par le terme « *procédé standard* » dans la suite de ce chapitre.

Préparation du masque polymère

Les procédés développés pour le retrait sélectif de PMMA et la gravure de la couche résiduelle se sont révélés efficaces sur des échantillons de petites dimensions. Nous avons donc reproduit les mêmes conditions expérimentales sur des plaques 200 mm et obtenu des résultats similaires. Les étapes décrites dans ce paragraphe seront ainsi réalisées à partir d'échantillons clivés sur des plaques 200 mm ayant subi les traitements suivants :

- dépôt de la solution de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA dilué à 1% dans le toluène avec une rotation de 3000 rpm, une accélération de 4000 rpm.s⁻¹ pendant 30 secondes.
- Recuit dans une étuve sous vide à 170°C pendant 24 heures
- Traitement chimique d'acide acétique de 10 minutes
- Gravure Ar (voir Table II.1)
- Gravure Ar/O₂ (voir Table II.2) – 15 secondes

II. Stratégie de transfert direct « *bicouche* »

1. Présentation détaillée de la stratégie

a. Principe

L'étude présentée dans la partie précédente a permis de fixer les paramètres préparant le masque copolymère au transfert de ses motifs dans un matériau inorganique. La figure II.6 présente les différentes étapes du procédé de transfert ultérieur. La représentation schématique (A) rappelle la configuration du masque copolymère. Le principe de la stratégie repose ensuite sur le transfert intégral des motifs de ce masque dans la première couche SiO₂ du substrat qui servira ensuite de masque dur pour la couche de Si sous-jacente. Une première gravure plasma est employée pour créer l'empreinte des motifs dans la couche de SiO₂ en consommant partiellement le masque polymère (Schéma B). Enfin, le second procédé de gravure est choisi en fonction de la sélectivité Si/SiO₂ afin de préserver l'épaisseur maximale du masque dur en SiO₂ et transférer les motifs profondément dans la couche de Si.

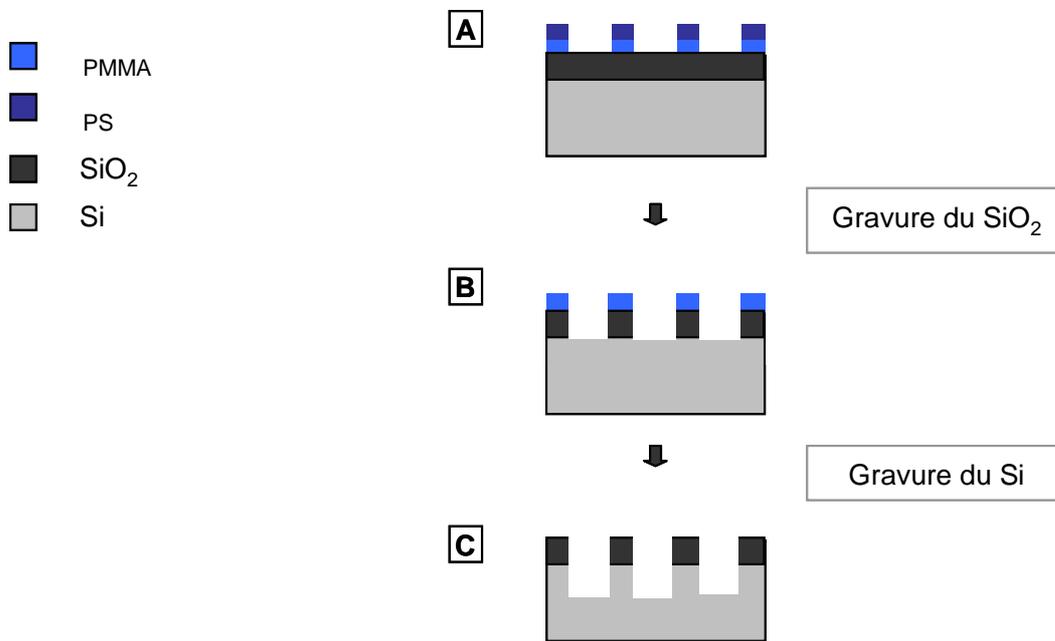


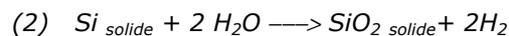
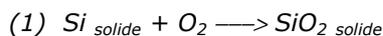
Figure II.6. Représentation schématique des étapes de la stratégie bicouche.

La présentation des résultats s'articulera en deux parties : le procédé expérimental et l'analyse des observations. Enfin, la synthèse permettra d'évaluer l'épaisseur du masque SiO_2 pour réaliser le transfert des motifs dans la couche de silicium.

b. Etude expérimentale

Préparation du substrat

Les substrats sous forme de plaques 200 mm sont préparés par le LETI¹⁴. La couche d'oxyde SiO_2 est réalisée par un processus d'oxydation thermique. Les plaques de silicium sont maintenues dans un tube de quartz à l'intérieur d'un four dont la température se situe entre 900 et 1200°C. Il est possible réaliser soit une oxydation sèche (1) par injection d'un gaz d'oxygène dans le four, soit une oxydation dite humide (2) par injection de vapeur d'eau.



L'épaisseur finale d'oxyde est ensuite mesurée par éllipsométrie. L'utilisation de cette couche en tant que masque dur pour le silicium implique qu'elle doit être suffisamment fine pour ne pas déformer la géométrie des motifs et suffisamment épaisse pour résister aux différentes étapes de gravure. Nous avons expérimenté des épaisseurs de 2, 5, 10 et 20 nm.

Transfert par gravure plasma

Le masque copolymère est préparé selon le « *procédé standard* » décrit dans la partie précédente. Comme le mentionne le principe de la stratégie du transfert, il est indispensable de choisir la chimie des plasmas utilisés pour graver les couches successives Polymères/ SiO_2 /Si en fonction de leur sélectivité par rapport à la nature chimique de chacun des matériaux. La chimie fluorée CF_4 est sélectionnée pour graver la couche de SiO_2 [Egi 94, Har 98] alors que la chimie chlorée $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$

¹⁴ Fabrication de plaques 200 mm (*wafer*) – Laboratoire LETI au Centre de recherche CEA-Grenoble

permettra de graver sélectivement la couche sous-jacente de Si par rapport à la couche de SiO₂. [Vyv 98]

2. Gravure de la couche d'oxyde - Epaisseur du masque dur SiO₂

Le choix des paramètres expérimentaux du procédé de gravure CF₄ résumés dans la Table II.3 a été élaboré à partir de « recettes » générales établies pour la gravure de l'oxyde de silicium. La nature fluorocarbonée du gaz permet de graver le SiO₂ en créant des espèces volatiles (CO₂, SiF₄) et ne montre pas de sélectivité particulière par rapport à la gravure du Si. [Egi 90]

Table II.3. Paramètres expérimentaux de la gravure permettant de transférer les motifs de copolymère dibloc dans la couche de SiO₂ (DPS500).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W _{source} (W)	W _{bias} (W)	Temps (s)
CF ₄ (40)	10	300	30	...(*)

(*) déterminé selon l'épaisseur de SiO₂

Les puissances W_{source} et W_{bias} sélectionnées dans le procédé sont relativement faibles par rapport à celles généralement utilisées pour des gravures plus profondes (> 100 nm). La gravure CF₄ génère des réactions chimiques avec le matériau polymère constituant le masque (cf. chapitre IV) et avec la couche de SiO₂ sous-jacente. Par ailleurs, la puissance W_{bias} provoque une gravure physique et permet le transfert anisotrope des motifs dans la couche d'oxyde de silicium. Enfin, le temps de gravure est ajusté en fonction de l'épaisseur du masque dur SiO₂, mais exigera une valeur minimale de 5 secondes. Cette condition, permettant la formation et la stabilisation du plasma, est nécessaire pour développer un procédé reproductible.

La Figure II.7 décrit les résultats obtenus pour des échantillons correspondant à différentes épaisseurs de SiO₂ ayant subi les étapes de préparation du masque polymère, suivies d'une gravure CF₄. Le cadre de la figure rappelle la configuration des couches successives des échantillons après le « *procédé standard* ».

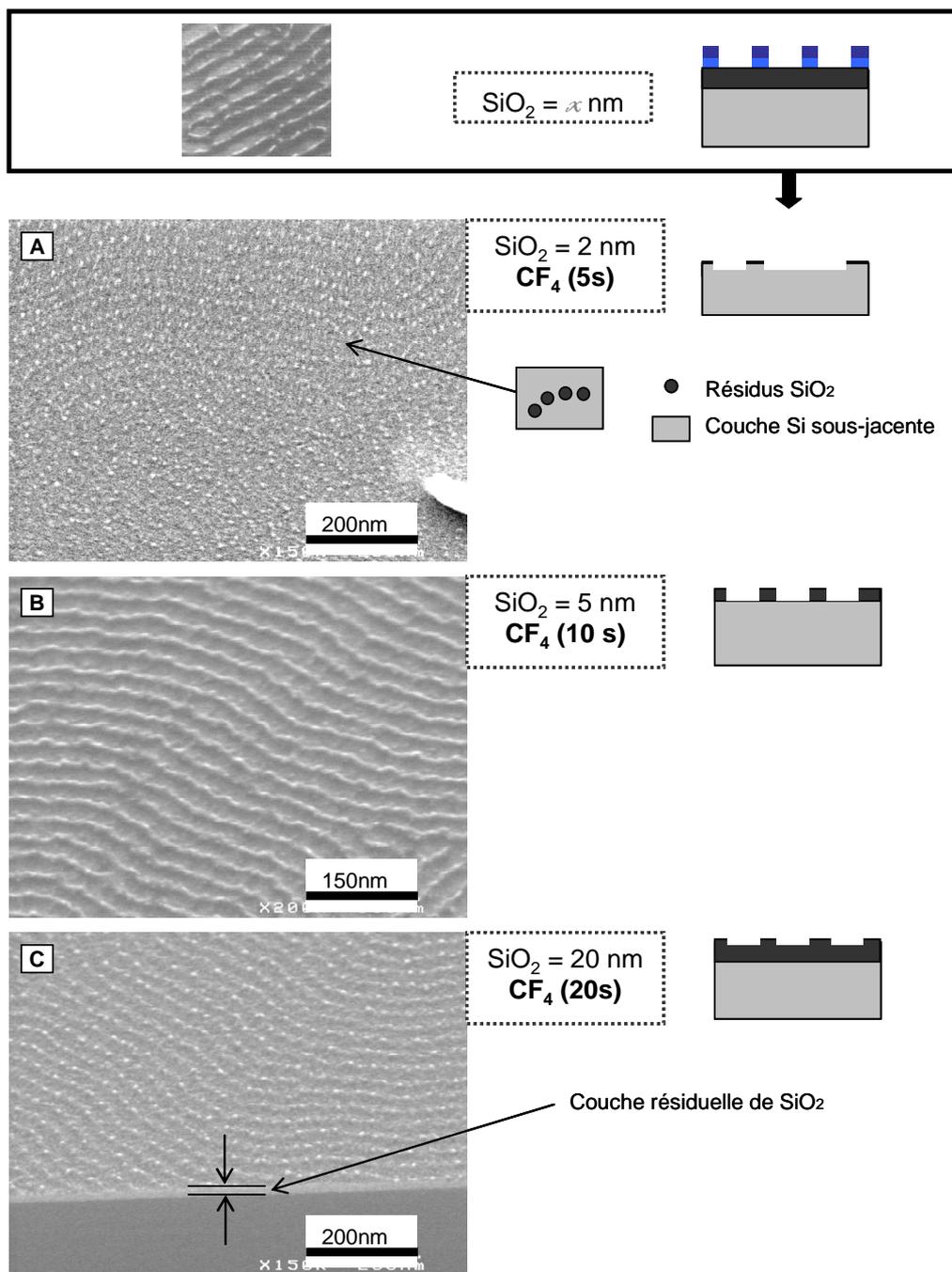


Figure II.7. Images MEB de couches de PS-*b*-PMMA déposées sur les couches d'oxyde de silicium ayant subi le « *procédé standard* » suivi d'une gravure CF₄.

La partie A présente l'image MEB d'un échantillon dont la couche SiO₂ initiale est de 2 nm et ayant subi le « *procédé standard* » suivi de 5 secondes de gravure CF₄. Nous pouvons observer que les motifs du copolymère dibloc sont particulièrement dégradés. La représentation schématique décrit la situation de l'état du masque : la couche de SiO₂ a été entièrement consommée par endroits laissant des résidus redessiner partiellement les motifs initiaux.

La partie B décrit les résultats pour une couche de SiO₂ de 5 nm et un temps de gravure en CF₄ de 10 secondes. L'image MEB montre que les motifs ont été transférés de manière homogène dans la couche d'oxyde. Cependant, il est difficile d'évaluer la profondeur de la réplique. Et, bien que la

représentation schématique suggère que la gravure a permis d'atteindre la couche de Si, le contraste de la caractérisation MEB n'est pas suffisant pour le confirmer.

La partie C présente l'image MEB d'un échantillon pour lequel nous avons utilisé une couche de SiO₂ de 20 nm. Le temps de gravure (20 secondes) montre que les motifs ont été préservés. Néanmoins, la qualité de la réplique et la profondeur du transfert sont moins satisfaisantes que pour l'échantillon précédent. Par ailleurs, nous avons choisi de présenter les résultats pour un masque de 20 nm plutôt que de 10 nm car l'image nous permet d'observer la section de l'échantillon révélant le contraste entre les couches Si/SiO₂. Cette prise de vue montre que pour atteindre la couche de Si sous-jacente, il reste à transférer plus d'une dizaine de nanomètres de SiO₂. La représentation schématique correspondante illustre le profil de cet échantillon.

Synthèse

D'après les observations, l'utilisation d'un masque dur (SiO₂) de 2 nm n'est clairement pas envisageable puisque le temps minimal de gravure CF₄ de 5 secondes ne permet pas de reproduire correctement les motifs. Le masque de 20 nm ne semble pas non plus une option satisfaisante, puisque l'augmentation du temps de gravure (10->20 secondes) a altéré le dessin des motifs et a généré une faible évolution de la profondeur du transfert. Comme cela a été mis en évidence, une couche d'environ 10-15 nm sépare la couche d'oxyde et le silicium sous-jacent. Ceci démontre qu'entre 10 et 20 secondes de gravure, la profondeur du transfert n'a augmenté que de quelques nanomètres et donc que cette dernière n'est pas proportionnelle au temps de gravure. L'action chimique du plasma sur la surface prévaut donc sur l'effet de bombardement physique de la gravure. Ainsi, bien que les résultats pour le masque de 10 nm de SiO₂ ne soient pas présentés, ces observations démontrent la difficulté de transférer les motifs de polymère dans une épaisseur de SiO₂ supérieure à 5 nm.

Enfin, le transfert convenable des motifs pour un temps de 10 secondes nous amène à choisir la configuration de masque dur SiO₂ / 5 nm pour la suite du procédé. Néanmoins, cette étape ne pourra être validée qu'après le transfert dans la couche sous-jacente puisque les observations ne nous permettent pas de déterminer si la profondeur du transfert est suffisante.

3. Gravure de la couche de silicium

a. Choix des conditions plasma

Les premières difficultés de cette stratégie ont été démontrées et nous permettent d'appréhender la gravure de la couche de sous-jacente. A partir des résultats de la gravure en CF₄ de la couche de SiO₂, les essais expérimentaux se baseront sur des échantillons préparés avec un masque dur de 5 nm ayant subi le « *procédé standard* » suivi d'une gravure CF₄ de 10 secondes. Deux mélanges plasma ont été sélectionnés pour réaliser le transfert vers la couche de silicium dont les paramètres sont répertoriés dans la Table II.4. Le premier procédé de gravure est composé de trois gaz (HBr/Cl₂/O₂) alors que le second se différencie par l'absence du gaz HBr dans le mélange (Cl₂/O₂).

Table II.4. Paramètres expérimentaux des gravures permettant de transférer les motifs de copolymère dibloc dans la couche de Si (DPS500).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W_{source} (W)	W_{bias} (W)	Temps (s)
HBr(120)Cl ₂ (40)O ₂ (5)	4	250	30	15-25
Cl ₂ (90)O ₂ (10)	10	250	50	20-40

Le mélange HBr/Cl₂/O₂ du plasma a été élaboré pour associer différents effets :

- le gaz HBr permet de réaliser une gravure physique par bombardement ionique de la surface. Ses propriétés de sélectivité pour la gravure des matériaux Si/SiO₂ permettent de préserver le masque dur SiO₂ lors du transfert vers le Si. [Viyy 98, Gua 02^b, Zsc 07]
- le gaz Cl₂ provoque une réaction chimique au contact des atomes de silicium de la surface en créant des espèces volatiles : $Si + 4Cl \rightarrow SiCl_4$ (*espèce volatile*)
- le gaz O₂ réagit chimiquement avec les espèces créées permettant ainsi de former une couche de passivation de type SiOCl sur les flancs des motifs de silicium. : $SiCl_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow SiOCl + \frac{3}{2} Cl_2$. L'anisotropie de la gravure est assurée par le dépôt SiOCl permettant d'isoler les flancs du plasma évitant leur attaque latérale.

b. Analyse du procédé HBr/Cl₂/O₂

Résultats

La Figure II.8 décrit l'évolution du transfert des motifs du copolymère dibloc en fonction :

- du **temps de gravure en CF₄** : 1^{er} transfert suivi de 15 secondes de gravure HBr/Cl₂/O₂ (horizontalement)
- du **temps de gravure HBr/Cl₂/O₂** : 2^{ème} transfert précédé d'une gravure de CF₄ de 11 secondes (verticalement).

Le contraste de l'**image A** montre que les motifs sont redessinés de manière discontinue par la couche de polymère (zones foncées) sur la couche de SiO₂ (zones claires). Cette observation révèle que la profondeur de la gravure du SiO₂ n'a pas été suffisamment profonde pour atteindre le silicium sous-jacent. Par ailleurs, l'étape successive en HBr/Cl₂/O₂ n'a clairement pas gravé la couche de SiO₂. Cela démontre la très bonne sélectivité de la gravure HBr/Cl₂/O₂ entre les deux matériaux SiO₂/Si.

En augmentant le temps de gravure en CF₄ (11 secondes), le contraste de l'**image B** montre cette fois que les motifs répliqués dans la couche SiO₂ sont transférés partiellement dans la couche de Si sous-jacente.

Enfin, pour un temps de gravure de 12 secondes (CF₄), nous pouvons observer sur l'**image C** que les motifs ont été transférés dans la couche de Si. Cependant, la gravure irrégulière du masque dur SiO₂ a entraîné une importante rugosité dans la réplique sous-jacente.

Nous avons donc choisi la gravure en CF₄ de 11 secondes pour transférer les motifs plus profondément dans la couche de Si.

L'**image D** montre les résultats obtenus pour un temps de gravure en HBr/Cl₂/O₂ de 10 secondes supplémentaires (soit 25 secondes). Nous pouvons observer que la couche de SiO₂ constituant le

masque dur a été entièrement consommée après les deux étapes successives de gravure. Seuls quelques résidus de la couche de SiO₂ apparaissent par contraste entre les deux matériaux.

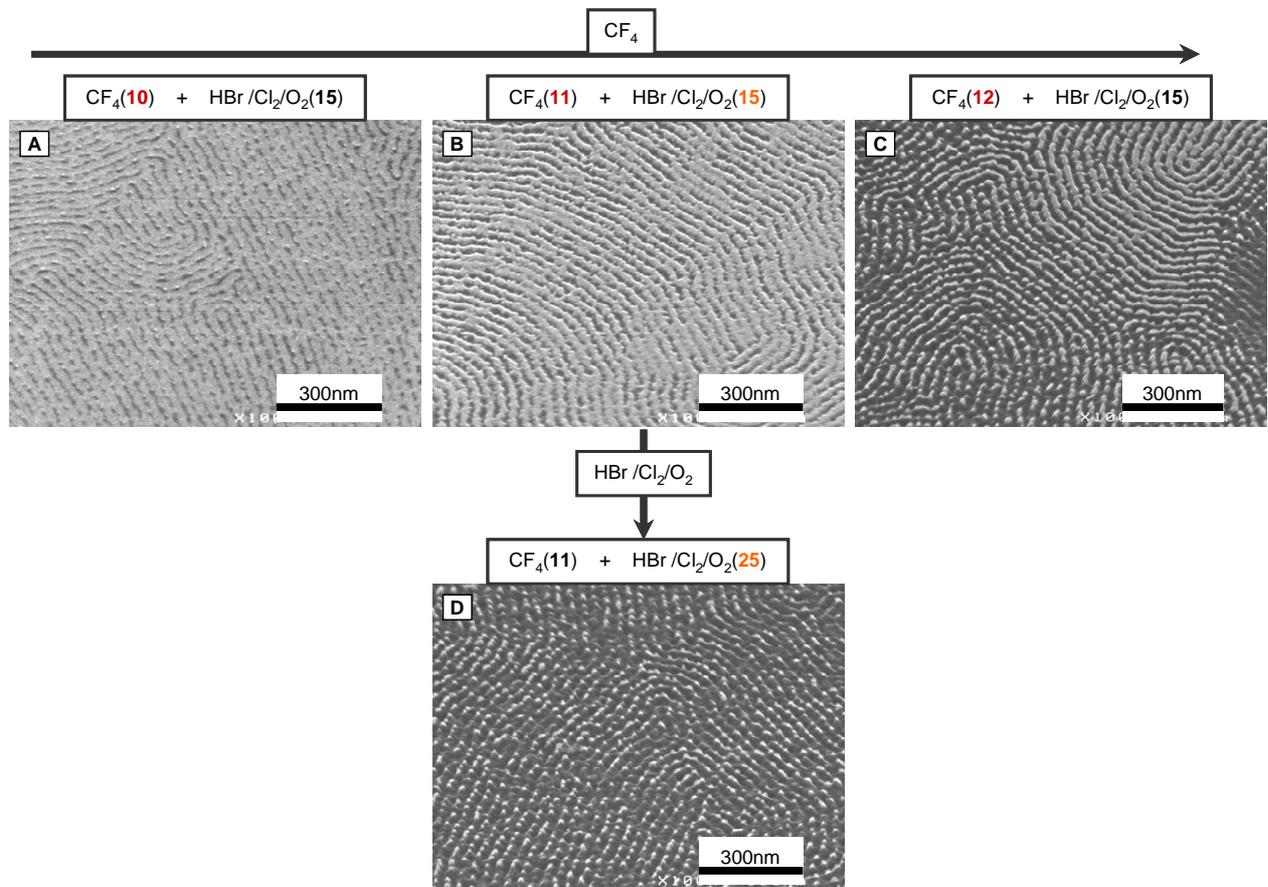


Figure II.8. Evolution de couches de PS-*b*-PMMA déposées sur les couches d'oxyde de silicium (5 nm) ayant subi le « *procédé standard* » suivi des procédés de gravure CF₄ et HBr/Cl₂/O₂.

Analyse

D'après les observations, ce procédé n'a pas permis d'obtenir des résultats satisfaisants pour le transfert des motifs du copolymère dibloc dans le silicium. En effet, l'étape de gravure CF₄ du masque dur requiert une grande précision. Etant donné la fragilité du masque due à son épaisseur (5 nm), nous choisissons d'atténuer l'effet physique de la gravure en éliminant le gaz HBr. L'augmentation de la quantité de gaz O₂ permettra de compenser l'absence du gaz HBr par la formation d'une couche de passivation plus épaisse.

Par ailleurs, les résultats ont montré que le transfert dans la couche de silicium était effectif à partir de 11 secondes de CF₄. L'étude du second procédé se basera donc sur l'analyse de ces données expérimentales.

c. Analyse du procédé Cl₂/O₂

Résultats

Selon la même configuration que pour le premier procédé, la Figure II.9 présente les résultats en fonction :

- du **temps de gravure en CF_4** : 1^{er} transfert suivi d'une gravure en Cl_2/O_2 de 20 secondes (horizontalement)
- du **temps de gravure Cl_2/O_2** : 2^{ème} transfert précédé d'une gravure de CF_4 de 12 secondes.

L'**image MEB A** caractérise une zone de l'échantillon qui présente un défaut provenant du masque initial de polymère. L'observation de cette région montre le contraste entre les deux matériaux Si (zones foncées)/ SiO_2 (zones claires). Le temps de la gravure CF_4 n'a donc pas été suffisant pour atteindre la couche de Si et poursuivre le transfert par la gravure Cl_2/O_2 .

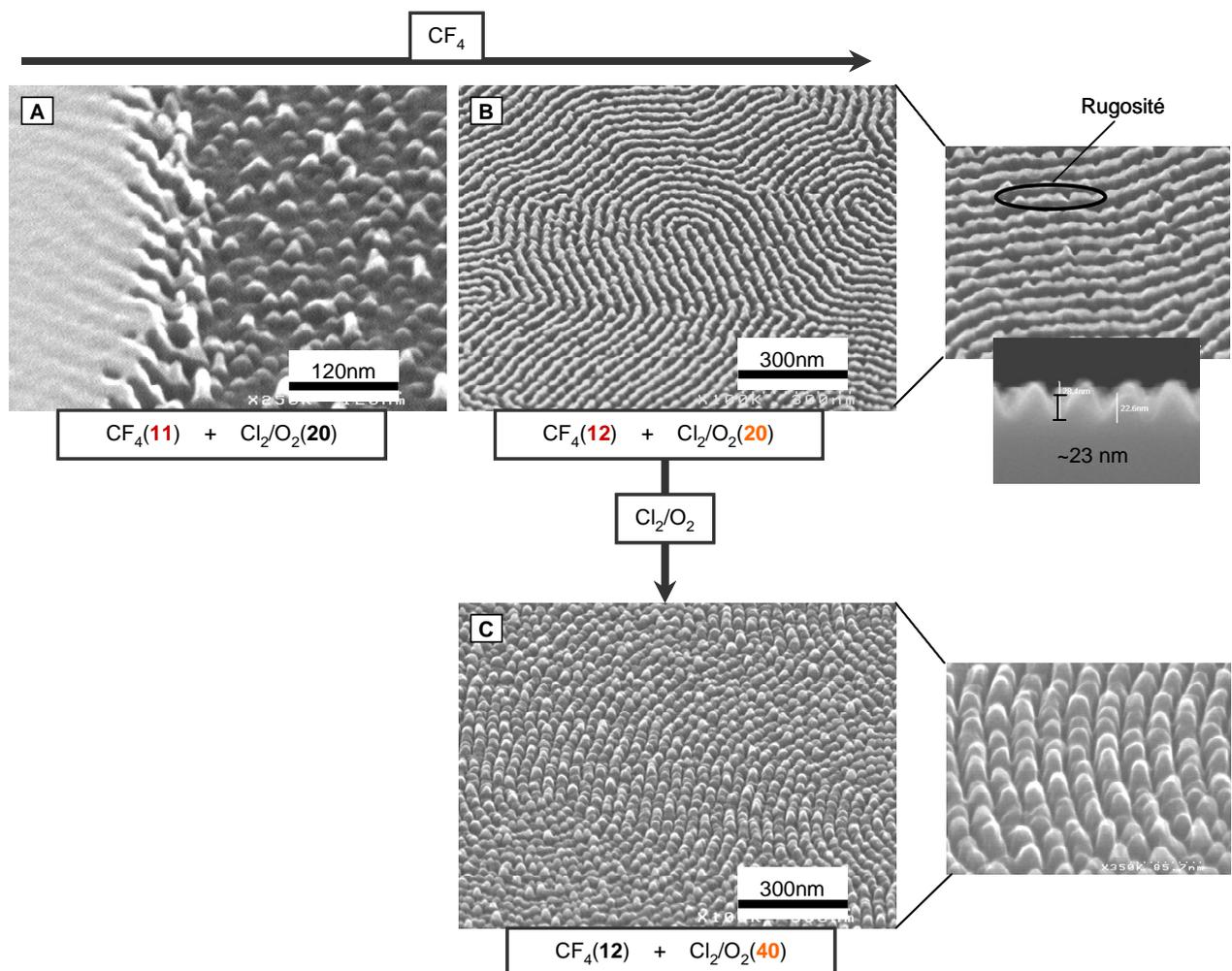


Figure II.9. Evolution de couches de PS-*b*-PMMA déposées sur les couches d'oxyde de silicium (5 nm) ayant subi le « *procédé standard* » suivi des procédés de gravure CF_4 et Cl_2/O_2 .

En augmentant le temps de gravure CF_4 (12 secondes), nous pouvons observer sur l'**image B** par effet de contraste le transfert régulier des motifs dans la couche de Si sous-jacente. Toutefois, l'agrandissement présenté à droite de l'image B met en valeur la rugosité de la couche de SiO_2 le

long des fils répliqués. Par ailleurs, la profondeur du transfert est estimée à ~ 23 nm selon la section de cet échantillon.

Enfin, pour le même temps de CF_4 (12 secondes), l'image MEB C présente un échantillon ayant subi 20 secondes supplémentaires de gravure Cl_2/O_2 (soit 40 secondes). Le dessin des motifs est préservé, néanmoins, l'agrandissement (à droite) d'une région de cet échantillon montre la formation de piliers à bouts arrondis le long des lignes.

Analyse

D'après les résultats pour l'échantillon A (CF_4 (11s) + Cl_2/O_2 (20s)), l'utilisation de cette nouvelle recette requiert un temps de gravure en CF_4 plus élevé. Ceci n'est pas surprenant puisque l'effet physique de la gravure ultérieure en Cl_2/O_2 a été fortement atténué, ce dernier ayant permis dans le procédé $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ de graver l'épaisseur résiduelle du masque dur SiO_2 . Lorsque le temps de CF_4 est augmenté, le transfert dans la couche sous-jacente de Si est relativement homogène et effectif sur de larges aires surfaciques. Cependant, la rugosité du masque initial de polymère a été répliquée sur le masque dur de SiO_2 et limitera le transfert dans le silicium à une profondeur de l'ordre de ~ 20 -30 nm.

4. Conclusion – Application de la stratégie

L'étude expérimentale réalisée pour développer la stratégie de transfert direct « bicouche » a montré les difficultés que génère l'utilisation de films de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA en tant que masque de gravure. La combinaison des couches SiO_2 (masque dur)/ Si a cependant permis de répliquer le dessin des motifs plus ou moins correctement selon l'ajustement des paramètres de gravure. Et, bien que nous puissions faire varier d'autres paramètres, l'efficacité de la stratégie semble limitée et ne laisse pas espérer d'amélioration notable de la qualité et de la profondeur du transfert.

Les résultats de l'étude nous permettent néanmoins de valider le procédé décrit par les étapes de gravure : CF_4 (11s) et Cl_2/O_2 (20s) dont le détail des paramètres est répertorié dans les Tables II.3 et 4. Ce procédé nous a permis de réaliser un transfert régulier des motifs du copolymère dibloc dans 26 nm de silicium. Dans le cadre d'applications ciblées, le procédé pourra être utilisé et amélioré pour la fabrication de nanofils de silicium horizontaux hauts de 20-30 nm.

Afin de démontrer l'intérêt du copolymère dibloc en tant que masque de gravure, nous avons cherché de nouvelles méthodes permettant de contourner la difficulté liée à l'épaisseur initiale du masque. Selon le même principe, une stratégie « *tri-couche* » est présentée dans la partie suivante.

III. Transfert direct « *tri-couche* »

1. Introduction

a. principe de la stratégie

La méthode bicouche consistait à utiliser une couche sous-jacente au masque de polymère, exploitée en tant que masque dur pour le transfert dans le silicium. En dépit de la bonne sélectivité de gravure entre les couches SiO_2/Si , l'épaisseur limitée du masque dur SiO_2 n'a pas été suffisante pour résister à une gravure « profonde » (>30 nm) dans le silicium. La nouvelle stratégie propose donc d'utiliser une couche supplémentaire de carbone amorphe (a-C) localisée entre le SiO_2 et le Si. Le choix de ce matériau s'est basé principalement sur la propriété de sélectivité des gravures a-C / SiO_2 . Dans cette configuration « multi-couche », le SiO_2 constitue un masque dur pour la couche de a-C qui, à son tour, sert de masque dur pour le transfert vers la couche de silicium. La représentation schématique de la Figure II.10 décrit le principe de cette stratégie « tri-couche ».

Le schéma (A) représente le profil de la couche de copolymère dibloc après la préparation du masque réalisé par le « procédé standard ». Les motifs sont ensuite répliqués dans la couche de SiO_2 (B) puis dans celle a-C (C) pour enfin être transférés dans la couche de silicium (D) par différents procédés de gravure plasma.

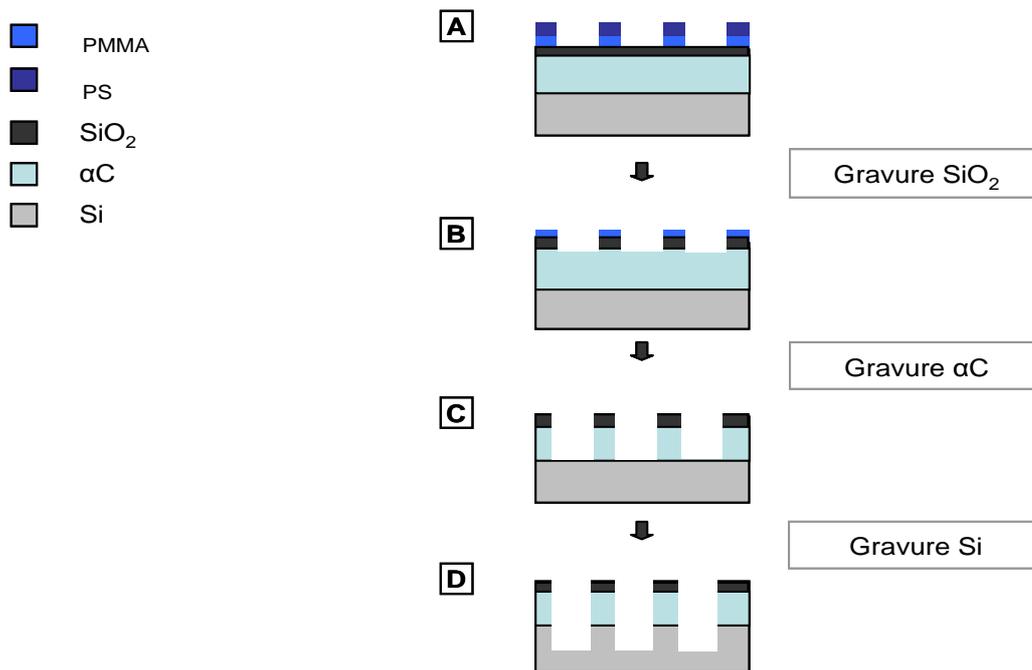


Figure II.10. Représentation schématique des étapes successives de la stratégie de transfert « tri-couche ».

b. Préparation du masque

Réalisation du substrat

Afin de fabriquer la configuration « *tri-couche* », les plaques de silicium 200 mm ont subi différentes étapes au sein du laboratoire LETI-CEA.

La première est le dépôt de la couche de carbone amorphe. Nous rappelons que le carbone est un matériau aux propriétés allotropiques, c'est-à-dire qu'il a la faculté d'exister sous plusieurs formes cristallines. Le **carbone amorphe a-C** résultant de ces propriétés est constitué à l'état solide d'atomes de carbone liés dans un état d'hybridation sp^2 (type graphite) et sp^3 (type diamant), cette configuration spatiale lui conférant de nombreuses propriétés optiques, thermiques ou encore mécaniques. La couche a-C constituée de 80% de carbone et de 20% d'hydrogène est déposée par PCVD à partir d'une source de C_3H_6/H_2 à 550°C. Le choix de l'épaisseur s'est porté sur une base de 50 nm permettant d'assurer la résistance du masque dur SiO_2 épais de 5-10 nm. La couche d'oxyde de 50 nm est ensuite déposée par un procédé CVD (SiH_4, H_2O), puis amincie précisément jusqu'à 5 ou 10 nm par gravure plasma dans la DPS500.

Fabrication du masque

Les résultats de la première stratégie de « *bicouche* » sont utilisés pour la fabrication du masque polymère et le transfert dans le masque dur d'oxyde de silicium. La préparation du masque polymère est décrite par le « *procédé standard* » mentionné dans la partie II.2 de ce chapitre. Le transfert vers la couche de SiO_2 est réalisé par une gravure plasma CF_4 dont les paramètres (gaz, pression, W_{source} , W_{bias}) sont maintenus selon la description de la Table II.3.

2. Etude expérimentale –Transfert vers la couche de a-C

Conditions expérimentales

Le transfert des motifs de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA reproduits dans la couche de SiO_2 vers la couche de a-C est réalisé au moyen d'une gravure dont le mélange plasma est composé des gaz HBr/Ar/ O_2 . Les gaz HBr et Ar permettront de contrôler le profil en opérant une gravure anisotrope alors que le dioxygène O_2 génère une gravure isotrope par réaction chimique avec la surface du matériau a-C. [Kwo 10, Kim 10] Enfin, un mélange $SF_6/CH_2F_2/Ar$ permettra le transfert vers la couche de Si. Dans le cas de ce mélange, le gaz CH_2F_2 évite l'attaque latérale par passivation des flancs (CF_x) et engendre également la gravure rapide du matériau silicium par association avec les gaz SF_6/Ar . Les paramètres ont été choisis à partir de procédés caractéristiques développés pour la gravure des matériaux a-C/Si et sont détaillés dans la Table II.5.

Table II.5. Paramètres expérimentaux des gravures permettant de transférer les motifs de copolymère dibloc dans la couche de Si (DPS500).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W_{source} (W)	W_{bias} (W)	Temps (s)
HBr(40)Ar(40) O_2 (9)	10	345	50	20-40
SF_6 (18) CH_2F_2 (22)Ar(90)	5	450	50	20

Comme nous l'avons montré l'étude de la stratégie de « *bicouche* », il est difficile de déterminer si la couche sous-jacente a été atteinte après la gravure de l'oxyde SiO_2 en CF_4 . Afin d'améliorer le contraste de la caractérisation MEB et de s'assurer du transfert, nous évaluerons la qualité du

transfert dans le SiO₂ après avoir effectué l'étape de gravure HBr/Ar/O₂ dédiée au transfert vers la couche de a-C.

Dans un premier temps, les résultats sont comparés pour établir le choix de l'épaisseur du masque dur d'oxyde de silicium. Puis, l'évolution du masque dur SiO₂ de la couche a-C est étudiée en fonction du temps de gravure en CF₄. L'analyse expérimentale s'appuiera sur le résumé des résultats présentés par la Figure II.11 :

- l'évolution verticale décrit l'augmentation de la couche de SiO₂ (5 -> 10 nm)
- l'évolution horizontale présente deux temps de gravure en CF₄ pour un masque dur SiO₂ de 5 nm.

D'autre part, les images MEB de la Figure II.11 montrent des **échantillons ayant subi une gravure HBr/Ar/O₂ ultérieure à la gravure de CF₄** afin d'augmenter le contraste des observations.

1^{er} masque dur SiO₂ : Transfert des motifs et choix de l'épaisseur (Figure II.11)

Les substrats préparés présentent une épaisseur d'oxyde de 5 et 10 nm au-dessus du carbone amorphe. Les images A et B montrent les échantillons dont la couche initiale de SiO₂ était de 5 nm (représentation schématique (i)) alors qu'elle correspond à une épaisseur de 10 nm pour l'image C (ii). Nous pouvons observer l'état de la couche après les gravures successives grâce à l'excellent contraste entre les deux matériaux de la caractérisation MEB. Les motifs de couleur « claire » représentent le masque de SiO₂ et les lignes de couleur « foncée », le carbone amorphe sous-jacent. Les étapes expérimentales de ces échantillons sont :

- le « *procédé standard* »
- une gravure CF₄ de (A) 8 secondes, (B) 10 secondes
- une gravure HBr/Ar/O₂ de 20 secondes.

L'image A montre les motifs répliqués à travers la couche « lumineuse de SiO₂ ». Nous pouvons observer par endroits des lignes de couleurs foncées très contrastées par rapport au SiO₂. L'apparition de ces lignes révèle le matériau sous-jacent (a-C) et l'inhomogénéité de leur répartition montre que le temps de gravure CF₄ n'a pas été suffisant pour réaliser un transfert intégral des motifs. Par ailleurs, comme nous l'avons mentionné, l'échantillon a subi une gravure ultérieure HBr/Ar/O₂ de 20 secondes dédiée à la gravure du a-C. Cette dernière étape de gravure n'a pas gravé la couche de SiO₂, ce qui nous permet de confirmer la grande sélectivité des chimies de gravure utilisées pour les couches SiO₂/ a-C.

En augmentant, le temps de gravure en CF₄ (10 secondes) nous pouvons observer sur **l'image B** la réplique parfaite des motifs dans le masque SiO₂. L'effet de contraste a nettement été augmenté par le transfert des lignes dans la couche de a-C sous-jacente via l'étape de gravure successive HBr/Ar/O₂ de 20 secondes.

Enfin, **l'image C** montre un échantillon dont l'épaisseur initiale du masque de SiO₂ correspond à 10 nm. Le temps de la gravure en CF₄ a donc été augmenté en conséquence (10 -> 20 secondes). La qualité des motifs a été fortement altérée par la gravure CF₄ et donne lieu un transfert très inhomogène. Comme pour le procédé de transfert « *bicouche* », le masque dur d'oxyde de silicium 5 nm semble le plus adapté pour transférer les motifs de la couche de copolymère.

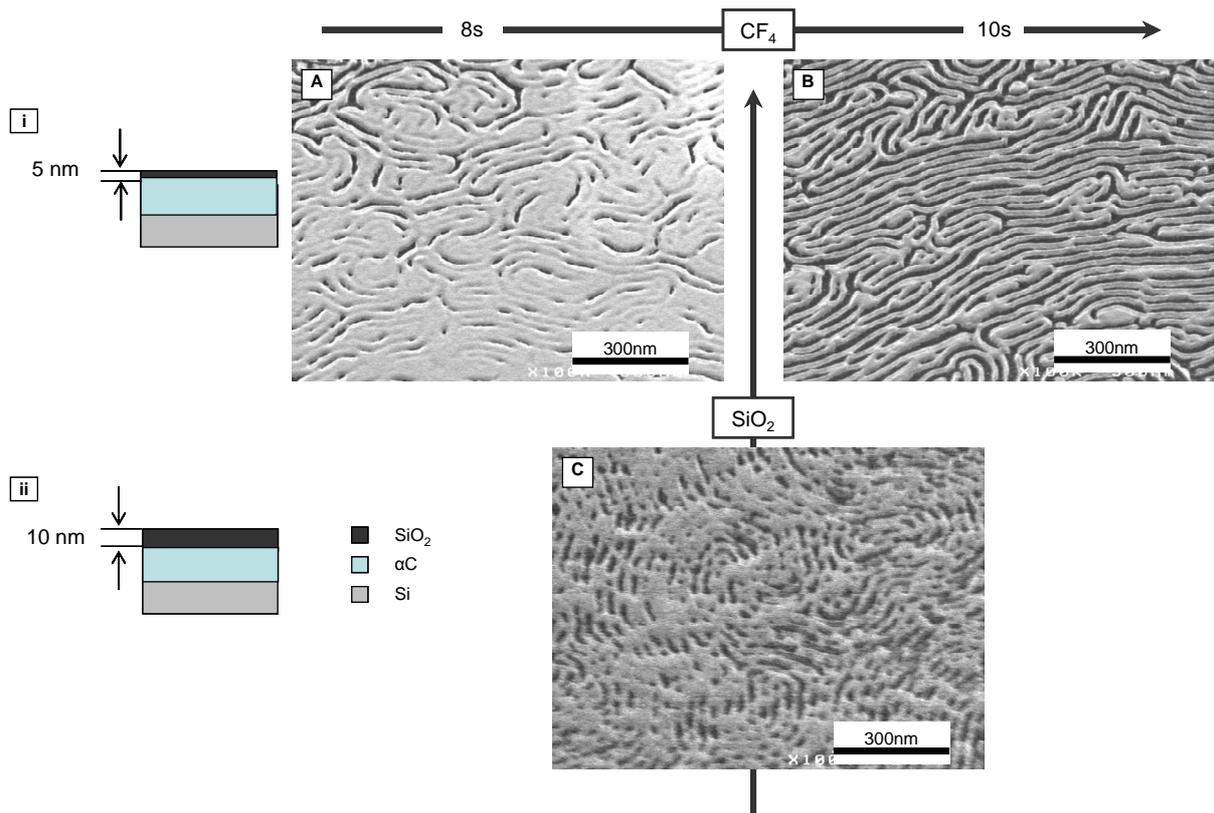


Figure II.11. (A) Masque SiO_2 (5 nm) + CF_4 (8 s) + HBr/Ar/ O_2 (20 s); (B) masque SiO_2 (5 nm) + CF_4 (10 s) + HBr/Ar/ O_2 (20 s) et (C) masque SiO_2 (10 nm) + CF_4 (20 s) + HBr/Ar/ O_2 (20 s).

D'après ces observations, nous validerons le procédé suivant :

- substrat SiO_2 (5 nm)/ a-C(50 nm)/Si
- Gravure CF_4 (paramètre Table II.3) de 10 secondes

Transfert vers le Silicium

Il existe de nombreuses « recettes » pour graver le silicium et le choix dépend essentiellement du matériau utilisé comme masque dur. A partir de précédents résultats [Gay 10], nous avons choisi le mélange $SF_6/CH_2F_2/Ar$ dont les paramètres sont rassemblés dans la Table II.4. Par ailleurs, ne connaissant pas le temps nécessaire pour graver 50 nm de a-C, nous avons expérimenté plusieurs temps (20-50 secondes). L'observation des échantillons réalisés a montré que la chimie HBr/Ar/ O_2 grave également le silicium. Ainsi, nous avons pu comparer le résultat des deux mélanges plasma. La Figure II. 12 montre (A) un échantillon après 50 secondes de HBr/Ar/ O_2 alors que la partie (B) caractérise un échantillon après 20 secondes de HBr/Ar/ O_2 suivi de 20 secondes de $SF_6/CH_2F_2/Ar$. En comparant les images, nous pouvons observer que la qualité du transfert dans le cas (A) est nettement meilleure que dans le cas (B). Ce qui se confirme par la caractérisation des sections de chacun des échantillons : dans le cas A la profondeur du transfert est de ~ 40 nm alors que, dans le cas B, elle n'est que de ~ 18 nm.

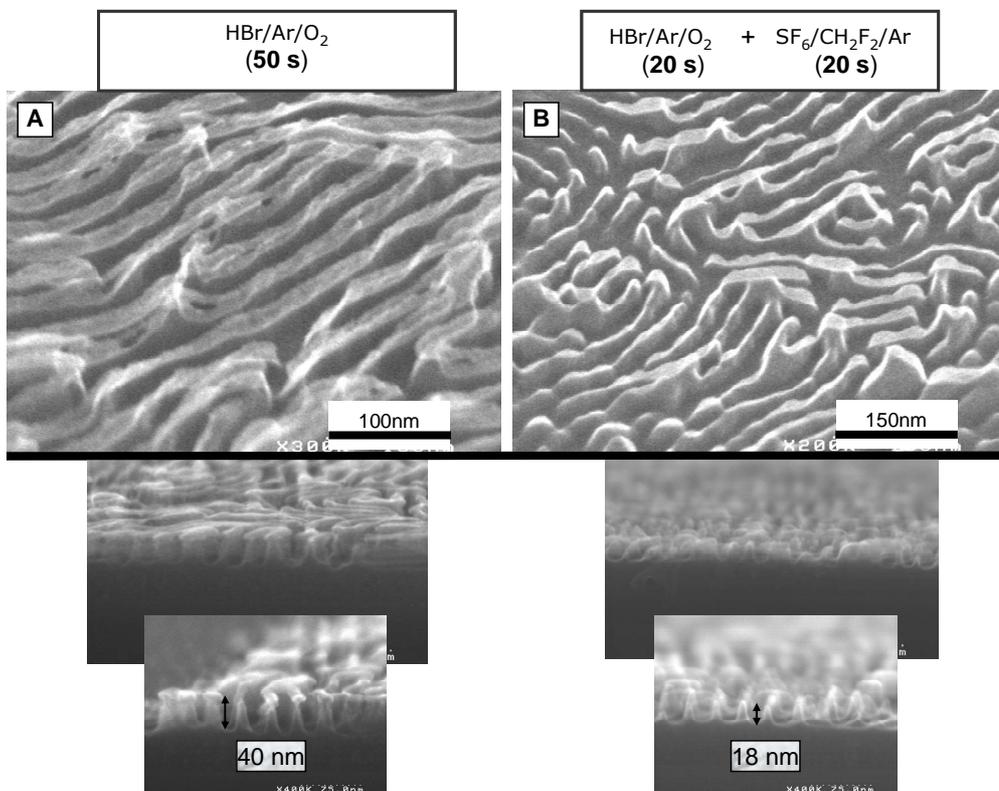


Figure II.12. Images MEB de transfert vers la couche de silicium réalisé avec deux procédés de gravure différents.

Le mélange $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$ a éliminé entièrement le masque d'oxyde de silicium. Il détériore également le masque dur a-C en créant une rugosité à l'extrémité des fils et élargit clairement les motifs répliqués dans le Si par effet d'isotropie de la gravure. Le masque a-C est conservé dans le cas du mélange $\text{HBr}/\text{Ar}/\text{O}_2$, bien que la gravure, également isotrope, ait provoqué l'amincissement des fils (soit l'élargissement des motifs Si). Ainsi, contre toute attente, la gravure $\text{HBr}/\text{Ar}/\text{O}_2$ a permis d'obtenir un meilleur transfert des motifs vers la couche de silicium.

Reproductibilité de la méthode

Le procédé de gravure $\text{HBr}/\text{Ar}/\text{O}_2$ a donc montré sa faculté à transférer les motifs dans la couche de silicium. Les images MEB de la Figure II.13 présentent des échantillons ayant subi ce procédé sur l'équipement LAM9400 (A-B) et sur l'équipement DPS500 (C). L'image B montre la reproductibilité du transfert de la réplique parfaite des motifs du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA sur une surface de plusieurs μm^2 . Dans un premier temps, les procédés de gravure ont été développés sur la LAM9400. En ajustant le paramètre de la puissance « source » (W_{source}) selon le facteur multiplicatif 3/2 (cf. partie I.2.b), nous pouvons observer la reproductibilité du procédé d'un équipement à l'autre (images MEB A-C, Figure II.13).

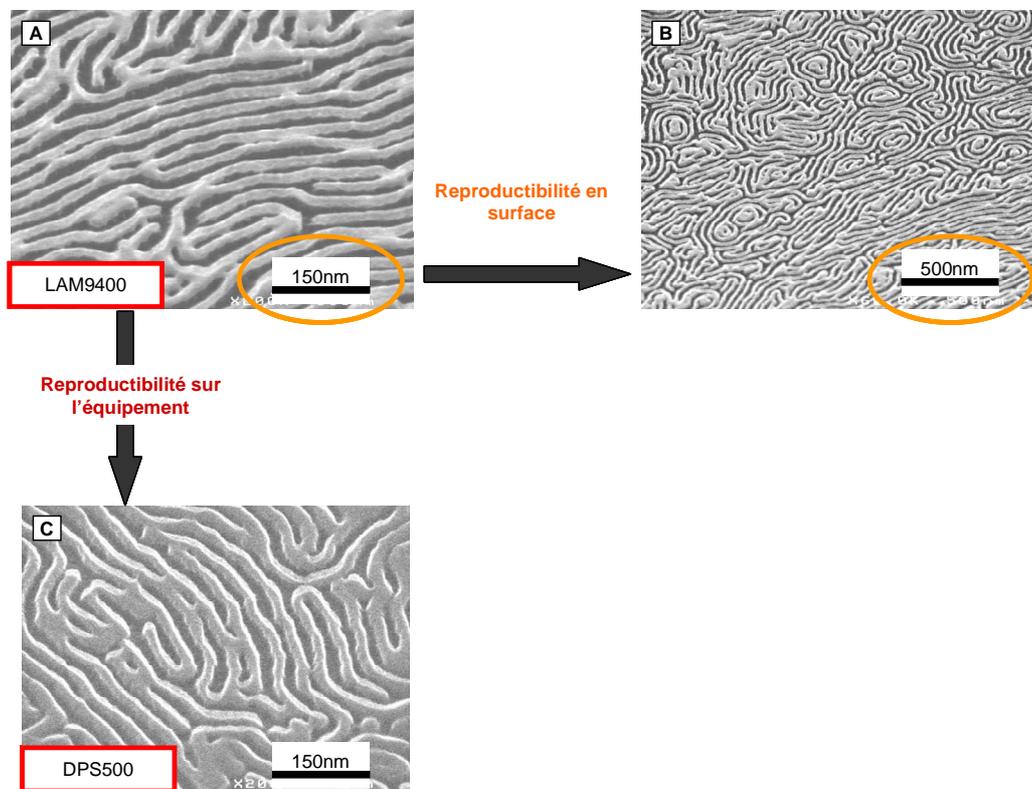


Figure II.13. Images MEB de transfert vers la couche de Si réalisé par le procédé de gravure HBr/Ar/O₂(40) (A), (B) sur l'équipement LAM9400 et (C) DPS500.

Synthèse

L'analyse expérimentale décrit le mode opératoire du procédé développé pour la stratégie « *tri-couche* » et a démontré sa reproductibilité pour transférer les motifs du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA vers la couche de silicium sous-jacente.

Nous retiendrons les étapes expérimentales suivantes pour fabriquer des nanofils Si profonds de ~40 nm à partir d'un substrat SiO₂ (5 nm)/a-C(50 nm)/Si :

- préparation du masque polymère : « *procédé standard* »
- Transfert dans le masque dur de SiO₂ : gravure CF₄ de 10 secondes (paramètres Table II.2)
- Transfert dans le masque dur de a-C : gravure HBr/Ar/O₂ de 20 secondes (paramètres Table II.4)
- Transfert vers le substrat Si : gravure HBr/Ar/O₂ de 20 secondes supplémentaires

La stratégie « *tri-couche* » a donc démontré son potentiel pour la fabrication de nanofils Si de ~40 nm de hauteur, ~20 nm de largeur et ~20 nm d'espacement à partir du masque copolymère. En dépit des nombreuses étapes que requiert cette méthode, le procédé expérimental reste accessible et simple à mettre en place dans une filière microélectronique. Dans le cadre de la réalisation des tels dispositifs, l'inconvénient majeur serait la réalisation des substrats SiO₂ (5 nm)/a-C(50 nm)/Si pour la fabrication de dispositifs. Nous présenterons, dans la partie suivante, une stratégie permettant d'éliminer les étapes expérimentales liées à la fabrication du substrat.

IV. Transfert par « *lift-off* »

1. Principe de la stratégie

Le *lift-off* est devenu un procédé courant dans la fabrication de nanostructures. Le principe est de déposer une couche de matériau « dur » sur une surface à motifs suffisamment hauts, de manière à ce que le dépôt soit discontinu à l'interface du masque. Le dépôt formé au-dessus des motifs de résine disparaît ensuite avec celle-ci par des procédés de gravure et seul le dépôt créé à l'intérieur des motifs demeure intact. La surface de l'échantillon est ainsi recouverte par les motifs inverses de ceux établis préalablement dans la résine. Le matériau de dépôt devient alors le support des nouveaux motifs.

L'application du procédé de *lift-off* au masque de copolymère dibloc est illustrée par la Figure II.14. La représentation schématique A rappelle la configuration du masque de polymère après le « *procédé standard* » de fabrication du masque polymère. Le matériau « dur » est directement déposé sur le masque (schéma B). Le procédé de *lift-off* (schéma C) est ensuite réalisé au moyen de deux étapes de gravures plasma qui seront détaillées dans l'étude expérimentale de cette partie. Enfin, les schémas D et E décrivent la configuration de la couche après transfert des motifs dans les couches sous-jacentes, respectivement, de SiO₂ et Si. Nous noterons que la présence de la couche d'oxyde n'est pas nécessaire dans toutes les méthodes de *lift-off*, elle dépendra du matériau de dépôt utilisé.

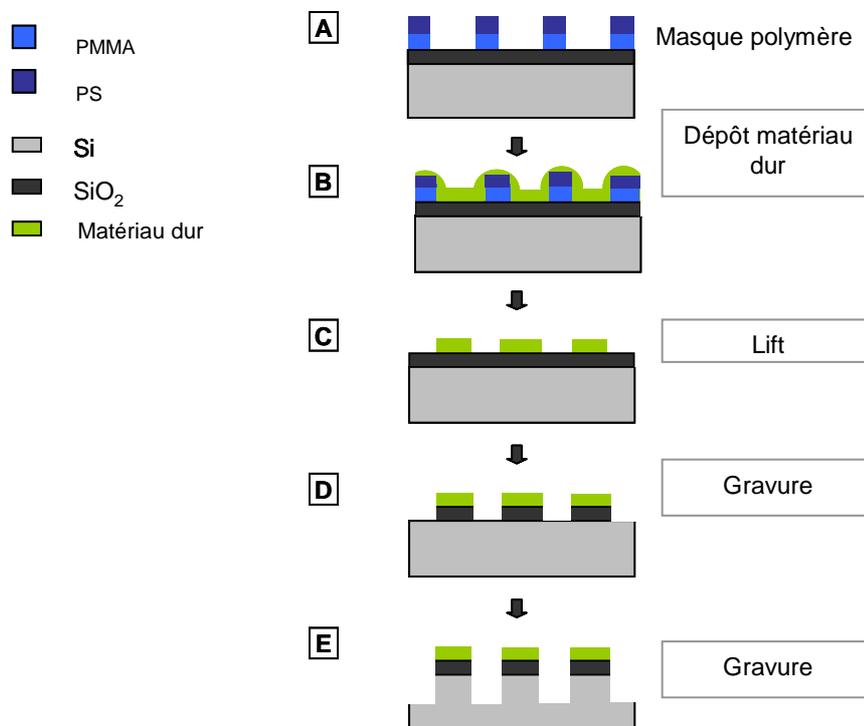


Figure II.14. Représentation schématique des différentes étapes du procédé de *lift-off*.

2. *Lift-off* métallique

a. Procédé expérimental

Dépôt du matériau

Le dépôt de la couche métallique est obtenu par évaporation d'un métal placé dans un creuset porté à haute température. Cette technique présente l'avantage d'une contamination limitée étant donné le niveau de vide obtenu dans cet équipement ($5 \cdot 10^{-7}$ mBar).

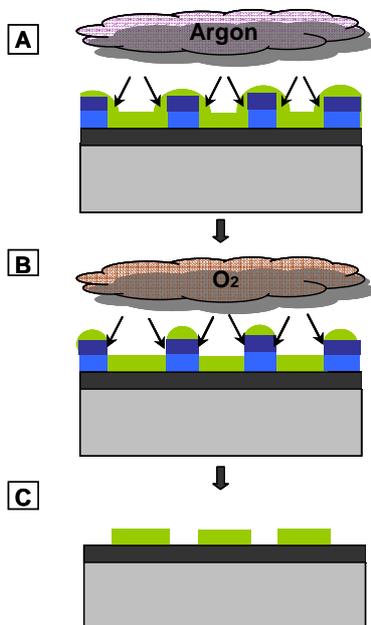
Procédé de gravure

Après dépôt du métal sur le masque polymère, nous pouvons observer sur la représentation schématique de la Figure II.14.B que la couche métallique recouvre entièrement les motifs. L'étape de *lift* requiert donc un procédé permettant d'éliminer sélectivement les lignes polymères recouvertes par le métal. La stratégie schématisée par la Figure II.15 est alors mise en œuvre afin de ne pas altérer le dessin des motifs par le procédé de *lift-off*.

Les paramètres des gravures investies dans cette stratégie sont répertoriés dans la Table II.6.

Table II.6. Paramètres expérimentaux des gravures permettant de réaliser le procédé de *lift-off* (DPS500).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W_{source} (W)	W_{bias} (W)	Temps (s)
Ar(50)	5	320	70	15
O ₂ (80)	10	200	90	60



La première étape consiste à fragiliser les flancs par un plasma argon. Les puissances W_{source} et W_{bias} sont choisies dans le but de produire une gravure à caractère mécanique. Et le temps d'exposition au plasma sera ajusté en fonction du matériau.

La seconde étape correspond au retrait standard des motifs polymères par l'exposition à un plasma oxygène. Les caractéristiques du plasma sont ajustées pour associer l'effet physique ($W_{\text{bias}}/W_{\text{source}}$) et chimique (80 sccm).

Après la succession des deux étapes, les motifs inverses sont ainsi répliqués par des lignes métalliques sur le substrat.

Figure II.15. Représentation schématique de la stratégie de *lift-off*.

Après le procédé de *lift-off*, le masque métallique est prêt pour le transfert des motifs inversés vers le substrat sous-jacent. Les procédés de gravure CF_4 et $HBr/Cl_2/O_2$ employés pour le transfert dans les couches SiO_2/Si sont similaires à ceux utilisés dans les parties II et III.

b. Résultats

Dépôt Au

A partir du procédé développé au laboratoire, la méthode de *lift-off* a été investie pour fabriquer des nano-plots métalliques sur une surface à partir de l'organisation cylindrique orientée perpendiculairement au substrat. Comme le montre l'image MEB de la Figure II.16. (i), la réplique homogène des motifs réalisée par le dépôt d'or permet d'envisager l'utilisation cette technique pour le transfert vers une couche sous-jacente, mais également pour la configuration parallèle des cylindres. Ainsi, en s'appuyant sur le procédé développé, la technique de *lift-off* est expérimentée sur le masque polymère (après les étapes du « *procédé standard* ») avec un dépôt d'Au.

En partant du procédé établi, nous avons choisi d'expérimenter la gamme d'épaisseur métallique : $t_{Au} = 5-10$ nm (par pas de 1 nm). L'image A de la Figure II.16 présente le résultat d'un dépôt de 10 nm sur le masque polymère. A ce stade, les motifs sont difficilement perceptibles. Après les étapes de gravure du *lift-off* décrit dans la partie a), le dessin des motifs de copolymères à blocs se devine par effet de contraste sur l'image MEB (B). Cependant, la réplique est relativement médiocre et présente de nombreux défauts. Enfin, la caractérisation MEB (C) du transfert dans le substrat sous-jacent décrit la discontinuité attendue des « lignes » métalliques.

Après avoir modifié les paramètres de dépôt et de gravure, les résultats obtenus pour cette méthode restent particulièrement décevants. Les hypothèses attribuées à cet échec sont les suivantes :

- Inhomogénéité du dépôt métallique
- Qualité et hauteur du masque de polymère

Il est connu que le dépôt métallique réalisé par évaporation sous vide n'est homogène sur l'échantillon directement placé sous le creuset qu'à partir d'une épaisseur minimale. D'après les résultats obtenus pour ces équipements, nous pouvons attendre un dépôt homogène pour une épaisseur de ~ 5 nm. Par ailleurs, la nature discontinue du masque et les affinités Au-PS qui seront décrites dans les chapitres II et III pourraient perturber l'homogénéité du dépôt. Afin d'écarter cette hypothèse, le platine, sans interaction sélective connue avec les polymères PS-PMMA, est sélectionné pour entreprendre un nouvel essai du procédé de *lift-off*.

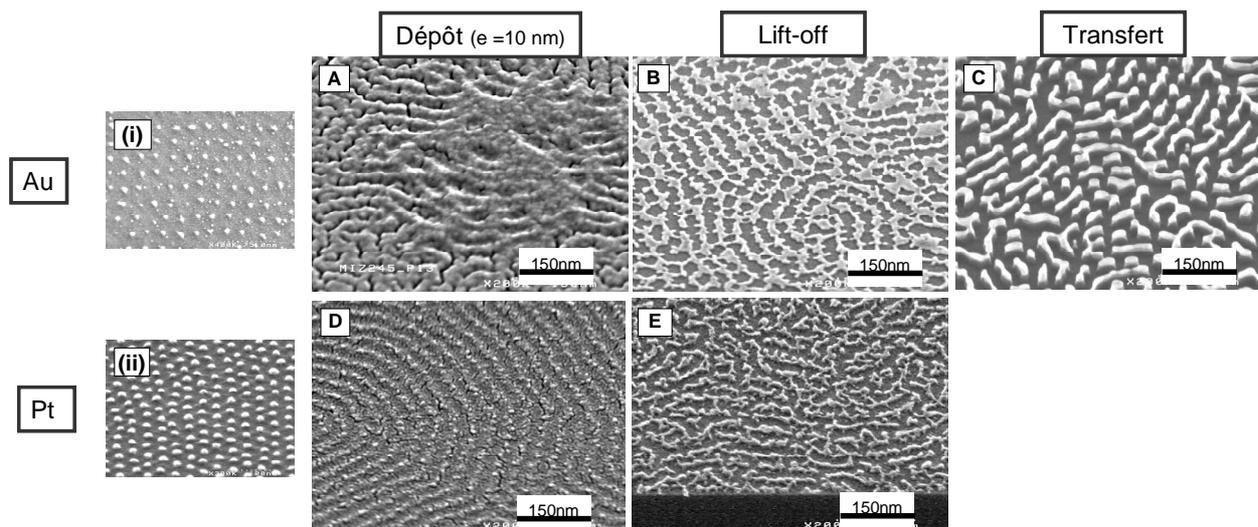


Figure II.16. Résultats expérimentaux du procédé de *lift-off* réalisé pour un dépôt d’Au et de Pt.

Dépôt Pt

Comme le montre l’image (ii) de la Figure II.16, nous avons expérimenté la méthode préalablement explicitée sur un masque de copolymère dibloc à configuration cylindrique orientée perpendiculairement au substrat. La réplique métallique des motifs décrite par la caractérisation MEB (ii) est homogène et conforme au modèle du masque de polymère initial. Après validation du procédé, nous avons expérimenté le *lift-off* à partir du masque de copolymère dibloc à configuration cylindrique orientée parallèlement au substrat.

La même gamme d’épaisseur que pour le dépôt d’Au est expérimentée pour le Pt (5-10 nm). L’image D de la Figure II.16 montre la caractérisation MEB d’un dépôt de 10 nm sur le masque de copolymère préparé par le « *procédé standard* ». Le dessin des motifs apparaît clairement à travers le dépôt métallique. Enfin, l’image E caractérise le même échantillon après les étapes de gravure du *lift-off*. La qualité de la réplique s’est nettement détériorée et la grande discontinuité des fils métalliques nous a convaincu de ne pas poursuivre les étapes de transfert.

L’utilisation du Pt a permis d’améliorer l’homogénéité du dépôt métallique. Cependant, nous n’avons pas réussi à développer un procédé convenable de *lift-off* à partir du masque de copolymère PS-*b*-PMMA en phase C_∥.

Ainsi, ce seraient les propriétés du masque polymère qui ne conviendraient pas aux caractéristiques nécessaires pour mettre en œuvre la méthode de *lift-off* métallique. Par exemple, la hauteur, de l’ordre de ~10 nm, est inférieure à celle décrite par la configuration verticale (~25 nm) du même système PS-*b*-PMMA. La qualité du masque peut également être soupçonnée d’être la cause de la dégradation des motifs après les étapes de gravure. Le descriptif de la préparation du masque polymère, établi dans la partie I.3 de ce chapitre, a montré que la gravure n’a permis d’atteindre que partiellement le substrat sous-jacent. Ce défaut de structure a pu être contourné par une gravure successive directement dans la couche sous-jacente. Or, dans le cas de cette méthode, la couche résiduelle de polymère localisée sous le dépôt métallique constitue un défaut structurel inévitable générant, lors de l’étape de gravure O₂, une discontinuité partielle des motifs.

La méthode de *lift-off* métallique ne sera donc pas retenue pour reproduire et transférer les motifs du masque PS-*b*-PMMA en phase C_{II}. Par ailleurs, nous remarquons que la nature métallique du matériau de dépôt présente un inconvénient dans l'utilisation de cette stratégie. En effet, certains métaux sont considérés comme très contaminants dans les procédés de fabrication de microélectronique (Au, Pt, Cu...).

Afin d'exploiter le potentiel de cette méthode, la recherche d'un matériau original de dépôt a permis d'ouvrir de nouvelles perspectives. La partie suivante sera dédiée à la description de ce nouveau procédé.

3. Lift-off Al₂O₃

Au vu des contraintes imposées par la fabrication des dispositifs que nous venons de mentionner, les recherches se sont portées sur des matériaux compatibles avec les procédés développés. Les travaux de Sinha *et al.* ont montré la faisabilité d'un dépôt sélectif ALD d'oxyde de titane TiO₂ sur un masque de PMMA. [Sin 06] En s'appuyant sur le même principe de dépôt sélectif, nous proposons d'utiliser un dépôt ALD d'alumine Al₂O₃ sur le masque de copolymère PS-*b*-PMMA. Dans la perspective d'une application à la méthode de *lift-off*, ce matériau original et non contaminant est donc expérimenté pour le transfert des motifs de copolymère.

a. Caractéristiques du dépôt Al₂O₃

La méthode d'ALD permet de déposer des couches atomiques et consiste à exposer successivement une surface à différents précurseurs chimiques. Les étapes où les précurseurs réagissent chimiquement avec la surface sont intercalées entre des étapes où la chambre est purgée pour éliminer les espèces volatiles et impuretés. La couche d'Al₂O₃, créée par exposition alternée aux précurseurs tri-méthyles aluminium (TMA+H₂O), est ainsi déposée sur le masque polymère (fabriqué selon le « *procédé standard* »). C'est la nature chimique de ce précurseur qui va déterminer la sélectivité du dépôt en se positionnant de manière privilégiée sur des surfaces hydrophiles. Comme cela a été mentionné plusieurs fois, le PS est caractérisé par sa nature hydrophobe. La sélectivité hydrophile/hydrophobe est alors engendrée par la présence de liaisons -OH nettement plus nombreuses à l'intérieur des motifs ouverts sur l'oxyde de silicium SiO₂ que sur les lignes de PS.

Etude de la nucléation

Afin d'évaluer la sélectivité du dépôt d'alumine entre les deux matériaux, l'étude du dépôt en fonction de la quantité de précurseurs a été réalisée pour cinq échantillons (5, 10, 30 et 55 cycles) par le LETI. L'épaisseur de la couche d'Al₂O₃ est ensuite mesurée par ellipsométrie. Le graphe de la Figure II.17.A présente les résultats de la croissance de la couche d'Al₂O₃ sur une surface de SiO₂ (en rouge) et sur une surface de PS (en noir). Nous pouvons constater que l'évolution sur la couche de SiO₂ est linéaire comme le prévoit l'application de cette méthode de dépôt. Au contraire, le dépôt d'alumine décrit sur la couche de PS un retard de cycles par rapport à la couche de SiO₂. Bien que le taux de croissance soit plus faible sur le PS (0,035 nm.min⁻¹) que sur le SiO₂ (0,074

nm.min⁻¹) [Gay 10] pour une succession de cycles supérieure à cinq, il n'est pas constant dans le cas du PS. D'après l'observation de l'image MEB de la Figure II.17. B, le retard à la nucléation est attribué à la formation d'îlots localisés spécifiquement sur les groupements hydroxyles très peu nombreux à la surface de PS. L'hypothèse formulant le mode de croissance du dépôt d'Al₂O₃ est illustrée par la représentation schématique de la Figure II.17 (C) pour une surface de SiO₂ et (D) pour une surface de PS.

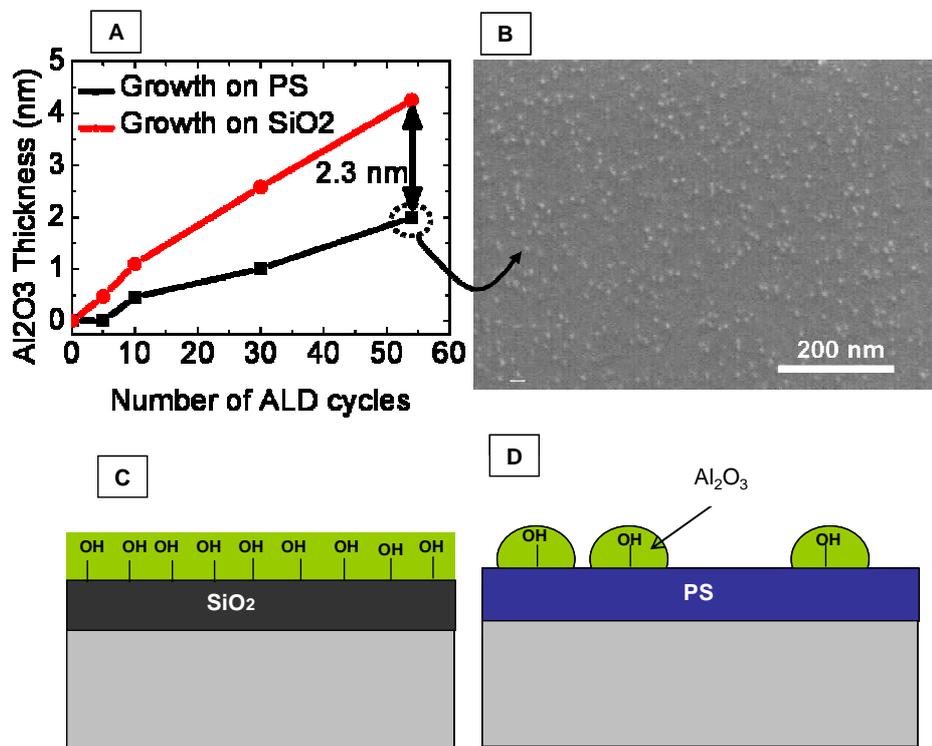


Figure II.17. (A) Evolution de l'épaisseur d'Al₂O₃ mesurée par ellipsométrie en fonction du nombre de cycles de dépôt, (B) Images MEB d'une surface de PS après 55 cycles de dépôt ALD,[Gay 10] et représentation schématique du dépôt d'alumine (C) sur une surface de SiO₂ et (D) sur une surface de PS.

Le dépôt d'alumine réalisé pour cette expérimentation a été effectué sur une couche de PS n'ayant subi aucun traitement préalable. Or, la préparation du masque de copolymère PS-*b*-PMMA nécessite des étapes de gravure Ar et Ar/O₂ ainsi qu'un traitement chimique préalable (acide acétique) provoquant une perte d'hydrophobicité. Afin d'y remédier, l'exposition du masque polymère à un court plasma CF₄ pourra rétablir la nature hydrophobe des motifs polymères. En effet, le plasma fluoré permet de créer des liaisons CF_x sur la couche polymère générant ainsi l'hydrophobicité de la couche surfacique.[Egi 94, God 01, Avr 08]

Etude de la sélectivité

Le masque de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA est fabriqué selon le « *procédé standard* » sur des plaques 200 mm. Une gravure CF₄ de 5 secondes (paramètres Table II.3) est réalisée directement après la préparation du masque. Cette étape provoquera la formation de liaisons CF_x autour des motifs de PS, mais permettra également de s'assurer que le masque est ouvert sur le SiO₂ sous-

jacent. Ensuite, les plaques sont trempées dans une solution HF afin de créer les terminaisons -OH avant d'effectuer le dépôt Al_2O_3 de 5 nm.

La caractérisation des échantillons après l'ensemble des étapes expérimentales est reportée par la Figure II.18. Nous pouvons observer les motifs du masque de copolymère à travers la couche homogène d' Al_2O_3 . Cependant, la sélectivité du dépôt attendue entre les lignes de PS et les lignes ouvertes sur le SiO_2 n'apparaît pas. Le contraste de l'image MEB de droite permet seulement d'observer la discontinuité du dépôt sur les lignes de PS.

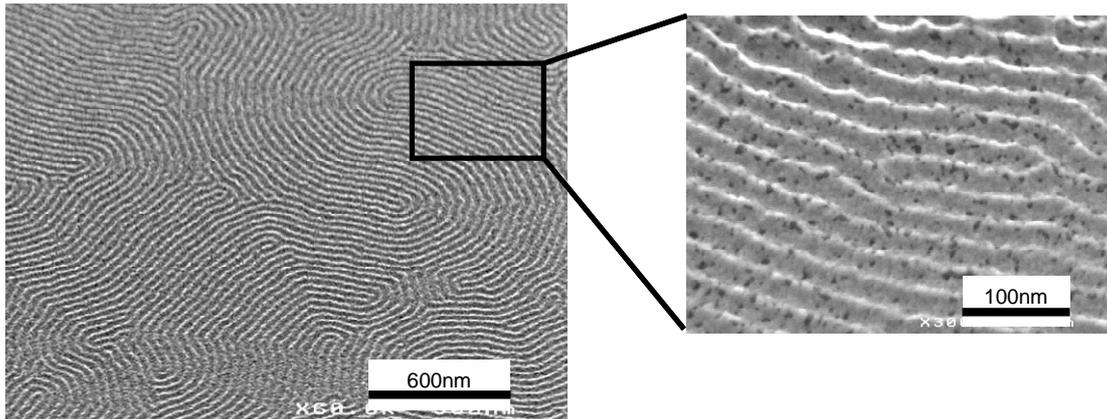


Figure II.18. Dépôt Al_2O_3 (5 nm) sur le masque de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA fabriqué selon le « procédé standard ».

A ce stade expérimental, les observations montrent une faible sélectivité PS- SiO_2 . Néanmoins, l'étude de la nucléation a montré la croissance préférentielle de l' Al_2O_3 sur l'oxyde SiO_2 . Nous pouvons donc supposer que l'épaisseur à l'intérieur des motifs (sur le SiO_2) est supérieure à celle au dessus des lignes de PS. La vérification de cette hypothèse permettrait d'assurer la réussite du *lift-off* ultérieur. Cependant, les méthodes de caractérisation ne permettent pas de déterminer la différence d'épaisseur du dépôt entre les deux zones géographiques du masque. Ainsi, afin d'évaluer l'efficacité de la méthode, nous proposons de poursuivre le procédé expérimental de *lift-off*.

b. Résultats du procédé de *lift-off*

Selon la même procédure que le *lift-off* métallique, deux étapes de gravure sont investies et réalisées par des plasmas (1) Ar et (2) O_2 . Les paramètres utilisés sont similaires à ceux répertoriés dans la Table II.5, seul le temps de l'étape de gravure argon a été ajusté. En partant des résultats du *lift-off* métallique, nous avons réalisé des essais de gravure Ar dont le temps varie de 15 à 50 secondes suivis d'une gravure O_2 fixée à 50 secondes. La Figure II.19 montre une partie des résultats après les deux étapes successives.

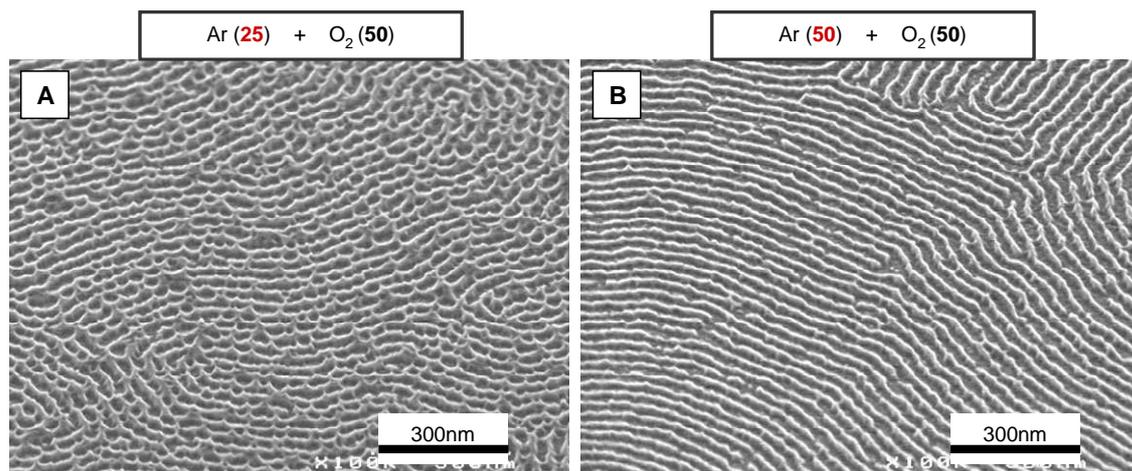


Figure II.19. Images MEB des échantillons ayant subi le procédé de *lift-off* après un dépôt Al_2O_3 (5 nm) sur le masque de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA fabriqué selon le « *procédé standard* ».

L'image (A) caractérise le procédé de 25 secondes d'argon suivi de 50 secondes d' O_2 . Les motifs apparaissent par contraste mais sont dénaturés par de nombreuses discontinuités. En augmentant le temps de gravure argon (50 secondes), nous pouvons observer sur l'image B la nette amélioration de la réplique des motifs après le procédé de *lift-off*. Quelques discontinuités apparaissent ponctuellement et sont attribuées aux défauts créés par les étapes de fabrication du masque polymère.

Les étapes de gravure plasma argon (50 s) et O_2 (50 s) sont donc validées pour le procédé de *lift-off* à partir d'un dépôt d' Al_2O_3 de 5 nm. La réplique inversée des motifs est décrite par les lignes d' Al_2O_3 et peut directement être utilisée dans la fabrication de réseaux denses de nanostructures. Dans ce cas, le film de copolymère est utilisé en tant que masque de dépôt. Par ailleurs, dans le cadre de cette étude, l'objectif est d'utiliser les motifs de copolymère dibloc pour fabriquer des nanofils silicium. Nous utiliserons donc cette réplique en tant que masque dur pour transférer les motifs inversés dans le substrat sous-jacent. Les paragraphes suivants seront consacrés à l'étude du transfert dans la couche de SiO_2 et de Si.

c. Résultats du procédé de transfert

Nous avons vu que les chimies utilisées pour le transfert vers la couche de silicium ($\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ et $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$) génèrent une forte dégradation du masque polymère. En prévision d'éventuelles difficultés de transfert, deux types de substrats sont préparés selon la configuration suivante :

- SiO_2 (2 nm) / Si
- SiO_2 (20 nm) / Si

La couche d'oxyde SiO_2 à la surface du substrat est nécessaire pour opérer la sélectivité du dépôt Al_2O_3 . La première configuration de substrat permettra de réaliser un transfert direct vers le Si ($\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ et $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$). Et la seconde configuration constituée d'un masque de SiO_2 plus épais (20 nm) permettra de réaliser un premier transfert en utilisant un plasma fluoré.

Les couches d'oxyde de silicium sont créées par oxydation thermique directement sur les plaques de silicium. Le masque polymère est ensuite fabriqué selon le « *procédé standard* », et le dépôt suivi du *lift-off* est réalisé à partir des paramètres validés dans la partie précédente.

Dans un premier temps, nous évaluerons la résistance du masque à la gravure CF_4/CH_2F_2 dédiée au transfert dans la couche d'oxyde de silicium en utilisant les plaques SiO_2 (20 nm) / Si. Puis, le transfert direct vers silicium sera ensuite estimé avec les procédés $HBr/Cl_2/O_2$ et $SF_6/CH_2F_2/Ar$ à partir des deux configurations de substrats (SiO_2 (2 nm) / Si et SiO_2 (20 nm) / Si).

Transfert par gravure CF_4/CH_2F_2

Afin d'améliorer la qualité du transfert dans la couche d'oxyde de silicium, la « recette » standard a été modifiée, comme le montrent les paramètres de la table II.7. Nous avons choisi un mélange CF_4/CH_2F_2 dans le but d'optimiser la gravure de la couche d'oxyde et de préserver le masque dur d' Al_2O_3 . En effet, à la suite du procédé de *lift-off*, le masque est libéré des résidus polymères, et décrit les lignes d'alumine sur la surface SiO_2 . L'ajout du gaz CH_2F_2 permettra donc de créer :

- une couche de passivation par polymérisation exclusivement sur les flancs des motifs [God 06, Tac 99]
- des espèces Al-F non volatiles à la surface assurant la résistance du masque Al_2O_3 .

Par ailleurs, nous utiliserons la première configuration de substrat SiO_2 (20 nm) / Si pour expérimenter le transfert dans la couche de SiO_2 , puis dans celle de silicium.

Table II.7. Paramètres expérimentaux des gravures permettant de réaliser le transfert vers la couche de SiO_2 (DPS500).

Gaz (sccm)	Pression (mT)	W_{source} (W)	W_{bias} (W)	Temps (s)
$CF_4(35)/CH_2F_2(5)$	10	300	30-50	25-100

La Figure II.20 rassemble les résultats obtenus pour la gravure CF_4/CH_2F_2 . Les graphes A et B permettent de suivre l'évolution de la profondeur du transfert dans le substrat sous-jacent en fonction du temps de gravure respectivement pour une puissance W_{bias} de 30 et 50 W. La qualité du transfert est caractérisée par les images MEB positionnées sur les graphes.

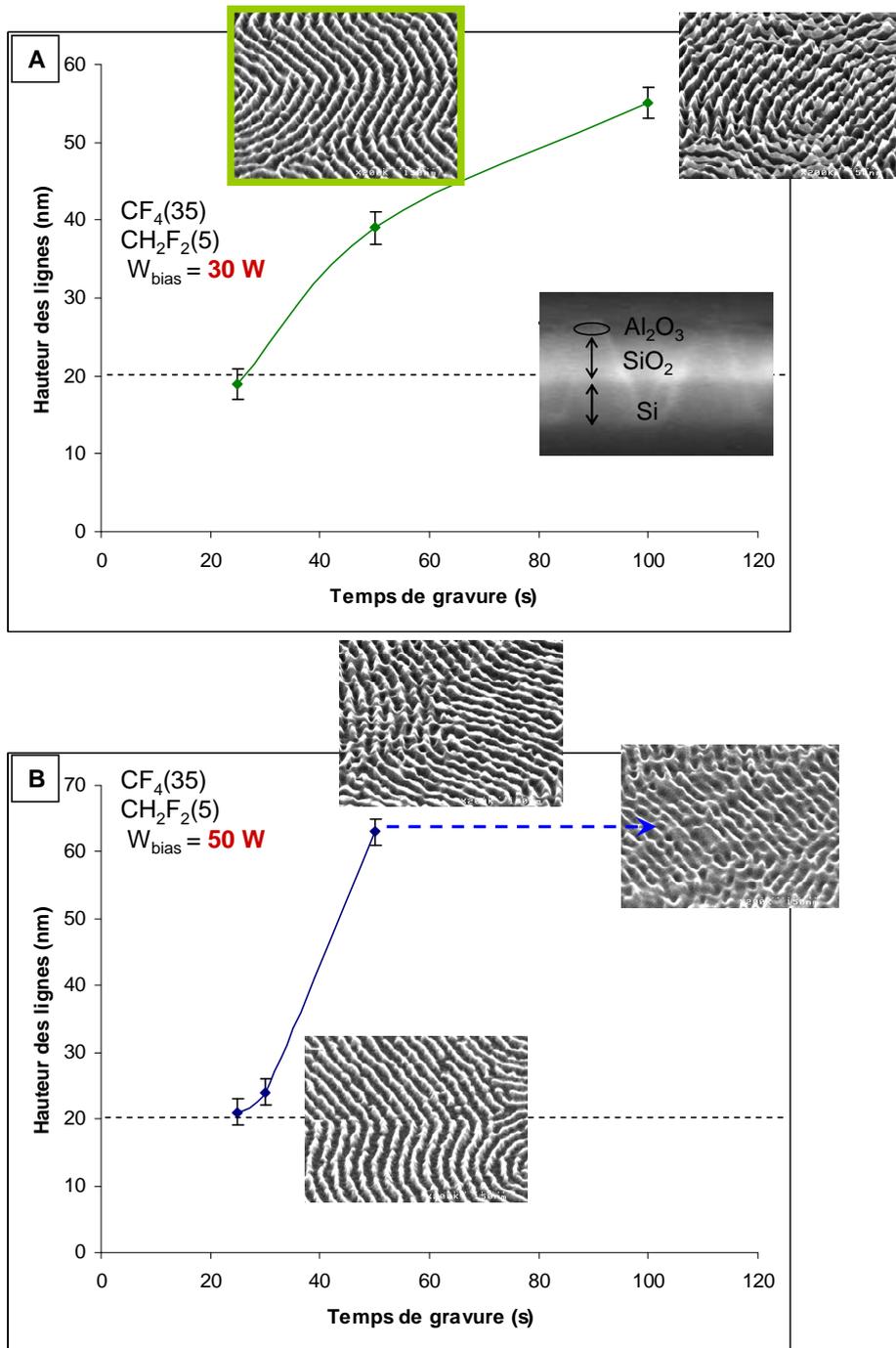


Figure II.20. Evolution de la profondeur des motifs transférés en fonction du temps de gravure pour un plasma (A) $W_b = 30$ W et (B) $W_b = 50$ W.

A- $W_{bias} = 30$ W

Nous pouvons observer que la hauteur des motifs est inférieure à 20 nm pour le temps de 25 secondes. Ceci indique que la gravure n'a pas permis d'atteindre la couche de silicium puisque la configuration du substrat utilisé est : SiO₂ (20 nm) / Si. En multipliant par deux le temps de gravure, nous pouvons observer, sur l'image MEB correspondant à cet échantillon, la réplique homogène des motifs transférés dans 40 nm du substrat (SiO₂ ~ 20 nm / Si ~ 20 nm). Enfin, après 100 secondes de gravure, la rugosité des lignes observée sur la caractérisation MEB montre que le masque d'oxyde SiO₂ a été endommagé.

B- $W_{\text{bias}}=50\text{w}$

En augmentant la puissance de bombardement, le transfert a atteint la couche de Si après 25 secondes. Et, après 50 secondes, la hauteur des lignes est supérieure de ~ 20 nm par rapport à celles gravées par bombardement moins énergétique ($A-W_{\text{bias}}=30\text{w}$). Nous observons également ici la détérioration du masque $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ qui génère par la suite un transfert médiocre de motifs après 100 secondes (image MEB indiquée par la flèche en pointillé bleu).

D'après ces observations, le plasma moins énergétique ($W_{\text{bias}}=30\text{w}$) est le plus adapté puisque le masque $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ est préservé au-delà du transfert dans la couche de SiO_2 et a également permis d'entamer celui vers le silicium. Lorsque le masque est détérioré, le transfert n'est plus homogène et crée une rugosité à la surface des lignes. La qualité du transfert est donc assurée lorsque le masque $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ est entièrement préservé. L'image MEB encadrée en vert sur la Figure II.20 décrit le résultat du procédé dont nous validerons les paramètres pour un transfert $\text{SiO}_2\sim 20$ nm / $\text{Si}\sim 20$ nm, soit :

- configuration de substrat SiO_2 (20 nm) / Si
- gravure $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$ (Table II.7) $W_{\text{bias}}= 30$ W, $t=50$ s

Le plasma $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$ a montré son habilité à opérer un transfert tout à fait convenable dans le silicium. Cependant, l'utilisation de la même chimie pour graver les deux couches successives présente plusieurs inconvénients :

- limitation de la profondeur de transfert
- absence totale de sélectivité entre les gravures des couches SiO_2/Si

Afin d'exploiter les propriétés de sélectivité entre les deux matériaux, nous proposons d'utiliser les recettes spécifiques à la gravure du silicium dans le but d'augmenter la profondeur et d'améliorer la qualité du transfert. La partie suivante est consacrée à l'étape spécifique du transfert vers le silicium.

Transfert par gravure sélective

Les mélanges plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ et $\text{SF}_6/\text{CH}_2\text{F}_2/\text{Ar}$, utilisés pour la gravure du Si, ont été sélectionnés pour l'étude expérimentale de la gravure sélective. Les paramètres des « recettes » ne sont pas modifiés par rapport aux études précédentes et sont donc respectivement répertoriés dans les Tables II.6 et 7. Le transfert des lignes Al_2O_3 vers la couche de SiO_2 est réalisé par la gravure $\text{CF}_4/\text{CH}_2\text{F}_2$ décrite dans le paragraphe précédent. La Figure II.21 présente les images MEB des essais de transfert utilisant les deux chimies sur les deux configurations de substrat SiO_2/Si .

SiO_2 (20 nm) / Si

Comme le montre l'image A, le premier mélange $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ a permis de transférer une réplique relativement homogène des motifs dans le Si. Cependant, nous pouvons observer des discontinuités ponctuelles apparaissant à la surface du masque résiduel $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. La profondeur du transfert (73 nm soit $\text{SiO}_2\sim 20$ nm/ $\text{Si}\sim 53$ nm) et la qualité des flancs sont illustrées par la section de l'échantillon.

Le second mélange SF₆/CH₂F₂/Ar caractérisé par l'image B a généré un mauvais transfert des motifs et a fortement endommagé le masque Al₂O₃/SiO₂ après seulement 15 secondes de gravure. L'image de la section montre l'érosion inhomogène des lignes à la surface et à l'intérieur des motifs.

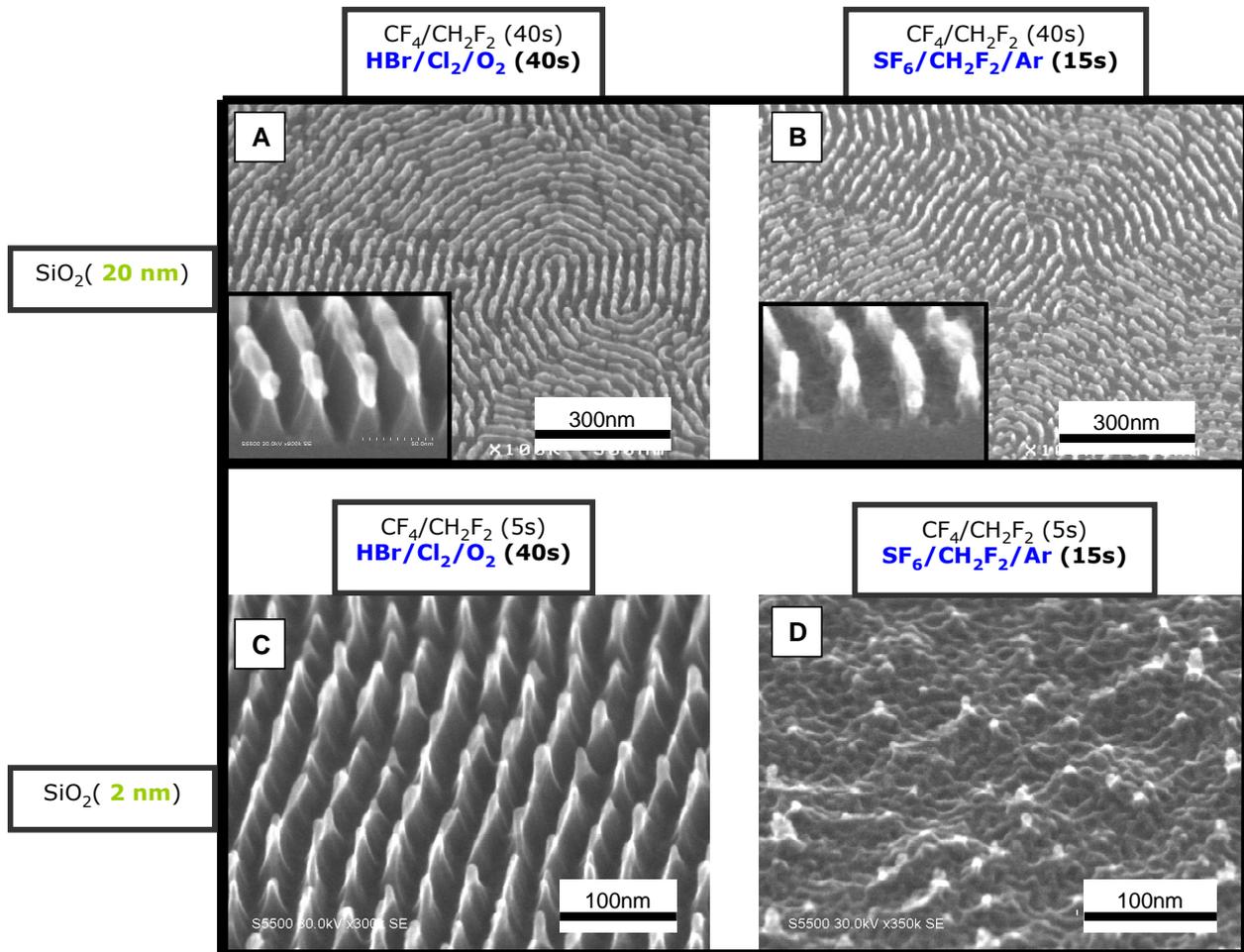


Figure II.21. Transfert des motifs du *lift-off* Al₂O₃ dans le Si par deux mélanges plasma.

Les résultats très encourageants nous ont incités à expérimenter la seconde configuration de substrat. La faible épaisseur de SiO₂ de cette configuration (2 nm) permettra d'opérer un transfert vers le silicium direct et plus profond en fonction de la résistance du masque.

SiO₂(2 nm) / Si

Les images C et D présentent la caractérisation MEB de transfert dans les 2 nm de SiO₂ réalisé par 5 secondes de CH₂F₂/CF₄ suivies respectivement de plasma (C) HBr/Cl₂/O₂ et (D) SF₆/CH₂F₂/Ar.

L'image C montre que le dessin des motifs est préservé et que le transfert de ~40 nm vers la couche de Si sous-jacente occasionné par le premier mélange (HBr/Cl₂/O₂) est régulier. Par ailleurs, en comparant avec l'image A dont la configuration de substrat est SiO₂(20 nm)/Si, nous pouvons remarquer l'élargissement des lignes générant la dégradation générale du masque.

L'image D présente le résultat du transfert effectué avec le second mélange plasma (SF₆/CH₂F₂/Ar). La surface décrit une rugosité aléatoire caractérisée par l'absence totale des motifs du masque copolymère.

Synthèse

En termes de sélectivité, le premier mélange HBr/Cl₂/O₂ est clairement plus adapté à la gravure du silicium pour une configuration de substrat SiO₂/Si. La mesure de la profondeur des transferts vers le Si (~53 nm (A), ~40 nm (C)) et la qualité des répliques certifie une meilleure aptitude à la gravure « profonde » de la configuration SiO₂(20 nm)/Si que celle de la configuration SiO₂(2 nm)/Si. Par ailleurs, les défauts structurels du masque de polymère mentionnés dans la méthode de *lift-off* métallique réapparaissent ici par quelques discontinuités dans le transfert. Bien que la réplique ne soit pas parfaitement homogène dans le premier cas (SiO₂(20 nm)/Si), nous retiendrons la profondeur de transfert SiO₂/Si presque 4 fois supérieure à la largeur des lignes du masque Al₂O₃.

d. Conclusion

Afin de comparer le profil des différents procédés de transfert, la profondeur et la largeur des motifs à l'interface SiO₂/Si ont été mesurées et sont illustrées par le graphe de la Figure II.22. Le résultat obtenu pour la succession de gravures CF₄/CH₂F₂ - SF₆/CH₂F₂/Ar montre un transfert peu profond et des motifs étroits. Dans le cas du transfert effectué par CF₄/CH₂F₂ suivi de HBr/Cl₂/O₂, les lignes sont plus larges et nettement plus profondes. Enfin, lorsque le transfert est réalisé en utilisant uniquement le plasma CF₄/CH₂F₂, les motifs sont moins profonds, mais clairement plus larges.

Excepté pour le premier cas, la qualité du transfert dans le Silicium nous permet d'envisager l'utilisation de ces procédés dans la fabrication de nanostructures.

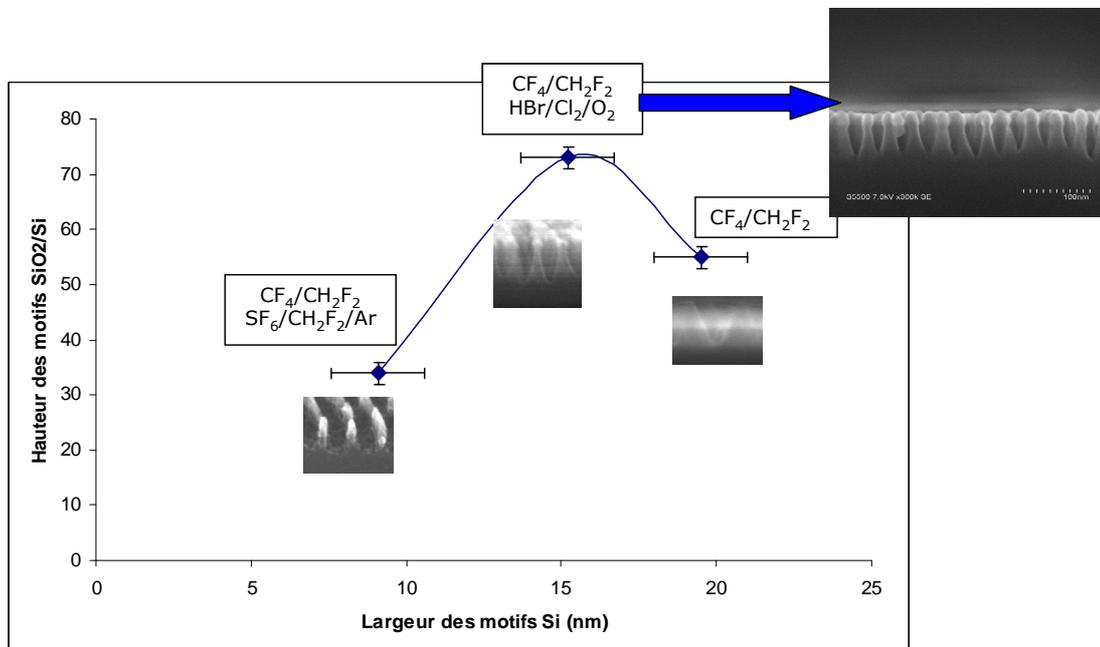


Figure II.22. Transfert des motifs du *lift-off* Al₂O₃ dans le Si par deux mélanges plasma.

La technique de *lift-off* utilisant le dépôt d'alumine a montré son efficacité dans le transfert des motifs du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA par gravure plasma. Et selon les applications, les paramètres des étapes de gravures pourront être ajustés pour moduler la profondeur du transfert et la largeur des motifs.

Cette méthode novatrice sera donc privilégiée par rapport au *lift-off* métallique pour la fabrication de nanostructures (Al_2O_3) et pour le transfert vers les couches Si/SiO₂ sous-jacentes.

Conclusion

Ce chapitre a présenté l'étude expérimentale du transfert par gravure plasma des motifs de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA dans le silicium. Deux voies ont été étudiées : le transfert des motifs utilisant les couches sous-jacentes comme masque dur (transfert direct) et la technique de *lift-off*. Chacune a fait l'objet de deux stratégies qui ont été mises en œuvre et analysées dans cette étude.

La méthode de transfert direct « **bicouche** » a donné des résultats plutôt mitigés. Toutefois, l'utilisation de cette stratégie pour fabriquer des nanofils dont la hauteur ne dépasse pas **15-20 nm** peut clairement être envisagée.

Le transfert direct « **tri-couche** » a permis de transférer dans **~40 nm** de silicium la réplique parfaite des motifs de copolymère. L'étude expérimentale a également montré l'homogénéité surfacique du transfert et la reproductibilité de la technique sur deux équipements. Ce procédé expérimental, validé par les résultats de cette étude, pourra donc être utilisé et éventuellement ajusté selon les applications.

La méthode de ***lift-off* métallique** n'a montré aucun résultat satisfaisant. Et, bien que cette technique ait été efficace pour la configuration verticale du même système de copolymère, elle ne semble pas envisageable pour transférer le masque moins profond de la configuration horizontale.

Au contraire, le « ***lift-off* Al₂O₃** » a permis de fabriquer des lignes d'alumine sur le substrat par reproduction des motifs inversés du masque de copolymère initial. L'étude approfondie a démontré la faisabilité de la technique et la résistance du masque à des gravures profondes (**>50 nm**) par rapport aux dimensions des motifs. Cette stratégie novatrice laisse donc espérer des applications prometteuses dans la fabrication de réseaux denses de nanostructures.

- Chapitre III -
Etude de l'interaction
Au/PS-*b*-PMMA

I. Utilisation d'un masque métallique

Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, une monocouche de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA présente une épaisseur de seulement 30 nm. Afin de transférer les motifs dans le substrat sous-jacent, plusieurs étapes telles que le retrait sélectif des domaines de PMMA et la gravure de l'épaisseur résiduelle de polymère sont nécessaires à la fabrication du masque. A la suite de ces étapes, l'épaisseur finale du masque obtenu est de l'ordre de 10-12 nm. Pour contourner la difficulté de cette faible épaisseur, l'étude du chapitre II a proposé des stratégies inspirées de la littérature pour transférer les motifs du masque de copolymère PS-*b*-PMMA.

Dans ce chapitre, nous allons présenter une stratégie originale visant à renforcer le masque de copolymère à blocs pour accroître sa résistance à la gravure plasma. Elle consiste à redessiner les motifs avec un dépôt métallique en utilisant les affinités du matériau inorganique et celles des différents blocs du système PS-*b*-PMMA. Le masque polymère sera donc recouvert par une couche protectrice en métal qui le rendra plus robuste pour le transfert par gravure plasma. Le paragraphe suivant sera consacré à expliquer en détail les différentes étapes de la stratégie.

1. Stratégie de gravure

Les matériaux organiques tels que les polymères présentent des affinités avec certains métaux, dues aux groupements chimiques présents dans leur squelette moléculaire. La « séquestration » de particules métalliques dans les blocs d'un système de copolymère a été proposée par les pionniers Spatz et Möller. [Spa 98, Mol 97] Et Lopez *et al.* ont été les premiers à utiliser les interactions préférentielles de certains métaux avec un des deux blocs constituant le système PS-*b*-PMMA pour fabriquer des nanostructures métalliques. Une affinité particulière de l'Au et de l'Ag a été observée pour le PS alors que d'autres métaux tels que l'In, Pb, Sn et Bi préfèrent le PMMA.[Lop 01] Pour introduire les métaux dans la couche du copolymère à blocs, plusieurs méthodes ont été explorées telles que le mélange de nanoparticules ou de sel métallique dans la solution de polymère avant étalement sur le substrat [Spa 99], et le dépôt d'atomes métalliques par évaporation thermique, directement sur la monocouche de copolymère organisée.[Mor 94] Utilisant un dépôt par évaporation thermique, les travaux de Lopez [Lop 02] montrent que lorsqu'une fine couche d'or ou d'argent est déposée sur le film de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA, les atomes métalliques coalescent sélectivement vers les domaines de PS en redessinant les motifs. Dans le but de créer un masque métallique plus résistant à la gravure plasma, nous avons choisi d'utiliser cette propriété pour nos expérimentations. L'or a été sélectionné parmi les différents métaux présentant des affinités avec le système PS-*b*-PMMA, suite à l'observation d'une plus grande sélectivité de ce métal par rapport aux deux blocs du copolymère. La représentation schématique de la Figure III.1 décrit les étapes de la stratégie proposée pour transférer les motifs du copolymère à blocs dans le substrat sous-jacent.

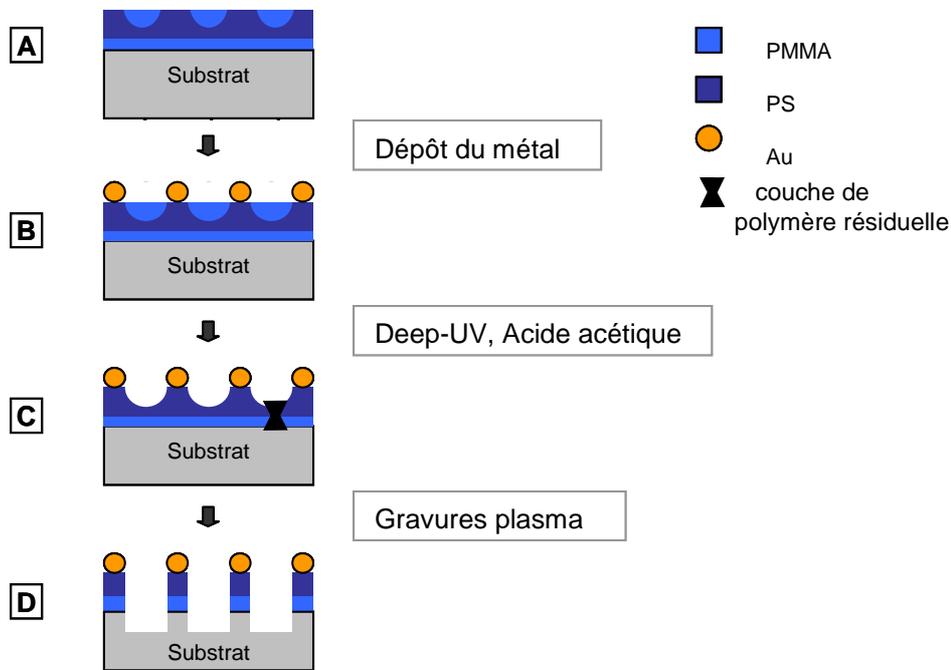


Figure III.1. Stratégie de gravure utilisée pour transférer les motifs de la couche de copolymère à blocs PS-*b*-PMMA dans le substrat sous-jacent.

La configuration d'une monocouche de copolymère PS-*b*-PMMA, après étalement et recuit thermique est représentée par la Figure III.1.A.

La première étape de cette stratégie consiste à déposer une fine couche d'or métallique directement sur la couche organisée afin que les atomes d'or s'agglomèrent sous forme de particules se positionnant naturellement sur les domaines de PS. L'agrégation localisée des particules est ensuite favorisée par un traitement thermique permettant de redessiner les motifs avec une grande sélectivité (Figure III.1.B). Ensuite, l'échantillon est exposé sous rayonnement *Deep-UV* et rincé à l'acide acétique pour retirer sélectivement les domaines de PMMA en laissant intact le pattern redessiné par les particules d'or (Figure III.1.C). Enfin, plusieurs étapes de gravure sont réalisées pour transférer les motifs dans le substrat sous-jacent (Figure III.1.D).

2. Structure de l'étude

Comme cela vient d'être évoqué, l'objectif principal de ces travaux expérimentaux est de fabriquer un masque dur métallique plus résistant à la gravure plasma. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs études, qui nous ont menés à l'observation de phénomènes originaux, principalement autour de l'interaction Au-PS. De ce fait, la majorité des parties comportera une étude plus approfondie de ces phénomènes et cette approche nous permettra de définir des procédés simples permettant de contrôler l'interaction spécifique entre l'or et le PS sur une couche auto-organisée de PS-*b*-PMMA. L'expertise conduite dans ce chapitre pourra également servir de base pour élargir le savoir-faire des technologies possibles utilisant cette interaction.

Dans un premier temps, nous réaliserons une étude de **l'agrégation des particules d'or** sur la couche de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA. Cette étude nous permettra de définir les conditions

standard pour réaliser le masque dur de gravure. Puis, l'observation de la diffusion des particules d'or sur la surface de PS en dessous de sa température de transition vitreuse T_G nous amènera à discuter un modèle préétabli et controversé à propos de la surface de PS. Enfin, nous essayerons d'expliquer la confrontation entre l'interaction Au-PS et le processus d'auto-organisation lié au phénomène tout à fait particulier de **déstructuration des motifs du copolymère dibloc**.

Ensuite, nous utiliserons le masque métallique pour expérimenter différents types de gravure plasma selon le substrat utilisé et présenterons un procédé simple permettant de fabriquer un réseau dense de **nanoplots** ou de **nanofils silicium**. Le comportement de l'or et du PS après exposition aux différentes chimies des plasmas sera aussi analysé dans le but de comprendre les modifications de l'interaction entre ces deux matériaux. Plus particulièrement, le bouleversement de la morphologie de l'or sera interprété par la modification de sa nature chimique et suggérera la formation d'une **surface active** après exposition au **plasma CF₄**.

II. Etude de l'agrégation des particules d'or sur une couche auto-organisée

Cette partie présente une étude approfondie de l'agrégation des particules d'or sur une couche organisée de PS-*b*-PMMA en fonction de deux paramètres : l'épaisseur d'or déposé et le traitement thermique. L'analyse des résultats expérimentaux nous permettra de définir les paramètres idéaux pour la fabrication du masque de gravure, mais également d'interpréter le phénomène d'agrégation en fonction des deux variables étudiées.

1. Fabrication du masque métallique

a. Procédé expérimental

Pour positionner les particules métalliques sur la couche de copolymère à blocs, nous avons choisi la méthode de dépôt par évaporation thermique dont la mise en œuvre est relativement simple et rapide. Le métal sous forme solide est évaporé sous vide par un procédé thermique et se condense sur le substrat froid en formant une couche mince à sa surface. Une balance à quartz permet de contrôler précisément l'épaisseur de la couche déposée avec une précision de 0,1 nm.

La monocouche de PS-*b*-PMMA est préparée selon le procédé expérimental décrit dans le chapitre I. Le copolymère P400 est dilué à 1% dans le toluène, puis déposé sur un substrat Si ou SiO₂ (rotation = 3000 rpm, accélération = 4000 rpm.s⁻¹, t = 30 s) et enfin recuit pendant 24 heures. La photo MEB de la Figure III.2.A illustre la configuration de la monocouche après étalement et recuit thermique. Les atomes d'or sont alors directement déposés sur la couche auto-organisée et se placent spontanément sur les domaines de PS comme le montre l'image MEB de la Figure III.2.B. Enfin, pour favoriser la localisation sélective de l'or dans les domaines de PS, un recuit thermique est effectué après le dépôt dans une étuve sous vide ($5 \cdot 10^{-2}$ mbar) à 170°C.

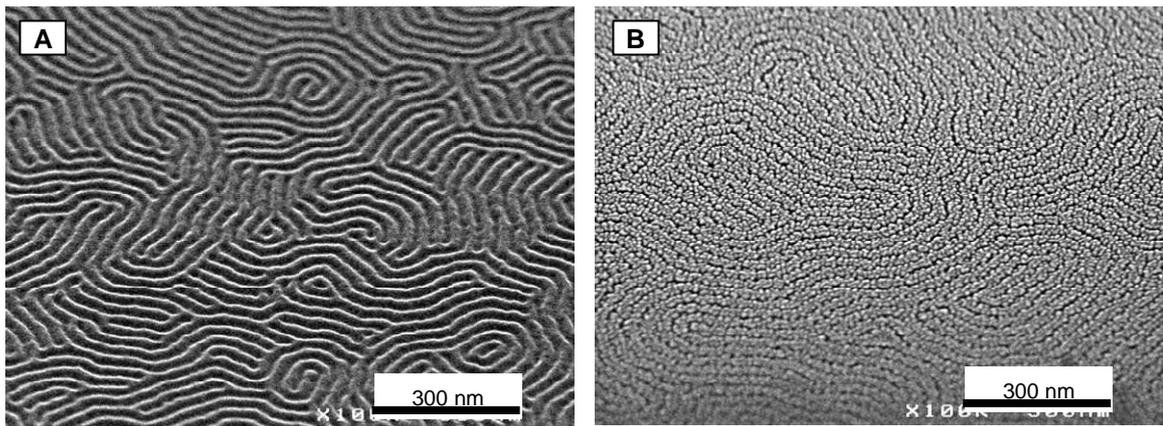


Figure III.2. (A) Monocouche de copolymère à blocs, (B) après dépôt d'un film d'or de 3 nm.

Etant donné les dimensions nanométriques des motifs, la fabrication du masque métallique requiert une grande précision dans le choix et l'ajustement des paramètres expérimentaux. Pour cela, plusieurs valeurs d'épaisseur métallique et de temps de recuit ont été expérimentées sur la couche auto-organisée du système PS-*b*-PMMA. L'ensemble de ces expérimentations est résumé dans la Table III.1 ci-dessous.

Table III.1. Paramètres étudiés pour optimiser la fabrication du masque métallique.

Épaisseur Au	1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 nm
Temps de recuit à T= 170°C	12 - 24 - 96 heures

La caractérisation MEB des échantillons a ensuite permis d'observer l'évolution de l'agrégation des particules selon ces deux paramètres.

b. Résultats

Les limites de la gamme expérimentale sont définies par les épaisseurs d'or : $t_{Au} = 1$ et 6 nm déposées sur des couches organisées de PS-*b*-PMMA. Les images MEB de la Figure III.3 montrent les résultats de ces expérimentations de dépôts. Nous noterons la différence des échelles de la caractérisation MEB adaptées à l'observation de chaque échantillon.

$t_{Au} = 1$ nm (A), la limite inférieure montre que la quantité d'atomes d'or déposés est insuffisante pour former des particules métalliques redessinant distinctement les motifs du copolymère dibloc.

$t_{Au} = 6 \text{ nm}$ (B), pour la limite supérieure, la situation est différente : les atomes d'or sont trop nombreux et semblent privilégier la formation de particules plus volumineuses par rapport à leur localisation sur les domaines de PS.

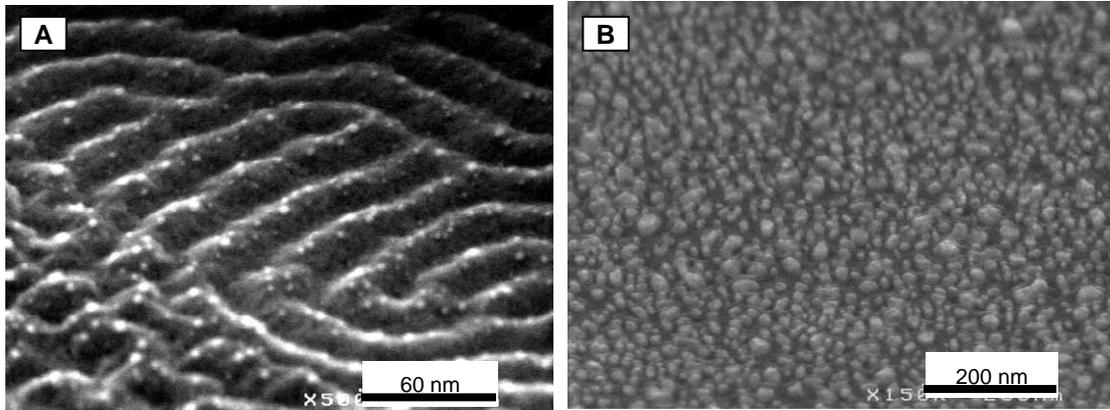


Figure III.3. Dépôt d'un film d'or sur une couche auto-organisée, avec une épaisseur de (A) 1 nm, (B) 6 nm.

Nous focaliserons donc, dans cette partie, nos observations sur des épaisseurs comprises entre 2 et 5 nanomètres. D'autre part, il est intéressant d'étudier simultanément l'effet des deux paramètres (traitement thermique et épaisseur) conditionnant la qualité du masque métallique, puisque la localisation des particules d'or évolue au cours du recuit thermique.

Par souci de concision, nous choisissons de présenter les résultats expérimentaux obtenus pour deux épaisseurs de la gamme préalablement définie, soit 2 et 4 nm et deux temps de recuit thermique, soit 12 et 96 heures. Le schéma de la Figure III.4 présente les images MEB d'une couche auto-organisée sur laquelle les différents paramètres ont été expérimentés. Leur disposition permet de suivre l'évolution de l'agrégation des particules en fonction de ces deux paramètres.

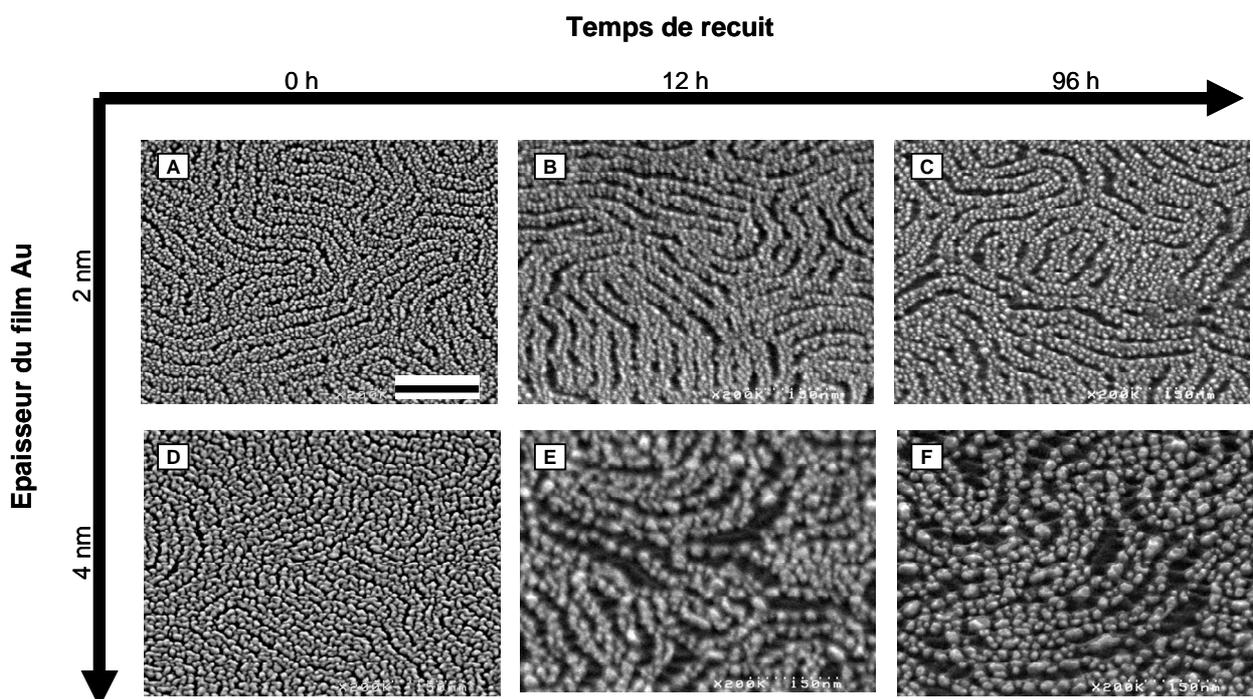


Figure III.4. Evolution de l'agrégation de particules d'or sur une couche de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA en fonction de l'épaisseur du dépôt et du temps de recuit. L'échelle, indiquée par la barre noire, est de 150 nm pour l'ensemble des images MEB.

Etude qualitative

- *Avant recuit*

Les images (A) et (D) montrent que la couche métallique s'est positionnée sélectivement sur les domaines de PS en redessinant les motifs. Dans le cas de l'épaisseur $t_{Au} = 2$ nm (A), nous pouvons observer la formation de petites particules localisées sur les domaines de PS laissant apparaître par contraste les domaines de PMMA. Pour $t_{Au}=4$ nm (D), la couche d'or s'est déposée sous forme de film semi-continu montrant cette fois des domaines de PMMA plus étroits.

- *Après 12 heures de recuit*

Nous pouvons observer sur les images (B) et (E) la formation de particules sphériques qui semblent être imbriquées dans la matrice de polymère. Le cas $t_{Au} = 4$ nm montre un changement radical de morphologie entre le film métallique avant recuit et les particules dispersées après recuit. Nous remarquerons que, dans ce cas, les particules plus volumineuses ne redessinent pas intégralement les motifs sous-jacents du copolymère dibloc. Par ailleurs, quelle que soit l'épaisseur, les particules d'or sont clairement localisées sur le PS et laissent apparaître, par contraste, des domaines de PMMA plus larges qu'avant le recuit. Ceci indique que le traitement thermique a augmenté la sélectivité Au-PS/PMMA.

- *Après 96 heures de recuit*

Enfin, l'augmentation du temps de recuit (12->96 heures) ne montre pas de différence en termes d'agrégation de particules ou de sélectivité comme le montrent les images MEB (C) et (F).

Etude quantitative

Les calculs du diamètre moyen et de la densité des particules d'or formées sont répertoriés dans la Table III.2. Nous pouvons constater que le diamètre moyen pour $t_{Au} = 4$ nm (19 ± 1 nm) est presque trois fois supérieur à celui de l'épaisseur $t_{Au} = 2$ nm (7 ± 1 nm) alors que la densité des particules diminue (5.10^{11} /cm² pour $t_{Au} = 4$ nm et 1.10^{12} /cm² pour $t_{Au} = 2$ nm). Ces valeurs montrent que l'évolution de la taille des particules n'est pas proportionnelle à l'augmentation de l'épaisseur d'or déposé ; les particules privilégiant leur agrégation par rapport à leur nombre.

Table III.2. Diamètres et densités des particules d'or.

Epaisseur d'Au	Diamètre	Densité
t = 2 nm	7 ± 1 nm	1.10^{12} /cm ²
t = 3 nm	11 ± 1 nm	9.10^{11} /cm ²
t= 4 nm	19 ± 1 nm	5.10^{11} /cm ²

Croissance des particules à température ambiante T_a

Afin de décrire l'évolution du dépôt métallique sur la couche de polymère, nous avons réalisé selon les mêmes conditions un dépôt d'or sur une surface de SiO₂. La Figure III.5 montre la superposition des images MEB, à la même échelle, de dépôt réalisé (A) sur une surface de PS-*b*-PMMA organisée et (B) sur une surface de SiO₂.

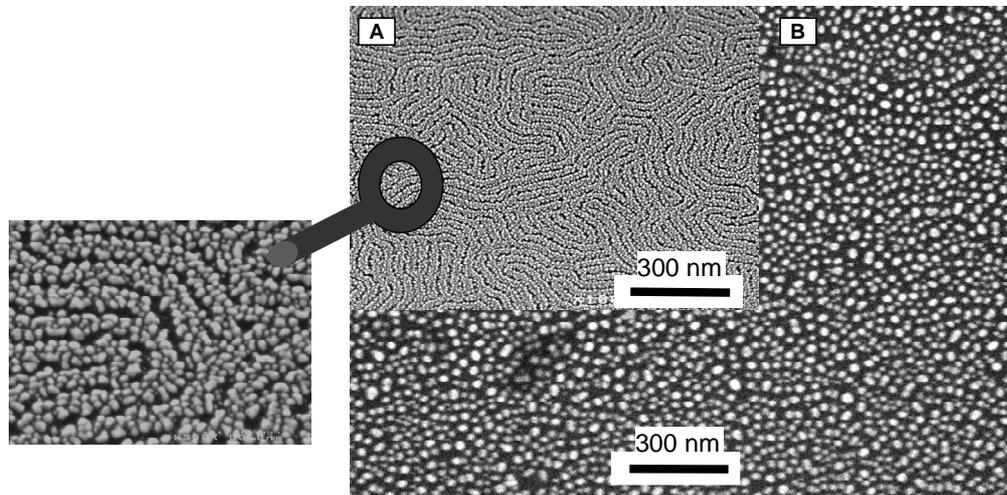


Figure III.5. Images MEB de dépôt $t_{Au} = 2$ nm sur (A) une couche de PS-*b*-PMMA et (B) un substrat SiO₂.

Dans le cas (A), nous pouvons observer sur l'agrandissement que le dépôt s'est stabilisé sous forme de petites particules localisées spécifiquement sur les domaines de PS. Au contraire, dans le cas (B), les particules d'or plus volumineuses sont dispersées sur la surface. Nous retiendrons que l'agrégation des particules d'or s'établit sous forme sphérique dans les deux cas de figure, mais que leur taille et leur localisation sont conditionnées par la surface sous-jacente.

Suite à ces observations expérimentales, nous pouvons définir les conditions optimales pour utiliser le dépôt d'or comme masque de gravure. Les **conditions standard** retenues (i.e, $t_{Au} = 2$ nm suivi d'un **recuit thermique de 12 heures à 170°C**) seront utilisées en tant que « conditions de référence » pour préparer les échantillons des expérimentations de gravure ultérieures. Par ailleurs, les parties suivantes seront consacrées à analyser les résultats expérimentaux afin de déterminer :

- l'effet de l'épaisseur d'or déposé
- l'effet du traitement thermique

Nous évaluerons d'après les observations le phénomène d'agrégation et le mode de croissance des particules. L'étude de ces deux paramètres nous permettra également d'expliquer pourquoi les conditions expérimentales déterminées ci-dessus sont optimales pour la fabrication du masque de gravure.

2. Effet de l'épaisseur

Pour exploiter les propriétés d'affinité sélective des métaux sur la couche de copolymère à blocs, il a été montré que la concentration d'atomes métalliques doit être ajustée pour que l'agrégation des particules puisse s'effectuer sélectivement dans un des deux domaines [Lop 02]. Lorsque la couche métallique déposée est trop épaisse, la couche de copolymère est enterrée sous les agrégats d'or et la sélectivité entre les deux matériaux n'est plus effective. L'étude géométrique du système PS-*b*-PMMA et l'analyse des résultats expérimentaux nous permettront de déterminer la limite supérieure t_{Au} pour opérer une sélectivité satisfaisante entre les deux matériaux.

a. Théorie

Un système de copolymère dibloc est défini par des caractéristiques intrinsèques dont le poids moléculaire M_n , le produit χN ou encore la fraction volumique f qui conditionnent la taille et la géométrie des domaines. Ainsi, l'utilisation d'un système unique fixe la taille des domaines et donc les dimensions du masque. C'est alors la variable t_{Au} qui doit être ajustée pour s'adapter aux dimensions du système PS-*b*-PMMA utilisé. Dans le cas de nos expérimentations, nous avons choisi un système PS-*b*-PMMA dont les paramètres M_n , χN et f génèrent des domaines cylindriques de PMMA de 19 nm espacés de 36 nm dans la matrice de PS. Les dimensions de cette configuration géométrique impliquent que la largeur des domaines de PS soit de 17 nm à la surface de la monocouche comme cela est explicité par la Figure III.6.

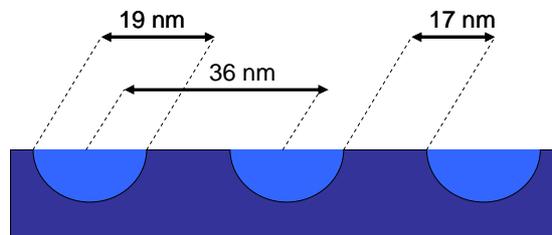


Figure III.6. Dimensions du système PS-*b*-PMMA : $M_w = 67.1$ kg/mol, polymolécularité (M_n / M_w) = 1.09

Etant donné l'affinité particulière de l'or pour le PS, les particules métalliques se forment sélectivement sur les domaines de PS, c'est donc la dimension de ce bloc (17 nm) qui va limiter la taille des nanoparticules.

b. Analyse

$t_{Au} = 2$ nm - Après recuit

Dans ce cas, nous avons observé une réplification parfaite des motifs du copolymère par les particules d'or longeant les domaines de PS. Le diamètre moyen mesuré est de 7 nm (± 1 nm). La largeur des domaines de PS est suffisamment grande pour que la particule d'or puisse s'y positionner sélectivement par rapport au domaine de PMMA. Les dimensions respectives des

particules et des blocs de PS générées par ces conditions expérimentales permettent donc aux particules de redessiner intégralement les motifs du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA.

$t_{Au} = 4 \text{ nm}$ - Après recuit

Les observations ont explicité l'augmentation de la taille des particules générant des défauts de localisation dûs à une moins bonne sélectivité. Le diamètre moyen des particules de 19 nm (à ± 1 nm) après recuit est clairement supérieur à la largeur typique du domaine de PS (17 nm). Dans ce cas, la taille des particules d'or ne correspond plus aux dimensions décrites par les motifs du système PS-*b*-PMMA choisi. Ceci expliquant la difficulté des particules à se positionner exclusivement sur les domaines de PS (Figure III.4.E-F).

D'après les observations expérimentales, un dépôt d'or trop épais altère la reproduction des motifs et donc la qualité du masque. Par de simples considérations géométriques, nous pouvons voir que la commensurabilité des particules métalliques avec les domaines du copolymère permet d'optimiser la sélectivité et ainsi d'obtenir une réplique parfaite du motif initial.

3. Effet du recuit thermique

La température de transition vitreuse, T_G , a été définie comme un paramètre fondamental pour caractériser les différents états et les propriétés visqueuses de matériaux tels que les polymères. Elle est intrinsèque à chaque polymère et dépend essentiellement des groupements chimiques de son squelette moléculaire. Comme cela a été évoqué dans le chapitre I, pour des températures supérieures à T_G , le polymère est dans un état liquide visqueux encore appelé « état fondu ». Et lorsque le polymère est refroidi à une température inférieure à T_G , le matériau est dans un état solide amorphe appelé « état figé ».[Gib 58] D'après les observations MEB de la partie expérimentale, nous analyserons dans un premier temps le comportement « or-copolymère » à température ambiante, puis le résultat des observations après recuit à $T > T_G$.

a. Cas où $T < T_G$

Dans le cas $t_{Au} = 2 \text{ nm}$, la couche métallique se stabilise sous forme de petites particules alors que pour $t_{Au} = 4 \text{ nm}$, le dépôt s'est disposé plutôt sous forme de film semi-continu. Cependant, comme cela a été évoqué, le dépôt d'or est réalisé directement sur des couches préalablement organisées. Et nous avons observé que les motifs du copolymère dibloc sont précisément redessinés par la couche d'or à **température ambiante**.

Sélectivité Au-PS/PMMA

Etant donné la grande énergie de surface de l'or ($1,3-1,4 \text{ J/m}^2$) par rapport à celle des polymères ($3 \cdot 10^{-3}-4 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$), par le simple fait d'être en contact, les atomes d'or diffusés à la surface

s'agrègent naturellement pour former des particules. Les travaux de Lopez notifient également que l'énergie d'interaction entre l'or et le PS se situe autour de 0,1 et 0,3 J/m² [Lop 02]. Cette valeur reste faible par rapport à l'énergie de surface de l'or, cependant, elle est nettement supérieure à celle des polymères et explique l'affinité particulière entre les deux matériaux. Bien que la valeur de l'énergie d'interaction entre l'or et le PMMA ne soit pas connue, les propriétés de mouillage définies par son caractère hydrophile conduiraient également l'or à se localiser préférentiellement sur le PS hydrophobe.

Mode de croissance

La partie expérimentale propose une comparaison entre l'évolution d'un dépôt sur une surface de SiO₂ et sur une couche auto-organisée PS-*b*-PMMA. Lors du dépôt par évaporation thermique, les échantillons sont dans une enceinte sous vide où la température ne varie pas. Cela suppose donc que la diffusion des atomes d'or à la surface de la couche et l'amorçage du processus d'agrégation ont lieu à des températures $T < T_G$.

Il a été établi que les particules métalliques tendent à minimiser leur surface de contact pour atteindre leur état d'équilibre et s'agrègent sous forme sphérique sur des surfaces type Si ou SiO₂. Cette géométrie symétrique est attribuée au mode de croissance de Volmer-Weber¹⁵ [LeG 88][Fau 98] qui a également été reconnu pour l'agrégation de particules d'or sur des couches de PS [Haj 07]. De manière générale, c'est la diffusion des atomes métalliques sur la surface qui permet d'amorcer le processus d'agrégation. Et la formation des particules se fait par contact entre atomes, puis entre agrégats, ces derniers diffusant sur la surface pour se rejoindre. D'après les observations MEB, la taille des particules montre que la diffusion de l'or sur la surface SiO₂ favorise la formation de particules plus volumineuses que sur la surface de PS-*b*-PMMA. Dans ce dernier cas, la taille des particules est clairement stabilisée le long des domaines de PS et nous pouvons suggérer que les particules seraient piégées à la surface de PS. Ceci implique que la viscosité à la surface de PS soit plus faible que dans le volume central. Nous nous proposons d'expliquer ces événements par la présence d'une couche « liquide », suggérée par la littérature, présente à la surface du PS. Cette couche de quelques nanomètres aurait une viscosité plus faible traduite par une température de transition vitreuse inférieure à celle du volume central de la couche (*bulk*). La partie 4 sera consacrée à l'étude de cette couche et de ses propriétés visqueuses.

b. Cas où $T > T_G$

L'augmentation de la température au-dessus de la température de transition vitreuse, T_G , des deux monomères a pour effet d'augmenter considérablement la mobilité des chaînes, et donc de réduire la viscosité du matériau. La mobilité accrue des chaînes de polymères permet d'augmenter la diffusion des atomes d'or au sein de la couche polymère. Par ailleurs, le recuit thermique a explicitement augmenté la sélectivité de l'or par rapport aux blocs de PS et de PMMA. Avant recuit ($T < T_G$), nous avons vu que les propriétés de mouillage permettent d'expliquer le positionnement sélectif de l'or sur le PS. Mais pendant le recuit, les chaînes des deux entités monomériques, plus mobiles, favorisent la diffusion des atomes métalliques de manière générale dans l'ensemble de la

¹⁵ Croissance en îlots sous forme de particule sphérique.

matrice polymère. Ces derniers pourraient diffuser dans les deux blocs, cependant, ils diffusent exclusivement dans les domaines de PS et forment, par un processus d'agglomération, des particules imbriquées dans ces mêmes domaines. Bien que cela n'ait pas été montré dans la littérature, la diffusion sélective dans l'état fondu des polymères signifie que l'énergie d'interaction Au-PMMA est plus faible que celle Au-PS (0,1-0,3 J/m²). Une différence non négligeable entre ces deux énergies expliquerait, en effet, l'« affinité » entre les deux matériaux à $T > T_G$.

L'étape de traitement thermique semble donc nécessaire à la fois :

- pour favoriser l'agrégation des particules par une meilleure diffusion des atomes d'or à l'intérieur de la matrice de PS,
- pour améliorer la sélectivité de l'or avec les deux blocs.

Le comportement du système Au/PS-*b*-PMMA a été décrit et analysé en fonction de la température. Nous proposons, à présent, d'interpréter le phénomène de diffusion de l'or sur la surface de PS-*b*-PMMA à $T < T_G$.

4. Modèle de la couche liquide

a. Etude bibliographique

Les couches minces de polymères présentent des variations de leurs propriétés visqueuses aux interfaces air-polymère et substrat-polymère dues aux différentes énergies d'interaction. En 1994, Keddie *et al.* ont été les premiers à réaliser des mesures directes de la température de transition vitreuse T_G sur des films minces de polymères.[Ked 94^a] Ils ont, alors, observé une baisse de la T_G en surface d'une couche de PS, et ont attribué cette variation à la présence d'une « couche liquide »¹⁶ de quelques nanomètres à la surface du film de PS où la viscosité serait plus faible et les chaînes seraient plus denses.[Ked 94^b] A la suite de ces résultats, de nombreux travaux ont été menés par d'autres groupes de recherches et cela a donné lieu à un réel débat sur l'existence de cette couche liquide. Trois sortes d'expérimentations ont été mises en œuvre pour caractériser les propriétés visqueuses de la surface de PS : la méthode de *Scanning Probe Microscopy*, [Ham 99, Fis 02] l'introduction de relaxation par une perturbation en surface [Ham 00, Ker 02] et la mesure de la profondeur d'encapsulation de nanoparticules d'or.[Fis 02, For 02] Selon l'observation ou non de la baisse significative de la T_G en surface, une majorité s'est prononcée pour l'existence de cette couche [Ked 94^{a,b}, For 96, Kaw 01, For 02, Kim 03, Eri 04] et les autres contre [Liu 97, Web 01, Hut 05]. Les expérimentations qui se sont prononcées en faveur de l'existence de cette couche liquide ont aussi montré plusieurs gammes de variations de la T_G . Les travaux de Forest *et al.* ont décrit une baisse particulièrement conséquente de la T_G à la surface de la couche de PS, qui serait proche de la température ambiante lorsque celle-ci est déposée en couche mince (~20 nm) sur le substrat.[For 96] Bien que la plupart des travaux à ce sujet montrent des variations de T_G en surface moins importantes [Tei 03], il a été spécifié par beaucoup d'entre eux que cette baisse est dépendante de l'épaisseur de la couche. Lorsque l'épaisseur totale de la couche de PS augmente, la baisse de la T_G en surface diminue linéairement jusqu'à une valeur seuil proche de la T_G du volume central de la couche.

¹⁶ Provenant du terme anglais : *liquidlike layer*.

b. Interprétation

Nos expérimentations montrent que l'agrégation des particules a eu lieu à température ambiante ($T < T_G$) et que la matrice de PS stabilise la taille des particules en les piégeant à la surface avant le recuit thermique. Les résultats présentés par Forest *et al.* nous permettent de suggérer que les propriétés visqueuses du PS sont modifiées en surface par la présence d'une éventuelle couche « liquide » de quelques nanomètres dans le cas de faibles épaisseurs à une température proche de la température ambiante. La configuration tout à fait particulière du copolymère dibloc décrit une géométrie dont les dimensions réduites pourraient très certainement induire des variations plus importantes que celles d'une simple couche de PS.

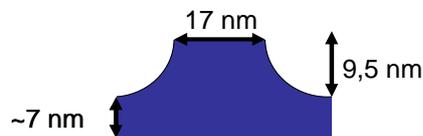


Figure III.7. Dimensions de la matrice de PS pour le système PS-*b*-PMMA, $M_w = 67.1$ kg/mol, indice de polymolécularité (M_n / M_w) 1.09.

La Figure III.7 montre la géométrie et les dimensions de la matrice de PS d'une monocouche organisée de PS-*b*-PMMA. Les chaînes exposées à la surface des domaines, dont la largeur est de 17 nm, sont clairement influencées par la présence des domaines voisins de PMMA avec lesquels elles entretiennent des liaisons covalentes. En considérant les dimensions 2D d'un domaine à l'autre, l'aire à la surface d'une couche de copolymère est diminuée de moitié (612 nm^2 pour une surface totale de 1296 nm^2). Un étirement des chaînes de PS à la surface est également prévisible, dû aux énergies interfaciales air-PS plus favorables qu'air-PMMA.[Kim 08] Au regard de la dimension des domaines de PS (larges de 17 nm seulement et profonds de $\sim 18,5$ nm) confinés entre les domaines de PMMA et des interactions interfaciales, nous pouvons penser que si la couche liquide existe bien à la surface de la couche de PS-*b*-PMMA, la baisse de la T_G sera particulièrement conséquente. Elle peut être envisagée à une température proche de la température ambiante comme le suggèrent nos résultats par la stabilisation des particules sphériques piégées à la surface directement pendant le dépôt.

Afin de comprendre et caractériser précisément l'interaction Au-PS, nous analyserons dans la partie suivante les résultats XPS d'échantillons préparés dans les conditions standard suivies d'un traitement *Deep*-UV. Cette étude nous permettra d'apporter des nouveaux éléments montrant la présence d'une couche particulière à la surface du PS. Ensuite, les phénomènes générés par cette interaction seront étudiés lorsque la couche d'or déposé est légèrement supérieure à 4 nm après recuit thermique.

III. Etude de l'interaction Au-PS

1. Modification de la surface après traitement *Deep-UV*

a. Etude expérimentale

En utilisant les conditions standard décrites dans la partie II.2 de ce chapitre, nous avons réalisé trois échantillons :

- Echantillon (1) couche de PS-*b*-PMMA auto-organisée
- Echantillon (2) couche de PS-*b*-PMMA auto-organisée + dépôt d'or et recuit
- Echantillon (3) couche de PS-*b*-PMMA auto-organisée + dépôt d'or et recuit + traitement *Deep-UV* de 15 minutes.

Pour caractériser la chimie de surface, les échantillons ont été analysés par la méthode XPS¹⁷. La Figure III.8 montre les spectres XPS du Carbone C1s (A, B et C) obtenus respectivement, pour les échantillons (1), (2) et (3) et le spectre (D) présente le signal Au4f de l'échantillon (2). D'autre part, les positions et quantifications de chaque groupement chimique sont rassemblées dans la Table III.3.

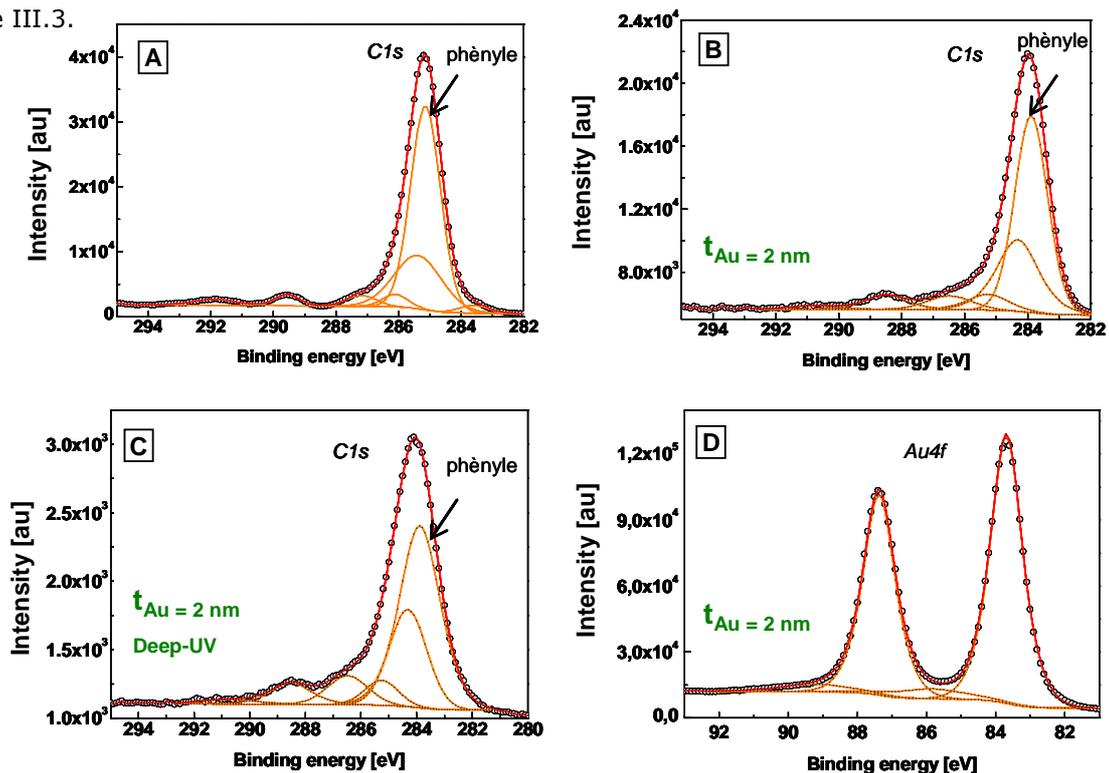


Figure III.8. Spectre XPS C1s, respectivement, pour les échantillons (a) 1 : couche de PS-*b*-PMMA auto-organisée, (b) 2 : après dépôt d'au et (c) 3 : après dépôt d'au et traitement *Deep-UV* de 15 minutes et (d) spectre XPS Au4f pour l'échantillon 2.

¹⁷ Méthode de caractérisation physique permettant d'analyser la chimie des surfaces qui sont irradiées par rayon X monochromatique provoquant l'ionisation des atomes (perte d'électron) par un effet photoélectrique.

Table III.3. Positions et quantifications XPS des échantillons 1, 2 et 3.

Groupement caractérisé	Echantillon 1		Echantillon 2		Echantillon 3	
	BE (eV)	At. %	BE (eV)	At. %	BE (eV)	At. %
C1s	285	22.5	285	16	285	13
C1s C-COO	285.72	2.5	285.95	3.5	285.95	3
C1s C-O	286.79	3	287.17	3	287.15	4
C1s C=O	289.17	2.5	289.2	3	298.2	3
C1s phényle	284.76	54	284.58	32	284.58	26.5
C1s satellite	291.48	1	287.17	3	291.53	1
O1s C-O	532.38	8	532.42	7	532.78	6.5
O1s C=O	534	4	534.2	2	534.45	3
Au ⁽⁰⁾ 4f			84.38	30	84.54	36
Au ⁽³⁺⁾ 4f			86.54	2.5	86.54	4.5

Signal C1s

Le profil des spectres C1s pour les 3 échantillons décrit les groupements chimiques typiques des deux monomères du système PS-*b*-PMMA, soit : pour l'environnement du PMMA : C1s, C1s (C-COO), C1s (C-O), C1s (C=O) ; et pour celui du PS : C1s, C1s (phényle) et C1s (satellite).

Par ailleurs, la contribution atomique du groupement C1s (phényle) montre une réduction importante entre les échantillons (1) avant et (2) après dépôt d'or (54 at% par rapport à 32 at%, soit 22 at% de différence, Table III.3).

Pour l'échantillon (3) après Deep-UV, le signal C1s attribué au groupement phényle du PS présente une faible réduction par rapport à l'échantillon (2), (32 at% par rapport à 26,5 at%, soit 5,5% at. de différence, Table III.3). Les contributions des autres groupements C1s restant relativement équivalentes d'un échantillon à l'autre.

Signal Au4f

La Figure III.8.(D) présente le spectre Au4f obtenu pour l'échantillon (2), juste après le dépôt d'or. Les positions des pics majoritaires (Table II.3, Echantillon (2)) décrivent l'or dans son état d'oxydation Au⁰ [ref Perkin Elmer]. Une faible contribution est, cependant, observée pour un second état d'oxydation Au³⁺ (2.5% at. Au³⁺ versus 30% at. Au⁰, Table III.3).

Après une exposition sous rayonnement Deep-UV (Echantillon (3)), les quantifications montrent une augmentation du pourcentage atomique total de l'or via les deux états d'oxydation (40,5% at. par rapport à 32,5% at. pour l'échantillon (2), Table III.3). Particulièrement, nous observons que cette augmentation est plus significative pour l'état d'oxydation Au³⁺ (2,5% at. par rapport à 4.5% at. voir Table III.3, Echantillons 2,3).

b. Résultats

Avant D-UV, Echantillon 2:

Nous rappelons ici que les pourcentages sont calculés par rapport la quantité totale d'éléments, et en tenant compte de l'addition de l'or pour l'échantillon (2), la variation des pourcentages de l'ensemble des éléments montre leur stabilité avant et après dépôt, excepté pour les groupements *C1s* liés au PS. La réduction importante du groupement phényle *C1s* se traduit alors en réalité par une variation plus faible, cependant elle reste quand même significative par rapport à l'ensemble des proportions et de leurs variations respectives. Cette diminution peut s'expliquer par le fait que les particules d'or se positionnent exclusivement sur le PS dissimulant ainsi une partie de la surface des domaines. Ceci nous amène alors à suggérer que l'affinité entre les deux matériaux Au-PS se traduit par l'interaction spécifique entre les atomes métalliques et les groupements phényle du PS. De manière prévisible, la majorité de l'or est dans l'état d'oxydation Au^0 sous la forme métallique pure tel qu'il a été déposé. Et, étant donné la faible proportion de l'état Au^{3+} , nous l'attribuons ici à une légère oxydation (Au_2O_3) [May 69] ou à une éventuelle contamination de la surface.

Après D-UV, Echantillon 3:

La comparaison des proportions entre les échantillons (2) et (3) est ici plus accessible puisque les deux échantillons sont caractérisés par les mêmes éléments chimiques (PMMA,PS et Au). Ainsi, d'après les proportions respectives des deux échantillons, le traitement *Deep-UV* a provoqué deux effets :

- l'augmentation du pourcentage atomique de l'or (Au^0/Au^{3+})
- la diminution du pourcentage des groupements chimiques du PS.

Sachant que le dépôt d'or sur les échantillons 2 et 3 a été réalisé dans la même enceinte, ayant donc exactement la même épaisseur, la modification de ces pourcentages atomiques est entièrement attribuée à l'effet de l'exposition *Deep-UV*.

Par ailleurs, nous noterons la variation clairement plus significative de l'état d'oxydation Au^{3+} par rapport à celle de l'état Au^0 : 80% d'augmentation (Au^{3+}) pour 20% seulement (Au^0).

c. Discussion

Le traitement *Deep-UV* est utilisé dans le but de briser les chaînes de PMMA (cf. Chapitre II) afin de « creuser » les motifs de PMMA de la couche de copolymère dibloc. Cependant, l'exposition provoque aussi sur le PS une oxydation et une scission de chaîne partielle. Mais l'effet largement prépondérant de ce traitement est la réticulation des chaînes appelé plus communément *cross-linking*. L'addition de radicaux libres et la variation du nombre d'atomes d'hydrogène dans le groupement phényle impliquent une augmentation générale du poids moléculaire, cette réaction induit un renforcement des chaînes et donc de la matrice entière de PS. En augmentant le temps d'exposition, la viscosité du PS fortement accrue se traduit par l'augmentation de sa T_G . Thurn-Albrecht *et al.* ont montré que l'exposition d'une dose de 25 mJ.cm^{-2} avait pour effet de rendre le PS totalement insoluble.[Thu 00^b] Le traitement effectué sur nos échantillons est relativement proche de cette valeur et nous indique que les propriétés visqueuses du PS ont été profondément modifiées.

D'après les comparaisons établies précédemment, la diminution du signal *C1s* phényle s'accompagne de l'augmentation du signal *Au4f*, qui elle-même est plus significative pour l'état oxydé Au^{3+} . En s'appuyant sur ces observations, la Figure III.9 propose un modèle qualitatif

représenté décrivant l'évolution du système. Avant le traitement *Deep-UV*, nous supposons que le PS recouvre entièrement les particules d'or par une couche proche de la surface comme le montre la représentation schématique de la Figure III.9.A. Après exposition, les quantifications XPS montrent que cette couche semble avoir disparu, au moins partiellement, de la surface des particules d'or dont le pourcentage a clairement augmenté sans aucune modification de la quantité déposée. Plus particulièrement, nous avons observé que l'augmentation de l'état Au^{3+} , en termes de proportion, est plus importante que celle de l'état Au^0 . Cette observation nous permet d'envisager que la couche de PS ne couvre plus les particules laissant ainsi leur surface au contact de l'air comme le montre la Figure III.9.B. L'exposition de la surface des particules d'or à l'oxygène contenu dans l'air, pendant le traitement *Deep-UV*, expliquerait donc l'évolution de l'état Au^{3+} par l'épaississement de la couche d'oxydation Au_2O_3 .

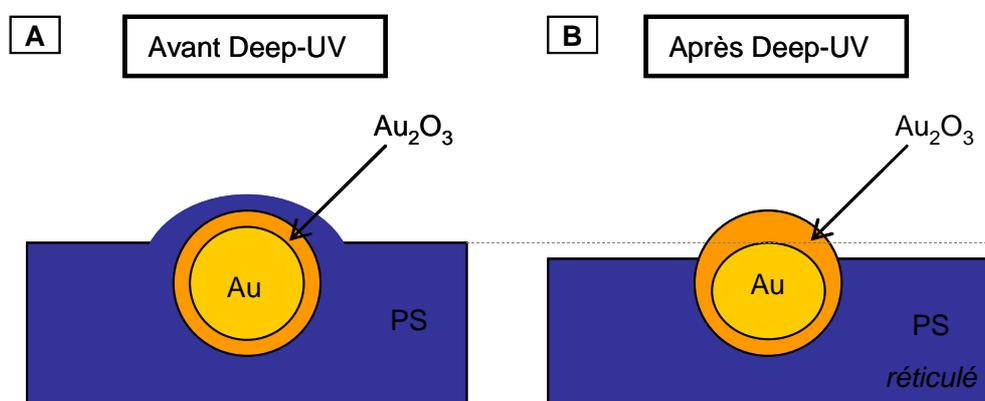


Figure III.9. Représentation schématique des particules d'or à la surface du PS (A) avant et (B) après traitement *Deep-UV*.

Ces résultats supposent qu'il existe une couche de quelques nanomètres à la surface du PS qui permet l'encapsulation totale des particules après traitement thermique et, que cette couche est détruite par le renforcement général de la matrice et l'augmentation de la viscosité provoquée par l'exposition *Deep-UV*.

Par ailleurs, la comparaison de l'agrégation des particules d'or sur une surface de SiO_2 et sur une surface de copolymère PS-*b*-PMMA à $T < T_g$ nous laisse penser que la couche recouvrant les particules d'or présente bien des propriétés visqueuses différentes de celles du volume central (*bulk*). La mobilité des chaînes accrue à l'intérieur de cette couche a permis de stabiliser la taille des particules en les piégeant à la surface du PS. Quelle que soit la nature de la couche surfacique du PS (« liquide » ?), les résultats expérimentaux ont suscité un intérêt particulier pour l'évolution du comportement Au-PS à des températures inférieures et supérieures à T_g , ainsi qu'après traitement D-UV. Et l'analyse de l'ensemble de ces observations suggère que les propriétés visqueuses de la surface seraient différentes de celles du volume central de la matrice de PS.

2. Etude de l'agrégation des particules pour $t_{\text{Au}} > 3 \text{ nm}$

Ayant pour objectif de déterminer les conditions optimales de la fabrication du masque, l'étude expérimentale de la partie I.2.a n'a présenté les résultats que pour la gamme d'épaisseurs d'or de 1 à 4 nm. Cependant comme cela est mentionné dans la Table III.1, une large gamme d'épaisseurs (1 à 6 nm) a été expérimentée. Cette partie sera donc dédiée à l'analyse des résultats pour des épaisseurs d'or $t_{Au} \geq 4$ nm.

a. Etat d'équilibre des particules

Observations

La Figure III.10 présente la caractérisation MEB de couches organisées de PS-*b*-PMMA sur lesquelles ont été déposés (A) 4 nm, (B) 5 nm et (C) 6 nm d'or. Chaque échantillon a subi un traitement de recuit thermique de 12 heures à 170°C après le dépôt.

Pour $t_{Au} = 4$ nm, nous pouvons observer (Image A) que les particules d'or s'agglomèrent à l'intérieur des domaines de PS en adoptant une forme sphérique. Et malgré la taille et la localisation inhomogènes des particules, le dessin des motifs sous-jacents du copolymère dibloc n'est pas altéré.

Pour $t_{Au} = 5$ nm, la situation est différente comme le montre l'image B. Des amas d'or de géométrie quelconque se sont formés de manière désordonnée sur la surface et l'agglomération de l'or ne privilégie plus la forme sphérique des particules. Par ailleurs, les motifs du copolymère sont partiellement détruits par les groupements d'agrégats répartis de manière inhomogène sur la surface de polymère.

Enfin, dans le dernier cas $t_{Au} = 6$ nm, l'image C montre une densité élevée de particules sphériques sur la surface polymère. Bien que la taille des particules ne soit pas parfaitement homogène, elles ont privilégié et stabilisé une géométrie approximativement sphérique. Nous pouvons également remarquer que les motifs de copolymères sous-jacents ne sont plus perceptibles et que les particules volumineuses sont disposées sur la surface de manière désordonnée.

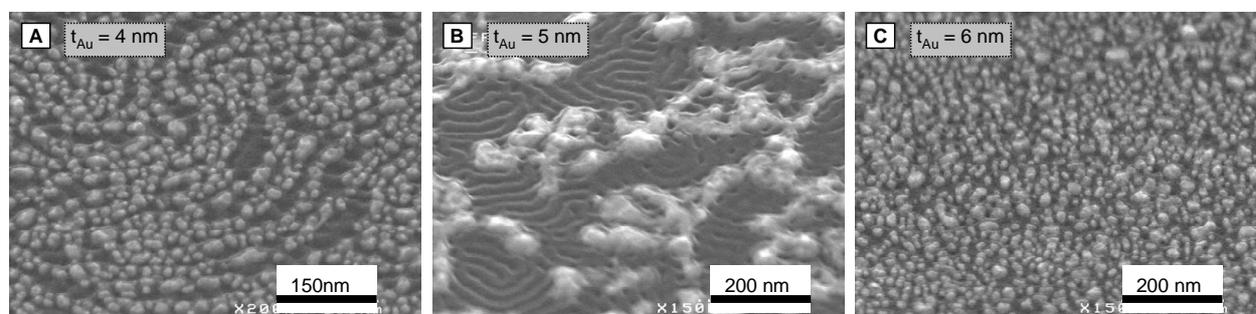


Figure III.10. Dépôt d'or sur une couche auto-organisée, (A) $t_{Au} = 4$ nm, (B) $t_{Au} = 5$ nm et (C) $t_{Au} = 6$ nm.

Interprétation

D'après la caractérisation MEB des échantillons, pour $t_{Au} = 4$ et 6 nm, les particules d'or s'agglomèrent en adoptant une forme sphérique, alors que pour $t_{Au} = 5$ nm, la géométrie des particules piégées dans la matrice de PS semble aléatoire. Il existerait donc un état intermédiaire où la quantité d'atomes déposés pour $t_{Au} = 5$ nm mène à la formation d'agrégats d'or instables sur la couche de PS. Cet état intermédiaire serait situé entre 2 états définis par les épaisseurs $t_{Au} = 4$ et 6 nm, où, dans chacun des cas, les particules d'or atteignent leur état d'équilibre après le traitement de recuit thermique. Pour la limite inférieure, $t_{Au} = 4$ nm, la taille des particules leur permet de s'adapter aux motifs du copolymère dibloc sous-jacent. Alors que pour la limite inférieure, $t_{Au} = 6$ nm, les particules se sont libérées de la matrice de polymère pour s'agglomérer et former des particules plus volumineuses. Ce phénomène décrit la compétition énergétique entre l'interaction Au-PS et la croissance des particules. La forte interaction Au-PS permet de piéger sélectivement les particules dans la matrice de PS et la croissance des particules montre une géométrie sphérique lorsqu'elles ont atteint leur état d'équilibre.

Pour $t_{Au} = 4$ nm, l'interaction et la géométrie peuvent cohabiter alors que pour $t_{Au} = 5$ nm, la quantité d'atomes est insuffisante pour satisfaire à la fois l'interaction des particules avec la matrice et la géométrie sphérique. Enfin, pour $t_{Au} = 6$ nm, c'est la géométrie sphérique qui est privilégiée par la quantité d'atomes importante ignorant alors les motifs de PS sous-jacents.

b. Dégradation de la couche auto-organisée

Comme nous venons de le voir, dans le cas de $t_{Au} = 5$ nm, les motifs du copolymère sont altérés par la couche d'or qui s'est rassemblée sous forme d'agrégats volumineux, alors que pour $t_{Au} = 4$ nm, les motifs demeurent intacts. Afin d'étudier le phénomène de dégradation de la couche auto-organisée, nous avons réalisé un dépôt « intermédiaire » $t_{Au} = 4,5$ nm caractérisé par l'image MEB (A) de la Figure III.11. Nous pouvons observer sur cette image que les particules sont imbriquées dans la matrice polymère et ont conservé leur géométrie sphérique. Néanmoins, leur dimension supérieure au bloc de PS dénature totalement le dessin des motifs de la couche organisée de PS-*b*-PMMA sous-jacente. L'image B de la Figure III.10 est rappelée ici à la Figure III.11.B afin de comparer le comportement de la couche d'or pour l'épaisseur « intermédiaire » $t_{Au} = 4,5$ nm et pour l'épaisseur $t_{Au} = 5$ nm. Ainsi, les particules d'or pour $t_{Au} = 5$ nm ont aussi altéré les motifs du copolymère de manière très distincte afin de se loger dans la matrice de PS. Cependant, la dégradation des motifs localisée directement à l'emplacement des agrégats, décrite par le cercle en pointillé bleu de l'image B, montre que l'organisation de la couche de copolymère dibloc a été endommagée par propagation des défauts. Ces derniers sont induits par les agrégats situés à quelques nanomètres. Le phénomène de propagation ne semble pas homogène comme le montre la zone décrite par le cercle en pointillé vert où l'organisation du copolymère dibloc est restée intacte.

Par ailleurs, la photo MEB de l'image C montre un agrandissement pour $t_{Au} = 5$ nm, et nous pouvons observer que l'agrégat situé au centre de l'image a clairement adopté la forme d'un fil. Nous pouvons également observer une fine couche transparente suffisamment contrastée par le

faisceau électronique du MEB pour apparaître au dessus des agrégats sur la Figure III.11.A et C. Cette observation suggère une encapsulation totale des particules par la matrice de PS malgré leurs dimensions incompatibles avec celles des domaines du copolymère dibloc. C'est ce phénomène persistant qui a provoqué la dégradation des motifs, mais qui a également contraint le système à adopter un état instable des particules pour l'épaisseur spécifique $t_{Au} = 5$ nm. Le recouvrement de la quasi-totalité de la surface des particules par le PS, pour $t_{Au} \leq 5$ nm suggère que la couche de PS développe des propriétés d'adhésion très fortes au contact de l'or.

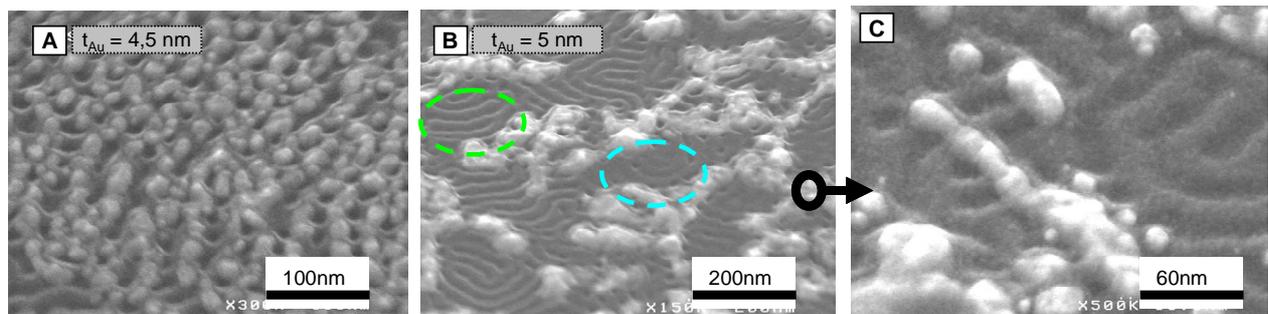


Figure III.11. Dépôt d'or sur une couche auto-organisée, (A) $t_{Au} = 4,5$ nm (B) $t_{Au} = 5$ nm à l'échelle 200 nm et (C) 60 nm.

L'agrégation des particules d'or est donc contrôlée par la dimension des blocs et l'épaisseur d'or initialement déposé. Nous nous proposons d'expliquer ce phénomène tout à fait particulier de dégradation des motifs encore jamais observé.

Mécanisme de dégradation des motifs

Comme cela est explicité dans le paragraphe *Effet de la température* (partie III.1.a), en augmentant la mobilité des chaînes, le traitement de recuit thermique permet la diffusion et donc l'intégration des particules d'or dans la couche « fondue » de PS. Après recuit, à $T < T_G$, l'imbrication des particules dans la matrice de PS semble entièrement maintenue par adhésion de la couche visqueuse revenue à son état solide. Les particules tendent à déformer les motifs de la couche de PS-*b*-PMMA pour conserver leur place à l'intérieur de la matrice de PS aux dépens de la position des domaines de PMMA. Nous suggérons que la couche de PS, par étirement de ces chaînes, se relaxe pour envelopper les particules d'or, en repoussant les domaines cylindriques de PMMA vers l'intérieur de la couche. L'observation de ce phénomène montre que l'interaction entre le PS et l'or n'est pas une simple « affinité » de mouillabilité, mais qu'elle se définit par de fortes propriétés d'adhésion entre les deux matériaux puisqu'elle est capable d'altérer l'organisation des motifs de copolymère dont l'échafaudage est maintenu par des liaisons covalentes. Nous utiliserons le modèle d'encapsulation des particules d'or dans une couche de PS, à $T > T_G$, établi par Sharp *et al.* [Sha 04] pour interpréter la détérioration des motifs générée par l'encapsulation des particules d'or.

Il est à noter que dans le cas de nos expérimentations, les particules formées à $T < T_G$ à la surface de PS sont plus petites qu'après le traitement de recuit thermique. En effet, à $T > T_G$, la matrice polymère dans son état fondu permet de poursuivre le processus d'agrégation et ainsi la formation de particules plus volumineuses. Afin de simplifier les considérations géométriques du modèle

proposé, nous ne tiendrons pas compte de la variation des dimensions de la particule. Cette approximation paraît tout à fait légitime puisque le modèle est valable pour une valeur de R (rayon de la particule) variable. La représentation schématique de la Figure III.12 représente la particule d'or (A) à la surface de PS à $T < T_G$ et (B) lorsqu'elle est encapsulée dans la matrice. La position du domaine de PMMA voisin de la particule est également représentée sur chacune des configurations. Comme cela a été observé, l'intégration de la particule au sein de la matrice de polymère provoque un bouleversement de la géométrie répétitive des motifs du système de copolymère dibloc. Comme le montre l'expression ci-dessous, l'énergie interfaciale dépend uniquement des paramètres intrinsèques au système.[Hel 75, Hel 80] Et en considérant que les particules métalliques demeurent exclusivement dans la matrice de PS, nous supposerons que cette énergie est invariable.

$$\frac{F_{\text{int}}}{k_B T} \approx \gamma_{PS-PMMA} \sigma = \beta \frac{aN\sqrt{\chi}}{R} \quad (1)$$

où $\gamma_{AB} \sim \sqrt{\chi_{AB}} a^{-2}$ est la tension interfaciale entre les blocs A et B, $\sigma \sim \frac{Na^3}{R}$ est l'aire d'une chaîne dibloc et β est un préfacteur dépendant de la morphologie des nano-domaines.

En partant du principe que les particules conservent la forme sphérique (cas $t_{Au} = 4,5$ nm), nous pouvons dériver la fonction de la force agissant sur la particule par rapport à la composante de la tension de surface selon la direction parallèle à l'axe d' « encapsulation ». Ainsi, la force exercée par le ménisque de la couche de PS sur la nanoparticule peut s'écrire sous la forme :

$$F_{Au} = 2\pi R \gamma_{PS} \sin \phi \sin(\phi + \theta) \quad (2)$$

L'angle Φ définit le degré d'encapsulation alors que θ décrit l'angle de contact de l'équilibre Au-PS dans l'état « fondu » lorsque la tension exercée F_{Au} sur la particule s'annule. Enfin, le paramètre h, représenté sur la Figure III.12.A permet de mesurer la hauteur de la particule exposée à la surface. Et d'après la représentation schématique, en négligeant la hauteur du ménisque de PS par rapport à la hauteur d' « encapsulation », nous pouvons évaluer l'angle ϕ selon l'approximation suivante :

$$\cos \phi \approx \frac{h - R}{R} \quad (3)$$

Les domaines cylindriques de PMMA sont soumis à une force équivalente, qui les repousse vers l'intérieur de la matrice de chaque côté, en considérant que les particules sont très proches et localisées de manière homogène. Ainsi, la force exercée sur les domaines de PMMA peut s'écrire :

$$F_{PMMA} = 2 \sin \theta [2\pi R \gamma_{PS} \sin \phi \sin(\phi + \theta)] \quad (4)$$

La Figure III.12 représente les courbes des forces exercées (C) sur la particule métallique et (D) sur le domaine de PMMA en fonction du paramètre h/R . Les courbes noires, rouges et vertes décrivent respectivement F_{Au} et F_{PMMA} lorsque θ , l'angle de contact de l'équilibre Au-PS, est de $\pi/4$, $\pi/6$ et $\pi/8$.

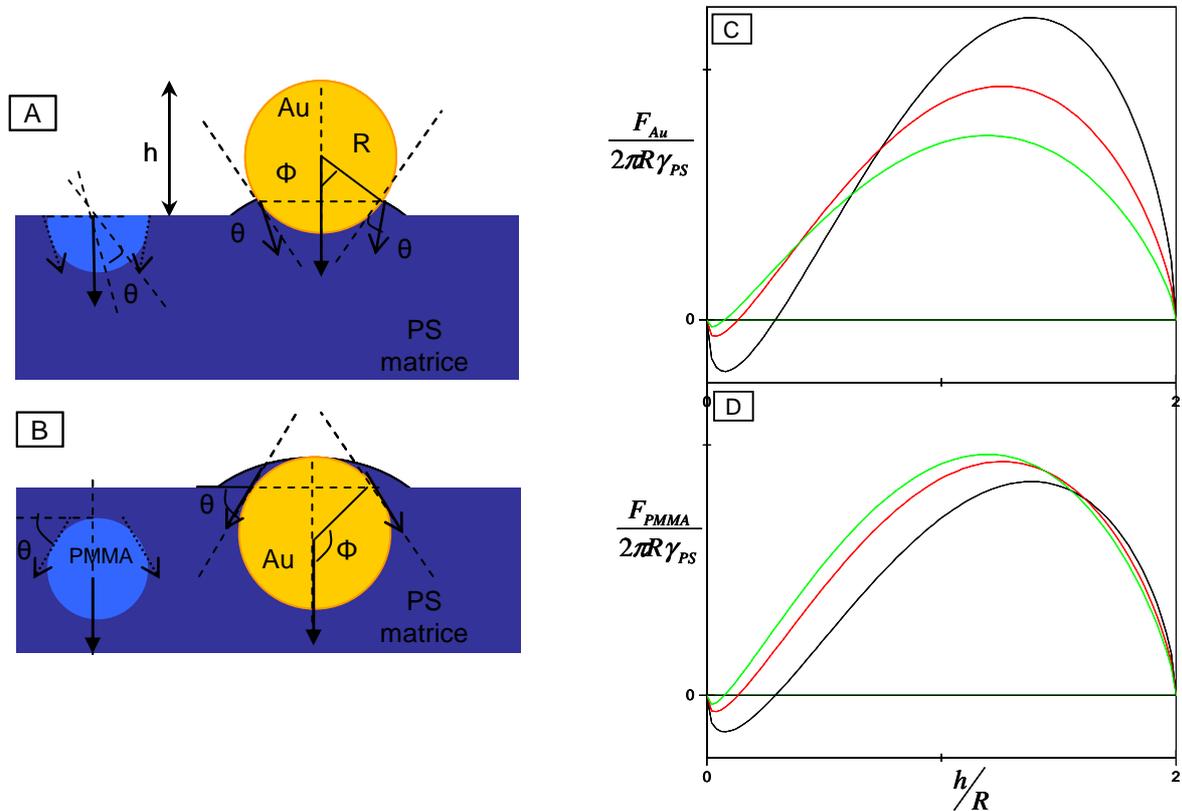


Figure III.12. (A) et (B) Représentation schématique du procédé d'encapsulation de particules d'or dans la matrice de PS reporté sur une couche auto-organisée de PS-*b*-PMMA. Evolution de la force exercée sur la particule d'or (C) et sur le domaine de PMMA (D) en fonction du degré d'encapsulation de la particule d'or dans la matrice de PS ($\pi/4$: Noir, $\pi/6$: Rouge et $\pi/8$: Vert).

D'après les considérations de chaque force exercée par la matrice de PS, le déplacement des « objets » mobiles (particules et domaine de PMMA) décrit une évolution similaire selon la direction de l'axe d' « encapsulation ». Par ailleurs, F_{Au} : la force exercée sur la particule diminue lorsque θ diminue alors que celle exercée sur le bloc de PMMA (F_{PMMA}) augmente. Lorsque la particule est profondément imbriquée dans la matrice de PS, la force exercée sur le domaine de PMMA est d'autant plus grande qu'elle va l'enterrer dans la matrice « fondue » et ainsi déformer les motifs du copolymère dibloc initialement organisé à la surface.

D'autre part, nous noterons que la variation de l'angle θ , décrivant la viscosité de l'équilibre du système Au-PS, a été choisie de manière arbitraire, les expérimentations du modèle de Sharp, ayant montré deux valeurs d'équilibre de θ égales à 46 et 59°.

De par les nombreuses approximations géométriques et énergétiques, ce modèle reste très sommaire, néanmoins, il décrit l'évolution de la réorganisation générale du système de copolymère PS-*b*-PMMA provoquée par l'intégration de corps inorganiques dans la matrice de PS. La dégradation des motifs observée expérimentalement traduit cette réorganisation et décrit la

compétition entre la formation de la phase organisée du copolymère dibloc et l'encapsulation des particules d'or spécifiquement dans la matrice de PS.

Synthèse

L'étude de l'agrégation des particules en fonction de l'épaisseur et du recuit thermique a permis de déterminer les conditions idéales pour la fabrication du masque, mais également d'observer des phénomènes intrinsèques au système Au - (PS-*b*-PMMA). L'observation de différentes épaisseurs nous a mené à l'étude des propriétés spécifiques de la couche de PS et nous a permis d'apporter de nouveaux éléments à l'alternative d'une couche « liquide » en surface. Puis, L'observation de l'agrégation de particules pour certaines épaisseurs a permis, aussi, de montrer la dépendance de l'état d'équilibre des particules à la quantité d'atomes d'or sur une couche de PS. Enfin, la dégradation des motifs, encore jamais observée, suscite l'hypothèse de propriétés d'adhésion très fortes entre l'or et le PS. Un modèle simple a été proposé pour illustrer le comportement de la couche organisée lorsque les particules déforment les motifs.

Pour revenir à notre objectif technologique, la partie suivante sera consacrée à l'expérimentation des gravures plasma utilisant le masque dur établi ici pour transférer les motifs du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA.

IV. Fabrication du masque de gravure et transfert des motifs par traitement plasma

1. Procédé expérimental- caractérisation MEB

Comme cela a été mentionné dans la stratégie de gravure présentée au début de ce chapitre (Figure III.1), après le retrait sélectif des domaines de PMMA par une exposition *Deep-UV* et un rinçage dans l'acide acétique, il reste une couche résiduelle de polymère composée de PS et de PMMA. Pour « ouvrir » le masque sur le substrat, cette couche est éliminée par un plasma Ar/O₂ dont nous détaillerons l'effet chimique dans le chapitre suivant. Enfin, le transfert des motifs est effectué respectivement pour un substrat SiO₂ et Si, par une gravure plasma CF₄ et HBr/Cl₂. Nous allons observer, dans cette partie, l'effet de ces différents plasmas sur le système « Au/PS-*b*-PMMA ».

Cinq échantillons sont préparés suivant les conditions standard décrites dans la partie II.1.b (i.e., $t_{Au} = 2$ nm, Recuit 12 heures à 170°C), le substrat utilisé est du silicium standard recouvert d'une

couche d'oxyde de 5 nm, excepté pour l'échantillon 4 où le silicium est recouvert seulement d'une couche d'oxyde natif. Les différentes étapes de traitement plasma subies par ces échantillons sont répertoriées dans la Table III.4 et la caractérisation MEB des échantillons 4, 5, 6 et 7 est présentée par la Figure III.13.

Table III.4. Sommaire des étapes expérimentales des échantillons 4 à 8.

Echantillons	Au déposé (2 nm)	Deep-UV (15 min)	Ar/O ₂ Plasma (s)	CF ₄ plasma(s)	HBr/Cl ₂ plasma (s)
(4)	x	x	20		
(5)	x	x	20	8	
(6)	x	x	20		8
(7)	x	x	20		16
(8)	x	x		8	

Plasma Ar/O₂

Les différentes étapes expérimentales réalisées sur l'échantillon 4 ont préparé le masque dur métallique qui va permettre le transfert des motifs dans le substrat sous-jacent. L'observation de l'image MEB de cet échantillon (Figure III.13.A) révèle les motifs du copolymère dibloc redessinés par les particules d'or. Et, bien que les lignes de PS ne soient pas parfaitement continues, la localisation de l'or semble avoir été entièrement conservée. Par ailleurs, les particules ont une forme sphérique et se distinguent clairement les unes des autres. Comme cela a été montré précédemment, l'exposition Deep-UV précédant le traitement plasma a généré une légère oxydation Au₂O₃ en éliminant la couche superficielle de PS à la surface des particules. Après le plasma Ar/O₂, les particules « posées » sur la surface sont maintenant totalement découvertes de la couche de PS. Leur taille est homogène, comprise entre 7 et 9 nm avec une densité similaire à celle déterminée avant plasma ($\sim 10^{12}$ /cm²). Par ailleurs, la Figure III.13.B montre le même échantillon ayant subi une étape successive de 10 heures de recuit thermique à 170°C. Et nous pouvons observer que la formation de particules plus volumineuses de taille inhomogène a clairement endommagé le dessin des motifs sous-jacents de PS-*b*-PMMA.

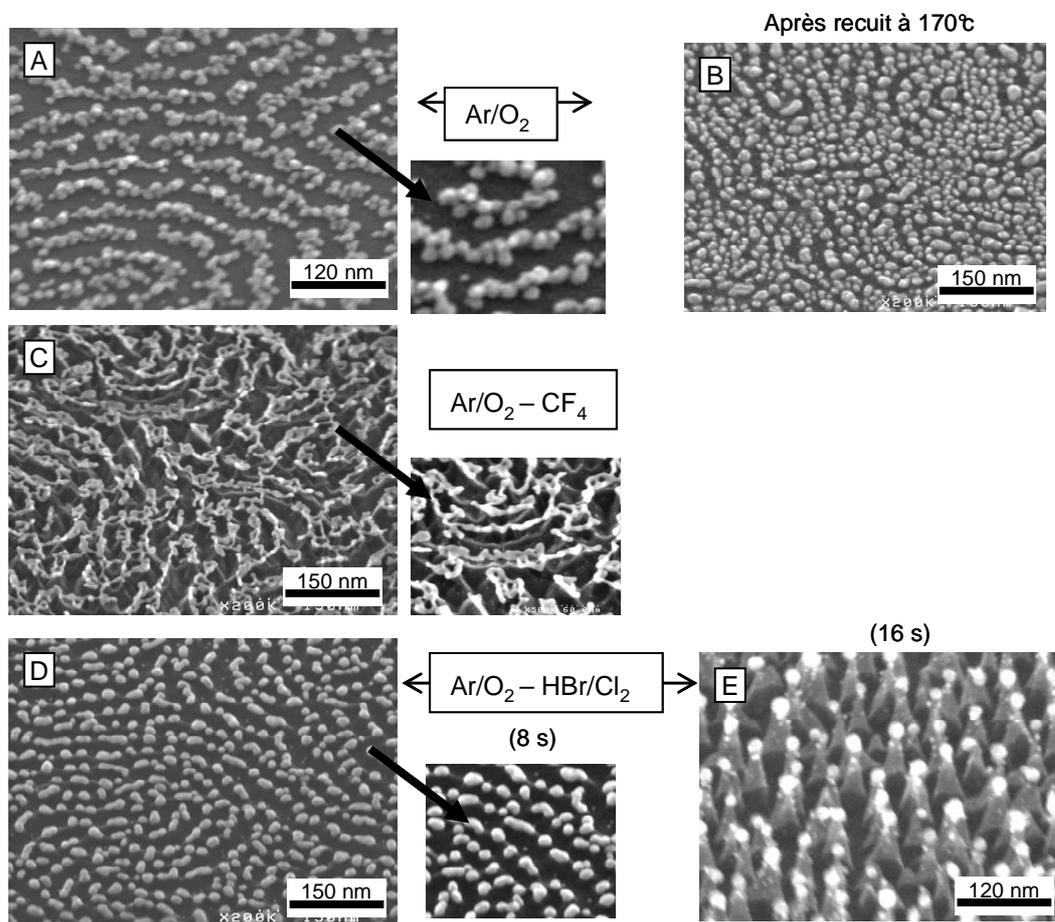


Figure III.13. Images MEB (A) Echantillon 4 (Ar/O_2), (B) après recuit thermique à 170°C sous vide de 10 heures, (C) Echantillon 5 ($\text{Ar}/\text{O}_2 + \text{CF}_4$), (D) 6 ($\text{Ar}/\text{O}_2 + \text{HBr}/\text{Cl}_2$ (8 s)) et (E) 7 $\text{Ar}/\text{O}_2 + \text{HBr}/\text{Cl}_2$ (16 s)).

Plasma CF_4

Lorsque le substrat de silicium est recouvert par une couche d'oxyde (5 nm), le plasma utilisé pour graver le SiO_2 est une chimie fluorée CF_4 . Ainsi, après avoir ouvert le masque sur le substrat SiO_2 , nous avons effectué un plasma CF_4 de 8 secondes (cf. échantillon 5). L'image MEB de la Figure III.13.C montre que le traitement plasma CF_4 a nettement modifié l'aspect de l'or à la surface de la couche organisée. Les particules sphériques se sont transformées en fils « suspendus » au dessus des motifs de PS et semblent privilégier, par leur aspect « fluide », les contacts métalliques par répulsion de la couche sous-jacente. Cette observation traduit précisément une modification de la morphologie des particules d'or après le traitement plasma.

Plasma HBr/Cl_2

Enfin, une chimie chlorée (HBr/Cl_2) d'une durée de 8 secondes est utilisée pour graver les motifs dans un substrat de Si (cf. échantillon 6). Dans ce cas, nous pouvons observer sur la photo MEB de la Figure III.13.D que les particules d'or ont adopté une forme légèrement ovale et qu'elles sont séparées distinctement les unes des autres à la surface du masque. Comme les particules formées ne redessinent pas les motifs du copolymère dibloc de manière continue, en appliquant un plasma de plus longue durée (16 secondes) pour l'échantillon 7, des plots de tailles relativement homogènes ont été transférés dans une centaine de nanomètres de silicium comme le montre la photo MEB Figure III.13.E.

Ainsi, les différents traitements nous ont permis d'observer un phénomène intéressant permettant de modifier la morphologie de l'or à la surface par différentes chimies de plasma :

- L'une (CF₄) permettant le transfert des nanofils, de géométrie proche du dessin initial des motifs dans un substrat SiO₂
- l'autre (HBr/Cl₂) celui d'un réseau dense de nano-plots dans un substrat Si.

Une étude XPS des échantillons (4 à 8) est présentée dans la partie suivante afin de caractériser le comportement de l'or sur la couche de PS-*b*-PMMA après les différents traitements plasma. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous discuterons de la possibilité de fabriquer les nanostructures de géométrie différente par le contrôle de l'adhésion du PS et de la mouillabilité de l'or.

2. Analyse XPS après plasma Ar/O₂ et CF₄

Les cinq échantillons ont été analysés par XPS, cependant, nous focaliserons notre attention sur les résultats présentant des modifications importantes. Les échantillons 6 et 7 (Ar/O₂-HBr/Cl₂ appliqué pendant respectivement 8 et 16 secondes) ont montré des résultats XPS similaires à ceux de l'échantillon 5 (Ar/O₂). Ils ne seront donc pas analysés et discutés dans cette étude. La Table III.5 répertorie la position et la quantification du signal Au4f des échantillons 3 (D-UV), 4 (D-UV+ Ar/O₂) et 5 (D-UV+ Ar/O₂+ CF₄). Et la Figure III.14 présente ci-dessous les spectres XPS Au4f obtenus pour :

- l'échantillon 4 (Ar/O₂)
- l'échantillon 5 (Ar/O₂ + CF₄).

Table III.5. Positions et quantifications des pics Au4f des échantillons 3, 4 et 5.

Groupement atomique	Echantillon 3 (DUV)		Echantillon 4 (DUV - Ar/O ₂)		Echantillon 5 (DUV - Ar/O ₂ - CF ₄)	
	BE (eV)	At. %	BE (eV)	At. %	BE (eV)	At. %
Au ⁽⁰⁾ 4f (7/2)	84.54	36	83.99	27.01	84.01	0.88
Au ⁽³⁺⁾ 4f (7/2)	86.54	4.5	85.82	5.5	85.50	9.9

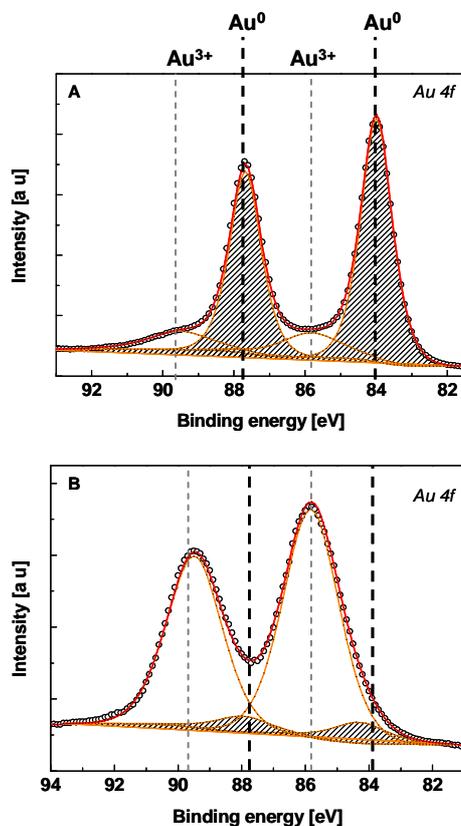


Figure III.14. Spectres XPS Au4f pour les échantillons (A) 4 (Ar/O₂) et (B) 5 (Ar/O₂ + CF₄).

A) XPS - Plasma Ar/O₂

Résultats

Comme cela a été mentionné dans la partie II.1.a, deux états d'oxydation de l'or apparaissent sur les spectres juste après dépôt : avec une majorité dans son état métallique pur Au⁰ et une faible proportion dans son état d'oxydation Au³⁺. Le spectre Au4f correspondant à l'échantillon 4 (Figure III.14.A) montre également les deux états d'oxydation de l'or. Néanmoins, nous observons une augmentation de l'état d'oxydation Au³⁺ (5,5 % at. Au³⁺ versus 27,01 % Au⁰) par rapport à l'échantillon 3 avant plasma Ar/O₂ (4,5 % at. Au³⁺ versus 36 % Au⁰) comme cela est répertorié dans la Table III.5. L'observation MEB de la partie précédente (Figure III.13.A) a montré le dégarnissement total des particules d'or, exposant alors leur surface à l'air. Les particules d'or, ainsi découvertes par la couche protectrice de PS, sont soumises à l'oxydation de toute leur surface exposée, clairement favorisée par la présence d'atomes d'oxygène réactifs dans le plasma. L'augmentation de l'état Au³⁺ est ainsi allouée à l'épaississement de la couche d'oxydation Au₂O₃ à la surface des particules.

Les données de Table III.5 montrent aussi une diminution du pourcentage total de l'or de l'échantillon 3 (avant plasma) par rapport à l'échantillon 4 après Ar/O₂ (40,5% at et 32,5% at.) qui sera attribuée à l'effet mécanique de la gravure physique de la couche métallique induite par la puissance W_{Bias} des atomes ionisants du plasma (cf. chapitre II).

Interprétation

De nombreuses études XPS ont permis de définir la position du pic Au^{3+} correspondant à l'oxyde d'or Au_2O_3 [Boy 02, Gla 03, Jam 03, Ono 06]. De plus, les travaux de Koslowski *et al.* ont montré que l'exposition d'un film d'or à un plasma oxygène créait une couche d'oxyde Au_2O_3 instable de 3-4 nm, pouvant se décomposer en or métallique Au^0 par un simple traitement thermique [Boy 03]. Ces résultats nous permettent ainsi d'expliquer que le recuit thermique effectué après le plasma Ar/O_2 (photo MEB III.13 .B) a réamorcé le processus d'agrégation par désoxydation de leur surface, formant des particules d'or plus volumineuses. L'oxydation des particules inhibe l'agrégation en formant une couche protectrice Au_2O_3 qui permet de stabiliser la taille et la forme des particules.

Par ailleurs, Kästle et Boyen ont observé précisément la structure corps/enveloppe des particules d'or par une étude XPS et ont déterminé les énergies de liaisons de l'or pur, Au^0 pour le corps à 84,0-87,7 eV¹⁸ et l'état oxydé Au_2O_3 , Au^{3+} pour l'enveloppe à 85,8-89,0 eV. Ils ont démontré que ces positions dépendaient essentiellement de la taille des particules et ont trouvé une variation du *shift*¹⁹ entre les deux états Au^0 - Au^{3+} compris entre 1,0 et 1,8 eV.[Boy 03] Bien que nos résultats donnent un *shift* légèrement supérieur à 1,8 eV ($\Delta(\text{Au}4f) = 1,83$ eV, Echantillon 4, calculé à partir des positions répertoriées dans la Table III.5), nous attribuons la position de l'état d'oxydation Au^{3+} à l'espèce Au_2O_3 .

a) XPS – Plasma CF_4

La situation est différente pour l'échantillon 5 ayant subi un traitement additionnel de plasma CF_4 . L'espèce majoritaire décrite par le spectre de la Figure III.14.B est l'état d'oxydation Au^{3+} alors que l'état de l'or pur Au^0 est devenu clairement minoritaire. Les pourcentages atomiques entre les états Au^{3+} et Au^0 sont respectivement de 9.29 % at. et de 0.88% at. (Table III.5). Cette inversion décrit une réelle modification de la chimie de surface de l'échantillon 5 après le traitement plasma fluoré. Nous remarquerons aussi que le *shift* entre les deux états d'oxydation Au^{3+} et Au^0 pour l'échantillon 5 ($\text{Ar}/\text{O}_2 + \text{CF}_4$, $\Delta(\text{Au}4f) = 1,51$ eV) a diminué de façon notable par rapport l'échantillon 4 (Ar/O_2 , $\Delta(\text{Au}4f) = 1,83$ eV). La variation de ce *shift* laisse penser que l'espèce chimique créée est différente de l'oxyde d'or Au_2O_3 attribué précédemment à l'état Au^{3+} de l'échantillon 4. Afin de déterminer la nature de l'espèce métallique créée, la partie suivante est dédiée exclusivement à l'étude du traitement CF_4 .

3. Discussion de la nature de l'or après plasma CF_4

Résultats expérimentaux :

Dans la partie précédente, l'étude XPS de l'échantillon 5 a montré une réelle modification de nature chimique de l'or après la succession de **plasmas Ar/O_2 et CF_4** . Pour discriminer le rôle du plasma Ar/O_2 , l'échantillon 8 a été préparé dans les conditions standard (dépôt, Deep-UV) et a été, ensuite, exposé à un plasma **CF_4 sans traitement Ar/O_2 préalable**. Cette partie sera donc

¹⁸ 1 Joule = $6,2415 \cdot 10^{18}$ eV (électron volt)

¹⁹ Terme anglais et général pour définir l'écart entre deux positions d'énergies correspondant à un même élément chimique.

vouée à la comparaison des résultats XPS de ces deux échantillons. La somme des pourcentages atomiques est résumée dans la Table III.6 pour les groupements chimiques *Au4f*, *C1s*, *F1s* et *O1s* dont la superposition des spectres (échantillons 5/8) est présentée par la Figure III.15.

TABLE III.6. Somme des pourcentages atomiques des groupements *Au4f*, *C1s*, *F1s* et *O1s* des échantillons 5 et 8.

	Echantillon 5 (Ar/O ₂ - CF ₄)	Echantillon 8 (CF ₄)
Groupement	Total At. %	Total At. %
<i>Au4f</i>	10,2	13,1
<i>C1s</i>	50	50
<i>F1s</i>	35,7	34
<i>O1s</i>	4,1	2,9

- *Signal Au4f*

La superposition des spectres *Au4f* montre que la majorité de l'or est dans le même état d'oxydation Au³⁺. Par ailleurs, nous noterons la différence d'intensité entre les deux échantillons dont les pourcentages atomiques présentent une variation de 3,1%.

- *Signal C1s*

Les spectres *C1s*, ainsi que les pourcentages atomiques attribués au signal sont également similaires pour les deux échantillons et montrent clairement la formation de liaisons CF_x dans la zone : 288-294 eV. Le pic principal nous indique que le matériau polymère (PS-PMMA) n'a pas été entièrement consommé par les étapes de gravure.

- *Signal F1s*

Malgré un décalage des pics attribué aux effets de charges, les spectres sont semblables et décrivent un pic large typiquement assigné aux différentes liaisons CF_x (CHF-CF₂-CF₃). Les pourcentages atomiques restent aussi dans le même ordre de grandeur.

- *Signal O1s*

La superposition des deux spectres montre qu'il apparaît un groupement chimique supplémentaire dans le cas du traitement Ar/O₂-CF₄ (spectre noir) par rapport au traitement CF₄ (spectre rouge). Les pourcentages atomiques du signal restent cependant très proches (2,9% et 4,1%).

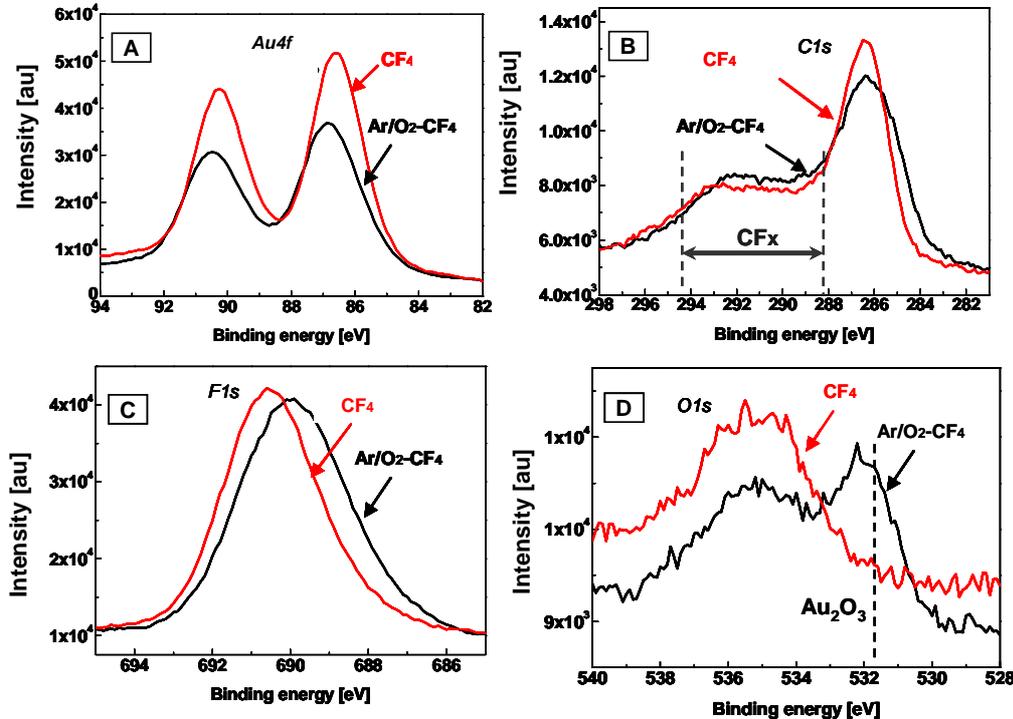


Figure III.15. Superposition des spectres (A) $Au4f$, (B) $C1s$, (C) $F1s$ et (D) $O1s$ des échantillons 5 ($Ar/O_2 + CF_4$) et 8 (CF_4).

Interprétation

Considérant l'environnement fluorocarboné sur les spectres $C1s$, $F1s$ et les pourcentages de ces deux groupements tout à fait similaires d'un échantillon à l'autre, nous pouvons exclure un effet quelconque du plasma Ar/O_2 sur les régions typiquement assignées aux liaisons CHF , CF_2 et CF_3 . Cependant, étant donné la quantité importante de fluor ($\sim 35\%$ at.) présente pour les deux échantillons, nous pouvons penser que la région Au^{3+} des spectres $Au4f$ pourrait correspondre à des liaisons $Au-F$. Les pics correspondants seraient enterrés sous ceux attribués aux différentes liaisons CF_x .

De manière prévisible, les spectres d'oxygène révèlent une différence entre l'échantillon 5 avec plasma Ar/O_2 et l'échantillon 8 sans (Table III.6). Comme nous l'avons défini dans la partie précédente, une couche d'oxydation se forme à la surface en créant des liaisons $Au-O$ suite à l'exposition d'un plasma contenant de l'oxygène. L'environnement de cette liaison spécifique se manifeste également sur le spectre $O1s$ de la Figure III.15.C pour l'échantillon 5. Cependant, la proportion d'oxygène n'est pas suffisante par rapport à celle de l'or Au^{3+} pour décrire en totalité la stœchiométrie de l'oxyde d'or Au_2O_3 . Nous pouvons donc affirmer que ce n'est pas l'espèce majoritaire créée par les traitements successifs et que la proportion élevée de l'état d'oxydation Au^{3+} n'est pas due à l'exposition au plasma Ar/O_2 précédant le CF_4 . La présence majoritaire de l'état Au^{3+} pour l'échantillon 8 sans Ar/O_2 (absence totale d'oxyde d'or) est tout à fait cohérente avec ces résultats.

Par ailleurs, la comparaison des échantillons 5 et 8 nous amène à une autre observation intéressante : l'intensité des spectres $Au4f$ de la Figure III.15.A-B, ainsi que les proportions atomiques de la Table III.6 indiquent une diminution significative de la quantité d'or de l'échantillon 5 par rapport à l'échantillon 8. Comme précédemment, cette différence est attribuée à l'effet mécanique du plasma (via sa puissance W_{bias}) supplémentaire subi par l'échantillon 5.

Discussion

Quelques études XPS ont été réalisées pour caractériser l'effet d'un plasma CF_4 sur des couches d'or dont l'une a été présentée par les travaux de Linn et Swartz.[Lin 85] Leur étude montre les résultats d'une exposition plasma CF_4 sur une couche d'or de 1250 nm sur une surface Kovar (dispositif composé de Fer/Nickel/Cobalt). Etant donné l'épaisseur importante de la couche d'or, les effets de la couche sous-jacente sont négligeables sur les modifications de l'Au engendrées par le traitement plasma. Ci-dessous, la Table III. 7 compare leurs résultats XPS et ceux décrits dans les travaux expérimentaux de cette étude.

Table III.7. Tableau comparatif des positions des pics XPS Au4f, F1s et O1s et des shifts Au4f entre les différentes espèces après plasma CF_4 .

Auteurs pics XPS	Littérature Linn <i>et al.</i> Après CF_4 non-exposé à l'air	Expériences des présents travaux Après Ar/ O_2 - CF_4 exposé à l'air
Au4f (1) : Au	84 – 87,7 eV	84 – 87,8 eV
Shift Au4f (2)/(1) : Au^{3+}	1,9 eV	1,5 eV
Shift Au4f (3)/(1) : AuF_x	3,2 eV	...
F1s (1) : AuF_x	685 eV	...
:	689,5 eV	689,2 eV
CHF/ CF_2		
O1s : Au_2O_3	531,5 eV	531 eV
: H_2O ^(a)	532,9 eV	533,6 eV
: FP ^(b)	535,5 eV	535,1 eV

^(a) Eau chimisorbée

^(b) Film polymère formé à la surface de l'or après plasma CF_4 suggéré par la littérature [Lin 85, Tac 99, Sas 00].

Directement après l'exposition au plasma CF_4 , leur spectre Au4f a montré 3 positions attribuées aux espèces suivantes :

- Au pur,
- Au_2O_3
- AuF_x

Ces espèces ont été ensuite confirmées par les pics F1s et O1s comme l'indique la Table III.7, ainsi que par les proportions de chaque groupement chimique. Pour les deux premières espèces, nous trouvons approximativement les mêmes pics pour chaque groupement chimique. Cependant, la troisième espèce AuF_x est inexistante. Linn *et al.* ont ensuite exposé l'échantillon à l'air pendant 10 minutes, et leurs résultats XPS montrent qu'après cette exposition, l'espèce AuF_x a complètement disparu sur les spectres Au4f et F1s. Le fluorure d'or s'est spontanément hydrolysé suite au

changement d'atmosphère, éliminant ainsi la totalité de l'espèce Au-F. Ainsi, ils ont suggéré la formation d'une surface d'or potentiellement active qui chimisorbe l'eau contenue dans l'air.

En comparant nos résultats, nous pouvons confirmer les modifications considérables de la nature chimique de l'or engendrées par le plasma CF_4 et expliquer partiellement la composition de la surface. La différence majeure est révélée par la proportion d'oxygène qui est clairement insuffisante par rapport à celle de l'état Au^{3+} pour former l'oxyde Au_2O_3 . Leurs résultats ont montré une majorité d'or pur Au^0 par rapport à l'état oxydé Au^{3+} après CF_4 et exposition à l'air. Or, nos résultats montrent précisément l'inverse par la majorité de l'état Au^{3+} . Par souci de précision, les expérimentations ont donc été réalisées une deuxième fois, et nous avons trouvé des résultats parfaitement identiques.

Par ailleurs, leur étude nous apporte un nouvel élément à propos de l'effet du plasma CF_4 sur la surface d'or : la formation d'une espèce AuF_x qui, exposée à l'air, se décompose spontanément par hydrolyse et la surface active chimisorbe l'eau de l'atmosphère éliminant ainsi cette espèce. Nous pouvons alors suggérer que l'état Au^{3+} serait le produit d'une décomposition partielle du fluorure d'or AuF_x . Cependant, un facteur « inconnu » permettrait également de stabiliser l'état d'oxydation Au^{3+} après le traitement et l'exposition à l'air.

Nous noterons également que les expériences plus récentes de Tressaud *et al.* ont montré des espèces d'or fluoré C_xAuF_y présentant des pics $Au4f$ à 89.9-86,0 eV et des pics $F1s$ à 685,5-682,5 eV.[Tre 01] Ces derniers étant inexistantes sur nos spectres, cette hypothèse est également écartée. Par ailleurs, la couche de polymère (PS-PMMA) pourrait très certainement être à l'origine de la stabilisation de l'état d'oxydation Au^{3+} . En effet, les études proposées sur l'exposition de l'or à un plasma fluoré n'ont pas été réalisées en présence de couches organiques. La formation d'une espèce type $C_xAu_yF_z$ associée au squelette carboné du PS semblerait cohérente avec l'état du système après gravure CF_4 . Et, les résultats XPS, ne permettant de justifier que la stabilisation de l'état Au^{3+} , pourraient être en accord avec cette proposition dans l'hypothèse de liaisons Au-F positionnées à la même énergie que les liaisons CF_x (signal $F1s$). Nous noterons que les liaisons hypothétiques Au-C ont été décrites dans la gamme d'énergie du polymère $C1s$ selon les études de Tressaud *et al.*

Cette discussion ne nous a pas permis de déterminer précisément l'espèce liée à l'état Au^{3+} . Cependant, nous pouvons suggérer l'attribution de cet état majoritairement à une espèce fluorée métastable (liaisons Au-F) et à une faible quantité d'oxyde d'or Au_2O_3 dans le cas où un plasma Ar/O_2 a précédé le traitement CF_4 . L'adhésion et la mouillabilité de cette nouvelle surface ont décrit des propriétés très différentes de celle du métal pur Au^0 ou de l'oxyde d'or Au_2O_3 (via le même état d'oxydation Au^{3+}). Ayant principalement analysé la chimie de l'or, afin de compléter cette étude, la partie suivante s'attachera plus particulièrement à étudier la modification des propriétés d'adhésion du PS après les différents traitements.

4. Propriétés d'adhésion du PS

Au cours de cette étude, nous avons transféré par gravure plasma soit des nanoplots, soit des nanofils selon les chimies utilisées. Le plasma HBr/Cl_2 n'a occasionné aucune modification de l'état

d'oxydation de l'or. Cependant, le traitement a permis de transférer un réseau dense de nano-plots suffisamment homogène pour être utilisé dans la fabrication de nanostructures. Inversement, le plasma CF_4 a permis, par la modification chimique de l'or, de relier les particules entre elles et ainsi de transférer les motifs conformément aux motifs initiaux du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA. A présent, nous allons voir les modifications de ces traitements générés sur le PS.

Avram *et al.* ont réalisé une étude de la modification des surfaces polymères après différents traitements plasma. Selon les chimies utilisées, ils ont observé une variation de la tension superficielle des polymères et donc de leurs propriétés d'adhésion. Nous allons décrire et utiliser leurs résultats pour le cas du PS dans ce paragraphe.[Avr 08]

Le PS présente naturellement des propriétés d'hydrophobicité [Hop 95] et certains traitements plasma peuvent modifier sa mouillabilité par scission ou réticulations (*cross-linking*) des chaînes de la macromolécule. [Zap 05] Par exemple, l'exposition à un traitement **argon** produit des radicaux libres qui, suivi d'un plasma **oxygène**, mènent à la réticulation typique des molécules de PS. Ce traitement, qui a été investi par les premières étapes de nos expérimentations, génère une surface de **PS hydrophile** augmentant ainsi ses propriétés d'adhésion. Après un simple traitement Ar/O_2 (Figure III.13.A), nous observons plutôt des particules de formes sphériques « posées » sur la surface qui semblent être en contact avec le PS sous-jacent. Comme nous l'avons vu, l'oxydation de la surface des nanoparticules d'or est provoquée par le plasma Ar/O_2 . Stabilisant la taille des particules, cette couche oxydée Au_2O_3 tend à favoriser l'adhésion avec le PS devenu hydrophile et maintient leur localisation. Cela confirme bien que le traitement Ar/O_2 a développé des propriétés d'adhésion sur la surface de PS hydrophile, comme l'ont prédit les travaux d'Avram *et al.* Cependant, après désoxydation par recuit thermique, nous avons observé sur la Figure III.13.B que les particules ont grossi par effet d'agglomération. Leur surface revenue à l'état Au^0 a retrouvé un caractère hydrophobe et le processus d'agrégation s'est réamorcé dans la matrice de PS « molle » lors du recuit à $T > T_G$. Bien que le PS décrive des propriétés de mouillage moins fortes avec l'or après plasma Ar/O_2 , la compétition énergétique des interactions entre l'or et la surface organique PS/PMMA n'a plus lieu puisque la majorité du PMMA a été retiré par les traitements successifs. Les particules d'or plus volumineuses se sont donc libérées dans la matrice de PS perdant ainsi leur localisation linéaire le long des motifs de PS, eux-mêmes détériorés par l'élévation de température.

Inversement, l'association d'**oxygène** et de **fluor** provoque des espèces chimiques réactives à la surface du **PS** et accentue son **hydrophobicité**. Dans ce cas, le PS développe de fortes propriétés d'anti-adhésion. L'image MEB de la Figure III.13.C, montre après un traitement successif de plasmas Ar/O_2 et CF_4 , des fils d'or en « suspension » au-dessus du PS. La formation de ces fils et leur aspect « suspendu » pourraient s'expliquer par une forte répulsion entre les matériaux après le plasma CF_4 . Cependant, ne connaissant pas précisément la nature de l'espèce métallique après traitement, il est difficile d'émettre une hypothèse quant aux interactions qu'elle développe avec le PS devenu très hydrophobe.

Concernant l'exposition au plasma HBr/Cl_2 , l'image MEB de la Figure III.13.D montre que les particules d'or sont légèrement enterrées dans la matrice de PS après la succession des plasmas Ar/O_2 et HBr/Cl_2 . Suite à cette observation, bien que les réactions chimiques ne soient pas

explicitées, les propriétés d'adhésion du PS et la nature hydrophile provoquée par le plasma Ar/O₂ ne semblent pas être bouleversées par le traitement HBr/Cl₂.

Synthèse

L'étude menée dans cette partie nous a permis d'observer et caractériser les surfaces de PS-*b*-PMMA recouvertes d'or après différents traitements plasma. La modification de la morphologie des particules et de la nature chimique de l'or après un plasma CF₄ ont particulièrement retenu notre attention. Bien que la nature chimique de la surface n'ait pas été déterminée précisément, la connaissance de ces propriétés donne la possibilité de contrôler la morphologie et l'adhésion des particules d'or entre elles sur les lignes de PS. D'après l'hypothèse formulée, l'or et le PS seraient étroitement liés par la formation des liaisons d'une espèce type C_xAu_yF_z. Nous avons également décrit les propriétés d'adhésion du PS après les différents traitements. A partir de ces informations, nous proposons de modéliser la configuration de la couche après les étapes de gravure Ar/O₂ et CF₄.

V. Formation des fils d'or après plasma CF₄

1. Synthèse des résultats expérimentaux

Nous proposons de rappeler et décrire précisément la configuration de la surface après les étapes de gravures Ar/O₂ et CF₄ par la Figure III.16. Nous pouvons observer sur l'image A un fil d'or en suspension au dessus de la ligne transférée dans le substrat sous-jacent. Néanmoins, l'image de la section de l'échantillon (B) et le contraste du faisceau électronique de l'image C nous permettent de caractériser la superposition des couches le long des lignes transférées :

- le fil d'or
- la couche de SiO₂
- la couche de Si

Cette configuration est illustrée par la représentation schématique D. L'aspect « suspendu » des fils d'or ne serait alors dû qu'à l'absence ponctuelle de couche SiO₂ sous-jacente. Le masque créé par les fils d'or « instables » n'a permis de protéger que partiellement la couche sous-jacente (SiO₂) des étapes de gravures successives Ar/O₂ et CF₄.

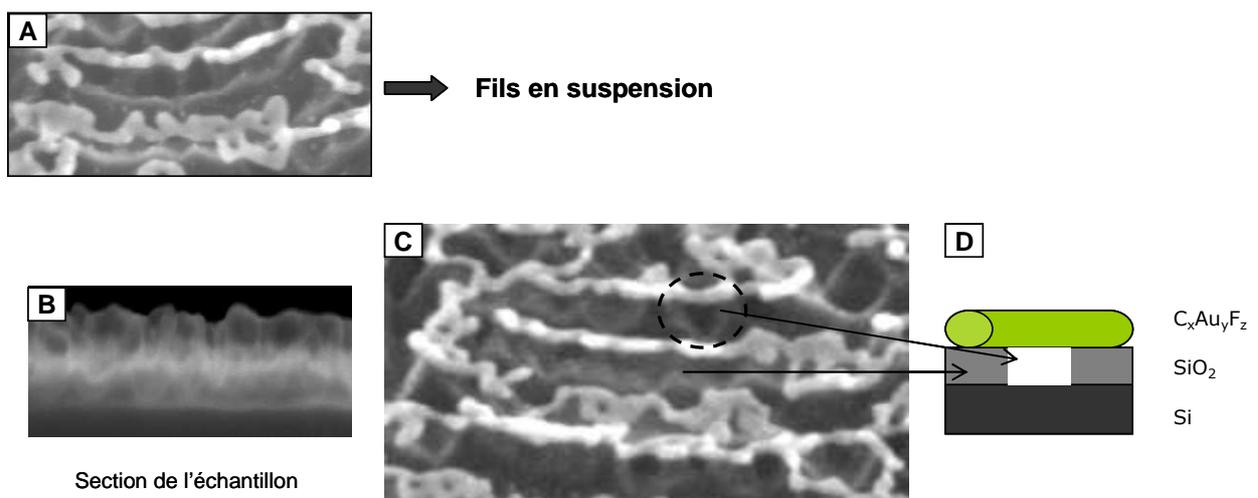


Figure III.16. Caractérisation MEB d'une monocouche de PS-*b*-PMMA après les traitements successifs : dépôt d'or, recuit thermique, *Deep-UV*, acide acétique, gravure Ar/O₂ et CF₄.

Suite à cette observation, la suspension de fils ne peut être attribuée à la répulsion entre les matériaux. De manière générale, le plasma CF₄ développe des surfaces hydrophobes sur des substrats Si, SiO₂ et Au par la formation d'une couche polymérique supportée par des liaisons CF_x. [Kim 05] Nous avons vu par ailleurs le même effet de cette chimie de plasma sur le PS. Aucun élément n'indique donc que des forces répulsives imposeraient les contacts entre les particules d'or en « suspension » au-dessus de la surface. Le SiO₂ sous-jacent serait, au contraire le support de fils formés par l'espèce hypothétique basée sur le squelette carboné du polymère lié à l'or et au fluor. La formation de la couche polymère créée par le traitement CF₄ sur la couche de SiO₂ pourrait également être l'origine et le support des liens formés entre les particules. La continuité des fils d'or au-dessus des zones creuses de SiO₂ démontre, par ailleurs, la stabilité de l'espèce formée malgré l'absence de support sous-jacent.

2. Modélisation de la surface après les étapes de gravure Ar/O₂ et CF₄

D'après les observations et les analyses des expérimentations, nous proposons d'illustrer les modifications de la morphologie de l'or après les plasmas Ar/O₂ et CF₄. La représentation schématique de la Figure III.17 décrit la surface de copolymère :

- (A) après dépôt de la couche d'or et recuit thermique
- (B) suivis d'un plasma Ar/O₂
- (C) suivis d'un plasma CF₄ ou la succession de plasmas Ar/O₂-CF₄

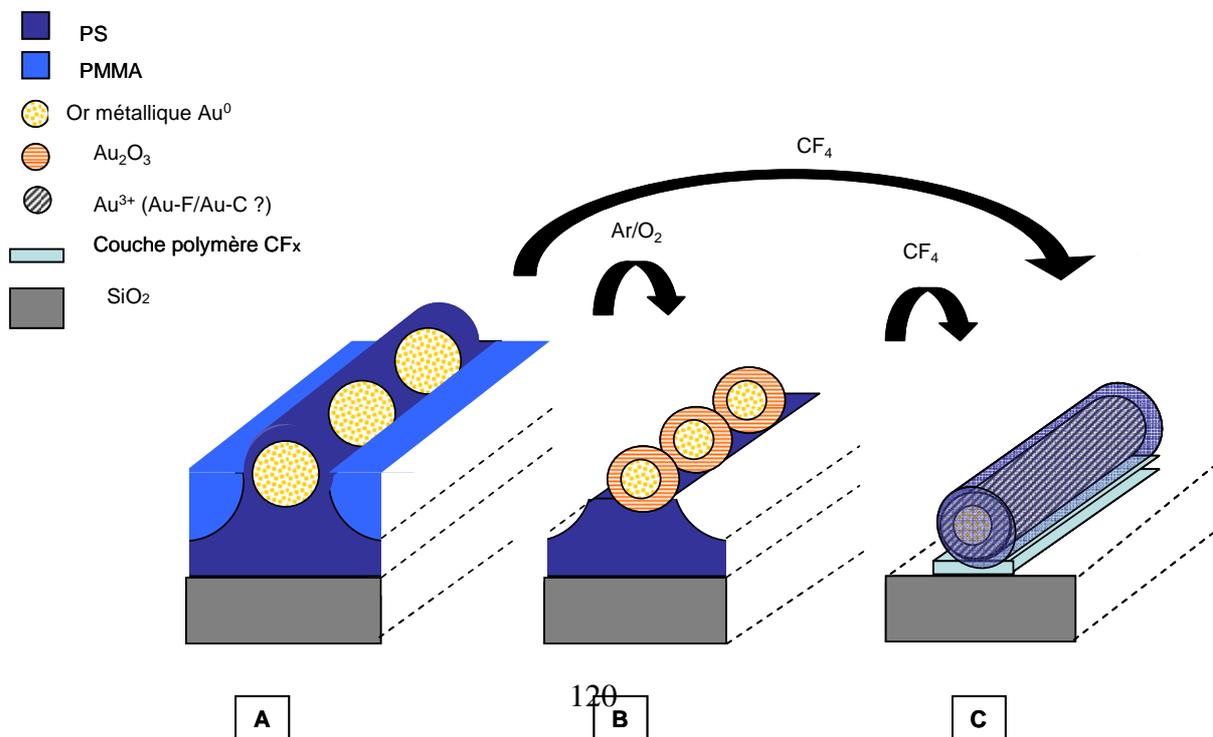


Figure II.17. Représentation schématique d'une monocouche de PS-*b*-PMMA après les traitements successifs : (A) dépôt d'or, recuit thermique, Deep-UV, acide acétique, (B) gravure Ar/O₂ et (C) Ar/O₂ + CF₄ ou CF₄ seulement.

Le **schéma (A)** décrit les particules d'or dans leur état d'oxydation naturel Au⁰ encapsulées dans la matrice de PS.

Le **schéma (B)** propose la configuration de particules d'or sous la forme corps/enveloppe telle que : l'or pur (Au⁰) caractérise le corps alors que l'enveloppe est formée par l'oxyde d'or Au₂O₃ via l'état Au³⁺.

Le **schéma (C)** propose la formation de fils par l'association des particules d'or majoritairement dans leur état d'oxydation Au³⁺. Les contacts entre les particules sont structurés et maintenus par un « enrobage polymère » directement sur la surface de SiO₂. La couche (bleu clair) sous-jacente au fil illustre la formation d'une épaisseur de couche polymère/CF_x originaire du traitement plasma CF₄ sur la couche de SiO₂.

Synthèse

Cette étude permet d'envisager le contrôle des propriétés d'adhésion et de la morphologie du système Au / PS-*b*-PMMA par les différentes chimies de plasma. Et, bien que la nature chimique de l'espèce formée après CF₄ n'ait pas été déterminée, l'analyse a permis de formuler une hypothèse cohérente avec l'ensemble des résultats expérimentaux. Les procédés développés dans cette étude proposent de :

- localiser et stabiliser la taille de particules d'or à l'intérieur des lignes de PS selon le dessin du système de copolymères à blocs PS-*b*-PMMA.
- libérer les particules d'or de la matrice de polymères par les traitements successifs D-UV + Ar/O₂ sans altérer leur localisation, leur dimension et leur géométrie.
- former des fils en liant les particules d'or entre elles par la stabilisation d'une espèce liée à l'or dans son état d'oxydation Au³⁺.

Conclusion

L'étude présentée dans ce chapitre s'est séparée en deux parties distinctes.

La première étude ayant investi l'**agrégation des particules d'or sur une couche auto-organisée**, nous a permis de définir les conditions optimales pour réaliser le masque dur de gravure. L'observation de la diffusion des particules d'or à des températures $T < T_G$ nous a aussi orientés sur l'étude des propriétés de surface du PS. Les analyses XPS après *Deep-UV* ont montré la disparition, au moins partielle, d'une couche de quelques nanomètres à la surface du PS qui enveloppait les particules d'or avant le traitement. Et, l'exposition des particules à l'air a provoqué leur oxydation en surface permettant de stabiliser la forme et la taille de celles-ci. Après avoir discuté ces résultats, la nature « liquide » de la couche à la surface du PS ($T_{G(\text{surface})} < T_{G(\text{volume})}$) semble cohérente avec celle proposée par d'autres groupes de recherches. Enfin, l'observation originale de la dégradation des motifs nous a menés à étudier le mécanisme d'encapsulation des particules en compétition énergétique avec l'organisation de la couche PS-*b*-PMMA.

Une seconde partie a été dédiée à l'étude de l'**interaction Au-PS après traitement plasma**. Le plasma Ar/O₂ a permis d'obtenir des particules sphériques dont la taille et la forme se sont stabilisées par l'épaississement de la couche d'oxydation Au₂O₃. Ensuite, un traitement successif de HBr/Cl₂ a généré le transfert de nanoplots dû à la discontinuité de la position des particules sur les motifs. Enfin, une étude approfondie a été menée pour décrire la modification de la nature chimique de l'or après plasma CF₄. La morphologie linéaire de d'or au-dessus de la surface organisée a été justifiée par l'analyse de l'état de surface et les propriétés d'adhésion de la couche polymère développées par le plasma CF₄. Par ailleurs, l'aspect « fluide » et la « suspension » des fils ont été attribués à la configuration spatiale irrégulière des couches sous-jacentes et ont révélé la stabilité de l'espèce formée.

Les résultats de cette étude offrent la perspective de procédés permettant de contrôler la géométrie des nanostructures métalliques pour la fabrication spécifique de réseaux denses de nanofils-nanoplots en contrôlant la nature chimique l'interaction entre l'or et le PS.

**- Chapitre IV –
Caractérisation G-ATR de l'interaction
Au/PS-PMMA**

I. Introduction

1. Objectifs

L'étude menée sur l'interaction entre l'or et le PS dans le chapitre précédent a permis de décrire la modification chimique de l'or générée par des traitements plasma sur une monocouche organisée de PS-*b*-PMMA. Cependant, l'interaction entre la surface de polymère et le matériau inorganique a suscité de nouvelles interrogations. Afin d'approfondir la compréhension des modifications engendrées par les traitements plasma, de nouvelles méthodes de caractérisation ont été investies sur des couches minces de PS, de PMMA ainsi que de copolymère à blocs PS-*b*-PMMA.

Une grande partie de ce chapitre est dédiée à la description expérimentale de spectres **G-ATR**. Quelques travaux ont présenté des études IR ou G-ATR de couche polymère après traitements plasma argon et oxygène. Cependant, l'étude G-ATR de couche de copolymère à blocs après plasma (Ar, O₂ et CF₄) n'avait encore jamais été investie. L'analyse réalisée dans ce chapitre a aussi révélé des modifications sur les couches polymères clairement dues à l'effet d'un dépôt d'or effectué avant les traitements plasma. Bien que le matériau métallique ne puisse pas être observé sur les spectres, la méthode G-ATR offre des possibilités de **caractérisation indirecte des interactions entre les polymères et les métaux**.

2. Structure de l'étude

Dans un premier temps, l'analyse G-ATR de couches de PS et de PMMA nous permettra d'identifier précisément les groupements chimiques typiques de chacun des deux monomères. Ensuite, des traitements plasma argon et oxygène faiblement énergétiques à très basses pressions seront réalisés sur des couches minces de PS, PMMA et PS-*b*-PMMA. Et leur analyse G-ATR sera interprétée par les mécanismes réactionnels proposés par la littérature. Ensuite, nous verrons que la même étude menée sur les échantillons avec dépôt d'or ne présente pas d'éléments caractéristiques dus à la présence du métal et à une éventuelle modification de son interaction avec le matériau organique.

Enfin, une étude approfondie de l'effet de l'or sur les couches polymères après plasma CF₄ associera l'analyse G-ATR des surfaces à leur nature hydrophile/hydrophobe caractérisée par des mesures d'angles de gouttes. Ces résultats seront enfin comparés à ceux du chapitre II concernant l'étude du plasma CF₄ et permettront ainsi de proposer la composition de la chimie de surface encouragée par l'ensemble des résultats expérimentaux réalisés dans les deux chapitres.

II. Caractérisation Infrarouge par la technique ATR

1. Explication de la méthode ATR

a. Principe de la caractérisation Infra rouge

La spectroscopie Infrarouge IR est une classe de spectroscopie qui permet l'analyse de la région infrarouge du spectre électromagnétique. La région étudiée par la méthode IR standard est celle du moyen infrarouge dont la zone de longueur d'ondes se situe entre 400 et 4000 cm^{-1} . La composition chimique et l'identification des liaisons sont accessibles par l'étude des fréquences de résonance des molécules qui tournent ou vibrent selon des niveaux d'énergie discrets, appelés modes vibratoires, apparaissant sur les spectres IR. Une source de radiation émettant dans le domaine spectral considéré est associée à un dispositif optique de sélection de longueur d'ondes. Le rayonnement optique traverse ainsi l'échantillon afin d'« exciter » les liaisons moléculaires dont la fréquence de résonance des vibrations est analysée par un dispositif constitué d'un détecteur et d'un enregistreur. [Dal 00]

Ce dispositif ne permet d'analyser que des échantillons dont le substrat est transparent tel que le verre. Or, les expérimentations décrites dans le chapitre III ont été réalisées sur des substrats Si/SiO₂. Etant donné l'épaisseur des couches minces de polymères étudiées, le changement de substrat peut générer de fortes modifications dues aux interactions et énergies interfaciales entre le matériau à analyser et le substrat sous-jacent.

Afin de remédier à cette modification expérimentale, la méthode d'ATR a été sélectionnée pour analyser les surfaces de polymères sur les mêmes substrats. Le paragraphe suivant expose rapidement le principe de cette méthode similaire à la technique classique d'IR.

b. Technique ATR

La technique infrarouge ATR permet de caractériser des matériaux non transparents et d'étudier les vibrations moléculaires de la même gamme spectrale. Le principe de la méthode, explicité par le schéma de la Figure IV.1, est le suivant :

Des ondes évanescentes pénètrent dans l'échantillon en contact avec le cristal, produisant ainsi un grand nombre de réflexions le long de ce dernier qui sont ensuite interceptées par un détecteur. La nature du cristal utilisé est définie par son indice de réflexion, le nombre total de réflexions générées sur sa longueur et la profondeur de pénétration. La technique ATR utilisant un cristal de Germanium (G-ATR) est particulièrement sensible aux variations de couches extrêmement fines prises en sandwich entre le silicium et le cristal. Cette sensibilité diminue rapidement avec la distance Si-Ge. Il est donc nécessaire de créer un contact intime entre l'échantillon et le cristal en appliquant une forte pression. Le cristal de Germanium ayant une faible profondeur de pénétration (0,51 μm) est idéal pour la caractérisation des couches minces ou des surfaces chimiquement modifiées. [Perkin Elmer 05]

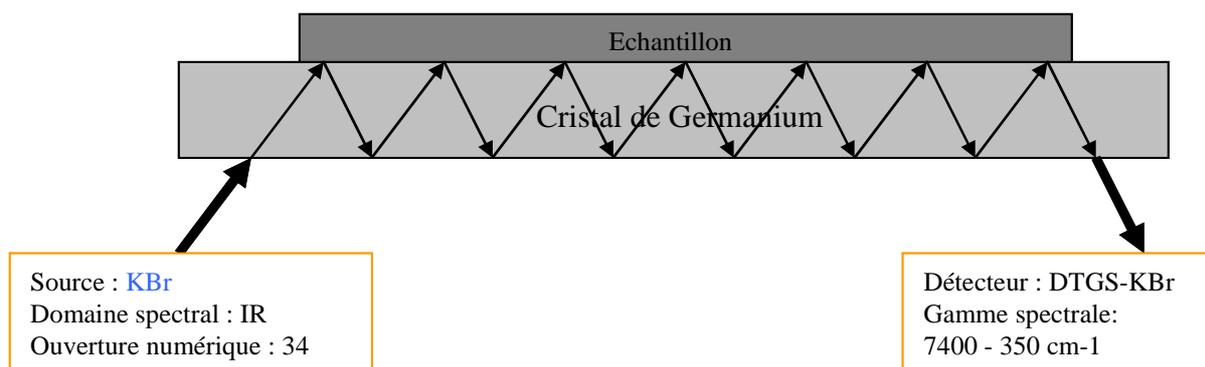


Figure IV.1. Schéma du principe de la technique G-ATR.

c. Modes de vibration observés en Infrarouge

Afin de suivre les analyses ultérieures, les différents modes de vibration observés en IR sont rappelés brièvement dans ce paragraphe.

Les transitions énergétiques vibrationnelles sont engendrées par deux types de vibration. Les modes d'élongation (*stretching*), encore appelés vibration de valence, décrivent la vibration de la molécule le long des liaisons. L'étirement des liaisons peut s'effectuer de manière symétrique ou asymétrique. Les modes de déformation s'exercent, soit dans le plan des liaisons (cisaillement : *bending* et rotation : *rocking*), soit hors du plan (balancement : *wagging* et torsion : *twisting*) et ils peuvent également être symétriques ou asymétriques. La Table IV.1 répertorie les symboles communément utilisés en IR et qui seront employés dans l'analyse des spectres de ce chapitre.

Table IV.1. Liste des symboles correspondant à quelques modes de vibration.

Mode de vibration	Symbole correspondant
<i>Symetric Stretching</i>	ν_s
<i>Asymetric Stretching</i>	ν_a
<i>Symetric Bending</i>	δ_s
<i>Asymetric Bending</i>	δ_a
<i>Rocking</i>	τ

Ayant tous les éléments pour comprendre les bases de cette technique de spectroscopie, la partie suivante s'attachera à analyser précisément les spectres G-ATR obtenus pour des couches minces de PMMA et de PS. Les pics seront attribués aux différents modes de vibration explicités par la Table IV.1 en fonction des groupements chimiques de chaque polymère.

2. Caractérisation G-ATR de couche mince de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA

La technique G-ATR a été choisie pour caractériser les surfaces de PS-*b*-PMMA modifiées par des traitements plasma. Cependant, l'analyse spécifique des polymères PMMA et PS constituant le copolymère dibloc PS-*b*-PMMA s'avère nécessaire pour introduire cette méthode expérimentale et constitue les préliminaires de cette étude.

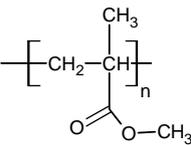
Procédé expérimental

Les échantillons sont préparés selon le même procédé que celui décrit dans le chapitre I : les solutions, préparées par dilution de la poudre de polymère dans le toluène, sont ensuite déposées sur un substrat standard Si et recuit pendant 24 heures à 170°C dans une étuve sous vide. L'épaisseur des couches de polymères déposées est de l'ordre de 30-40 nm. Le dépôt d'or est réalisé par évaporation thermique selon le procédé décrit dans le chapitre II. Sur chacun des échantillons analysés dans cette étude, l'épaisseur d'or déposée est de 4 nm.

a. Caractérisation G-ATR d'une couche mince de PMMA

La structure chimique de la molécule de PMMA est rappelée dans la Table IV.2. Suite à des essais expérimentaux, l'effet du poids moléculaire sur les expérimentations IR n'a montré aucune différence. Nous utiliserons donc le produit P4252-MMA comme référence dont les caractéristiques sont décrites dans la Table IV.2.

Table IV.2. Caractéristiques du produit analysé.

Formule chimique PMMA	P4252-MMA ^(*)
	$M_n = 46000 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w = 83000 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w/M_n = 1,8$

^(*)Produit provenant du fournisseur canadien *Polymer Source Inc.*

Le spectre G-ATR de la Figure IV. 2 a été obtenu pour l'analyse d'un échantillon de PMMA n'ayant subi aucun traitement ultérieur à la préparation standard. Afin d'observer précisément la zone dans laquelle se situent les principaux modes de vibration de la molécule, seule la gamme 600-1800 cm^{-1} est représentée. Cependant, les pics apparaissant en dehors de cette zone seront cités dans le texte et feront l'objet de commentaires lorsque des modifications apparaîtront après les différents traitements.

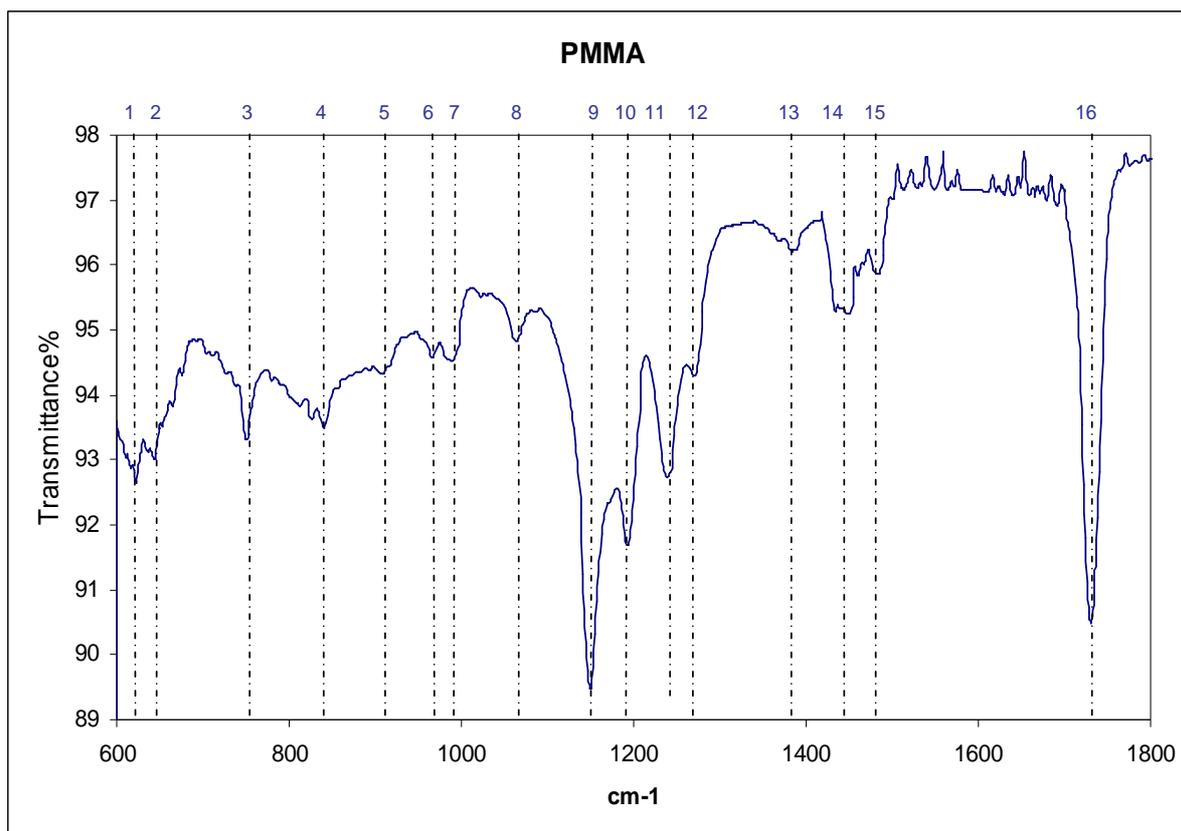


Figure IV.2. Spectre G-ATR d'une couche mince de P4252-MMA.

Suite à une étude bibliographique, les différents pics observés sur la Figure IV.2 ont été presque tous attribués et sont répertoriés dans Table IV.3.[Tre 98, App 06] L'identification de l'ensemble des transitions vibrationnelles nous permettra d'observer précisément, dans la partie III, les modifications chimiques engendrées par les traitements plasma.

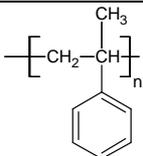
Table IV.3. Attribution des pics G-ATR de la molécule de PMMA (P4252-MMA)

Numéro	Positions des pics G-ATR (cm ⁻¹)	Attributions des pics aux modes de vibration
1	623	<i>Solvant</i>
2	643	<i>Solvant</i>
3	750	ν_a (C-C)
4	840	r(CH ₂)
5	908	<i>Non attribué</i>
6	967	r(α CH ₃)
7	989	r(O-CH ₃)
8	1062	ν_s (C-C)
9	1150	ν_a (C-O-C)
10	1193	ν_a (C-O-C)
11	1239	ν_s (C-C -O)
12	1270	ν_s (C-C -O)
13	1384	δ_s (CH de α CH ₃)
14	1449	δ_s (CH de O-CH ₃) δ_a (CH de α CH ₃)
15	1483	δ (CH ₂)
16	1691	ν (C=O)
	2960-2970	ν (CH)

b. Caractérisation G-ATR d'une couche mince de PS

De la même manière, l'étude de la molécule de PS est présentée dans ce paragraphe. Sa structure chimique est rappelée dans la Table IV.4. Le produit P8707-S est choisi comme référence (Table IV.4).

Table IV.4. Caractéristiques du produit analysé.

Formule chimique PS	P8707 ^(*)
	$M_n = 48000 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w = 69800 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w/M_n = 1,45$

^(*)Produit provenant du fournisseur canadien *Polymer Source Inc.*

Le spectre G-ATR de la Figure IV. 3 a été obtenu pour l'analyse d'un échantillon de PS n'ayant subi aucun traitement ultérieur à la préparation standard. La molécule de PS est constituée d'un groupement phényle, et, étant donné la complexité des modes de vibration de ce groupement, nous reporterons seulement l'attribution des pics de manière générale. Cependant, la référence [Lia 58] répertorie précisément chaque mode de vibration associé à ce groupement spécifique.

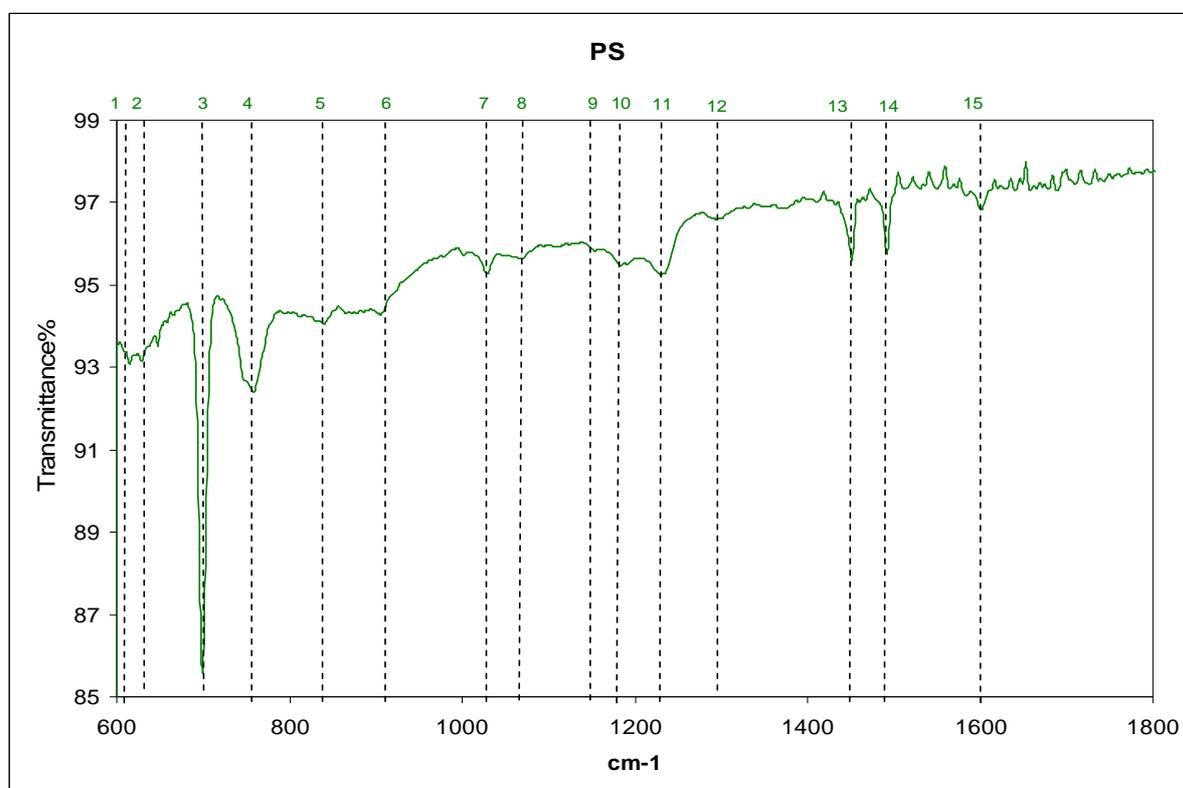


Figure IV.3. Spectre G-ATR d'une couche mince de P4252-MMA.

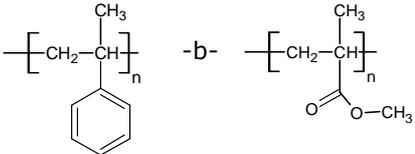
Table IV.5. Attribution des pics G-ATR de la molécule de PS (P8707-S)

Numéro	Positions des pics G-ATR (cm ⁻¹)	Attributions des pics aux modes de vibration
1	615	Solvant
2	631	Solvant
3	700	v (Ph)
4	758	v _a (C-C)
5	840	r (CH ₂)
6	906	4 v (Ph)
7	1029	v (Ph)
8	1067	3 v (Ph) v _s (C-C)
9	1170	2 v (Ph)
10	1184	6 v (Ph)
11	1231	2 v (Ph)
12	1294	4 v (Ph) v _s (C-H)
13	1452	6 v (Ph)
14	1493	3 v (Ph)
15	1601	v (Ph)
	2921-3026	v (CH)

c. Caractérisation G-ATR d'une couche mince de PS-*b*-PMMA

Enfin, une couche de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA a été analysée par G-ATR. Le système utilisé est décrit par la Table IV.6 et nous utiliserons son appellation d'origine P3971. L'analyse G-ATR de la couche mince du système PS-*b*-PMMA est représentée par le spectre orange de la Figure IV.4. Afin d'identifier les pics de chaque monomère présent dans le copolymère dibloc, les spectres de PMMA (bleu) et PS (vert) sont également représentés de part et d'autre. Nous pouvons ainsi identifier la totalité des pics du système PS-*b*-PMMA par association avec ceux du PMMA et du PS (traits en pointillé représentés sur la Figure IV.4).

Table IV.6. Caractéristiques du produit analysé.

Formule chimique PS- <i>b</i> -PMMA	P3971 ^(*)
	$M_{n(\text{PS})} = 45000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_{n(\text{PMMA})} = 20000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_w/M_n = 1,07$

(*)Produit provenant du fournisseur canadien *Polymer Source Inc.*

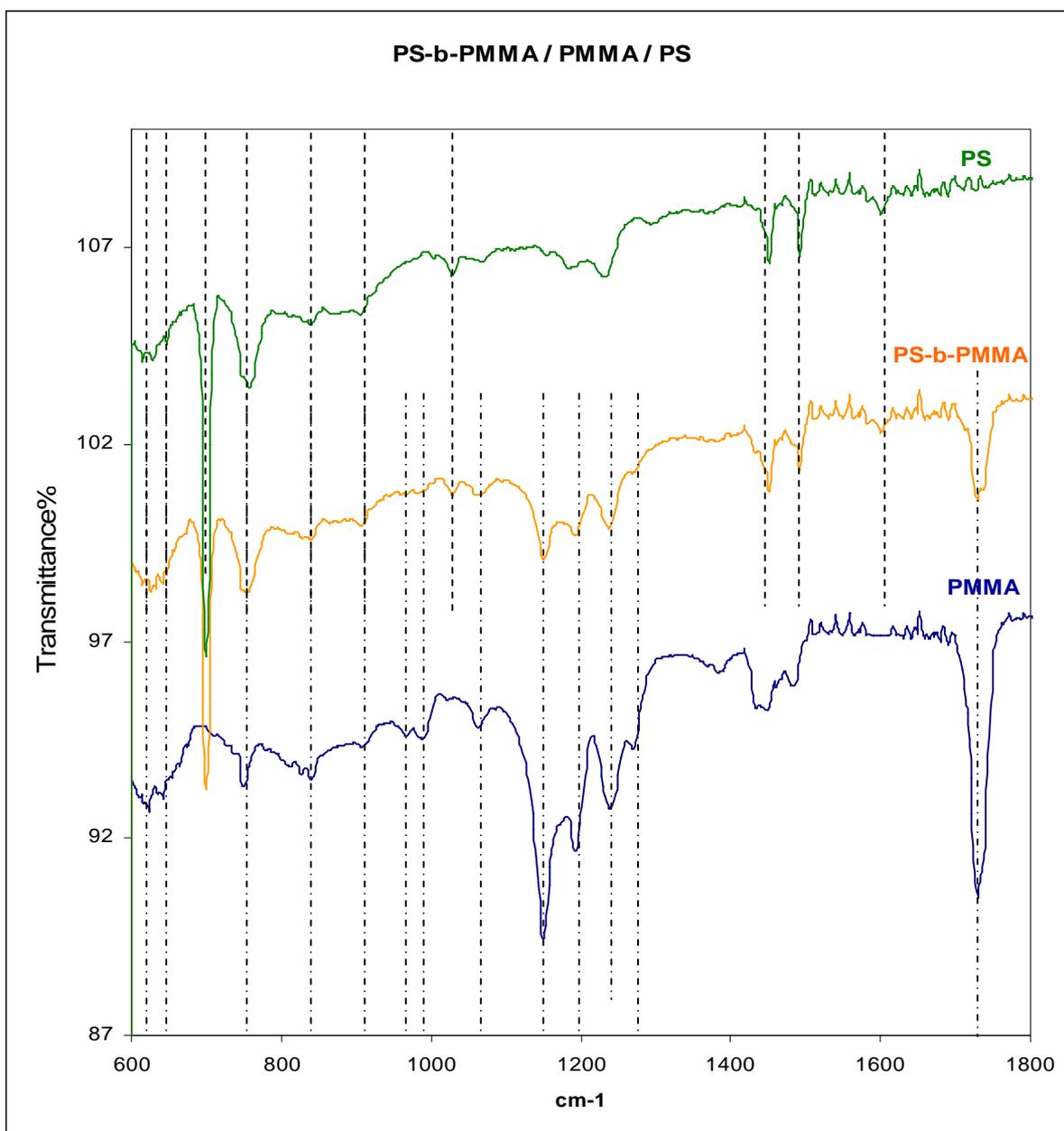


Figure IV.4. Spectres G-ATR de couches minces de PMMA (bleu), PS-*b*-PMMA (orange) et PS (vert).

Effet du dépôt d'or

A titre de rappel, l'étude expérimentale G-ATR est menée dans le but de déterminer le rôle d'une couche d'or déposée par évaporation thermique sur une couche organisée de PS-*b*-PMMA. Les spectres G-ATR de ces mêmes échantillons (P4252-MMA, P8707-S et P3971) ont été réalisés après un dépôt d'or de 4 nm. L'observation de ces spectres ne dénote aucune modification de la position et de l'intensité des pics respectifs de chaque groupement chimique. L'absence totale de signal tend à montrer qu'aucune liaison chimique n'a été formée entre le métal et les différents blocs du copolymère bien qu'elle ne représenterait qu'une faible proportion de l'intensité.

L'analyse précise de la nature chimique des polymères par G-ATR réalisée dans cette partie définit la base de données nécessaire à l'étude des modifications générées sur ces mêmes échantillons par

des traitements plasma. La partie suivante propose d'analyser les spectres G-ATR des expérimentations de plasma.

III. Caractérisation G-ATR après traitement plasma

1. Procédé expérimental

Conditions plasma

Les traitements plasma ont été effectués dans un dispositif permettant de réaliser des plasmas soit capacitif, soit inductif, en modifiant la disposition des éléments le constituant et en variant les paramètres. Le réacteur à couplage capacitif RIE est constitué de deux électrodes planes entre lesquelles est appliquée une RF pour produire le plasma. Le champ électrique alternatif (13,6 MHz) permet ainsi aux électrons d'acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser les atomes du gaz de l'enceinte. Le réacteur à couplage inductif ICP défini dans le chapitre II se différencie par la création du champ électrique RF amené par une antenne externe selon le principe d'un transformateur. Le plasma est créé par un champ magnétique RF produit par l'antenne enroulée autour d'un tube isolant appelé la source. La principale différence est la position de l'échantillon qui est séparée de la source permettant ainsi d'obtenir un plasma plus uniforme. Les traitements plasma réalisés dans cette partie sont calibrés par une faible densité de gaz à très basse pression afin d'observer l'évolution des transitions vibrationnelles en augmentant le temps de gravure. Chaque traitement plasma est défini par sa nature (capacitive ou inductive), le volume de gaz injecté dans l'enceinte (en sccm) calibré par une tension, sa pression ainsi que sa puissance. De manière générale, nous noterons la nature plus « agressive » du mode inductif par rapport au mode capacitif.

Choix et caractérisation des échantillons

Chaque expérimentation de traitement plasma est réalisée sur les échantillons « références » de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA, qui sont ensuite analysés par G-ATR. Les spectres correspondants nous amèneront à identifier la variation des transitions vibrationnelles générées par la modification de la chimie des surfaces après plasma. Les plasmas argon (Ar), oxygène (O₂) et tétrafluorométhane (CF₄) ont été utilisés pour les expérimentations. Pour chaque chimie, le mode capacitif et inductif du traitement ainsi que différentes pressions et puissances ont été expérimentés. Cependant, tous les spectres ne seront pas présentés dans l'étude ultérieure.

Afin de faciliter la comparaison entre les échantillons, les figures réalisées montrent la superposition des spectres de chaque couche polymère expérimentée. La première partie de l'analyse consiste à comparer les spectres du PS et du PMMA avant et après plasma. Les réactions chimiques entre la couche de polymère et les atomes du plasma seront explicitées et nous permettront d'interpréter les spectres obtenus. La seconde partie de l'analyse s'attachera à déterminer l'effet du dépôt d'or préalable aux traitements plasma. Pour cela, nous proposons de comparer les spectres de PS, PMMA et PS-*b*-PMMA avec et sans dépôt d'or qui sont également rassemblés sur les mêmes figures.

2. Plasma argon

a. Effet de la gravure Ar sur les couches minces de PS et PMMA

Conditions expérimentales

Mode Capacitif : $E = 0,5 V^{20} - V = 15$ sccm $P = 230$ mT
 $P_0 = 100$ W $t = 60$ s

Résultats

Les spectres G-ATR du PS et du PMMA avant et après traitement sont représentés par la Figure IV.5. Les principales modifications pour le PMMA sont observées sur les modes de vibration $\nu_s(\text{C-C-O})$, $\nu_a(\text{C-O})$, $\nu(\text{C=O})$ et $\delta_s(\text{CH})$ qui ont disparu après plasma. Nous observons aussi l'apparition d'un pic très large à 1226 cm^{-1} . Les modes de vibration de la molécule de PS sont moins affectés par le traitement Ar. Les modes associés au groupement phényle ont cependant une intensité plus faible et deux pics apparaissent également, l'un à 1235 cm^{-1} et l'autre à 1741 cm^{-1} .

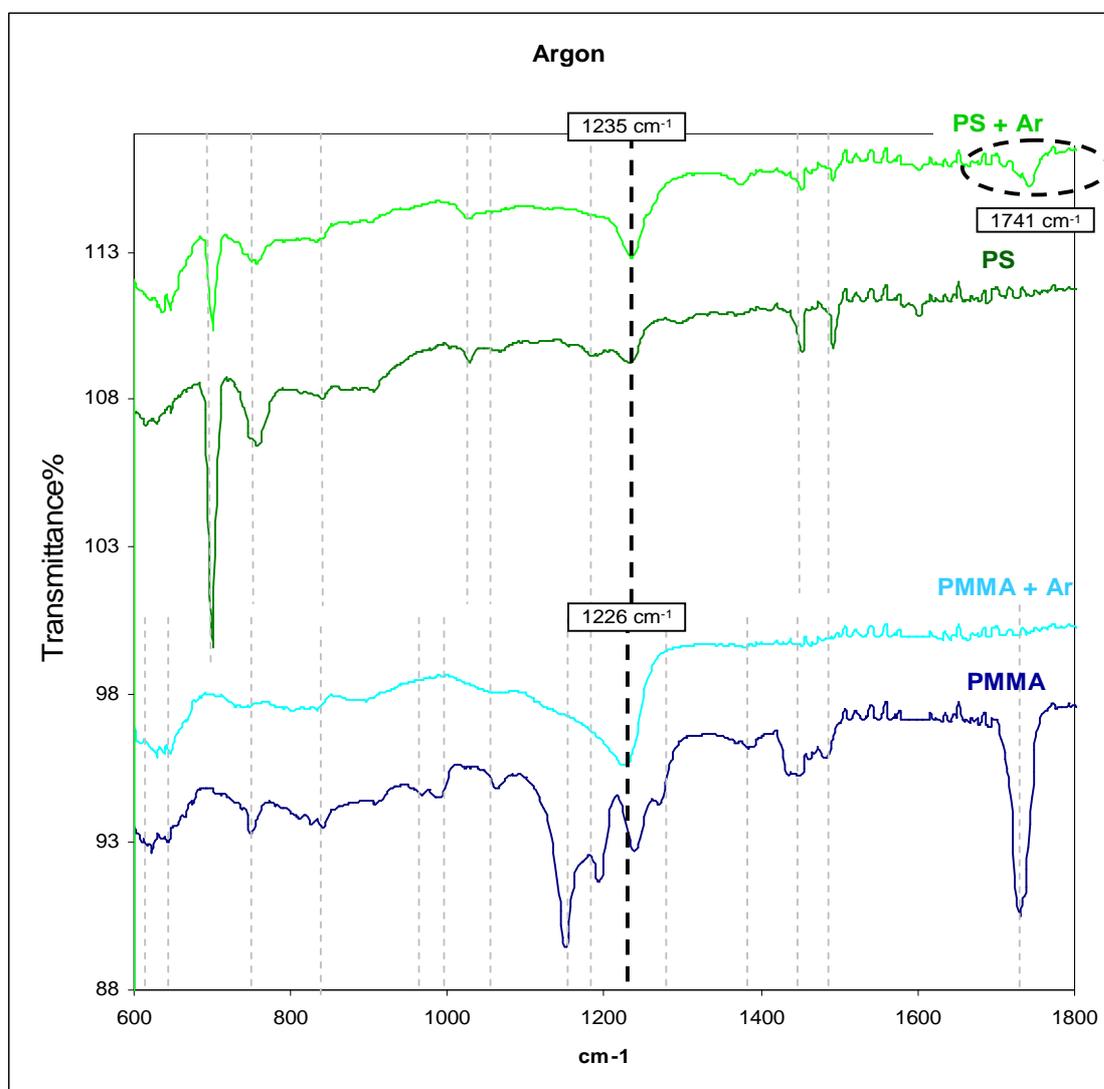


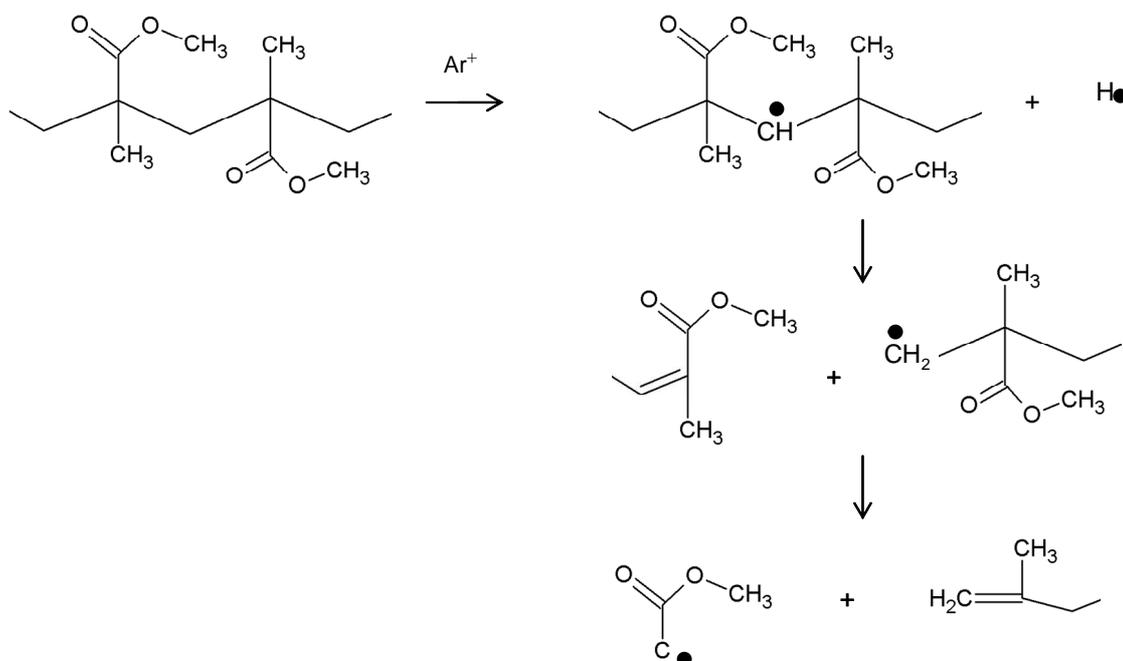
Figure VI.5. Spectres G-ATR du PS et du PMMA avant et après traitement plasma argon.

²⁰ Tension relative à l'injection du gaz permettant de définir le volume en sccm.

Interprétation

PMMA

L'exposition au plasma argon dégrade les chaînes de PMMA par des scissions de liaisons, et en particulier par la perte du groupement $-\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ sur le carbone tertiaire. La molécule de PMMA est donc démantelée et l'effet du plasma se caractérise par la perte de son principal groupement constitutif. Le mécanisme réactionnel est présenté ci-dessous. [Alb 05]

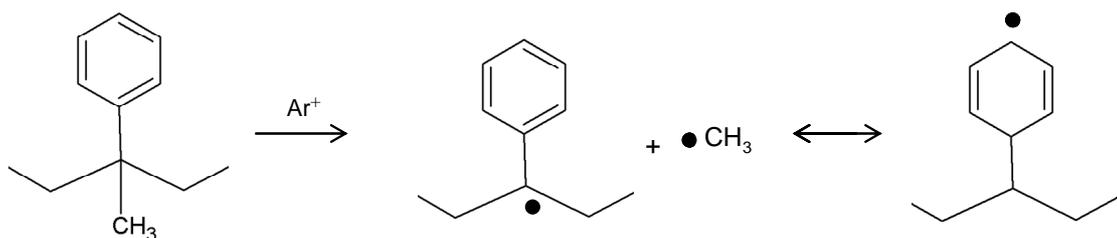


Ainsi, le spectre G-ATR confirme la perte du groupement $\text{C}=\text{O}$. Par ailleurs, le large pic observé à 1226 cm^{-1} se situe dans la gamme de vibration de l'étirement des liaisons $\nu_s(\text{C}-\text{C}-\text{O})/\nu_a(\text{C}-\text{O})$. [Bod 05] Nous l'attribuons donc à la formation de nouvelles liaisons $\text{C}-\text{O}$ créées par l'oxydation de la surface exposée à l'atmosphère après le traitement plasma. [Sch 01] La légère variation de la position indique seulement qu'il ne s'agit pas de la même liaison $\text{C}-\text{O}$ présente dans le PMMA confirmant bien la formation de cette dernière pendant ou après le plasma.

PS

Les bombardements d'ions utilisés étant relativement faibles, le groupement phényle n'est que légèrement dégradé. L'exposition du plasma argon provoque une irradiation ionisante sur le polystyrène qui engendre un renforcement des chaînes (*cross-linking*). Ce phénomène de renforcement traduit en réalité l'augmentation du poids moléculaire du polystyrène, par l'addition de réactions des radicaux libres et par la variation du nombre d'atomes d'hydrogène du groupement phényle. [Gur 03] Il implique une croissance monotone de la température de transition vitreuse en fonction du temps d'exposition de la même manière qu'une exposition *Deep-UV*. [Nag 04] Le mécanisme de la réaction chimique provoquée par le plasma est formulé ci-dessous. [Alb 05]

Mécanisme réactionnel



La diminution de l'intensité des pics associés au groupement phényle est donc allouée à la dégradation partielle du groupement. Et, les pics à 1235 cm^{-1} et à 1741 cm^{-1} sont attribués respectivement aux liaisons C-O et C=O formées également par oxydation de la surface pendant ou après le plasma. Nous noterons que le pic à 1235 cm^{-1} est très proche du pic à 1231 cm^{-1} associé à un mode de vibration du groupement phényle. Cependant, la légère variation de la position indique un mode de vibration différent et donc une liaison chimique différente, montrant ainsi les modifications du groupement proposées par le mécanisme réactionnel. L'hypothèse de la formation particulière du groupement C=O après oxydation semble aussi tout à fait cohérente puisqu'elle a également été mentionnée par divers groupes de recherches dans la littérature.[Gur 04][Kon 08]

b. Effet du dépôt d'or sur les couches minces de PS-*b*-PMMA après gravure argon

Conditions expérimentales

Afin d'observer l'évolution des modifications chimiques engendrées par les réactions chimiques explicitées dans le paragraphe précédent, le choix des conditions plasma s'est porté sur une baisse de l'ensemble des paramètres. Ainsi, l'analyse des échantillons pourra montrer les éventuelles étapes transitoires et interactions avec l'or déposé à leur surface.

Mode Inductif : $E = 0,09\text{ V} - V = 5\text{ sccm}$ $P = 70\text{ mT}$
 $P_o = 60\text{ W}$ $t = 12\text{ s}$

Résultats

La Figure IV.6 montre les spectres de chaque couche de polymères (PS, PMMA et PS-*b*-PMMA) avec et sans dépôt d'or ayant subi le même traitement argon. Comme le montrent les spectres, la couche de PS ne présente aucune différence avec et sans dépôt d'or. Pour la couche de PMMA, nous observons une légère différence d'intensité du pic à 1239 cm^{-1} correspondant au mode de vibration $\nu_s(\text{C-C-O})$. En présence du dépôt d'or, la liaison semblerait disparaître plus rapidement. Les spectres représentant l'analyse de la couche de PS-*b*-PMMA confirment la tendance de l'évolution du mode vibrationnel de la liaison C-C-O. Et, bien que cette différence ne reste perceptible que par superposition des spectres avec et sans dépôt d'or, son apparition sur les deux couches la confirme. Ainsi, le dépôt d'or ne montre pas d'interaction particulière avec les molécules de PS et de PMMA créées par le traitement plasma argon. Ces résultats ne sont pas surprenants au regard de l'étude XPS du chapitre III et confirment le rôle moindre de cette chimie de plasma sur l'or.

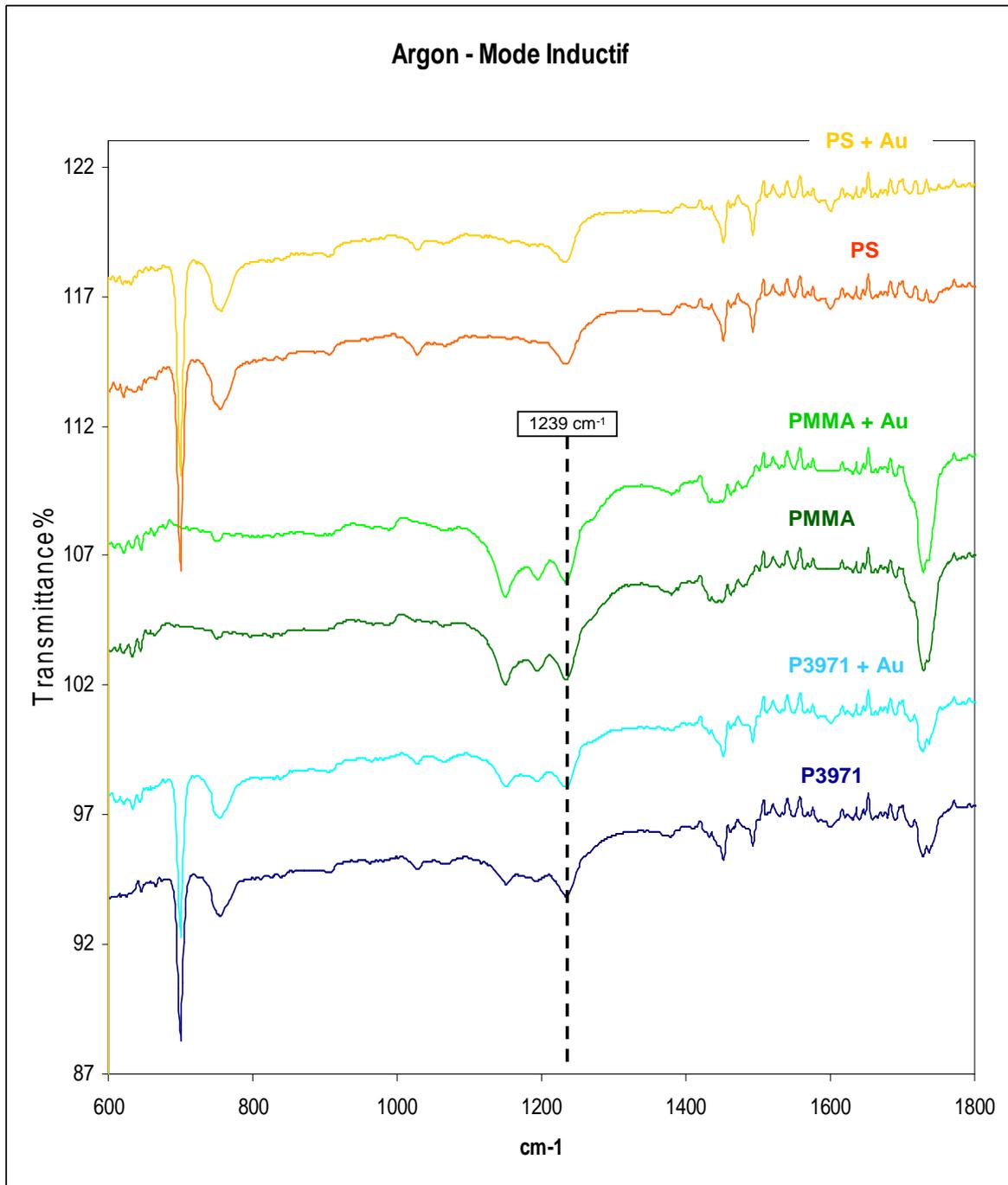


Figure IV.6. Spectre G-ATR de couches minces de PS, PS-b-PMMA et PMMA avec et sans dépôt d’Au ayant subi un traitement plasma argon (70 mT, 60 W, 12 s).

3. Plasma oxygène

a. Effet de la gravure O₂ sur les couches minces de PS et de PMMA

Conditions expérimentales

Mode inductif : E = 0,38 V – V = 8 sccm P = 140 mT
 Po = 110 W t = 25 s

Résultats

Les spectres G-ATR de couches de PS et de PMMA avant et après plasma O_2 sont représentés par la Figure IV.7. Les spectres de la couche de PMMA montrent, après plasma O_2 , la disparition des pics associés aux modes de vibration : $\nu_a(C-O)$, $\nu_s(C-C-O)$, $\delta_{s,a}(CH)$ et $\nu(C=O)$ du squelette carboné. Une forte diminution de l'intensité du pic $\nu(C=O)$ est également observée, mais également une légère modification de la position à 1741 cm^{-1} au lieu de 1691 cm^{-1} . Enfin, un pic large à 1236 cm^{-1} se démarque par son intensité élevée.

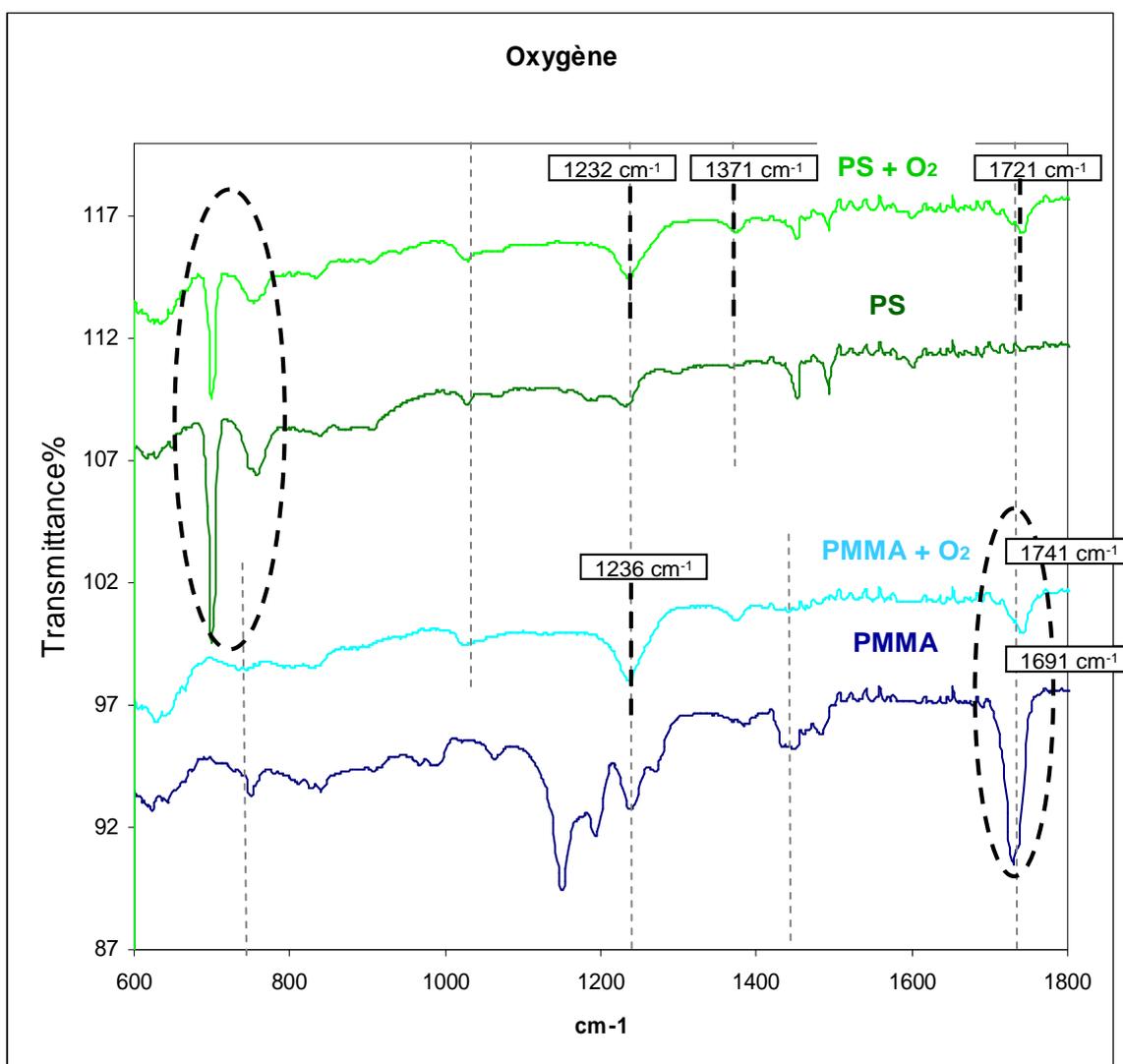


Figure IV. 7. Spectres G-ATR du PS et du PMMA avant et après traitement plasma O_2 .

Le spectre de la couche de PS montre que le traitement plasma O_2 a diminué l'intensité de l'ensemble de pics associés aux modes vibrationnels du groupement phényle. Trois pics dont l'intensité n'est pas négligeable, apparaissent également à la suite du traitement : à 1721 , 1371 et 1232 cm^{-1} .

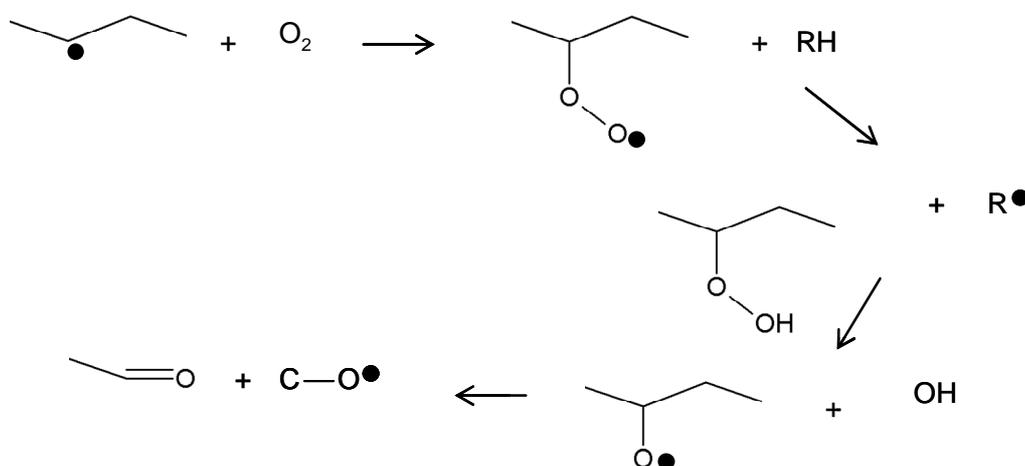
Interprétation

Effet du plasma O₂

Le bombardement d'une surface polymère avec un plasma d'oxygène déclenche l'irradiation de la couche surfacique. L'effet de l'oxygène sur les polymères provoque une modification de la chimie de surface par la formation d'un groupement Carbone-Oxygène (C-O). Cette dernière entraîne une réorganisation au sein de la molécule ou la formation de plusieurs molécules ou radicaux. [Egi 90]

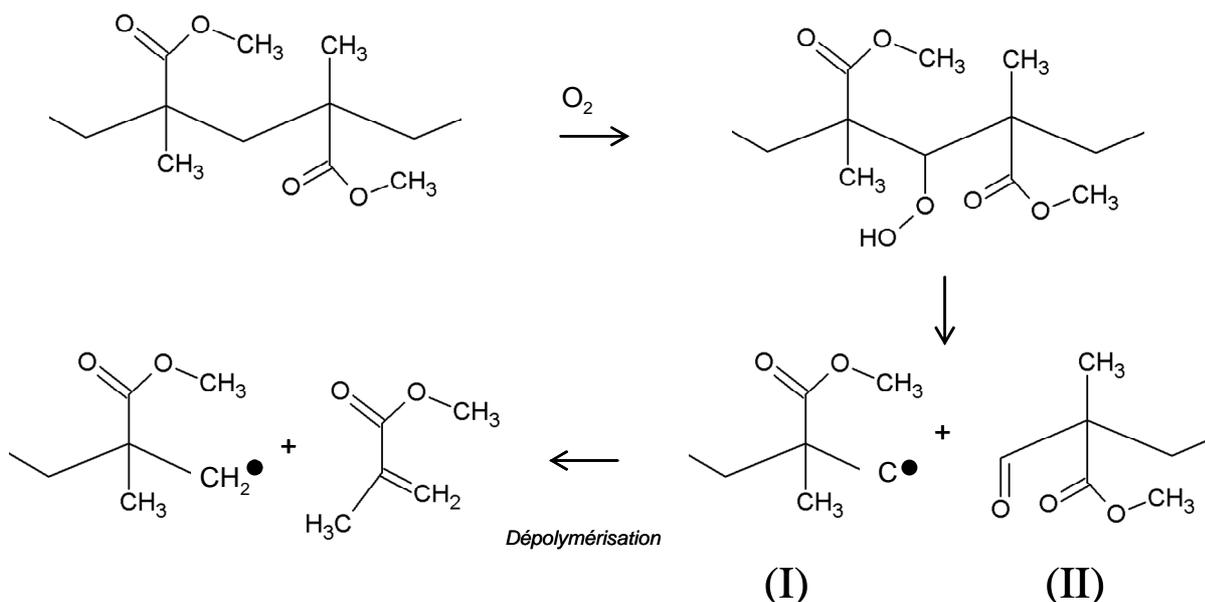
L'effet de l'oxygène sur les polymères est appelé « dégradation oxydante »²¹. Le processus de dégradation commence par l'abstraction d'un atome d'hydrogène appartenant à un groupement CH. Une réaction a lieu entre ce radical libre et une molécule d'oxygène stabilisant le système par la formation d'un hydroperoxyde. [Egi 90]

Mécanisme initial



Mécanisme de dégradation du PMMA

La structure du PMMA offre de nombreux sites de rupture CH. Sa dégradation s'effectue également par dépolymérisation. Le mécanisme de la réaction chimique est représenté ci-dessous. [Alb 05]



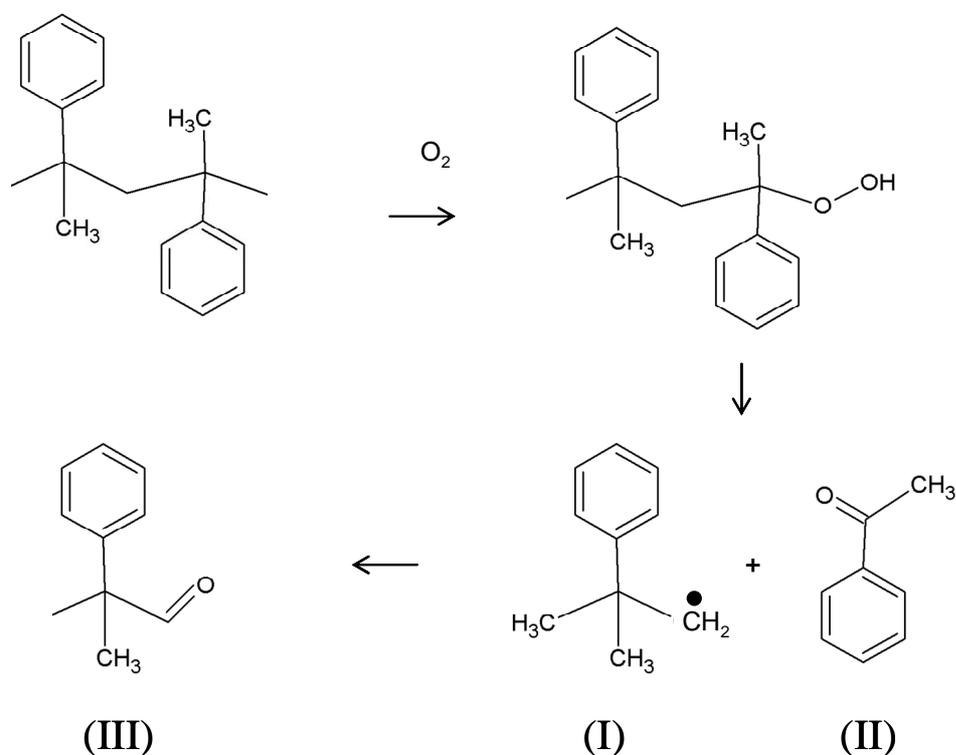
²¹ Provenant du terme anglais « oxidative degradation »

La structure (I) est un radical dégradé par l'étape d'« ouverture » et de dépolymérisation. L'addition de radicaux instables permet la formation d'espèces volatiles qui se désorbent du polymère. La structure (II) est une structure stable.

Ainsi, selon les réactions chimiques proposées par le mécanisme réactionnel, une forte dégradation de la couche de PMMA est prévisible. Les espèces volatiles créées sont constituées des groupements chimiques C-O et C=O, ce qui explique la diminution d'intensité voire la disparition sur le spectre. La structure stable (II) est composée d'un nouveau groupement chimique aldéhyde (HC=O) auquel nous attribuerons le pic à 1741 cm^{-1} . La variation de la position de ce pic est donc due à la modification de ce groupement. Par ailleurs, le large pic apparaissant à 1236 cm^{-1} traduit la présence d'un grand nombre de liaisons C-C-O et C-O. Et, la modification de cette zone spectrale, ainsi que celles attribuées aux liaisons CH et CH_3 montrent clairement la réorganisation du squelette moléculaire de la couche de surface PMMA. [Egi 90]

Mécanisme de dégradation du PS

L'oxydation de la surface débute lors de l'irradiation du polymère, puisque sa structure initiale ne contient pas d'oxygène. Un site d'accès facile pour l'oxydation est le carbone tertiaire. Les réactions chimiques ci-dessous montrent le mécanisme réactionnel et la formation des espèces créées après plasma O_2 . [Alb 05]



La structure (I) est stable, elle requiert une attaque supplémentaire pour devenir volatile. La structure (II) est un radical instable qui réagit avec une molécule d'oxygène pour acquérir une structure stable.

Le radical C• peut échanger son électron excédentaire avec le cycle aromatique avant l'attaque de l'oxygène et le dégrade ainsi, en lui imposant une double liaison avec un atome d'oxygène.

La diminution de l'ensemble des vibrations associées au groupement phényle sur le spectre G-ATR de la Figure IV.7 s'explique par la formation des espèces volatiles qui disparaissent de la surface.[Gur 04] L'apparition du pic à 1621 cm^{-1} est attribuée aux liaisons des espèces II et III formées par l'oxydation de la surface. Enfin, les pics à 1371 et 1232 cm^{-1} montrent la présence d'un grand nombre de liaisons C-C-O et C-O formées par le mécanisme initial du plasma O_2 .

b. Effet du dépôt d'or sur les couches minces de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA après gravure O_2

Conditions expérimentales

Les spectres G-ATR étant révélateurs de l'effet de l'or après plasma O_2 , les conditions plasma choisies sont les mêmes que celles utilisées pour la caractérisation des couches de PMMA et du PS sans dépôt (cf. partie III.3.a).

Résultats

La Figure IV.8 présente les spectres de chaque couche de polymères (PS, PMMA et PS-*b*-PMMA) avec et sans dépôt d'or ayant subi le même traitement O_2 .

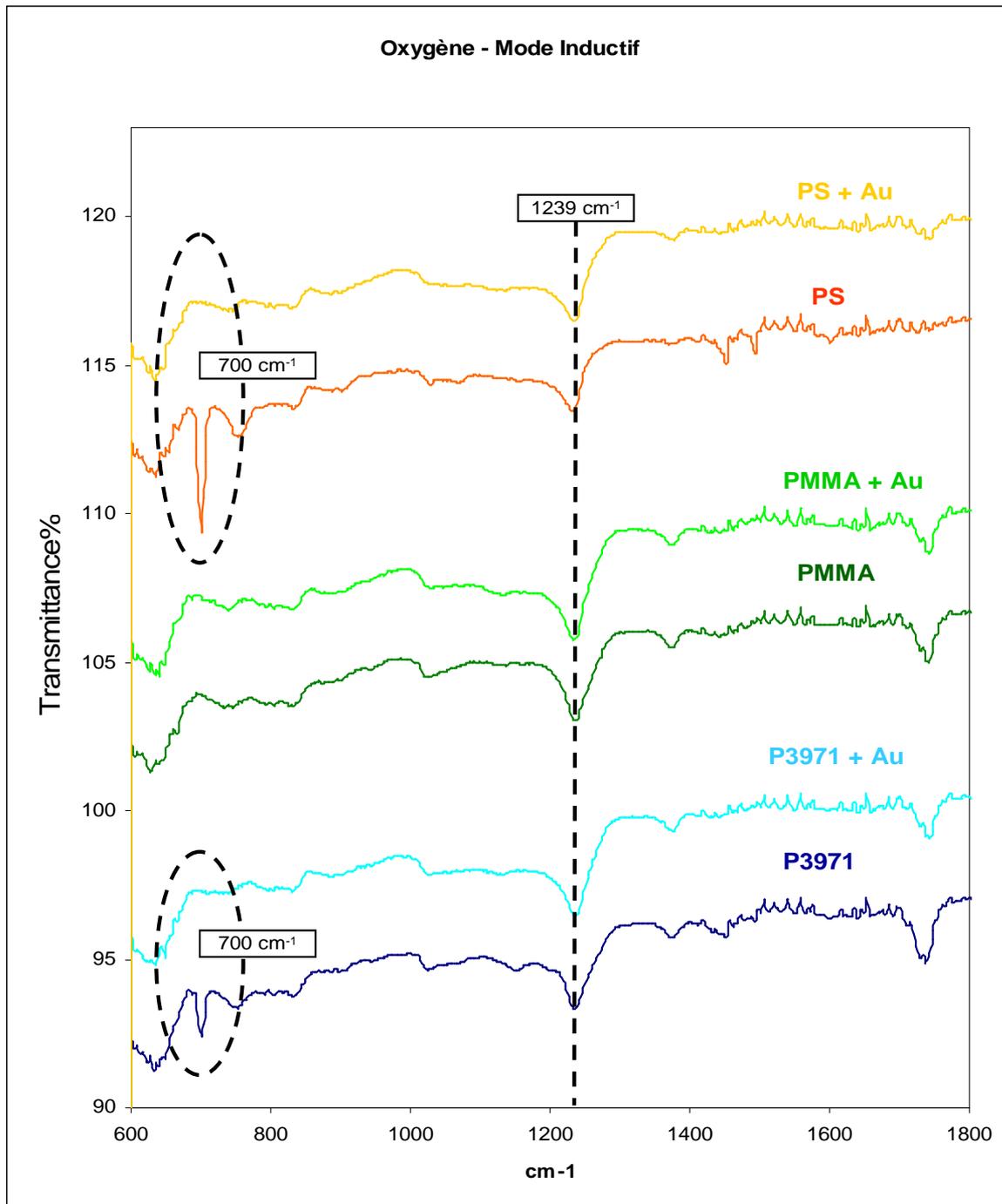


Figure IV.8. Spectres G-ATR de couches minces de PS, PS-*b*-PMMA et PMMA avec et sans dépôt d'or ayant subi un traitement plasma O₂ (140 mT, 110 W, 25 s).

Les spectres correspondant à l'analyse des couches de PMMA ne montrent aucune différence avec ou sans le dépôt d'or. Cependant, l'observation décrite pour le plasma argon selon laquelle la liaison C-C-O (1239 cm⁻¹) est dégradée plus rapidement avec la présence du dépôt d'or est également valable pour le plasma O₂ pour des temps de gravure inférieurs à 25 secondes. Bien que les spectres ne soient pas présentés, nous remarquons de manière générale que l'évolution des surfaces est différente pour la couche de PMMA par rapport celle de PS-*b*-PMMA. Par exemple, la

dégradation des groupements -MMA est plus rapide pour un film PMMA que pour un film copolymère PS-*b*-PMMA.

Pour les couches de PS et de PS-*b*-PMMA, le pic à 700 cm^{-1} , très caractéristique du PS ($\nu(\text{Ph})$) par son intensité élevée, a totalement disparu avec dépôt d'or alors qu'il persiste clairement sur les couches sans dépôt d'or préalable. Cette observation suggère que le plasma O_2 développe une interaction entre le groupement phényle et les atomes d'or, précisément en altérant le mode vibrationnel 3 associé à ce groupement.

Ainsi, la couche d'or déposée sur les surfaces de polymères n'apporte pas de modification majeure à l'évolution des groupements PMMA après plasma O_2 alors qu'elle provoque la disparition d'un mode de vibration associé au groupement phényle du PS.

La caractérisation et l'analyse des spectres des couches de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA nous ont permis d'identifier précisément la chimie des surfaces avant et après les traitements plasma Ar et O_2 . La comparaison de ces échantillons avec ceux sur lesquels a été déposée une couche d'or n'a pas révélé de différence majeure. Nous retiendrons seulement la disparition d'un mode de vibration caractéristique au PS en présence d'or après plasma O_2 indiquant la modification de l'interaction PS-Au après ce traitement. Selon le chapitre III, cette interaction serait bouleversée après un plasma CF_4 . La partie suivante sera donc consacrée à la caractérisation des couches polymères ayant subi un traitement plasma CF_4 .

IV. Etude approfondie de l'évolution de la chimie de surface après plasma CF_4

1. Caractérisation G-ATR de couches de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA après plasma CF_4

a. Effet de la gravure CF_4 sur les couches minces de PS et de PMMA

Conditions expérimentales

Mode inductif : $E = 0,38\text{ V} - V = 1\text{ sccm}$ $P = 140\text{ mT}$
 $P_0 = 100\text{ W}$ $t = 65\text{ s}$

Résultats

Les spectres G-ATR de couches de PS et de PMMA avant et après plasma CF_4 sont représentés par la Figure IV.9. Nous pouvons observer que les spectres, après le traitement plasma pour les deux composés organiques étudiés, sont parfaitement similaires montrant ainsi la disparition totale des pics associés aux modes de vibration des groupements caractéristiques du PS et du PMMA. Un pic très large apparaissant dans la gamme spectrale $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ est divisé en trois pics majoritaires positionnés aux longueurs d'ondes : 1082 , 1137 et 1215 cm^{-1} . Enfin, deux autres pics larges mais moins intenses sont situés à 921 et 730 cm^{-1} .

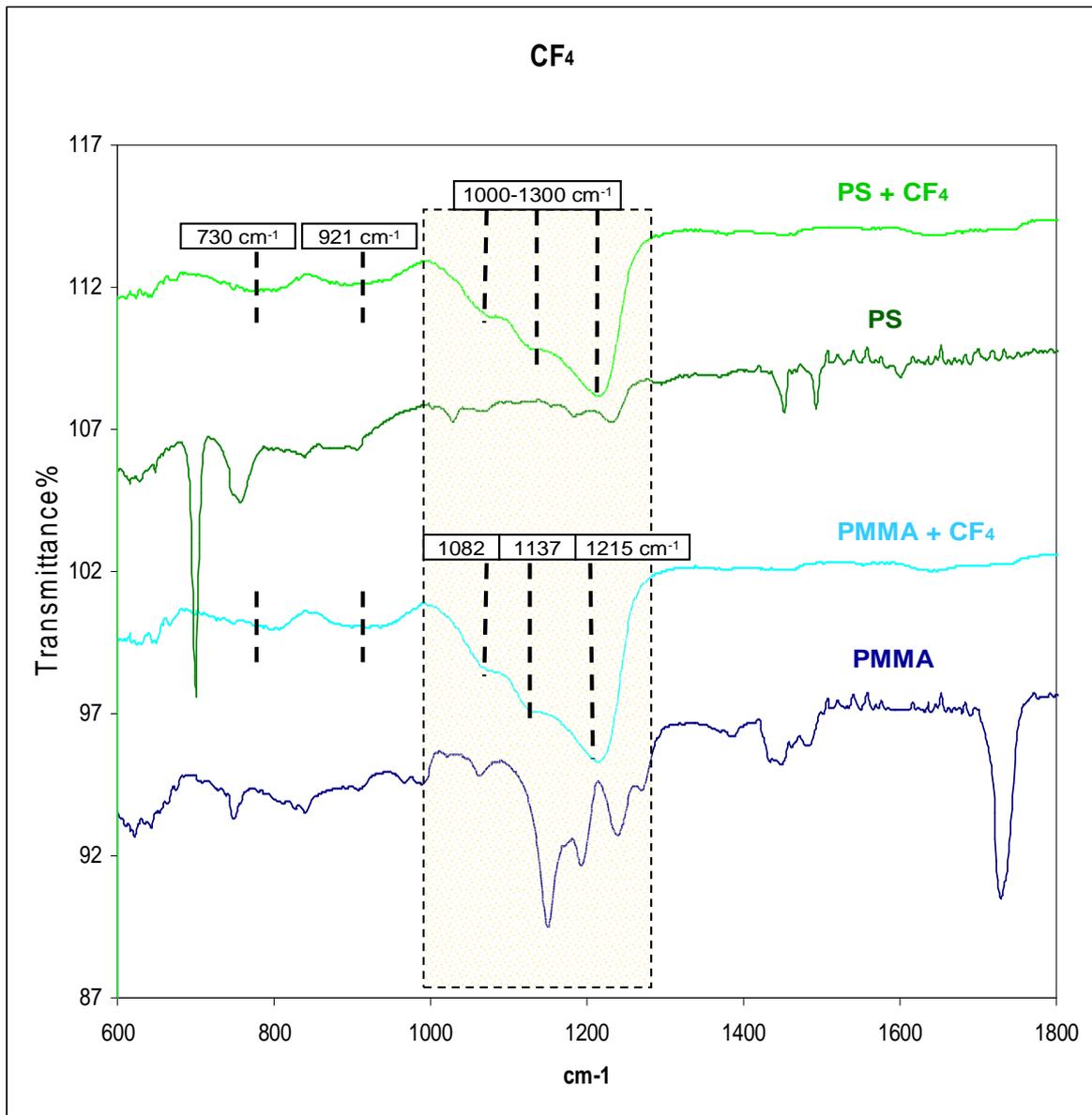


Figure IV. 9. Spectres G-ATR du PS et du PMMA avant et après traitement plasma CF_4 (65 s).

Interprétation

Comparaison avec la littérature

Sachant que les chimies fluorées génèrent des liaisons très caractéristiques CF_x sur des couches polymères, la recherche bibliographique s'est portée sur l'effet de l'ensemble des plasmas fluorés type CF_4 , C_2F_6 , SF_6 et NF_3 . [Cai 87, Egi 90, Leu 91, Yas 92, Hop 95, Kin 01] Les résultats de cette recherche bibliographique et la comparaison avec nos résultats expérimentaux sont résumés dans la Table IV.7.

Table IV.7. Comparaison entre les résultats expérimentaux des spectres G-ATR de la Figure IV.9 après plasma CF_4 et les résultats reportés dans la littérature.

Expérimentation Pics (cm^{-1})	Bibliographie Pics (cm^{-1})	Bibliographie Modes de vibration correspondants
730	734	ν (C-C) squelette moléculaire CF
921	985	δ (CF_2 et CF_3)
1082	1000-1100	ν (CF)
1137	1120-1280 et 1261	ν (CF_2)
1215	1120-1350 et 1150	ν (CF_3)
1630 (très faible) ~	1883, 1841	ν (C=O) acyl fluoride $CF_3-(CF_2)_7-C(=O)-F$
1726 (très faible)	1820-1850	C=O acyl fluorite intermédiaire F-C(=O)-R, C(=O)-O-F

Selon l'étude bibliographique, l'ensemble des pics apparaissant sur les spectres G-ATR après le plasma CF_4 a été identifié décrivant ainsi la nature de la surface composée des liaisons CF, CF_2 , CF_3 et d'éventuelles traces F-C=O.

c. Effet du dépôt d'or sur les couches minces de PS, PMMA et PS-*b*-PMMA après gravure CF_4

Conditions expérimentales

Comme dans les parties précédentes, les conditions plasma ont été choisies pour montrer les éventuelles étapes transitoires et interactions avec l'or déposé à leur surface.

Mode Inductif : $E = 0,1 \text{ V} - V = 0,5 \text{ sccm}$ $P = 140 \text{ mT}$
 $P_0 = 200 \text{ W}$ $t = 25 \text{ s}$

Résultats

La Figure IV.10 montre les spectres de chacune des couches de polymères (PS, PMMA et PS-*b*-PMMA) avec et sans dépôt d'or ayant subi le même traitement CF_4 . Sur les spectres correspondant aux couches de PS et de PS-*b*-PMMA, aucune différence n'apparaît entre les couches avec et sans dépôt d'or préalable au plasma CF_4 . Cependant, le temps de gravure étant nettement réduit (25 s) par rapport à la partie IV.1.b (65 s), nous pouvons observer la dégradation partielle des groupements liés au PS par la diminution de l'intensité des pics. Le pic à 1231 cm^{-1} apparaissant pour les composés organiques montre également la formation de liaisons C-O prépondérante sur la formation des liaisons CF_x et décrit l'oxydation de la surface des matériaux polymères. Etant donné la très basse pression du plasma, il n'est pas surprenant que la fluoration de la surface soit nettement moins importante lorsque le temps de gravure est divisé par trois.

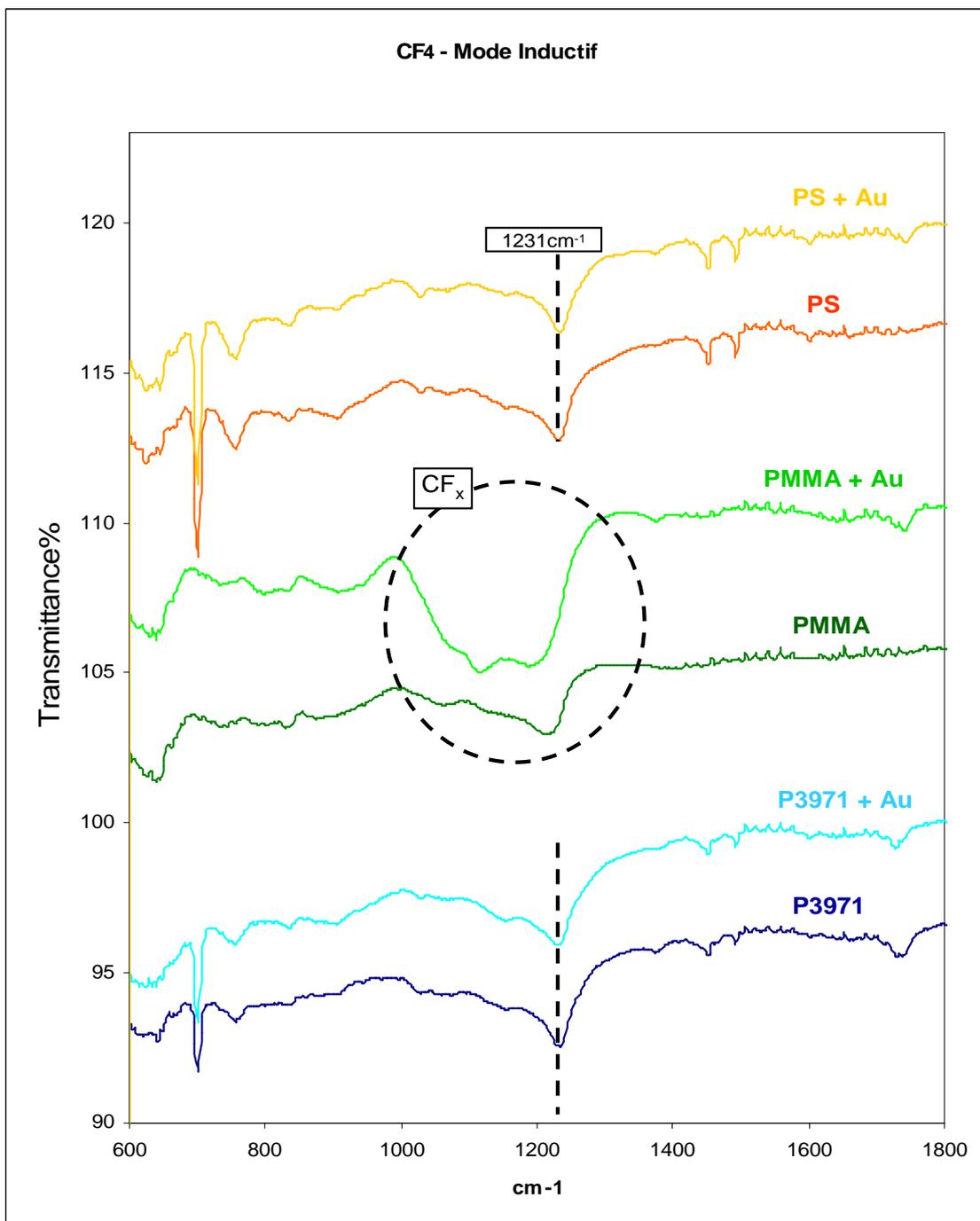


Figure IV.10. Spectre G-ATR de couches minces de PS, PS-*b*-PMMA et PMMA avec et sans dépôt d'or ayant subi un traitement plasma CF₄ (70 mT, 60 W, 25 s).

Enfin, le cas du PMMA présente des spectres clairement différents avec et sans dépôt d'or réalisé avant le traitement plasma CF₄. Celui sans dépôt préalable décrit la même allure que pour les couches de PS et PS-*b*-PMMA alors que celui avec dépôt montre la zone généralement attribuée aux liaisons CF_x ou C-O totalement bouleversée par son intensité clairement supérieure dont la position des pics est légèrement décalée. Le processus de formation des liaisons CF_x semble être amorcé, cependant, la formation des liaisons CF est privilégiée par rapport à celle des liaisons CF₂

et CF_3 en comparaison avec les spectres de la Figure IV.9 après 65 secondes de gravure. Il est difficile d'attribuer le large pic apparaissant dans la zone spectrale $1200-1231\text{ cm}^{-1}$. Il peut être dû soit à la formation de liaisons CF_x , soit à la formation de liaisons C-O due à l'oxydation de la surface observée sur les spectres du PS et du PS-*b*-PMMA.[Egi 94]

2. Analyse de la surface après différents temps d'exposition CF_4

Afin d'identifier la nature de la modification observée sur la couche de PMMA avec dépôt d'or, la méthode de caractérisation d'angle de goutte a été choisie pour suivre l'évolution de la nature hydrophile/hydrophobe des surfaces polymères, après les différents temps de gravure.

a. Introduction à l'angle de goutte

La mesure d'angle de goutte est effectuée par le dépôt d'une goutte d'eau sur l'échantillon. Une caméra permet de filmer la séquence qui est ensuite fixée par une image. L'angle entre la surface et le bord de la goutte est mesuré afin d'indiquer la nature hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) ou hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface). Dans un premier temps, la mesure est réalisée sur des échantillons n'ayant subi aucun traitement plasma afin d'établir les données de référence. Nous noterons que les valeurs présentées dans cette partie sont le résultat d'une moyenne établie à partir de plusieurs mesures d'angles de gouttes effectuées à différentes positions sur les échantillons.

*Références des couches de PS, PMMA et copolymère dibloc PS-*b*-PMMA :*

La couche de P4252-MMA révèle une tendance hydrophile avec un angle $\sim 60^\circ$ (Figure IV.11.A) alors que l'angle de goutte élevé $\sim 84^\circ$ sur la même couche avec dépôt d'or (B) décrit la nature plus hydrophobe de la surface. La couche de P8707-S confirme sa nature hydrophobe avec (C) et sans (D) dépôt d'or par un angle de goutte similaire et supérieur à 90° . Enfin, la couche de PS-*b*-PMMA est légèrement plus hydrophobe avec (E) le dépôt d'or ($\sim 90^\circ$) que sans (F) ($\sim 84^\circ$).

Les couches de polymères sont connues par leur caractère généralement hydrophobe dû à leur nature organique. Ainsi, la nature hydrophobe bien connue du PS est confirmée par nos résultats. La présence des groupements chimiques composés d'oxygène et plus particulièrement du groupement C=O donne des propriétés hydrophiles au PMMA. La nature plus hydrophile de la couche de PMMA est également montrée par les résultats de la Figure IV.11. Enfin, la couche de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA est clairement influencée par la présence importante des molécules de PS (70% contre 30% de PMMA), ce qui lui vaut un caractère hydrophobe.

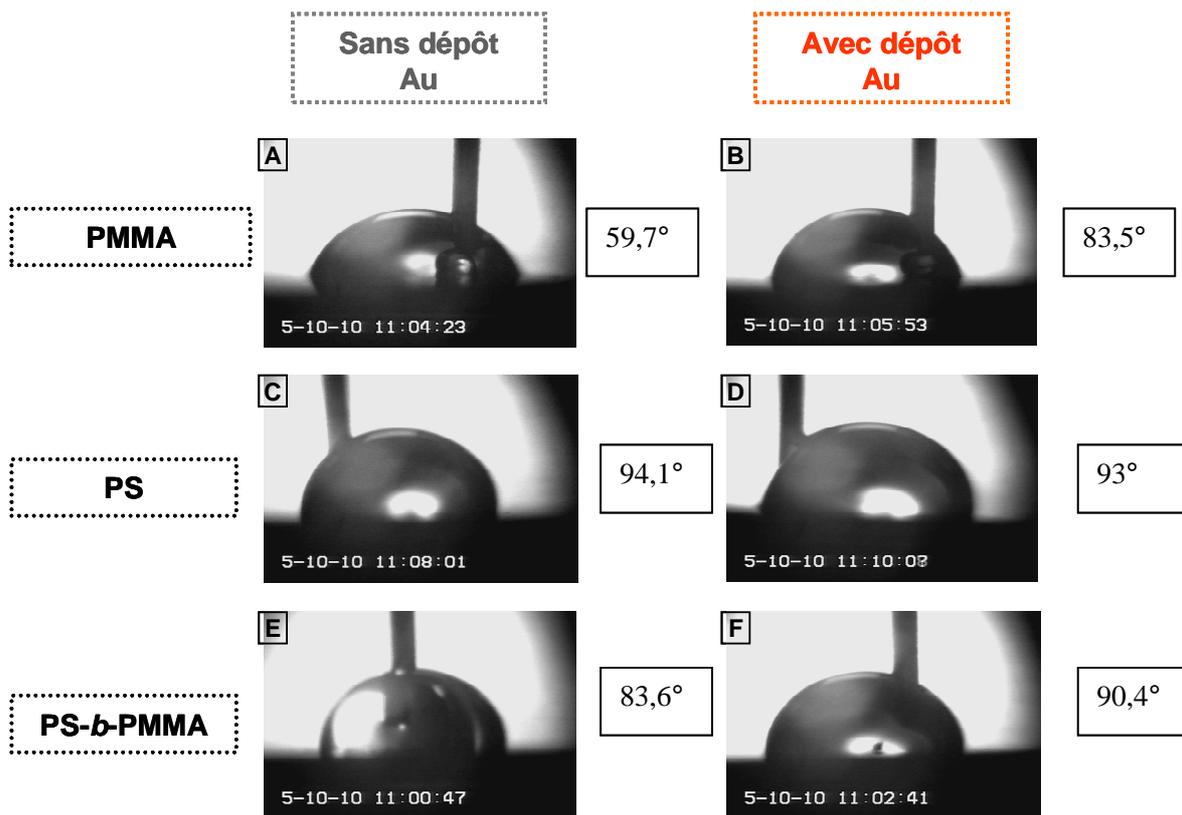


Figure IV.11. Images de gouttes d'eau déposées sur les surfaces polymères et mesures de l'angle de goutte pour les couches de (A) PMMA, (B) PMMA + Au, (C) PS, (D) PS+ Au, (E) PS-*b*-PMMA et (F) PS-*b*-PMMA + Au.

La nature hydrophobe de la couche d'or déposée sur les surfaces de polymères est révélée par l'expérimentation réalisée sur la couche de PMMA. Cette dernière étant la seule à présenter un caractère hydrophile, les couches de PS et de PS-*b*-PMMA ne montrent pas de différence notable avec et sans dépôt. Nous retiendrons donc la nature hydrophobe de cette fine couche d'or (4 nm) déposée sur les surfaces polymères.

b. Résultats après traitement plasma CF₄

Connaissant les propriétés des couches avant traitement plasma, les angles de gouttes ont été mesurés sur des échantillons ayant subi un plasma CF₄ de 25 et 65 secondes dont les conditions sont répertoriées dans le paragraphe IV.1.a. Les images et les mesures des angles de gouttes réalisées sur les couches de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA sont présentées sur la Figure IV.12 à droite des spectres G-ATR correspondant à des temps d'exposition plasma de 25 et 65 secondes.

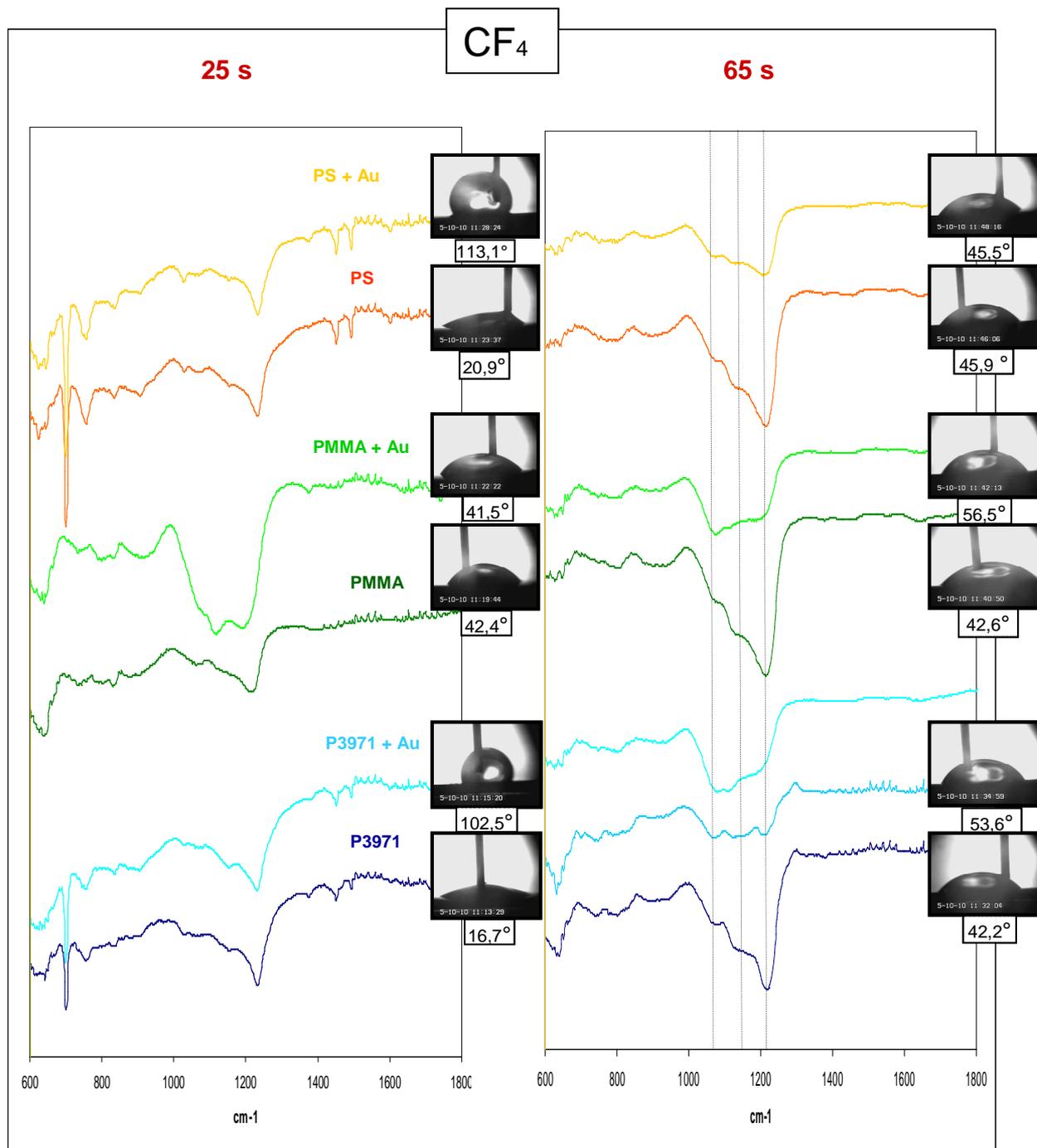


Figure IV.12. Spectres G-ATR des couches de PS, PMMA et PS-*b*-PMMA après 25 secondes et 65 secondes de plasma CF₄ accompagnés des images et mesures d'angles de gouttes correspondants.

CF₄ : 25 secondes

Les résultats pour les couches de PS et de PS-*b*-PMMA sans dépôt d'or montrent un caractère clairement hydrophile alors que celles avec le dépôt d'or ont accentué leur hydrophobicité. Par ailleurs, comme cela a été observé, les spectres G-ATR correspondants sont exactement identiques avec et sans dépôt. Pour la couche de PMMA, les images et mesures des angles de gouttes décrivent le caractère hydrophile similaire des couches avec et sans dépôt alors que les spectres G-

ATR dénotent une réelle modification de la zone spectrale 1000-1300 cm^{-1} généralement attribuée aux liaisons CF_x ou C-O.

De manière générale, les plasmas fluorés génèrent la formation de liaisons CF_x caractérisées par une nature hydrophobe. [Cai 87, Egi 94, Hop 95] Récemment, de nombreuses études montrent même leur utilisation pour fabriquer des surfaces dites « *super-hydrophobes* » par la formation de liaisons CF_x sur des couches de polymères, de métaux ou de Si/SiO₂. [Kim 05, Mun 08] En l'absence de dépôt d'or, il est donc convenu que le traitement plasma CF_4 génère, quel que soit le temps d'exposition, des liaisons CF_x . Toutefois, le caractère hydrophile observé pour les couches **sans dépôt d'or** (PS et PS-*b*-PMMA) est attribué à la formation additionnelle des liaisons C-O et C=O créées par l'oxydation de la surface pendant ou après le traitement plasma. [Dav 00]

Pour les couches de PS et de PS-*b*-PMMA **avec dépôt d'or**, les spectres G-ATR montrent que l'or n'a pas altéré l'oxydation des surfaces. Par ailleurs, l'évolution de l'hydrophobicité révélée par les mesures pourrait être allouée à la rugosité de la surface créée par la gravure et à la présence de l'or hydrophobe à la surface de ces couches. Ainsi, dans ce cas, le plasma CF_4 n'a pas modifié la nature hydrophobe de la surface.

Enfin, la perte d'hydrophobicité de la couche de PMMA avec dépôt d'or par rapport à la référence (Figure IV.11.B) suggère, par association avec les variations observées sur le spectre G-ATR, une probable modification de la nature chimique de l'interaction entre la couche métallique et la couche organique.

Afin d'observer l'évolution des modifications chimiques induites par le plasma CF_4 , le paragraphe suivant présente l'analyse des surfaces après un temps de gravure de 65 secondes.

CF_4 : 65 secondes

Selon la même configuration, les spectres G-ATR et les résultats d'angles de gouttes correspondants des couches de PS, PMMA et PS-*b*-PMMA sont rassemblés sur la Figure IV.12. Nous noterons la présence de deux spectres correspondant à l'analyse G-ATR des couches de PS-*b*-PMMA avec dépôt d'or ayant permis par la réalisation d'un second test la confirmation de l'allure du spectre.

Pour toutes les couches polymères **sans dépôt d'or**, l'analyse G-ATR montre des spectres parfaitement similaires correspondant à la disparition des modes de vibration associés aux groupements chimiques du PS et du PMMA et à l'apparition de ceux associés à la formation des liaisons CF_x (cf. étude bibliographique du paragraphe 1.a). Les mesures d'angles de gouttes montrent que toutes les couches ont la même nature révélée par un angle à peu près équivalent autour de 40-45°. Nous noterons l'augmentation de l'hydrophobicité pour les couches de PS et PS-*b*-PMMA par rapport aux échantillons ayant subi seulement 25 secondes de traitement plasma.

Les spectres G-ATR pour les couches **avec dépôt d'or** présentent également une grande similitude dans leur allure pour les trois surfaces analysées. Les pics des régions attribuées aux liaisons CF_2 et CF_3 ont une intensité clairement inférieure à ceux des couches sans dépôt d'or alors que l'intensité du pic qui pourrait être attribuée aux modes vibrationnels de la liaison CF, n'est pas altérée par la présence du dépôt d'or. Les mesures décrivent aussi, pour l'ensemble des couches avec dépôt, un angle (45-65°) caractérisant la perte d'hydrophobicité des couches par rapport aux couches ayant subi un temps de traitement de 25 secondes. Par ailleurs, il est important de remarquer que les

couches minces (~30 nm) de polymères sont fortement altérées après un temps d'exposition plasma de 65 secondes, voire totalement consommées. Il est donc envisageable que les liaisons CF_x observées sur les spectres G-ATR sans dépôt d'or, soient le résultat de couches polymériques provoquées par le plasma CF_4 comme le mentionnent les résultats la littérature. [Tac 99, Sas 00] L'interprétation de ces résultats sera donc à évaluer avec précaution.

Synthèse

D'après l'étude expérimentale, la comparaison de la caractérisation des échantillons ayant subi 25 et 65 secondes de plasma CF_4 , avec et sans dépôt d'or, peut se résumer par les observations suivantes :

- l'augmentation du temps de gravure de 65 secondes pour l'ensemble des matériaux confirme la tendance (formation de liaisons CF_x) observée sur la couche de PMMA **avec dépôt d'or** pour un traitement de 25 secondes de gravure plasma.
- l'analyse G-ATR des couches de polymères **sans dépôt d'or**, complétée par les mesures d'angle de gouttes, montre le **gain d'hydrophobicité** des surfaces dû à la formation des liaisons CF_x en augmentant le temps de gravure (25 ->65 secondes).
- les couches **avec dépôt d'or** montrent au contraire **une perte de leur hydrophobicité**, associée à l'absence de liaisons CF_x , qui pourrait être attribuée à la modification de la nature chimique de l'or et de l'interaction « or-polymère» générée par le plasma CF_4 .

Enfin, nous noterons que l'interaction entre l'or et le PS décrite dans le chapitre III est également valable avec le PMMA. La modification de cette interaction est même plus sensible au plasma CF_4 , puisqu'elle s'opère pour le temps de gravure de 25 secondes, alors que les couches de PS et de PS-*b*-PMMA ne montraient pas de variations dans les spectres G-ATR.

c. Caractérisation XPS de la surface après plasma CF_4

Afin de compléter l'étude et de conclure quant à la nature des espèces formées après 25 et 65 secondes de plasma CF_4 , ces mêmes échantillons ont été caractérisés par XPS. La Figure IV.13 présente les spectres du signal (A) $Au4f$, (B) $C1s$ et (C) $F1s$.

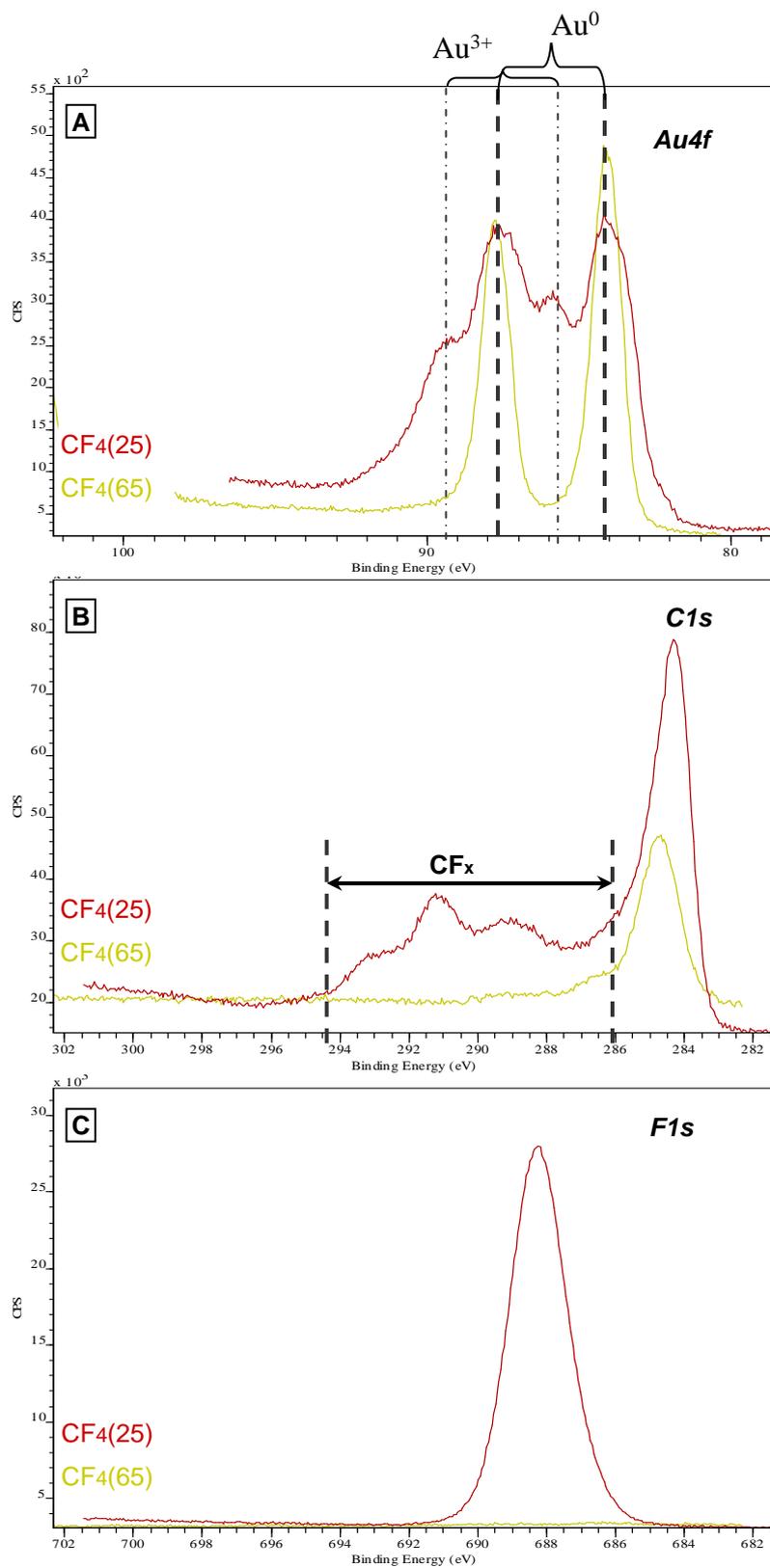


Figure IV.13. Superposition des spectres XPS des couches de copolymères diblocs PS-*b*-PMMA après un traitement plasma CF_4 de 25 et 65 secondes. (A) Signal $\text{Au}4f$, (B) Signal $\text{C}1s$ et (C) Signal $\text{F}1s$.

Signal Au4f

Nous pouvons observer les deux états d'oxydation de l'or : Au^0 et Au^{3+} pour l'échantillon ayant subi 25 secondes de CF_4 , alors que pour celui ayant subi 65 secondes, seul l'état Au^0 apparaît. Après le dépôt d'or, le métal est sous sa forme pure Au^0 . Les spectres $Au4f$ démontrent que le plasma CF_4 provoque l'oxydation du métal lors d'une première étape et que l'augmentation du temps de gravure génère ensuite la décomposition de l'état d'oxydation Au^{3+} pour revenir dans son état pur Au^0 .

Signal C1s et F1s

Dans le cas d'un traitement de 25 secondes, le spectre $C1s$ décrit un pic intense (284,5 eV) attribué aux liaisons C-C et un signal non négligeable dans la zone 286-294 eV typique des liaisons CF_x . En augmentant le temps de gravure (65 s), nous pouvons remarquer la baisse du pic attribué aux liaisons C-C et la disparition du signal alloué à l'ensemble des liaisons CF_x . Ce résultat est confirmé par le spectre $F1s$ (C) montrant l'absence totale de signal pour l'échantillon ayant subi 65 secondes.

Signal O1s

Le spectre $O1s$ n'est pas représenté puisqu'il ne présente pas de variations significatives en termes de position. Nous noterons, par ailleurs, un large pic dont la position est similaire mais l'intensité est dix fois supérieure pour l'échantillon ayant subi le plasma de 65 secondes. D'après la position de ce pic et la nature entièrement métallique Au^0 après 65 secondes de traitement, nous pouvons affirmer que la présence d'oxygène pour le traitement de 25 secondes décrit la même espèce que pour 65 secondes et donc n'est pas dû à l'oxyde d'or Au_2O_3 .

Ainsi, les résultats XPS nous ont permis de confirmer la nature de l'or, la quantité d'oxygène pour chacun des traitements et **l'absence totale de liaisons fluorocarbonées** tout à fait surprenante après 65 secondes de gravure CF_4 . La mise en commun des résultats XPS et G-ATR nous renseigne sur la nature du signal ATR dans la zone spectrale $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ due aux liaisons CF_x pour le traitement de 25 secondes et, très probablement due à des liaisons C-O pour le traitement de 65 secondes, puisque les spectres XPS ont révélé de l'absence de CF_x .

Au vu de ces résultats, nous pouvons définir plusieurs **états de surface en fonction du temps de gravure CF_4** pour les échantillons avec dépôt d'or. Après 25 secondes de traitement, la couche de PS-*b*-PMMA peut être caractérisée par :

- l'or se présentant sous les deux états d'oxydation Au^0 et Au^{3+}
- la présence de liaisons CF_x
- la présence d'une faible quantité d'oxygène

Après 65 secondes, la couche de PS-*b*-PMMA se caractérise par :

- l'or métallique Au^0
- l'absence totale de CF_x
- la quantité très importante d'oxygène probablement due aux C-O

3. Discussion sur la nature des surfaces « polymère-Au » après plasma CF₄

Résumé des résultats du chapitre III

Les observations MEB et les résultats XPS ont caractérisé la modification de la morphologie de l'or à la surface de couche de PS-*b*-PMMA après différentes chimies de plasma (Ar/O₂+CF₄ ou CF₄ seulement). Nous rappelons l'hypothèse formulée à la suite de cette étude par la représentation schématique de la Figure IV.14. L'état du système « copolymère-or » est illustré (A) avant traitement, (B) après le plasma CF₄ (valable également pour une succession de traitements Ar/O₂ et CF₄).

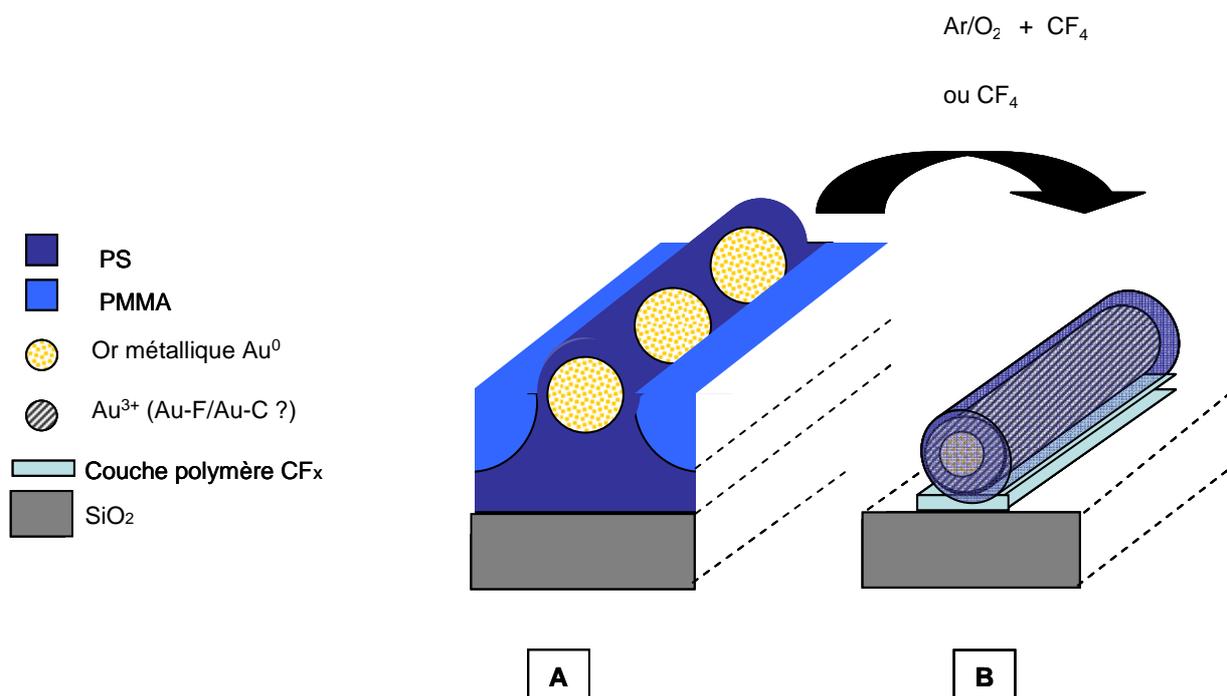


Figure IV.14. Représentation schématique de l'évolution des particules d'or déposées sur une couche de PS-*b*-PMMA. (A) avant traitement, et (B) après Ar/O₂ + CF₄ ou seulement CF₄.

- La schéma (A) rappelle la configuration d'encapsulation des particules dans la matrice de PS après dépôt d'or et recuit successif sur une couche de PS-*b*-PMMA.
- La plasma successif de CF₄ (C) génère des fils d'or à la surface due à la formation d'une espèce fluorée, suggérant d'éventuelles liaisons Au-F et Au-C. Dans cette configuration, les fils présentent un cœur métallique pur Au⁰, enrobé par une épaisse couche fluorée caractérisée par l'état d'oxydation Au³⁺. Les résultats ont également montré la présence de liaisons CF_x après un traitement court (8 s) de plasma CF₄. Nous noterons que la même configuration est attendue après un plasma CF₄ sans traitement Ar/O₂ préalable.

Synthèse des chapitres III et IV

L'étude menée dans ce chapitre a permis d'étudier l'évolution de couches de polymères : PMMA, PS et PS-*b*-PMMA avant traitement et après 25 et 65 secondes de traitement CF₄. La caractérisation G-ATR complétée par l'étude XPS ont révélé que la couche de polymère évolue

progressivement selon le temps de gravure en CF_4 . En utilisant les résultats du chapitre précédent, l'évolution de la configuration des particules d'or en fonction du temps d'exposition au plasma CF_4 est résumée par la Figure IV.15.

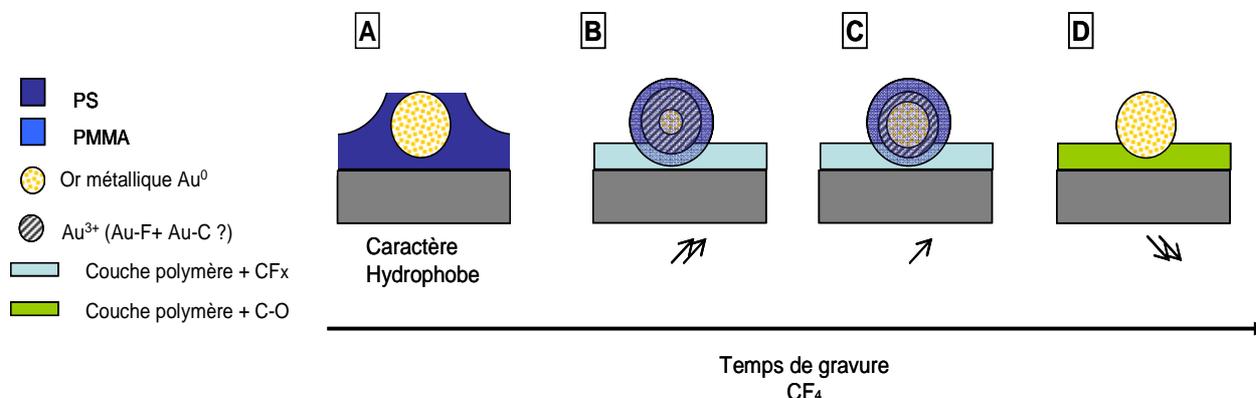


Figure IV.15. Représentation schématique de l'évolution des particules d'or sur une couche de PS-*b*-PMMA en fonction du temps d'exposition au plasma CF_4 . (A) avant traitement, (B) après 8 secondes, (C) après 25 secondes et (D) après 65 secondes.

(A) La représentation schématique décrit la situation de la particule d'or déposée sur la surface polymère avant traitement.

(B) Après un temps d'exposition court (8 secondes) : la particule d'or serait décrite par un cœur métallique pur (Au^0) enrobé d'or dans son état d'oxydation Au^{3+} très probablement stabilisé par des liaisons Au-F et Au-C. La couche bleu clair décrit comme sur les illustrations précédentes la couche polymérique supportée par des liaisons CF_x .

(C) Après 25 secondes de gravure : le cœur métallique a grossi et l'espèce Au^0 devient alors majoritaire devant l'espèce Au^{3+} toujours supposée enrober la sphère métallique. La formation de liaisons CF_x a été confirmée par les spectres G-ATR et l'étude XPS. Cependant les mesures d'angles de gouttes sur les échantillons sans or ont montré qu'elles ne sont pas suffisantes pour générer le caractère hydrophobe qui leur est communément attribué. Le gain d'hydrophobicité serait alloué à la rugosité de la surface créée par la gravure des motifs à travers le masque métallique, ou à l'espèce formée par l'état d'oxydation Au^{3+} de l'or.

(D) Enfin après 65 secondes de plasma, la particule d'or est revenue dans son état d'oxydation initiale Au^0 , alors que les spectres G-ATR et XPS ont clairement notifié l'absence totale de liaisons CF_x . La formation de ces dernières étant clairement inhibée par la présence de l'or puisque les spectres G-ATR des couches sans or montrent une forte proportion de liaisons CF_x . La quantité importante d'oxygène décrite par l'étude XPS est affectée à la formation de liaisons C-O révélées par les spectres G-ATR et auxquelles nous attribuons la perte d'hydrophobicité générale de la couche. Nous noterons que la présence accrue d'oxygène pourrait également être due à une contamination de la surface après une longue exposition à l'air.

Hypothèses

Afin de conclure cette étude, nous focaliserons notre attention sur les configurations (B) et (C) de la Figure IV.15 dont la caractérisation MEB a montré la conservation des motifs du copolymère protégés par le masque métallique. D'après les schémas proposés (B-C), le plasma CF_4 génère l'oxydation de l'or sous la forme Au^{3+} et la formation de liaisons CF_x . En ce qui concerne la nature chimique de l'espèce métallique formée, le shift $\text{Au}^0/\text{Au}^{3+}$ et les proportions d'oxygène des résultats XPS nous permettent d'affirmer qu'il ne s'agit pas de l'oxyde d'or Au_2O_3 . Par ailleurs, les résultats G-ATR ont décrit la possible cohabitation des liaisons CF_x avec l'or sous son état Au^{3+} alors que lorsque l'or revient dans son état métallique Au^0 pour une exposition plus longue (65 secondes) les liaisons CF_x ont totalement disparu de la surface. Ceci nous amène à penser que l'état **Au^{3+} de l'or formé pendant le plasma CF_4 serait stabilisé par la présence des liaisons CF_x** . Etant donné la largeur des pics qui leur sont attribués sur les spectres C1s et F1s , il est envisageable de supposer l'existence de liaisons Au-C/Au-F suggérée par les conclusions du chapitre III. D'autre part, nous avons constaté par la similitude des spectres G-ATR que la nature chimique de la surface peut demeurer invariable avec et sans dépôt d'or alors que les mesures d'angles de gouttes ont montré une grande différence du caractère hydrophobe. Ceci pourrait être révélateur d'éventuelles **interactions électrostatiques** (type Van der Waals) permettant de développer des **propriétés d'adhésion spécifiques entre les deux matériaux et de stabiliser l'or sous sa forme Au^{3+}** . Les deux hypothèses semblent cohérentes avec l'ensemble des résultats expérimentaux, cependant, la nature de l'interaction est difficilement vérifiable par l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation.

Conclusion

L'étude expérimentale menée dans ce chapitre a présenté l'analyse G-ATR de couches de PMMA, PS et PS-*b*-PMMA après traitement plasma. L'utilisation de cette technique a montré de nombreux intérêts dans le cas de notre étude :

-Elle a permis d'étudier l'évolution du squelette carboné par la nature des liaisons chimiques indépendamment du matériau métallique. La nature des spectres d'échantillons avec ou sans or a témoigné soit de l'absence totale de modification, soit de la baisse ou de la disparition d'un mode de vibration. Ayant subi les mêmes traitements, nous avons pu attribuer les conséquences de ces modifications à la présence de l'or sur les couches polymères.

-L'association de cette technique avec la mesure d'angle de goutte a permis de caractériser la nature de l'interaction entre le métal et le matériau organique. L'absence de modification des spectres G-ATR nous renseigne sur l'évolution des liaisons chimiques alors que la seconde technique nous informe de la polarité de la surface.

-Elle est aussi complémentaire de la technique XPS, lorsque les pics larges, les positions proches de deux espèces ou encore l'absence de données dans la littérature ne nous permettent pas d'identifier la nature d'une liaison. Par exemple, l'hypothèse d'éventuelles liaisons COF ou FCOOC, n'apparaissant pas sur les spectres G-ATR, a pu être directement éliminée, ainsi que l'attribution de la liaison C-O à l'oxygène décrit par les résultats XPS proposant une position difficilement attribuable...

L'étude réalisée pour les plasmas Ar et O₂, n'ayant été abordée que partiellement pour de simples couches de PS et de PMMA par la littérature, propose la comparaison de ces couches minces avec celle du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA. Plus précisément, l'identification des groupements chimiques et de la modification des surfaces a décrit un comportement de la couche copolymère parfaitement analogue à celui des couches PS et PMMA.

L'étude du plasma CF₄ a apporté de nouveaux éléments à l'effet d'un dépôt d'or préalable sur les couches de polymères. Les conditions des plasmas peu énergétiques à très basses pressions ont permis de suivre l'évolution de la chimie des surfaces. Le résultat principal, décrit par l'étude G-ATR complétée par la mesure des angles de gouttes, se résume à la prévention de la formation de liaisons CF_x. Elle est accompagnée par une perte d'hydrophobicité engendrée par le plasma CF₄ sur les couches polymères avec dépôt d'or. Ces résultats complètent l'étude réalisée dans le chapitre III et nous permettent de proposer un mécanisme de formation des fils soit par la formation de liaisons Au-F au sein d'une espèce C_xAu_yF_z, soit par la stabilisation d'interaction de surface entre l'or Au³⁺ et les liaisons CF_x à la surface des couches polymères après plasma CF₄.

Ainsi, les différentes études expérimentales réalisées dans les chapitres II, III et IV nous ont permis de valider deux procédés de transfert par gravure plasma et de caractériser l'interaction Au/PS-*b*-PMMA. Jusqu'à présent, les procédés ont été développés directement à partir de monocouches dont les fils de PMMA s'orientent aléatoirement. Il semble donc difficile d'utiliser cette

configuration qui s'apparente à une empreinte dont le surnom « *fingerprint* »²² évoque le désordre orientationnel. Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude du confinement du système PS-*b*-PMMA pour aligner les fils selon une direction unique. La structuration orientationnelle et translationnelle des réseaux de nanofils permettra alors d'exploiter la richesse des propriétés d'auto-assemblage de ce matériau.

²² Appellation nominative des couches de copolymères désignant l'aspect d'une empreinte digitale.

- Chapitre V -
Confinement du système PS-*b*-PMMA
Graphoépitaxie

I. Confinement du système de copolymères à blocs

1. Introduction

Contexte général - Problématique

Comme cela a été mentionné au chapitre I, les techniques d'auto-assemblage représentent une voie particulièrement intéressante dans l'élaboration des nouveaux procédés de nano-fabrication. La problématique soulevée par l'application de telles méthodes est formulée à travers deux aspects : le **contrôle de l'orientation** des objets et les **défauts structurels** des réseaux. La grande majorité des techniques d'auto-assemblage nécessite donc des contraintes extérieures pour répondre à ces problèmes de structuration. C'est dans ce contexte que des méthodes se sont développées pour confiner les réseaux du système de copolymère à blocs. Les propriétés des matériaux polymères offrent plusieurs alternatives dans l'application d'une contrainte extérieure pour améliorer l'ordre des réseaux, à savoir :

- les affinités chimiques
- les forces électrostatiques
- les forces mécaniques

Chacune de ces propriétés a fait l'objet d'études permettant de développer des mécanismes de confinement et/ou d'alignement des systèmes de copolymère à blocs. Diverses techniques ont alors été proposées par plusieurs groupes de recherches, et la première partie de ce chapitre s'attachera à les présenter et à décrire leur évolution au cours des dix dernières années.

Intérêt dans le contexte de l'étude

L'organisation cylindrique du système de copolymère dibloc peut s'établir selon deux phases : les cylindres s'orientent perpendiculairement (c_{\perp}) ou parallèlement (c_{\parallel}) par rapport au plan du substrat. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés principalement à la phase horizontale C_{\parallel} pour la fabrication de dispositifs transistors à nanofils. Or, les expérimentations des chapitres précédents ont été réalisées via des couches minces au sein desquelles l'orientation des cylindres de la phase C_{\parallel} est parfaitement aléatoire. Comme cela a été explicité par la problématique générale, une contrainte extérieure pourra être utilisée pour orienter les fils du système de copolymère dibloc selon une direction unique.

Dans le cadre de notre étude, une méthode d'épitaxie physique encore appelée **graphoépitaxie** a été retenue pour confiner le système de PS-*b*-PMMA et orienter les motifs cylindriques de PMMA. Une étude approfondie de cette technique sera présentée pour comprendre le mécanisme de confinement dans le but de contrôler l'alignement des fils. La nature du substrat et du système de copolymère nous amènera également à observer des phénomènes nouveaux tels que l'organisation homogène d'une phase intermédiaire ou une orientation opposée à celle attendue. L'interprétation de ces faits expérimentaux permettra de comprendre les enjeux énergétiques entre la couche de copolymère et le substrat et, ainsi, d'élargir le savoir-faire de cette méthode.

2. Etat de l'art – Contrôle de l'orientation des nano-domaines

Dans un premier temps, l'intérêt s'est porté sur la phase cylindrique (c_{\perp}) où les fils s'orientent perpendiculairement au substrat. Afin d'exploiter le potentiel de cette phase d'organisation, les recherches se sont concentrées sur le contrôle de l'orientation verticale.[Kel 96, Man 97] En effet, la différence des tensions d'interface entre les blocs et le substrat (Si ou SiO₂) conduit inévitablement à une phase parallèle $c_{//}$ puisque les blocs, de nature chimique différente, développent donc des tensions de surface inégales avec le substrat. Les travaux de Mansten *et al.* ont proposé d'utiliser un copolymère statistique pour imposer la direction verticale au système.[Man 97] Cette méthode a révolutionné l'utilisation de films copolymères en tant que masque de dépôt ou de gravure. Ensuite, les méthodes de confinement ont été développées pour réduire jusqu'à supprimer les défauts afin d'obtenir des réseaux parfaits de nano-plots. Enfin, l'alignement des cylindres horizontaux ou des lamelles verticales, de direction naturellement aléatoire, est devenu le centre d'intérêt de nombreux groupes de recherches pour la fabrication des réseaux denses de nanofils.

a. Méthode d'alignement des motifs de copolymère à blocs

Comme cela a été mentionné dans le début de ce chapitre, les propriétés du matériau ont été exploitées pour développer des méthodes de confinement. Les affinités chimiques seront investies pour les méthodes de pré-structuration du substrat et la cristallisation dirigée. L'application d'un champ électrique permettra d'orienter le matériau grâce aux propriétés électrostatiques, alors l'inclinaison de substrat, la lithographie douce, l'alignement par cisaillement ou gradient de température utiliseront principalement les propriétés mécaniques du système.

Pré-structuration chimique du substrat²³

L'orientation des motifs de copolymère à blocs est principalement induite par les énergies d'interface entre les blocs et le substrat. Ainsi pour orienter les domaines, différentes méthodes ont été proposées pour modifier chimiquement le substrat de manière localisée. La méthode la plus prometteuse consiste à créer des motifs linéaires par lithographie sur une couche de polymère préalablement déposée sur le substrat. Et, les cylindres ou les lamelles de copolymères diblocs s'orientent par affinités chimiques selon les lignes créées par la lithographie sur la couche de polymère sous-jacente comme le montre la Figure V.1. Nealey *et al.* ont été les premiers à proposer ce mécanisme d'alignement en utilisant la lithographie *E-Beam* et XIL sur une couche de PS ensuite développée puis exposée à un plasma d'oxygène. [Sto 05, Sto 07, Rui 08] Les lamelles de PS-*b*-PMMA déposées s'orientent selon les lignes créées par la lithographie dont l'espacement est du même ordre de grandeur que celle des lamelles. Ensuite, les groupes de recherches ont utilisé principalement la technique de lithographie *E-Beam* associant les couches sous-jacentes adéquates à celles-ci (PS ou *random*).

²³ Chemical patterning

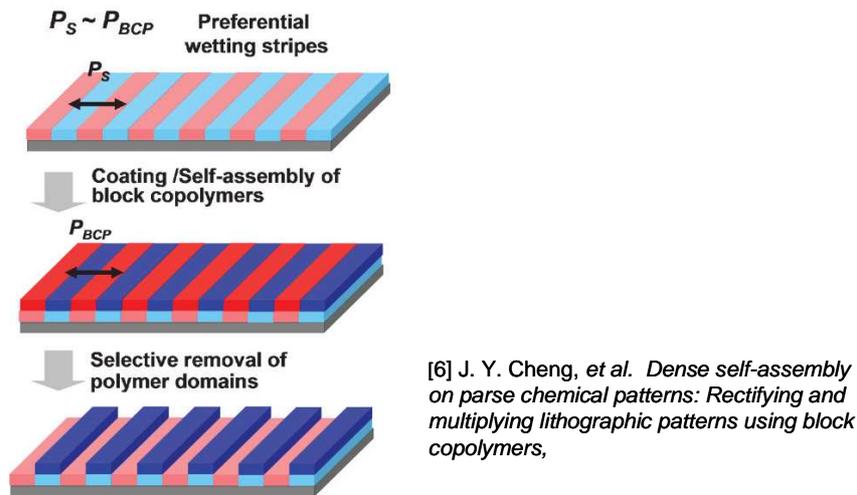


Figure V.1. Schéma de la pré-structuration chimique d'une couche de PS précédant le dépôt de couche d'un système lamellaire de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA.

Récemment, une équipe d'IBM a proposé une méthode permettant d'augmenter la résolution d'un facteur deux en utilisant une technique d'écriture directe sur une fine couche de silsesquionane d'hydrogène (HSQ). [Chen 08] La technique *E-Beam* a également permis de contrôler la position et la structure de réseaux en réalisant des insulations beaucoup moins nombreuses et très précisément localisées. Par ailleurs, pour rectifier les défauts de l'organisation cylindrique de la phase verticale c_{\perp} , une méthode a proposé de traiter une couche de PS-OH par photolithographie et a permis d'obtenir réseau hexagonal de spots parfait. [Edw 06, Par 08] La technique de *microcontac printing*²⁴ a également été utilisée pour créer une monocouche de SAMs²⁵ sur un substrat en or afin de contrôler l'orientation de couches PS-*b*-P2VP ou de PS-*b*-PMMA. [Hei 99]

Application d'un champ électrique

Lorsque la permittivité diélectrique entre les blocs du copolymère est suffisamment contrastée ($\epsilon_A \neq \epsilon_B$), l'application d'un champ électrique d'une dizaine de kV.cm^{-1} permet d'aligner les cylindres selon la direction du champ par une contribution électrostatique²⁶ à l'énergie libre du système. [Mor 96] Les domaines cylindriques du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA ont été alignés parallèlement au substrat, mais également perpendiculairement en utilisant la configuration d'une électrode en sandwich. [Thu 00^a, Thu 02] Dans ce contexte, des expérimentations ont montré qu'une couche de *random* sous-jacente était nécessaire pour aligner un système lamellaire. Ceci est dû aux énergies d'interface qui sont prédominantes par rapport à l'alignement induit par le champ électrique et a été montré par les méthodes de caractérisation GISAXS et TEM. [Xu 03] Il a également été montré que l'effet du champ appliqué dépend de l'épaisseur déposée dans le cas du système lamellaire. [Xu 04] Des simulations théoriques ont permis de modéliser le comportement de copolymère dibloc en fonction du champ électrique appliqué [Xu 05] et le mécanisme d'alignement par interaction

²⁴ Impression par microcontact : reproduction de motifs par pression mécanique

²⁵ Couche organique composée de groupements OH ou CH_3 avec des terminaisons thiol S-H.

²⁶ $E \propto (\epsilon_A - \epsilon_B)^2$

électrostatique a été explicité par des expérimentations SAXS²⁷ sur un système PS-*b*-PMMA asymétrique.[Thu 02]

Inclinaison du substrat²⁸

Une goutte de film copolymère est déposée sur un substrat incliné qui est ensuite placé en présence d'un autre solvant dans un réservoir pendant plusieurs heures (Figure V.2.A). Le flux de la goutte tend à remonter la pente inclinée pour atteindre l'extrémité et former un film d'épaisseur homogène (Figure V.2.B). Pendant le recuit, les cylindres s'orientent naturellement selon la direction d'inclinaison (Figure V.2.C). Cette méthode a été démontrée pour un système de PS-*b*-PBD recuit en présence de méthyléthyle cétone.[Kim 03]

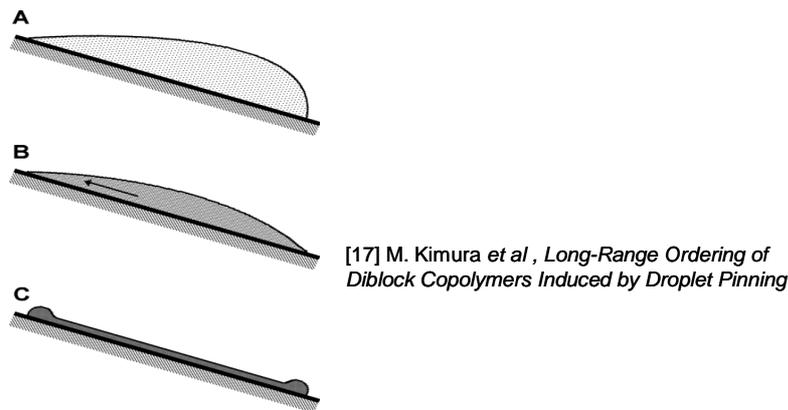


Figure V.2. Schéma des étapes de la méthode de *Contact Line Pinning* (A) Dépôt de la goutte, (B) flux du solvant remontant la pente et (C) homogénéisation de l'épaisseur et alignement des fils pendant le recuit.

Lithographie douce²⁹

Le principe de cette lithographie est de presser la couche de copolymère à blocs avec un moule de polymère. Les motifs du moule induisent alors la direction des cylindres du copolymère. Cette méthode a été expérimentée pour un système de copolymère tribloc PS-*b*-PEB-*b*-PS en utilisant un moule de PDMS. [Li 05] Alors que c'est par une réaction chimique avec le moule en PDMS que le PB-*b*-PtBA s'est aligné selon la direction des motifs du moule par *microcontact printing*. [Fen 07]

Alignement par cisaillement³⁰

Le mouvement à vitesse constante d'un bloc de PDMS en contact avec une couche de copolymère PS-*b*-PEP provoque l'alignement des cylindres de PS par transmission du stress (Figure V.3). Ce mécanisme a également été explicité par la simulation d'une cellule dynamique d'alignement. [Ren 01, Ang 04]

²⁷ *Small-Angle X-ray Scattering*

²⁸ *Contact Line Pinning*

²⁹ *Soft Lithography*

³⁰ *Shear Alignment*

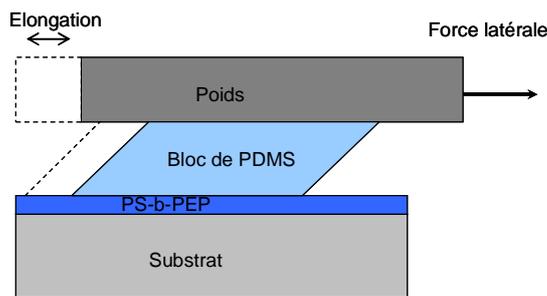


Figure V.3. Schéma des étapes de la méthode d'alignement par *cisaillement*.

Cristallisation dirigée³¹

En utilisant des matériaux organiques cristallisables comme solvant pour le copolymère à blocs, l'alignement des domaines s'établit par la solidification « dirigée » lors de la séparation de phase pendant le recuit. Ainsi, des expérimentations ont permis d'orienter les domaines cylindriques ou lamellaires du système PS-*b*-PMMA et PS-*b*-PI par la solidification « dirigée » de l'acide benzoïque ou l'antracène. [Par 01]

Alignement par un gradient de température³²

Cette technique consiste à créer un gradient de température à travers la couche mince de copolymère à blocs. Pour le système PS-*b*-PMMA, l'alignement des cylindres de PMMA a été établi dans une zone à haute température confinée entre deux zones « froides ». [Ber 07] Les résultats expérimentaux de Berry *et al.* ont été justifiés par plusieurs études théoriques. [Bos 07, Ang 07]

b. Méthode de graphoépitaxie

La graphoépitaxie est la méthode la plus couramment utilisée pour aligner les motifs de copolymère à blocs. Elle consiste à créer une topographie sur le substrat par lithographie « *top-down* » imposant par une contrainte mécanique l'alignement et l'amélioration de l'ordre translationnel de l'auto-organisation « *bottom-up* » du système de copolymère à blocs. Le choix de la nature du substrat permettra, par affinité chimique avec un des blocs, d'imposer la direction des objets cylindriques ou lamellaires. Les motifs géométriques réalisés par lithographie sur les substrats se présentent généralement sous forme de « tranchées » rectilignes dont les dimensions vont de quelques centaines de nanomètres à plusieurs micromètres. Le principe de la méthode de graphoépitaxie est explicité par la représentation schématique de la Figure V.4.

L'application visée étant la fabrication de dispositifs « transistor à nanofils », cette méthode permettra de disposer facilement des électrodes constituant la source et le drain à chaque extrémité après le procédé de transfert des fils dans un substrat Si/SiO₂/Si.

³¹ Directional Crystallization

³² Zone Annealing

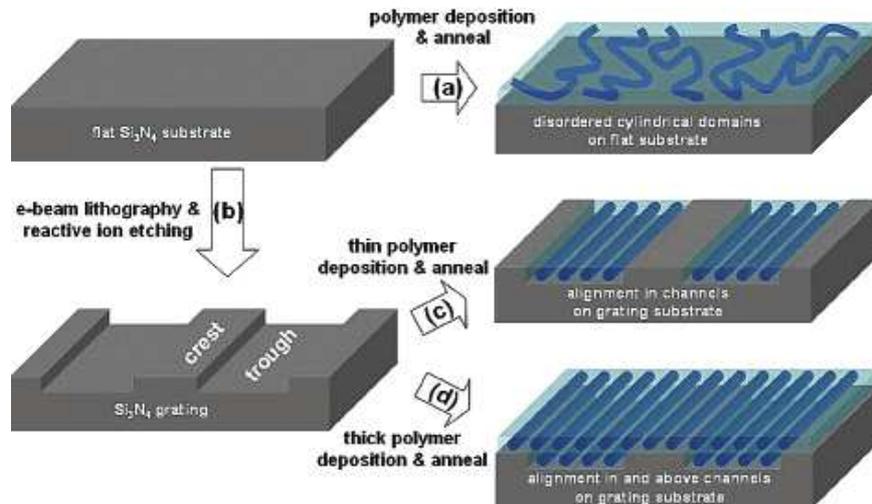


Figure V.4. Schéma du principe de graphoépitaxie (Sundrani D., Darling S. B., *Nanoletters*, Vol 4-N°2,2003). (a) dépôt d'une couche de copolymère dibloc déposé sur un substrat plat, (b) Réalisation des tranchées par lithographie (*E-Beam*), (c) alignement des cylindres d'une monocouche et (d) de deux monocouches dans les tranchées.

Etat de l'art

Les premiers travaux ont été publiés en 2001 par l'équipe de Selgman, et ont proposé de confiner un système de motifs sphériques de PVP-*b*-PS dans des tranchées de 5 μm . [Seg 01] Leurs résultats soulignent l'importance de la dimension des tranchées (largeur, espacement et profondeur) pour confiner le système et en définissent les limites. Puis, les travaux de Cheng *et al.* décrivent le confinement d'un système sphérique PFS-*b*-PS et présentent des arrangements parfaits de réseaux hexagonaux du système de sphères utilisant des tranchées de 60 à 300 nm de large. Ils montrent également la propriété du système de polymère à élargir ou contracter la taille des domaines pour correspondre à celle des tranchées qui les confinent. La modélisation théorique du système de polymère basée sur les modèles de l'énergie libre décrit correctement leurs résultats expérimentaux. [Che 02, Che 03, Che 04] Sundrani *et al.* ont été les premiers à aligner des motifs cylindriques dans la phase c_{11} et ils ont montré la possibilité de confiner une ou plusieurs monocouches du système de PS-*b*-PEP en modifiant la profondeur de la tranchée. [Sun 04^a, Sun 04^b]

Par ailleurs, les travaux de l'équipe d'IBM se sont concentrés sur le confinement du système cylindrique de copolymère PS-*b*-PMMA. [Bla 03, Bla 04] Ils ont aussi proposé le confinement de lamelles en réalisant, directement sur une couche de random, des tranchées dont la nature chimique des bords décrit des tensions d'interfaces très différentes avec les deux blocs. [Rui 07] Cependant, la résolution de ce système se limitant à une dizaine de nanomètres [Bla 05] et le contraste limité de la gravure d'un bloc par rapport à l'autre ont amené les groupes de recherches à utiliser des systèmes tels que le PS-*b*-PVP [chai 07, Chai 08, Par 08], le PS-*b*-PEO+PMS [Sun 06], le PMeS-*b*-P4OHS [Li 04] ou encore le PS-*b*-PEO [Kim 04, Fre 05]. Par ailleurs, d'autres alternatives comme l'utilisation d'un copolymère hybride ou l'utilisation de la technique de *nano-imprint* ont montré des résultats encourageants. [Kim 08^b]

Structuration de l'étude

Dans le cadre de nos travaux, nous nous limiterons à l'étude du système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA. Bien que la littérature concernant l'étude de ce système soit abondante, certains faits expérimentaux ont seulement été observés et décrits de manière qualitative. Dans l'étude de ce chapitre, nous nous efforcerons donc d'expliquer ces faits en nous appuyant sur des modèles énergétiques et définirons les conditions nécessaires pour optimiser l'alignement des fils en utilisant la méthode de graphoépitaxie.

Ensuite, un système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA à faible poids moléculaire sera investi pour les expérimentations afin de réduire la dimension des nanofils et d'augmenter leur densité. L'observation d'un phénomène original de l'orientation des fils nous permettra d'approfondir les connaissances sur ce système et de proposer un modèle général pour expliciter le mécanisme d'alignement des cylindres de PMMA dans des tranchées de SiO₂. Nous noterons, par ailleurs, l'utilisation d'un système de PS-*b*-PMMA dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la limite proposée permettant ainsi d'explorer la limite inférieure de la résolution de ce système.

II. Graphoépitaxie –Alignement des fils

Ayant choisi la technique de graphoépitaxie pour aligner les cylindres du copolymère dibloc, nous présenterons, dans un premier temps, les procédés expérimentaux de fabrication des tranchées et de dépôt des couches minces. Puis, l'étude du confinement du système PS-*b*-PMMA en fonction de différents paramètres expérimentaux sera établie afin d'optimiser et de contrôler la qualité de l'alignement des fils.

1. Etude expérimentale

a. Définition des paramètres

Afin de faciliter la compréhension, nous allons définir précisément les paramètres et le vocabulaire qui sera utilisé tout au long de cette étude. Les dimensions spécifiques et la géométrie spatiale du système « *copolymère-substrat* » sont explicitées dans les paragraphes suivants par des schémas et désignées par des lettres nominatives.

Dimension du système

Les paramètres « extérieurs » décrivant la topographie du substrat sont représentés par les flèches vertes de la Figure V.5 ,

- **L** : la largeur d'une tranchée
- **E** : l'espacement entre deux tranchées
- **D** : la profondeur de la tranchée

La nomenclature de la dimension des épaisseurs est décrite sur le schéma de la Figure V.5 par les flèches bleues soit,

- e_t : l'épaisseur du film polymère à l'intérieur de la tranchée
- e_c : l'épaisseur du film polymère sur les crêtes

La notation e_i sera également utilisée pour définir l'épaisseur de manière générale valable pour e_c et e_t .

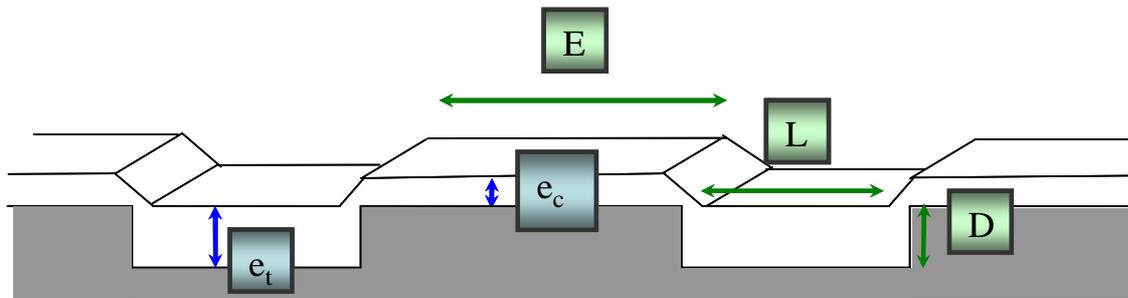


Figure V.5. Représentation schématique d'une couche de PS-*b*-PMMA déposée sur un substrat lithographié. Définition des paramètres liés à la couche de polymère (en bleu) et à la topographie du substrat (en vert).

Géométrie spatiale du système

Les termes définissant le caractère de l'organisation des motifs cylindriques du copolymère dibloc nécessitent également certaines précisions. Comme cela a déjà été décrit, selon les tensions de surface, les cylindres peuvent s'orienter horizontalement ou verticalement sur un substrat plan. L'organisation perpendiculaire par rapport au plan du substrat sera nommée « **phase perpendiculaire** » : c_{\perp} (Figure V.6.A), alors que l'appellation « **phase parallèle** » : c_{\parallel} (Figure V.6.B) sera attribuée à l'organisation des fils parallèle au plan du substrat.

Dans le cadre de la méthode de graphoépitaxie, le film de copolymère dibloc est déposé à l'intérieur des tranchées pour aligner les cylindres selon la direction générale ; celle-ci étant définie par la longueur des tranchées. Comme cela a été évoqué, le confinement du système est généré par un effet à la fois mécanique et chimique par affinité d'un des deux blocs avec le substrat. Cependant, nous verrons que l'affinité chimique n'est pas toujours suffisante pour imposer l'orientation selon la direction principale de la tranchée. Ainsi, comme le montre la Figure V.6, les cylindres peuvent s'orienter parallèlement (C) ou perpendiculairement (D) à la direction principale. Les deux configurations seront désignées, respectivement, par l'« **orientation parallèle** » : o_{\parallel} , et l'« **orientation perpendiculaire** » : o_{\perp} .

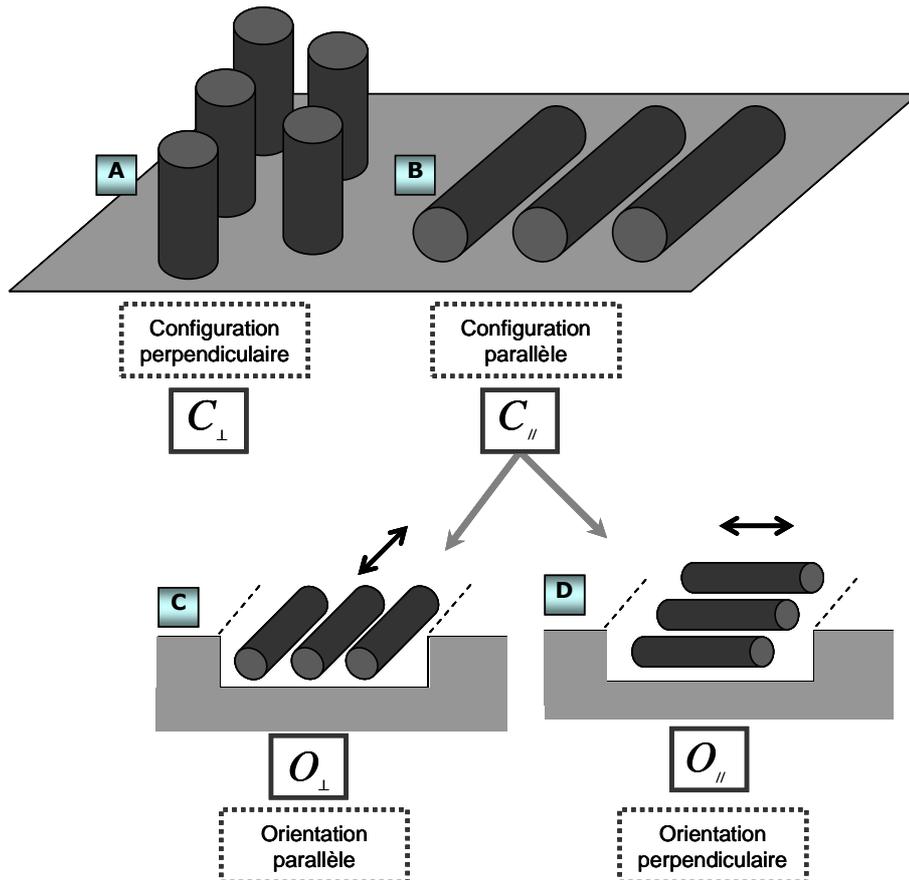


Figure V.6. Schéma explicatif définissant (A-B) les configurations cylindriques sur un substrat plan et (C-D) les orientations des cylindres pour la configuration parallèle dans les tranchées utilisées en graphoépitaxie.

Afin d’apprécier les observations et les analyses réalisées dans ce chapitre, il est nécessaire de bien différencier la **phase** d’organisation du système et l’**orientation** des motifs dans la tranchée.

b. Fabrication des tranchées

Le confinement des cylindres de PMMA à l’intérieur des cavités dépend essentiellement de leurs dimensions. La graphoépitaxie peut être efficace pour de nombreuses géométries telles que des cercles, carrés, rectangles, triangles... Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement à de simples tranchées de longueur considérée infinie ($\gg L$). Ainsi, les différents paramètres qu’il est nécessaire d’ajuster pour avoir un confinement effectif sont la largeur (L), l’espacement entre les tranchées (E) et enfin la profondeur de celles-ci (D).

Afin de décrire une gamme expérimentale large, la lithographie optique conventionnelle nous a permis de fabriquer, selon un masque prédéfini, des tranchées dont les dimensions sont reportées dans la Table V.1. Le principe de cette technique est de déposer une résine sur des plaques (200 mm) qui est, ensuite, insolée partiellement à travers le masque sous rayonnement UV. Enfin, les plaques sont rincées dans une solution chimique, appelée développeur, dans laquelle se solubilisent, soit les parties exposées, soit les parties protégées selon la résine utilisée (positive ou négative). Ce procédé permet d’obtenir un grand nombre de réseaux de motifs (environ 65 puces pleines) avec une résolution maximale de 200 nm. La représentation schématique (A) de la Figure

V.7 illustre une plaque 200mm (« wafer ») contenant les puces, chacune étant divisée en quatre parties. La Table V.1 répertorie la dimension des différents réseaux des quatre parties (1-4) de la puce « unité ». Ce procédé a été réalisé par le LETI sur des lots de 25 plaques.

L'étape suivante est le transfert des motifs de la lithographie dans le substrat sous-jacent. La DPS 5200 dont les caractéristiques sont décrites dans le chapitre IV a été choisie pour graver les tranchées dans un oxyde thermique (SiO_2) par des chimies fluorées type CF_4 . C'est en modifiant précisément le temps de cette étape de gravure que différentes profondeurs de tranchées pourront être obtenues. Enfin, les plaques subissent une dernière étape de gravure O_2 afin de retirer la résine déposée au cours du procédé de lithographie.

Table V.1. Dimensions des motifs réalisés par lithographie UV.

Position sur la puce (Fig. 7.A)	Largeur : L (nm)	Espacement : E (nm)
Zone 1	250	250
Zone 2	250	550
Zone 3	500	500
Zone 4	550	250

La profondeur des motifs est mesurée par AFM, mais a également été caractérisée par MEB afin de visualiser l'évolution selon le temps de gravure. La Figure V.7.(B) montre l'image MEB de la section d'une tranchée réalisée dans un substrat SiO_2 après les étapes de lithographie et de gravure. Pour chaque temps de gravure expérimenté, la moyenne des profondeurs a été calculée à partir de la mesure des tranchées larges de 250, 500 et 550 nm. Le graphe de la Figure V.7.C décrit l'évolution de la profondeur des motifs en fonction du temps de gravure. Le comportement linéaire de la moyenne des mesures réalisées pour chaque dimension nous permet d'assurer la reproductibilité des procédés.

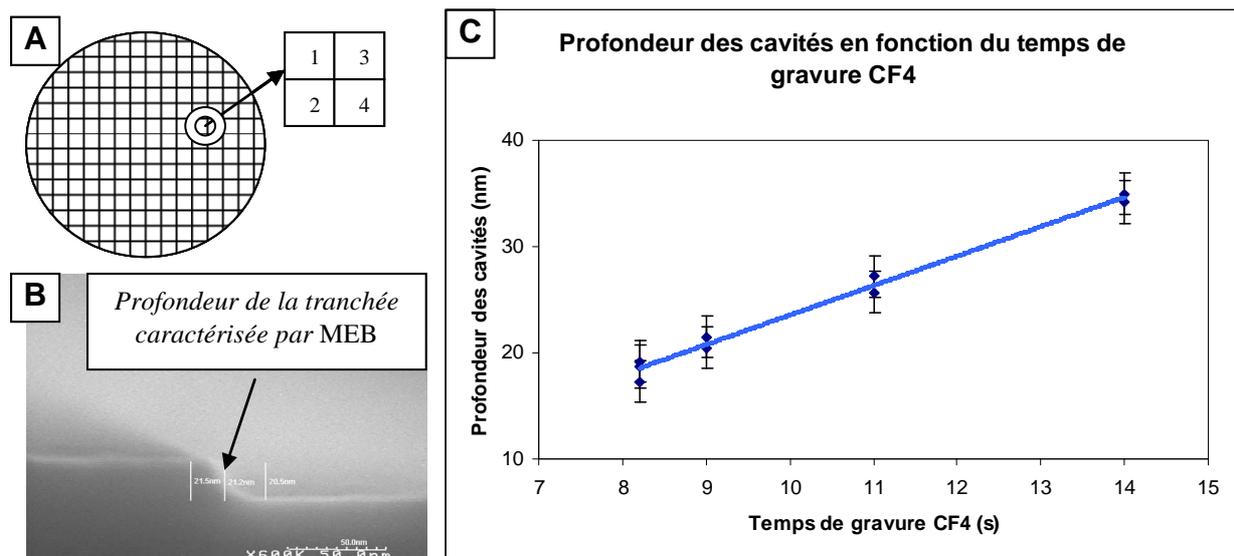


Figure V.7. (A) Plaque 200 mm sur laquelle un procédé de lithographie UV a permis de répéter sur la totalité de la surface les motifs de la puce représentée à droite, (B) Caractérisation MEB de la profondeur des tranchées gravées dans le SiO_2 dont (C) l'évolution est représentée en fonction du temps de gravure.

Les paramètres liés aux propriétés du substrat (L, E et D) sont alors fixés par ces procédés expérimentaux. La dernière variable qui va déterminer la qualité du confinement est l'épaisseur du film de copolymère dibloc déposé sur les substrats lithographiés.

c. Dépôt de films minces

Le dépôt de film de copolymère dibloc se fait selon le même procédé expérimental que lorsqu'il est déposé sur un substrat plan : la poudre de PS-*b*-PMMA est diluée dans le toluène puis la solution est étalée sur le substrat par *spin-coating*. Ce sont les paramètres de la tournette : la vitesse de rotation (rpm) et l'accélération ($\text{rpm}\cdot\text{s}^{-1}$) qui sont ajustées pour moduler l'épaisseur de la couche à la fois dans les tranchées et sur les crêtes. Nous noterons que l'augmentation et la diminution de ces paramètres entraînent respectivement une diminution et une augmentation de l'épaisseur. Dans un premier temps, nous ferons varier la vitesse de rotation de 1000 à 10000 rpm par tranche de 500 rpm. Puis, l'épaisseur du film pourra éventuellement être ajustée par la variation de l'accélération lorsque cette dernière est proche de l'épaisseur optimale pour améliorer l'alignement des cylindres. Le paramètre de dilution peut également modifier l'épaisseur de la couche. Cependant, nous choisissons, par souci de cohérence, de fixer l'accélération pour chaque valeur de D et de manière générale la dilution à 1%.

Enfin, le système PS-*b*-PMMA utilisé pour les expérimentations de graphoépitaxie est le système standard P2400. Comme cela a été explicité dans le chapitre III, les dimensions décrites par ce système sont des cylindres de PMMA de 19 nm espacés de 36 nm impliquant des domaines de PS larges de 17 nm en surface.

Afin d'observer le confinement de couches minces de copolymère dibloc dans les tranchées, les échantillons sont ensuite caractérisés par microscopie MEB.

2. Résultats – Etude de la qualité du confinement des cylindres

Dans un premier temps, nous évaluerons l'influence de certains paramètres extérieurs tels que la qualité des tranchées et le temps de recuit. Lorsque les procédés « références » seront validés, nous focaliserons l'étude sur le confinement du système de copolymère.

a. Influence des paramètres extérieurs

Qualité des tranchées

Après les étapes de lithographie et de gravure, les plaques 200 mm ont été clivées pour obtenir des échantillons de petites dimensions qui décrivent chacun la surface d'une puce contenant les quatre configurations de réseaux. Les échantillons ont ensuite été caractérisés par MEB et nous avons observé, comme le montre l'image (A) de la Figure V.8, la présence de résidus polymères sur les crêtes. Afin de les éliminer, le temps de l'étape de nettoyage (gravure O_2), initialement de 80 secondes a été multiplié par deux. Bien que le procédé n'ait pas été efficace, le dépôt des couches de polymère a été réalisé directement sur les échantillons. Et, comme nous pouvons l'observer sur les images MEB (1) et (2) de la Figure V.8, le copolymère s'organise à l'intérieur de

la cavité (1) sans orienter les cylindres de PMMA et (2) en les orientant selon la direction de la cavité en utilisant les mêmes conditions de dépôt. La formation de nano-domaines autour des résidus indique qu'une partie de la matière polymère est piégée par ces derniers et que la présence des résidus sur les crêtes génère des inhomogénéités d'épaisseurs au sein de la cavité. Ce phénomène est mis en valeur par l'image MEB (i) qui montre la section de l'échantillon. Suite à ce constat, il semble donc difficile de développer des procédés reproductibles dans ces conditions.

Ainsi, plusieurs procédés de nettoyage ont été expérimentés pour éliminer les résidus et un traitement chimique HF³³ a été retenu. L'immersion des échantillons dans la solution permet de diluer les résidus et retirer les impuretés sans altérer la qualité des flancs et des dimensions comme le montre la Figure V.8.B. Nous noterons par ailleurs que le traitement HF grave très légèrement (forte dilution – faible temps) la couche de SiO₂, par attaque chimique. Les images MEB de la Figure V.8 décrivent la caractérisation de film copolymère PS-*b*-PMMA dans des tranchées sans traitement préalable (1 et 2) et ayant subi un traitement chimique après gravure (3). La comparaison entre les images montre que les mêmes conditions de dépôt génèrent des résultats de confinement différents. Les résidus piégeant la matière sont responsables de la variation d'épaisseur et influencent l'orientation des fils au sein de la cavité. Ceci démontre que pour une même configuration : largeur – espacement – profondeur, **L-E-D**, l'alignement des fils dépend de la variation d'épaisseur du film de copolymère. Par ailleurs, nous retiendrons que la qualité des tranchées après traitement chimique (Figure V.8.B, 3 et la section de l'échantillon ii) laisse présager des procédés clairement plus reproductibles.

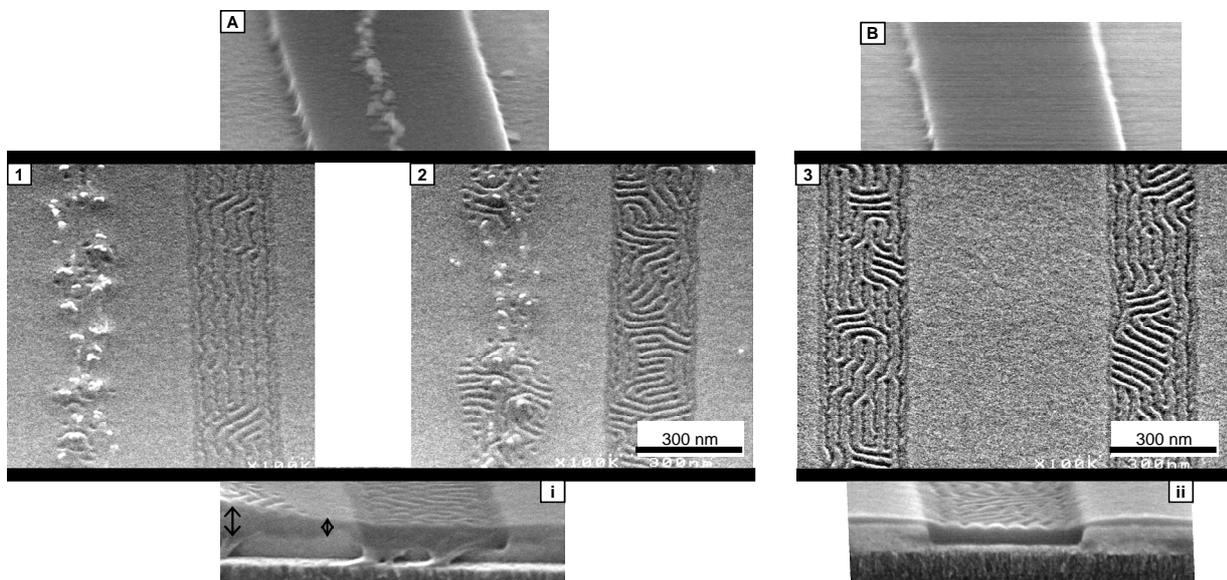


Figure V.8. Images MEB (A) d'une tranchée après les procédés de lithographie et de gravure, (B) suivis d'un nettoyage HF et films de copolymères PS-*b*-PMMA déposés dans des tranchées (1), (2), (i) avec résidus et (C), (ii) sans résidus.

³³ Acide fluorhydrique : HF dilué à 0,1% - immersion de 30 secondes

Dans la suite des expérimentations, les plaques lithographiées puis gravées seront donc systématiquement nettoyées par traitement chimique HF avant le dépôt des films polymères.

Effet des paramètres de recuit

- La température de recuit (170°C) utilisée dans le procédé standard (cf. Chapitre I) est largement supérieure à la température de transition vitreuse des deux polymères (100-110°C) et inférieure à la température T_{ODT} (250°C). Cette gamme thermique permet d'accroître la mobilité des chaînes et d'optimiser l'auto-organisation sans altérer le matériau. La variation de température de 10 et 20 °C autour de 170°C a été expérimentée pour la technique de graphoépitaxie, mais n'a montré aucune amélioration. Ainsi, la température de recuit a été fixée à 170°C.

- Le temps de recuit, soit 24h pour le procédé standard, a été utilisé pour les premiers essais. La Figure V.9.A présente l'image MEB d'une couche déposée dans une cavité après 24 heures de recuit. Le copolymère s'est organisé dans la phase $C_{//}$, mais les cylindres oscillent entre une orientation parallèle ($o_{//}$) et perpendiculaire (o_{\perp}) par rapport à la direction de la tranchée. Par ailleurs, les cylindres proches du bord de la cavité décrivent clairement une orientation $o_{//}$. La Figure V.9.B montre la caractérisation MEB d'un échantillon préparé selon les mêmes conditions mais pour un temps de recuit de 48h. Dans ce cas, nous pouvons observer que la séparation des blocs de la phase d'organisation $C_{//}$ est plus nette et que les cylindres s'orientent cette fois-ci selon la direction de la tranchée. Un temps de 72h a également été expérimenté, mais n'a pas montré un meilleur confinement. N'ayant pas observé d'amélioration supplémentaire, les conditions de recuit ont été fixées par une température de 170°C et un temps de 48 heures.

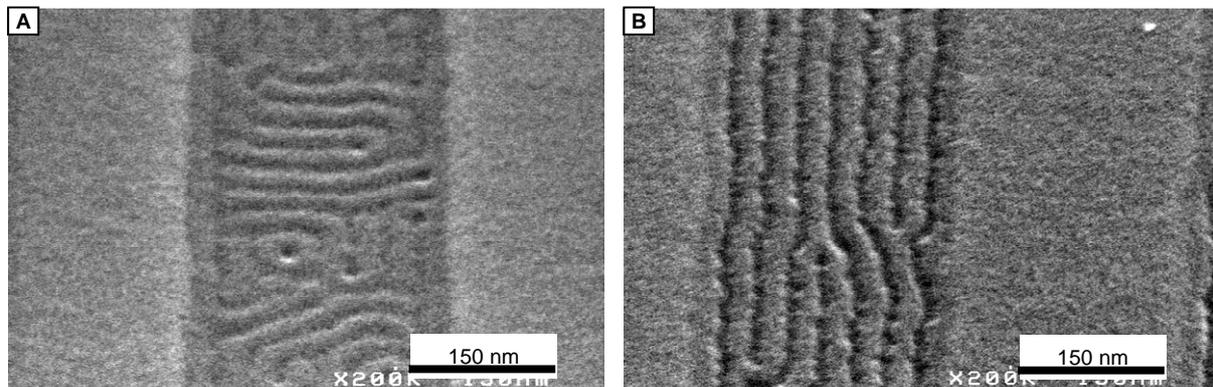


Figure V.9. Images MEB de couches de copolymère PS-*b*-PMMA déposées dans des tranchées suivi de (A) 24h et (B) 48h de recuit thermique.

Nous avons résolu le problème des résidus et obtenu des topographies (tranchées-crêtes) « propres ». Les paramètres de recuit étant fixés, nous pouvons maintenant nous concentrer sur l'effet de confinement du système de copolymère en fonction des paramètres dimensionnels du substrat et de la couche.

b. Etude du confinement du système « copolymère-substrat »

Dimension des tranchées L (largeur)-E (espacement)-D (profondeur)

Nous étudierons dans cette partie la variation de chaque paramètre L, E et D afin de montrer leur effet respectif sur l'alignement des fils. Par ailleurs, les épaisseurs e_i sur les crêtes et dans les tranchées seront conditionnées par les paramètres du dépôt. Nous avons intentionnellement utilisé des conditions de dépôt constantes pour l'étude de chaque variable. Cependant, il est important de remarquer que des conditions de dépôt identiques vont générer des épaisseurs différentes si l'un des paramètres L, E ou D a été modifié.

La Figure V.10 schématise l'évolution de la couche de copolymère en fonction des 3 paramètres L, E et D :

- Evolution en fonction de L, horizontalement (A-B),
- Evolution en fonction de E, verticalement (A-C)
- Evolution en fonction de D, en diagonale (A-D)

L'image MEB **A** montre l'échantillon de **référence** obtenu pour une couche déposée ($r = 6000 \text{ rpm}$; $a = 9000 \text{ rpm.s}^{-1}$) dans des tranchées larges de 250 nm, espacées de 250 nm et profondes de 19 nm, soit, une configuration L-E-D : 250-250-19. Nous pouvons observer sur cette image l'effet du confinement : les fils s'orientent de manière significative selon la direction de la tranchée.

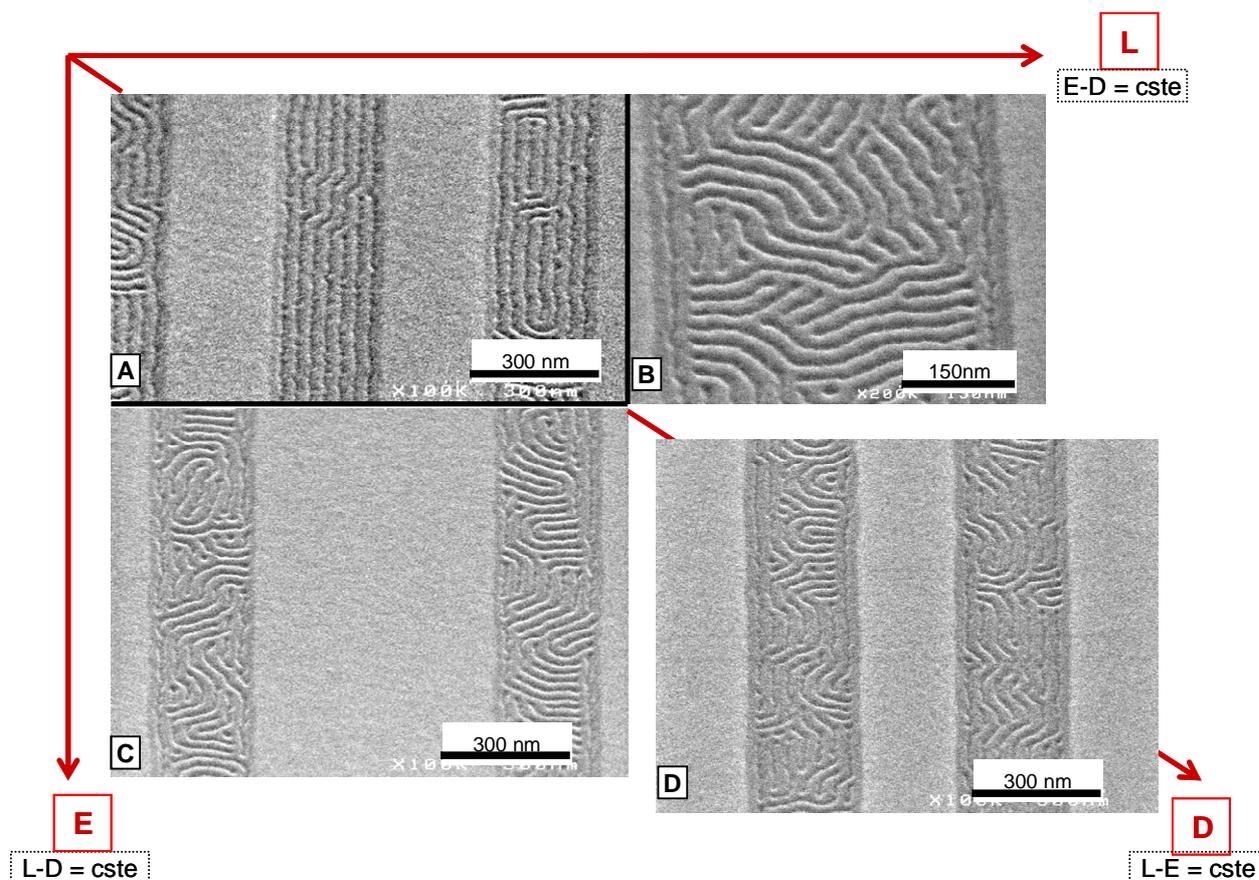


Figure V.10. Evolution du confinement en fonction de la largeur (A->B), de l'espacement (A->C) et de la profondeur (A->D) d'une couche de copolymère PS-b-PMMA déposée selon les conditions suivantes $r=6000 \text{ rpm}$, $a=9000 \text{ rpm.s}^{-1}$.

Variation de L

L'image B présente un échantillon préparé selon les mêmes conditions dans des tranchées dont la largeur est cette fois de 500 nm. Les autres paramètres (E-D) sont maintenus constants. L'orientation des cylindres est totalement aléatoire analogiquement à l'organisation du copolymère étalé sur un substrat plan, excepté pour les cylindres proches des bords qui suivent clairement la direction de la tranchée.

Variation de E

L'image C montre une couche déposée sur un substrat dont les cavités sont espacées de 500 nm et de même largeur et profondeur (L-D) que l'échantillon de l'image A. Comme pour le cas précédent (variation de L), les cylindres ne montrent pas d'orientation privilégiée, et de la même manière, les motifs proches de la bordure s'orientent selon la direction de la tranchée.

Variation de D

Enfin, l'image D présente un échantillon dont la profondeur a été modifiée (25 nm) par rapport à l'échantillon A (19 nm) dans la même configuration L-E. Bien que l'orientation des fils soit désordonnée, nous pouvons observer une tendance à s'orienter selon la direction de la tranchée.

Intuitivement, en utilisant les mêmes paramètres de dépôt, il est compréhensible que la variation des paramètres L, E et D induise une variation de l'épaisseur déposée à l'intérieur des cavités et sur les crêtes. Par ailleurs, la différence d'épaisseur entre les 4 configurations dimensionnelles reste extrêmement faible et nous indique qu'une variation d'épaisseur de l'ordre de quelques nanomètres peut considérablement influencer l'effet de confinement des cylindres. Cette observation explicite clairement les difficultés de la mise en œuvre de cette technique et la précision qu'elle sollicite pour être efficace et reproductible.

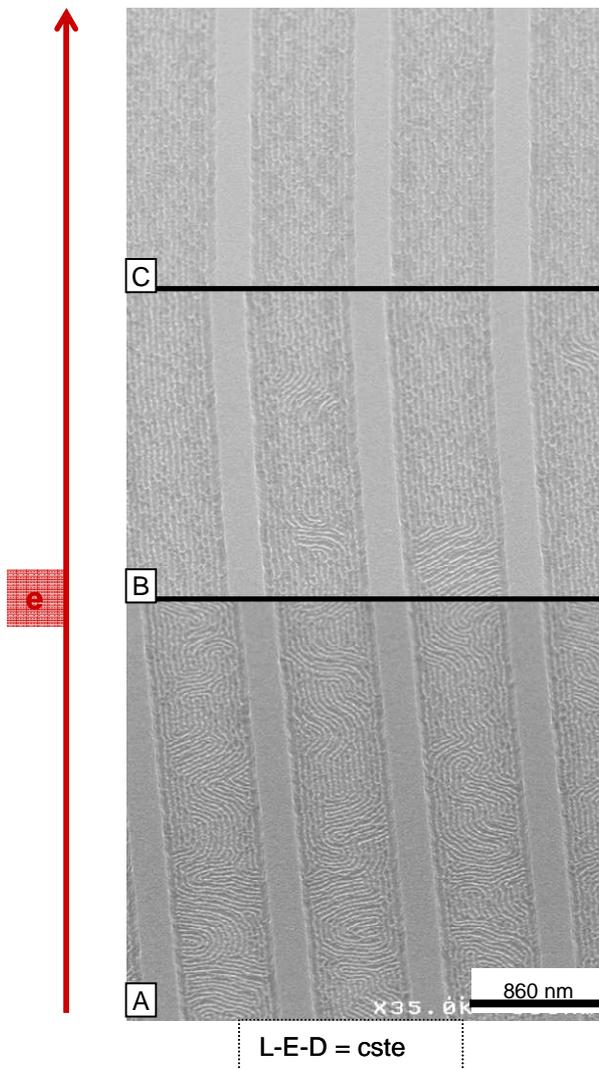
Dimension de la couche de PS-*b*-PMMA

Comme nous venons de le décrire, c'est précisément l'épaisseur de la couche copolymère sur les substrats lithographiés qui va induire l'alignement des fils par effet de confinement. Et, la variation de cette grandeur est contrôlée par la rotation lorsque l'accélération et la dilution demeurent constantes. En modulant précisément ce paramètre, nous ferons varier l'épaisseur entre $\ell/2$ et $3\ell/2$ sur les crêtes e_c et à l'intérieur des cavités e_t . Nous rappelons que ℓ définit l'épaisseur d'une monocouche de PS-*b*-PMMA (cf. chapitre I) et que l'épaisseur $\ell/2$ est caractérisée par l'absence de motifs. Par ailleurs, il est important de préciser qu'une épaisseur proche de valeur ℓ induit la formation de la phase C_{II} , mais pas forcément l'orientation unidirectionnelle des fils. La première partie de cette étude a montré des cas de figure où l'épaisseur e_t permettait d'organiser le copolymère dans les cavités et qu'il était possible d'orienter les fils linéairement en variant légèrement l'épaisseur. Ainsi, nous introduisons un nouveau paramètre, ℓ_c définissant l'épaisseur optimale permettant de confiner le système dans la cavité.

Dans cette partie, nous étudierons seulement le cas où l'épaisseur est telle que :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{sur les crêtes :} & \ell/2 < e_c < \ell \rightarrow \underline{\text{Pas d'organisation}} \\ \text{A l'intérieur des cavités :} & e_t = \ell \rightarrow \underline{\text{Organisation d'une monocouche}} \end{array} \right.$$

Afin de décrire l'évolution du confinement en fonction de l'épaisseur, nous allons étudier la variation d'épaisseur pour une configuration L-E-D unique. La Figure V.11 décrit l'évolution de l'épaisseur de la couche de PS-*b*-PMMA dans une configuration L(550 nm)-E(250 nm)-D(25 nm). Afin d'augmenter le contraste des observations MEB, les échantillons ont subi les étapes de gravures permettant de retirer les domaines de PMMA sélectivement par rapport à la matrice de PS.



Les échantillons caractérisés par les images MEB présentées à la Figure V.11 se différencient par la valeur de leur épaisseur. Ayant expérimenté une large gamme de vitesse de rotation (1000 à 10000) par pas de 500, lorsque nous avons observé l'alignement des fils, nous avons ajusté plus précisément en diminuant l'écart. Les images A, B et C montrent respectivement une couche déposée à 1900, 1800 et 1700 rpm avec une accélération constante de 4000 rpm.s⁻¹.

Dans le cas (A), les fils s'orientent aléatoirement, cependant, nous pouvons observer une orientation privilégiée $O_{//}$ à certains endroits. En diminuant l'épaisseur légèrement (B), nous observons l'alignement des fils selon la direction de la cavité $O_{//}$ avec quelques défauts ponctuels. Enfin, le cas (C) montre une nette amélioration de l'alignement des fils en diminuant encore l'épaisseur.

Figure V.11. Evolution du confinement des fils du système PS-*b*-PMMA en fonction de l'épaisseur de la couche.

L'analyse de ces échantillons montre que pour optimiser l'alignement des fils et réduire la densité de défauts, il est nécessaire de moduler l'épaisseur de manière extrêmement sensible jusqu'à obtenir la valeur ℓ_c . Nous noterons que la caractérisation d'une telle variation d'épaisseur est difficilement réalisable avec des dispositifs tels que l'AFM ou le MEB.

c. Synthèse des résultats

Le procédé de lithographie nous a permis d'obtenir 4 configurations en variant la largeur et l'espacement. Puis, nous avons choisi 4 profondeurs en modulant le temps du procédé de gravure. Ainsi, nous avons pu expérimenter 16 configurations L-E-D pour étudier le phénomène de confinement du système de PS-*b*-PMMA. De nombreux essais expérimentaux ont été réalisés en modulant les paramètres de dépôt pour obtenir l'alignement parfait des cylindres. Et, cette étude nous a permis d'obtenir une orientation $O_{//}$, soit l'alignement des cylindres de PMMA pour trois configurations L-E. Les images MEB de la Figure V.12 montrent les résultats de confinement obtenus pour les configurations L-E : (A) 250-250, (B) 250-550 et (C) 550-250. L'alignement des fils optimal pour la configuration (A) a été obtenu pour des tranchées profondes de 19 nm et bien que la majorité des fils décrivent l'orientation $O_{//}$, quelques défauts ponctuels ont été observés. Pour la configuration (B), nous avons observé un alignement parfait sur plusieurs micromètres pour une profondeur des cavités de 21 nm. Enfin, la configuration (C) avec des tranchées plus larges a permis d'aligner les cylindres pour une profondeur de 26 nm, cependant, des défauts et une rugosité importante apparaissent régulièrement.

Afin de résumer les meilleurs cas de confinement, nous pouvons établir la conclusion suivante : pour chaque configuration L-E, c'est la variation de la profondeur D qui a permis d'obtenir l'alignement des fils. Plus précisément, en multipliant l'espacement par 2, la profondeur a été augmentée de 2 nm. Et lorsque c'est la largeur qui est multipliée par 2, il a été nécessaire d'augmenter la profondeur de 6 nm. Ces variations ont été nécessaires pour que le système PS-*b*-PMMA s'adapte aux dimensions de la topographie et que l'épaisseur du film puisse atteindre l'épaisseur spécifique ℓ_c . Chaque configuration « L-E » nécessite donc un « couple idéal » de paramètres « e-D ».

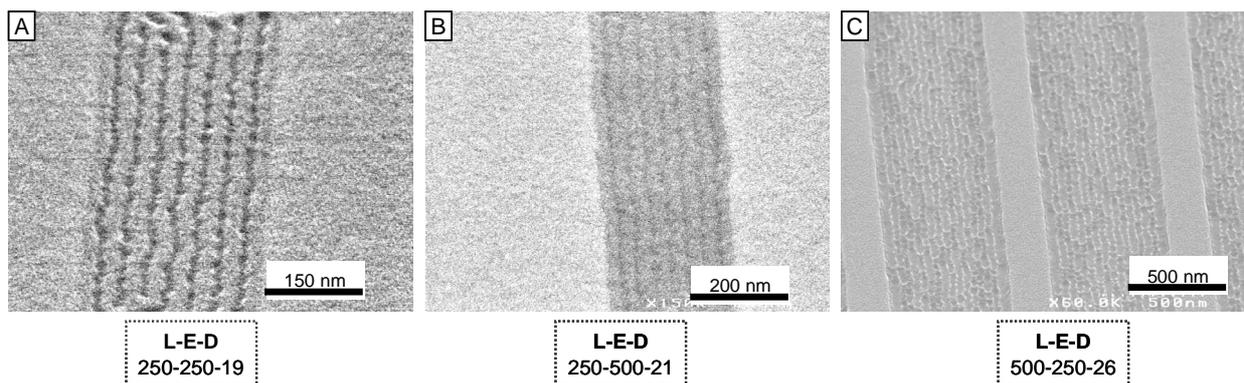


Figure V.12. Evolution du confinement en fonction de la configuration L-E-D, (A) 250-250-19, (B) 250-500-21 et (c) 500-250-26

Par ailleurs, nous remarquerons que la quatrième configuration (L-E : 500-500) n'a pas montré de résultat satisfaisant, même en augmentant la profondeur jusqu'à 35 nm. Comme cela est mentionné dans la littérature, le confinement des motifs à l'intérieur de la cavité est dépendant de la distance de celle-ci avec sa voisine, puisqu'une cavité isolée ne permet pas le confinement [Bla 04]. Lorsque la cavité voisine est située à plusieurs micromètres, l'effet d'alignement n'a plus lieu.

Bien que la configuration L-E (500-500) ne présente pas les caractéristiques d'une cavité isolée, elle décrit la densité de cavités la plus faible. Et comme l'épaisseur optimale ℓ_c à l'intérieur de la cavité dépend à la fois de l'épaisseur sur les crêtes et de la profondeur de la cavité, il est possible que notre gamme expérimentale n'ait pas balayé le couple idéal de paramètres « e_i -D » pour cette configuration (L-E = 500-500).

L'étude expérimentale s'est principalement portée jusqu'à présent sur l'effet de l'épaisseur dans des cavités dont les dimensions (L-E-D : largeur-espacement-profondeur) ont été préalablement fixées par la nature du masque de photolithographie. La suite des observations portera sur la dimension des motifs du système PS-*b*-PMMA (P2400) par rapport à la largeur des tranchées et son effet sur leur confinement.

d. Commensurabilité du système PS-*b*-PMMA par rapport à la largeur des tranchées

La dimension des tranchées étant imposée par le masque de la lithographie, seules quatre configurations L-E ont été présentées dans les parties précédentes. Nous avons utilisé, ici, de nouveaux substrats lithographiés décrivant les largeurs : 150, 180, 220 et 225 nm. Les caractéristiques de ces nouvelles topographies nous ont permis de définir des cas expérimentaux supplémentaires pour évaluer la qualité du confinement par rapport à la commensurabilité du système.

Nous rappelons que les paramètres caractéristiques de notre système PS-*b*-PMMA sont la période intrinsèque du système ou épaisseur naturelle d'une monocouche : $\ell = 31$ nm, et la période, c'est-à-dire la distance centre à centre entre deux cylindres de PMMA : $d = 36$ nm. Ces paramètres évoluent en fonction du système dans lequel ils sont confinés adoptant une configuration énergétique favorable. Afin d'évaluer la capacité du système de copolymère dibloc à s'adapter à la topographie du substrat, nous allons introduire un paramètre que nous appellerons : taux de commensurabilité C , qui sera calculé pour chaque cas expérimental. La mesure précise de la largeur des tranchées après les procédés de lithographie, gravure et traitement chimique est réalisée par des moyens de caractérisations MEB et AFM. Les dimensions ont ainsi été estimées en calculant la largeur moyenne L_{moy} à partir de plusieurs mesures effectuées à différents endroits de la puce (Table V.2). Puis, le nombre de périodes n est observé sur les images MEB comme le montre la Figure V.13. Nous proposons le calcul du taux de commensurabilité C tel que :

$$C = \frac{\left[\left(\frac{L_{moy}}{n} \right) - \frac{2 \cdot \ell}{\sqrt{3}} \right]}{\frac{\sqrt{3}}{2 \cdot \ell}} = \frac{\left[\left(\frac{L_{moy}}{n} \right) - d \right]}{d} \quad (1)$$

Ce paramètre décrit la capacité des domaines cylindriques à s'étirer (+) ou se contracter (-) pour s'adapter à la topographie du substrat en insérant un nombre entier de périodes d dans la cavité.

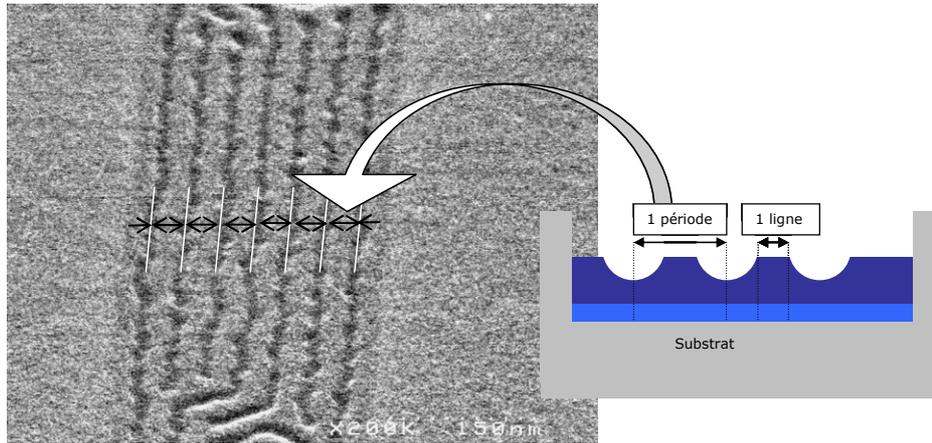


Figure V.13. Observation MEB du nombre de périodes d du copolymère dibloc contenues dans une cavité. La période d est schématisée à droite de la Figure.

Les taux de commensurabilité calculés pour les sept cas expérimentaux sont répertoriés dans la Table V.2. Ceux des configurations 150-180-225 et 550 sont supérieurs à 3,5% et les résultats de confinement observés pour ces 4 cas ont fait apparaître des défauts ponctuels dans l'alignement des fils montrant quelques difficultés à aligner les motifs cylindriques sur plusieurs micromètres même en modifiant l'épaisseur. Le taux de commensurabilité des configurations (220-250) est inférieur à 2% et les observations ont montré un alignement des fils sans défauts sur plusieurs micromètres. Le cas particulier de la configuration 220 correspond à un taux inférieur à 1, et, la Figure V.14 présente la caractérisation MEB des résultats de confinement pour cette configuration. Nous pouvons observer que les cylindres de PMMA sont parfaitement alignés selon la direction des cavités, sans aucun défaut.

Table V.2. Valeurs de L_{moy} et C pour les quatre topographies de substrats.

Dimensions	150	180	220	225	250	550	500
L_{moy} (moyenne de la largeur d'une tranchée en nm)	150	173	218	227	247	555	517
n (Nombre de périodes)	4	5	6	6	7	16	15
C (Taux commensurabilité en %)	+4,2	-4,0	+ 0,92	+5,1	- 1,9	+ 3,6	+4,2

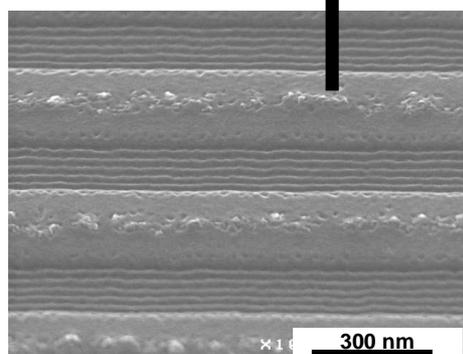


Figure V.14. Image MEB d'une couche de PS-*b*-PMMA déposée sur les substrats larges de 220 nm.

Nous noterons que l'alignement parfait des cylindres pour ce cas expérimental a été observé sur plusieurs micromètres et que les variations d'épaisseurs autour de l_c ont généré quelques défauts mais beaucoup moins nombreux que pour les autres configurations. Ceci montre la plus grande capacité du système de copolymère PS-*b*-PMMA à se confiner précisément dans cette configuration. Ainsi, le taux de commensurabilité C permettra de prévoir la qualité de l'alignement des fils à partir du matériau utilisé et des dimensions de la topographie du substrat.

L'étude expérimentale présentée ici, a été conduite à partir des résultats observés qui nous ont permis de rétrécir le champ de variations des nombreux paramètres mis en jeu dans la technique de graphoépitaxie. Les résultats nous ont donné la possibilité de déterminer les paramètres nécessaires pour opérer un confinement des fils optimum, soit :

- la modulation du couple de paramètre « e_1 -D » dans une configuration « L-E » fixée permet de contrôler l'orientation des fils par effet de confinement
- la commensurabilité du système par rapport à la largeur de la tranchée est un paramètre déterminant pour améliorer l'alignement des cylindres.

3. Analyse et interprétation de l'effet de confinement

Dans un premier temps, nous détaillerons les principaux travaux réalisés sur l'utilisation de la méthode de graphoépitaxie pour confiner un système cylindrique de copolymère dibloc. Puis, l'étude énergétique du système PS-*b*-PMMA appuiera l'analyse des résultats expérimentaux et permettra d'expliquer pourquoi certaines configurations sont favorables au confinement plutôt que d'autres.

a. Littérature

Les deux premières équipes de recherches ayant réalisé des expérimentations de graphoépitaxie sur le confinement des motifs cylindriques des copolymères diblocs sont celles de Sundrany et d'IBM³⁴.

Sundrany *et al.* ont étudié les systèmes de PS-*b*-PMMA et PS-*b*-PVP. Ils ont montré, pour le premier système, que les cylindres s'orientaient perpendiculairement à la direction de la tranchée (o_{\perp}), [Sun 02] alors que pour le second l'orientation pouvait s'effectuer parallèlement (o_{\parallel}). [Sun 04^a] Dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'orientation des cylindres parallèles à la direction de la tranchée (o_{\parallel}) et nous reviendrons sur l'autre cas dans la partie IV. Ainsi, ils proposent d'expliquer le confinement des cylindres du système de PS-*b*-PVP par les propriétés de mouillage préférentielles du PS avec les bords de la tranchée en nitrure de silicium. Des tranchées profondes de 35 nm sont utilisées pour confiner une couche d'organisation de 23 nm ($3l/2$) épaisseur propre à leur système PS-*b*-PVP ($M_w = 22K$). Ils proposent également un effet de confinement en volume en alignant plusieurs couches à l'intérieur de tranchées profondes de 95 nm et une couche sur les crêtes (cf. schéma de la Figure V.4). Selon eux, le mécanisme d'alignement est dépendant de l'épaisseur déposée et du temps de recuit. Ce dernier paramètre

³⁴ Charles T. Black *et al.*

permettrait de réorienter les cylindres initialement perpendiculaires à la direction de la tranchée. L'orientation serait induite, pendant le dépôt, par l'action de capillarité due au flux de polymères dans les zones creuses. Lors du traitement thermique, l'alignement des motifs débiterait par les cylindres situés en bordure qui, en augmentant le temps de recuit, propageraient l'alignement de leurs voisins jusqu'au centre.[Sun 04^b] Des études ont été réalisées par la suite et ont montré qu'il est nécessaire de moduler l'épaisseur de la couche de copolymère dibloc en fonction de la largeur des tranchées utilisées.[Bla 05]

Comme le mentionne l'introduction de la méthode de graphoépitaxie (I.2), l'équipe d'IBM s'est focalisée sur l'étude du système PS-*b*-PMMA. Pour confiner une monocouche ℓ de 35 nm, ils ont utilisé des tranchées profondes de 20 nm et montrent l'importance de contrôler précisément l'épaisseur de la couche pour opérer le confinement des cylindres. Ils ont trouvé que l'utilisation d'un système commensurable avec les dimensions de la topographie et des paramètres de recuit adaptés (temps-température) permettait de réduire considérablement la densité de défauts.[Bla 05, Bla 07] Une différence de quelques nanomètres de l'épaisseur du film polymère altère considérablement l'alignement des motifs dans des tranchées de mêmes dimensions. Ils notent également que la « densité lithographique », c'est-à-dire le rapport entre la largeur et l'espacement des lignes joue un rôle crucial dans la répartition de l'épaisseur à l'intérieur des tranchées et donc sur l'effet du confinement. L'augmentation du temps de recuit montre également une amélioration de l'ordre translationnel ainsi que de l'alignement des cylindres le long de motifs circulaires par le même mécanisme que celui proposé par Sundrani *et al.* (i.e., des bords vers le centre). [Bla 05, Bla 10]

Les résultats de l'étude expérimentale présentée dans ce chapitre sont en accord avec ceux présentés par la littérature pour le système de PS-*b*-PMMA. Les paramètres expérimentaux qui influencent la qualité du confinement pour un système donné sont :

- Le temps et la température de recuit
 - Les dimensions des tranchées (L-E-D)
 - Les conditions de dépôt (épaisseur de couche polymère, e_i)
- } le taux de commensurabilité

Ainsi, les études proposées par la littérature permettent de comprendre et de mettre en place le procédé expérimental de la technique de graphoépitaxie. Cependant, elles ne mentionnent pas les limites imposées par la nature du système PS-*b*-PMMA et ne proposent qu'une approche expérimentale du mécanisme de confinement. Par ailleurs, de nombreux travaux ont été réalisés afin d'expliquer le confinement de systèmes sphériques. Et des modèles énergétiques, permettant de prévoir la configuration du système, ont été établis par la suite.[Che 02, Che 03, Che 04] Ainsi, dans les paragraphes suivants, nous proposons une étude approfondie de ce système en nous appuyant sur nos résultats expérimentaux ainsi que sur les travaux de Cheng *et al.* décrivant le confinement d'un système de sphères. [Che 04]

b. Effet de confinement

Comme le montre notre étude expérimentale, l'épaisseur de la couche déposée e_i associée à des dimensions spécifiques (L-E-D) est le paramètre qui conditionne la qualité du confinement. Nous

analyserons les résultats présentés lorsque la phase $c_{//}$ est stable afin de comprendre le mécanisme de confinement permettant d'aligner les cylindres selon la direction de la cavité.

Capacité de déformation des blocs pour s'adapter à la topographie

Les dimensions des tranchées L-E-D (largeur-espacement-profondeur) vont permettre d'aligner les cylindres de PMMA lorsque l'épaisseur déposée à l'intérieur des tranchées sera optimale (i.e., égale à ℓ_c). Suite à l'étude expérimentale proposée, la profondeur nécessaire pour contenir la couche ℓ_c varie de 19 à 26 nm. Dans l'interprétation de nos résultats, nous avons attribué les cas de confinement optimaux à l'association des couples de paramètres « L-E » et « D- e_1 ». Sundrani *et al.*, ainsi que les études qui ont suivi, décrivent une profondeur standard attribuée à un système valable pour toute dimension L-E (largeur-espacement). [Sun 04^b] Cependant, nous avons observé qu'en modulant les conditions de dépôt ou le rapport L-E, il est possible aussi d'aligner les fils dans des tranchées de 19, 21 ou 26 nm.

Par ailleurs, nous étudierons l'effet mécanique de confinement à partir de la commensurabilité du système de copolymère dibloc par rapport à la largeur de la tranchée. Le taux de commensurabilité C a été défini dans la partie précédente, et représente le pourcentage de contraction ou d'extension des domaines selon le cas étudié. Lorsque C tend vers zéro, le confinement mécanique est optimal. Cependant, il est difficile d'adapter parfaitement la dimension des tranchées au système PS-*b*-PMMA étudié. Nous définirons alors le nombre de périodes qu'il est possible de contenir dans la cavité par la gamme :

$$(n-1/2).\ell < L_{moy} < (n+1/2).\ell$$

Les limites inférieure et supérieure décrivent respectivement la contraction et l'extension maximales des cylindres sur l'ensemble du nombre de périodes.

Nous introduisons le paramètre λ correspondant à la période normalisée définie par la relation suivante :

$$\lambda = \frac{L_{moy}}{n \times \ell} \quad (2)$$

et par analogie avec un système lamellaire [Tur 92, Wal 94]:

$$\lambda = \frac{\ell_c}{\ell_0} \quad (3)$$

Avec ℓ_c , la période du système confiné et ℓ_0 la période intrinsèque du système dans son état d'équilibre.

En nous appuyant sur les différents travaux de Cheng *et al.*, nous pouvons exprimer le rapport entre l'énergie libre par chaînes du système confiné F_c et celui du système non-confiné F_0 en fonction de λ tel que :

$$\frac{F_c}{F} = \frac{1}{3} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) \quad (4)$$

Avec l'énergie libre par chaîne F d'un système non confiné :

$$\frac{F}{k_b T} = F_{el} + F_{int} = (\alpha_A + \alpha_B) \left(\frac{R}{aN^{1/2}} \right)^2 + \beta \frac{aN^{1/2} \sqrt{\chi_{AB} N}}{R} \quad (5)$$

où F_{el} et F_{int} sont les énergies élastiques et inter-faciales et, α_A, α_B les pré-facteurs des énergies élastiques des blocs A et B :

$$\begin{cases} \alpha_A = \frac{\pi^2}{16} \\ \alpha_B = \frac{\pi^2 (1-f^{1/2})^3 (3+f^{1/2})}{16 (1-f)^2} \end{cases}$$

Et β , le pré-facteur de l'énergie inter-faciale :

$$\beta = \frac{2f^{1/2}}{\sqrt{6}}.$$

Afin de ne pas surcharger les expressions, nous noterons l'utilisation de la valeur R^{35} qui est une fonction des paramètres connus (d ou ℓ) dont l'expression est la suivante :

$$R = \left(\frac{3\pi^4}{4} \right)^{-1/6} \quad d = \left(\frac{3\pi^4}{4} \right)^{-1/6} \frac{2\ell}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

A partir de l'équation (4), il est possible de représenter l'énergie libre par chaînes du système confiné pour une largeur L_{moy} donnée en fonction de la valeur de n . Le graphique de la Figure V.15 montre la courbe obtenue pour les cas étudiés, soit $L_{moy} = 150, 173, 218, 227, 247, 555$ et 497 nm. Nous pouvons observer que l'énergie libre est minimale lorsque le confinement correspond à un nombre entier de la période naturelle du copolymère dibloc : $L_{moy} = n.\ell$

Par ailleurs, les courbes de l'énergie libre représentées pour les cas étudiés montrent l'évolution de la capacité du système à se déformer lorsque la largeur de la tranchée augmente :

- Dans le cas des **tranchées étroites** (150-173-218-247 nm), la fluctuation de l'énergie libre par chaînes de polymères F_c entre deux configurations n et $(n+1)$ est comprise entre **0,006** et **0,013 kT**. Les courbes correspondantes sont représentées en vert sur le diagramme.
- Pour **les tranchées larges** (535-555 nm), la fluctuation représentée par les courbes bleues est de l'ordre de **0,001 kT**. Cette variation montre que lorsque la largeur est grande (535-555) par rapport aux dimensions du système de copolymère dibloc (d ou ℓ), la déformation des nano-domaines est énergétiquement plus favorable.

³⁵ R définit la demi-distance entre les cylindres de couches d'organisation n et $n+1$ dans une cellule unitaire hexagonale de Wigner-Seitz (W-S) [Mat 97]

Comme cela a été explicité, le taux de commensurabilité permet de prévoir un bon confinement lorsqu'il tend vers zéro. Cependant, l'étude expérimentale a aussi montré de manière générale que l'effet de confinement du système PS-*b*-PMMA (P2400) est plus accessible dans les dimensions étroites. En effet, les dimensions plus larges montrent des difficultés à s'aligner sur plusieurs micromètres. D'après le principe de la méthode de graphoépitaxie, l'alignement des fils est généré par un **confinement mécanique** imposé par la contrainte topographique. Or, le coût énergétique supérieur pour des tranchées étroites montre, qu'il est plus difficile de s'écarter du nombre entier de cylindres susceptibles de contenir dans la cavité. Cela démontre un effet mécanique plus prononcé dans ce cas de figure. Le meilleur confinement observé pour les tranchées étroites s'explique donc par une moins grande capacité du système à se déformer. Dans le cas de tranchées plus larges, la capacité du système à se déformer est peu coûteuse en énergie, ce qui implique un effet mécanique plus faible expliquant alors la formation de défauts dans l'alignement.

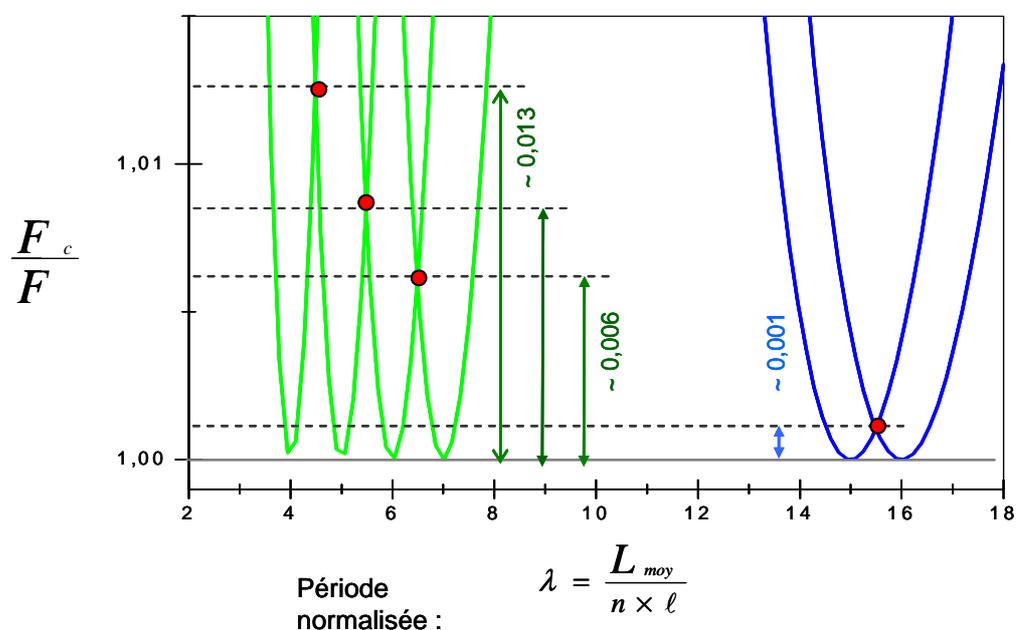


Figure V.15. Digramme de l'énergie libre d'un système confiné en fonction du paramètre normalisé λ .

Ainsi, nous retiendrons que le système se déforme plus difficilement pour des valeurs faibles de $L_{moy}/\ell = n\lambda$. Mais ce cas de figure présente, par ailleurs, une meilleure qualité de l'alignement des fils puisque le confinement mécanique y est favorisé.

L'étude menée dans cette partie a permis de déterminer les paramètres nécessaires pour aligner les cylindres de PMMA, mais également de prévoir les configurations assurant un confinement optimal. Par ailleurs, nous avons montré par des considérations énergétiques que le système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA présente des limites dans l'utilisation de cette technique. L'ordre dimensionnel de ces limites permettra d'appréhender le champ d'application de la graphoépitaxie pour le système PS-*b*-PMMA.

III. Graphoépitaxie – Cas particuliers

Ayant observé et analysé les cas de confinement optimaux, nous allons étudier, dans cette partie, d'autres cas de confinement tels que la formation d'une phase $C_{//}$ sur les crêtes ou de nouvelles phases d'organisation. L'analyse des résultats expérimentaux nous amènera à interpréter la nature de ces phases et montrera la possibilité de les stabiliser.

1. Cas particulier de confinement de la phase $C_{//}$

Dans ce paragraphe, nous étudierons le cas où les épaisseurs sur les crêtes et à l'intérieur des cavités sont telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} e_c = \ell \rightarrow \text{Organisation d'une monocouche} \\ e_t = \ell \rightarrow \text{Organisation d'une monocouche} \end{array} \right.$$

En balayant une large gamme d'épaisseur pour une configuration L-E-D donnée, nous avons observé que le confinement est possible dans les cavités. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche sur les crêtes est supérieure à celle d'une demi-monocouche $\ell/2$ jusqu'à atteindre ℓ , elle permet la structuration des motifs cylindriques. Les images MEB (A) et (B) de la Figure V.16 montrent une configuration spécifique où l'épaisseur de la couche de copolymère PS-*b*-PMMA est proche de la valeur d'une monocouche ℓ . Cette épaisseur caractéristique est valable à la fois dans les cavités et sur les crêtes puisque l'organisation cylindrique s'est développée dans les deux zones. Par ailleurs, le confinement selon la direction des lignes est observé uniquement à l'intérieur des cavités, l'orientation des cylindres sur les crêtes est aléatoire similairement à l'organisation sur substrat plan. Nous noterons, cependant, l'alignement significatif du premier cylindre en bord de crête induit par l'orientation des fils à l'intérieur de la cavité. La propagation de l'alignement reste donc relativement faible puisque, seul, le premier cylindre en bordure s'oriente selon la direction de la tranchée.

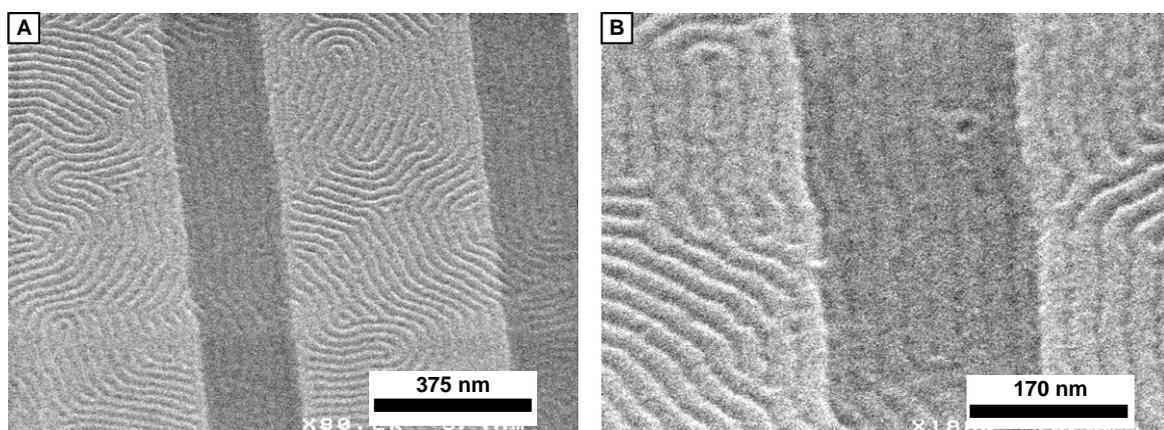


Figure V.16. Images MEB de couches minces PS-*b*-PMMA déposées dans des cavités (a), (b) $d=35$ nm, $l=250$ nm, $e=500$ nm avec $r=2000$ rpm, $a=4000$ rpm. s^{-1}

Suite à cette observation, nous pouvons prévoir l'état d'équilibre de la couche à l'intérieur des tranchées tel que $e_t = \ell_c$ permettant le confinement dans deux cas de figure :

- l'une où $e_c = \ell/2$
- l'autre où $e_c \sim \ell$

Bien que la première configuration soit clairement plus adaptée à notre application, l'analyse précise des différentes configurations nous permet de prévoir et de contrôler le comportement du système de copolymère dans le contexte de la graphoépitaxie.

Ayant exposé les cas où l'épaisseur permettait l'organisation et parfois le confinement des motifs cylindriques, nous allons maintenant présenter les résultats lorsque l'épaisseur engendre une organisation différente.

2. Etude de la phase d'organisation

De la même manière que sur un substrat plan, la qualité de l'organisation dans la phase parallèle $C_{//}$ des couches de copolymères PS-*b*-PMMA dépend de l'homogénéité de leurs épaisseurs. Et, comme cela a été décrit dans le chapitre I, les changements de phase sont dus principalement au phénomène de démouillage des couches sur le substrat qui entraîne la variation d'épaisseur. Dans le cadre de la graphoépitaxie, ce dernier est beaucoup moins fréquent puisque le substrat pré-structuré permet de stabiliser l'épaisseur des couches selon un confinement spatial par la rupture de la continuité du film. Bien que la variation d'épaisseur soit localisée, nous pouvons observer sur l'image MEB de la Figure V.17.A que :

- **Zone 1** (crête) : l'épaisseur e_c génère la phase d'organisation $C_{//}$ sans orientation spécifique des fils .
- **Zone 2** (cavité) : c'est la formation de la phase C_{\perp} qui apparaît sur les bords longeant la cavité.
- **Zone 3** (cavité) : A l'autre extrémité de ces mêmes cavités, nous pouvons observer l'alignement des fils de phase d'organisation $C_{//}$ le long de la direction principale.
- **Zone 4** (crête) : l'absence de motifs caractérise, cette fois, une épaisseur e_c insuffisante pour provoquer l'organisation du système de copolymère dibloc.

La nature de cette configuration assortie des deux phases d'organisation cylindrique reste cependant aléatoire et difficilement prévisible. Par ailleurs, cette observation confirme la dépendance du confinement des cylindres dans les cavités à l'épaisseur de la couche de copolymère sur les crêtes. Nous noterons aussi que la phase d'organisation verticale C_{\perp} peut se développer lorsque l'épaisseur la favorise sans neutralisation de la surface.

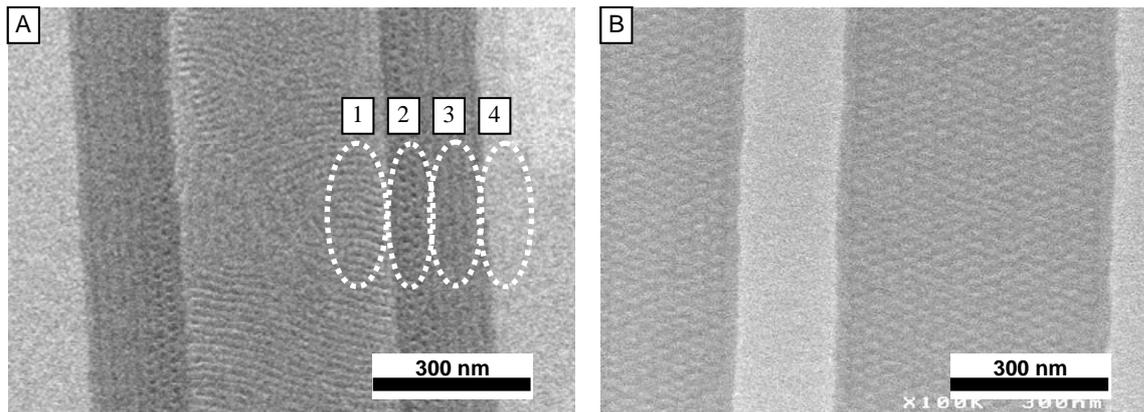


Figure V.17. Images MEB de couches minces PS-*b*-PMMA déposées dans des cavités décrivant les phases d'organisation $C_{//}$ et C_{\perp} , (B) HPL.

Sur l'image MEB de la Figure V.17.B, nous pouvons observer d'après les contrastes³⁶ que la couche de copolymère s'organise dans une phase intermédiaire appelée HPL³⁷. Les domaines de PS sont structurés sous forme de sphères entourées par une « enveloppe matricielle » de PMMA. Cette phase présentant une inversion des motifs a été observée pour plusieurs conditions de dépôt dans des cavités larges de 250 et 500 nm et profondes de 35 nm. Comme le montre l'image MEB, l'homogénéité de l'organisation décrite par la phase HPL nous permettra de la contrôler et ainsi d'élargir la gamme de géométrie des nano-objets utilisant un seul système de copolymère PS-*b*-PMMA.

3. Analyse – Contrôle de la phase d'organisation

En modifiant l'épaisseur de la couche, nous avons observé dans certains cas la formation de la phase parallèle ($C_{//}$) ou de la phase perpendiculaire (C_{\perp}) et dans d'autres cas la formation homogène d'une phase de transition. Nous nous proposons d'expliquer la formation de ces différentes phases en nous appuyant sur les modèles établis pour des systèmes non confinés.

a. Equilibre entre la phase $C_{//}$ et la phase C_{\perp}

L'étude expérimentale décrit des changements de phase dus à la variation d'épaisseur au sein du film de PS-*b*-PMMA dans les cavités et sur les crêtes. Lorsque la couche de copolymère déposée sur un substrat plan n'a pas une épaisseur optimale, il a été montré que la formation de terrasses et d'îlots était plus favorable énergétiquement que l'étirement ou la contraction des nano-domaines. [Sun 02] Les terrasses présentant une épaisseur caractéristique de l et les îlots de $3l/2$ permettent de stabiliser respectivement la phase $C_{//}$ et la phase C_{\perp} . Comme cela été montré par de

³⁶ Contraste MEB, PS : gris clair et PMMA : gris foncé.

³⁷ HPL : *Hexagonal Lamellar Perforated*, soit une phase d'organisation hexagonale de lamelles perforées.

nombreuses études, la morphologie de la phase d'organisation dépend fortement des tensions de surface que développent les monomères avec le substrat. La valeur du paramètre $\Delta\gamma$ dont l'expression est rappelée ci-dessous, va imposer la nature de la phase d'organisation $C_{//}$ ou C_{\perp} .

$$\Delta\gamma = \frac{\gamma_{PMMA/s} - \gamma_{PS/S}}{\gamma_{PMMA/PS}} \quad (7)$$

Nous rappelons que dans le cas d'un substrat SiO_2 le terme $|\Delta\gamma|$ est inférieur à 1. Cela implique une couche de mouillage de PMMA et une phase d'organisation $C_{//}$. Par ailleurs, lorsque $\Delta\gamma$ tend vers 0, la phase C_{\perp} peut également être stabilisée.

Afin de résumer la situation énergétique des deux configurations, la Figure V.18.A présente le diagramme de phase des morphologies adoptées par un système de copolymère dibloc à configuration cylindrique en fonction de la différence des énergies de surface $|\Delta\gamma|$ et du nombre de monocouches \mathcal{N} . Ce diagramme permet d'illustrer les deux paramètres régissant l'orientation de la phase cylindrique :

- l'épaisseur de la couche
- la différence des énergies de surface

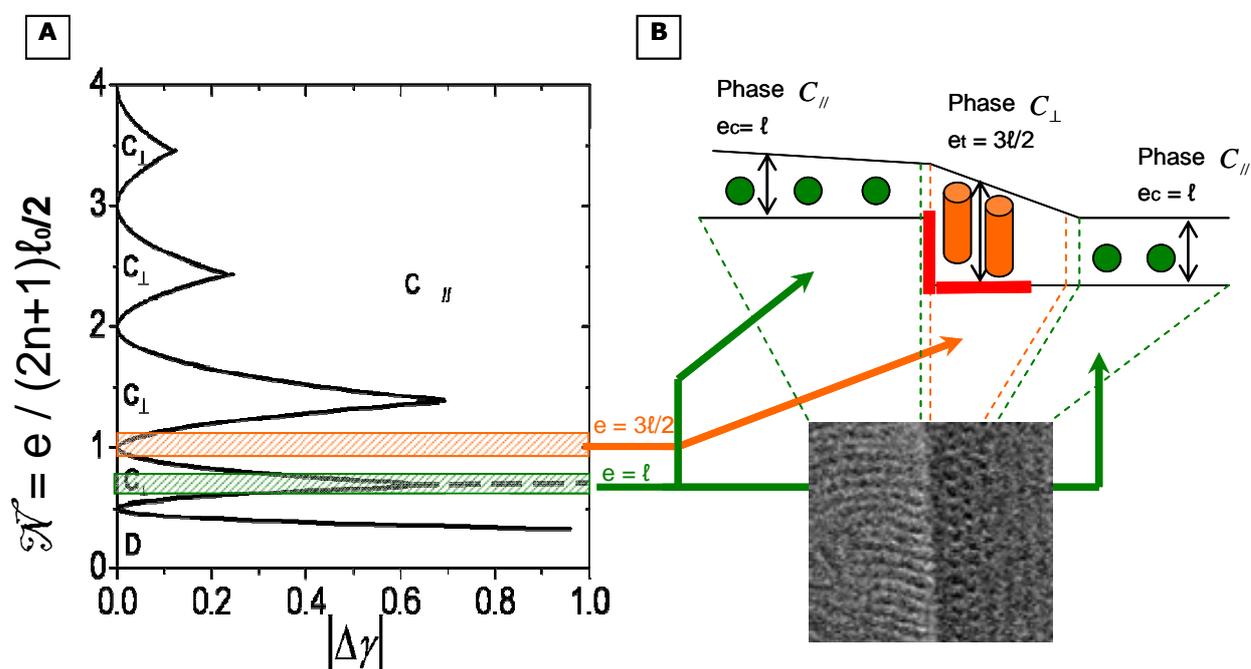


Figure V.18. (A) Diagramme de phase des différentes configurations en fonction du nombre de monocouches symétriques \mathcal{N} et du paramètre $|\Delta\gamma|$, [Ais 08^a] (B) Représentation schématique des configurations $C_{//}$ et C_{\perp} en fonction de leur épaisseur et de leur localisation dans la cavité.

Epaisseur

Dans le cas de notre étude expérimentale, nous avons observé une phase c_{\perp} en bordure de tranchée localisée entre deux zones présentant des phases $c_{//}$: l'une sur la crête voisine de la bordure et l'autre à l'intérieur de la cavité.

Nous rappelons que dans le cas $|\Delta\gamma| > 0$, la phase $c_{//}$ se stabilise pour des épaisseurs telles que $e = (n+1)\ell$. Dans le cas $|\Delta\gamma| \rightarrow 0$, nous pouvons observer sur le diagramme de phase, que lorsque l'épaisseur e_i de la couche polymère est \sim égale à $(2n+1)\ell/2$, c'est la configuration c_{\perp} qui serait privilégiée.

La représentation schématique (B) de la Figure V.18, décrit la section du cas particulier de notre étude. Aux extrémités, la phase d'organisation est schématisée par des cylindres *verts* orientés parallèlement au substrat : en phase $c_{//}$. Comme le montre la partie hachurée en vert sur le diagramme (A), c'est l'épaisseur ℓ qui favorise la phase $c_{//}$. Enfin, les cylindres *orangés* du schéma (B) sont orientés perpendiculairement au substrat. La représentation schématique illustre l'augmentation de l'épaisseur en bordure de cavité qui semble intuitive avec la topographie du substrat et cohérente avec la morphologie c_{\perp} proposée par le diagramme de phase (A).

Différence des énergies de surface

La couche de polymère en bordure est sujette aux deux contraintes de surface imposées à la fois par le flanc et le fond de la cavité illustrés en rouge sur le Figure V.18.B. Les surfaces de la couche de copolymère exposées au flanc et au fond de la cavité sont respectivement le produit de la profondeur $D=35$ nm et de la largeur où se développe la phase c_{\perp} (~ 2 périodes de cylindres verticaux, soit 36 nm) par la longueur infinie de la cavité. Comme les surfaces générées par le flanc et le fond de la cavité sont quasi-équivalentes (35 et 36 nm x L_{∞}), la stabilisation de la phase c_{\perp} est tout à fait envisageable dans cette zone de la topographie. La couche de copolymère étant soumise à la même contrainte $|\Delta\gamma|$, aucune orientation n'est privilégiée, c'est donc l'épaisseur qui détermine la phase d'organisation.

L'analyse énergétique en fonction du paramètre $|\Delta\gamma|$ et de l'épaisseur du film nous a permis de justifier la configuration originale des phases $c_{//}/c_{\perp}$. Cependant, comme nous l'avons évoqué, une telle configuration semble difficile à contrôler.

b. Phase d'organisation intermédiaire

La variation de l'épaisseur dans les cavités a également montré une phase lamellaire perforée (phase de transition HPL) représentée par le schéma de la Figure V.19.A. Cette phase se développe généralement dans le cas d'interactions de surface élevées qui génèrent la déformation des cellules proches du substrat. La nature SiO_2 du substrat impose, en effet, au système la variation $|\Delta\gamma|$

nécessaire entre les deux monomères du système de PS-*b*-PMMA pour développer la phase HPL. Par ailleurs, la phase HPL est une phase de transition entre la phase cylindrique et la phase lamellaire. Ceci implique que la fraction volumique en PMMA f doit être élevée afin de diminuer la différence d'énergie libre ΔG entre les deux phases susceptibles d'exister (i.e., phase cylindrique et HPL). [Sem 93, Mat 96^b] Le système PS-*b*-PMMA utilisé dans le cadre de nos expériences présente une fraction volumique de 0,29. Cette valeur proche de la limite entre la phase cylindrique et la phase lamellaire (0,299) permet de prévoir la formation de phase HPL pour ce système.

Par ailleurs, il a été montré que la phase HPL se développe lorsque l'épaisseur est légèrement supérieure à ℓ , c'est-à-dire entre la phase $c_{//}$ et c_{\perp} (cf. diagramme de la Figure V.18.A). Nous remarquons que cette phase s'est stabilisée dans les cavités les plus profondes, soit 35 nm. Il n'est donc pas surprenant qu'une profondeur supérieure à l'épaisseur d'une monocouche ($D > \ell$) génère une épaisseur à l'intérieur de la tranchée telle que $e_t > \ell$, ce qui est en accord avec l'épaisseur théorique de la phase HPL légèrement supérieure à ℓ .

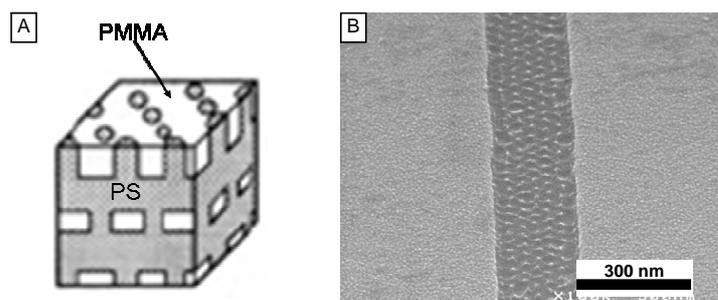


Figure V.19. (A) Représentation schématique de la phase lamellaire perforée HPL et (B) Image MEB du transfert des motifs de la phase HPL par gravure plasma.

Comme cela a été mentionné dans le début de ce paragraphe, les variations d'épaisseurs sur des substrats plans privilégient naturellement la formation de terrasses et d'îlots afin d'atteindre les épaisseurs caractéristiques ℓ et $3\ell/2$. Il est donc difficile de contrôler et stabiliser la phase HPL dans ce cas de figure. Par ailleurs, la topographie « tranchée-crête » permet de stabiliser l'épaisseur par rupture de la continuité du film et donc d'obtenir la phase HPL parfaitement homogène à l'intérieur de cavités. Comme le montre l'image MEB de la Figure V.19.B, l'homogénéité de l'organisation de la phase HPL nous a permis de l'exploiter en tant que masque pour transférer des nanopiliers par gravure plasma. Le contrôle de cette phase d'organisation est particulièrement intéressant puisqu'il nous permet d'élargir la gamme de géométrie des nano-objets utilisant un seul système de copolymère PS-*b*-PMMA.

Conclusion

Système PS-*b*-PMMA (P2400)

Le résumé de l'étude expérimentale du système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA (P2400) et son analyse nous ont permis :

- de déterminer précisément les paramètres nécessaires pour optimiser l'effet de confinement soit : (i) l'attribution d'un couple de paramètres « e_i -D » à une configuration « L-E » et (ii) le nombre de périodes compatible avec la largeur de la tranchée ($C \rightarrow 0$).
- de démontrer que l'alignement des fils dépend de la capacité de déformation du système qui doit être faible pour accentuer l'effet mécanique du confinement.
- d'interpréter les différentes phases d'organisation ($C_{//}$, C_{\perp} , HPL) dont l'origine est la répartition de la matière sur le substrat topographié permettant de stabiliser l'épaisseur et donc l'état énergétique du système.

La méthode de graphoépitaxie a été, jusqu'à présent, étudiée pour un système unique PS-*b*-PMMA dans une configuration caractérisée par des paramètres extérieurs variables (e_i , L, E et D). Nous nous proposons d'élargir cette étude dans la partie suivante par l'analyse d'un système PS-*b*-PMMA à plus faible poids moléculaire, ceci impliquant la variation des caractéristiques intrinsèques du système.

IV. Graphoépitaxie – Contrôle de l'orientation des fils par la nature du système

Les expérimentations de graphoépitaxie ont été réalisées sur un copolymère dibloc PS-*b*-PMMA dont les caractéristiques propres au système sont différentes de celles du système standard P2400 utilisé jusqu'à présent. Dans cette partie, nous allons étudier le comportement de ce système à plus faible poids moléculaire lorsqu'il est déposé sur des surfaces planes et lorsqu'il est confiné dans des tranchées. Nous verrons par une approche expérimentale que l'orientation des fils peut être modifiée par les effets d'épaisseur. L'analyse des résultats nous permettra finalement de comprendre pourquoi les deux systèmes se comportent différemment sous l'effet d'une contrainte et la comparaison entre les deux nous amènera à déterminer la capacité d'un système de PS-*b*-PMMA à se confiner selon ses caractéristiques.

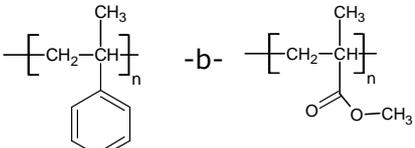
1. Etude expérimentale

Les caractéristiques du système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA utilisé sont répertoriées dans la Table V.3. Ce système a été sélectionné dans le but de réduire les dimensions des nano-domaines en augmentant leur densité. Le système standard P2400 permet de réaliser des réseaux de nanofils de 19 nm de diamètre, espacés de 36 nm, alors que le système P3933 décrit des réseaux de fils de 12 nm de diamètre, espacés de 24 nm. Définissant la géométrie des blocs, la proportion

des monomères f_{PS} et f_{PMMA} est du même ordre de grandeur ($\sim 0,7/\sim 0,3$) pour les deux systèmes à configuration cylindrique. C'est donc la réduction du poids moléculaire M_w qui permet d'obtenir des motifs de plus petites tailles. La Figure V.20 montre les images MEB de monocouches (A) de P3933 et (B) de P2400 déposées sur un substrat sans topographie. La réduction de la taille des nanodomains est clairement visible puisque l'échelle des deux photos est identique. Par ailleurs, ces images MEB nous amènent à une observation tout à fait remarquable :

les cylindres du système P3933 montrent une forte tendance à se structurer de manière linéaire selon une direction unique alors que ceux du système P2400 s'orientent dans des directions parfaitement aléatoires.

Table V.3. Caractéristiques du copolymère dibloc PS-*b*-PMMA utilisé pour les expérimentations de la partie IV.

Formule chimique PS- <i>b</i> -PMMA	P3933 ^(*)
	$M_{n(PS)} = 28700 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_{n(PMMA)} = 10500 \text{ g.mol}^{-1}$ $M_w/M_n = 1,06$

(*)Produit provenant du fournisseur canadien *Polymer Source Inc.*

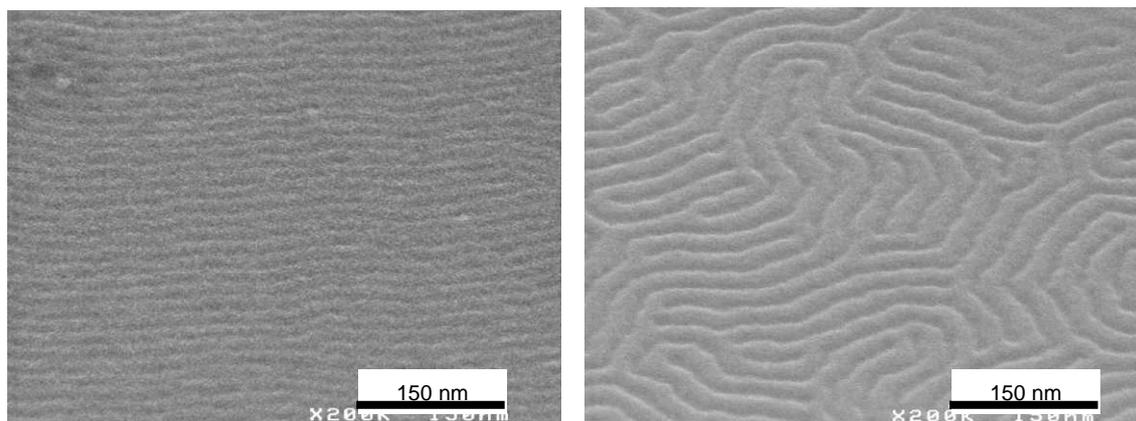


Figure V.20. Images MEB d'une monocouche de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA (A) P3933 et (B) P2400.

Afin de confiner le système P3933, nous utiliserons les tranchées profondes de 18 et 21 nm fabriquées par photolithographie qui sont présentées dans la partie II.1. Le procédé expérimental de dépôt des couches minces de polymères est similaire à celui utilisé pour le P2400. Les épaisseurs sont ajustées selon les conditions de dépôt : la dilution du copolymère dans le toluène est fixée à 1 % et les paramètres variables sont la rotation et l'accélération du dépôt réalisé à la tournette. La caractérisation MEB a été utilisée pour observer les échantillons et mesurer les épaisseurs des couches de polymères sur les crêtes et dans les tranchées. Selon les conditions expérimentales, les cylindres de PMMA s'orientent parallèlement ou perpendiculairement à la direction de la tranchée à l'intérieur de celle-ci ou sur les crêtes. Afin d'identifier l'origine de l'orientation, la moyenne sur 10 mesures d'épaisseur est calculée pour chaque configuration

observée. L'ensemble des conditions expérimentales et des mesures d'épaisseur est reporté dans la Table V.4.

Table V.4. Résumé des conditions et résultats expérimentaux pour le système PS-*b*-PMMA P3933.

P3933 Echantillon	Vitesse de rotation (rpm)	Largeur - Espacement (nm)	Profondeur (nm)	Moyenne de e_t (nm)	$n\ell$	Moyenne e_c (nm)	$n\ell$
1	1000	500-500	21	40	2	21	1
2	1000	250-500	21	60	3	43	2-9/4
3	1500	250-250	18	45	9/4	40	2
4	1500	250-500	18	44	9/4	26	5/4
5	2000	500-500	18	36	7/4	16	<1
6	2000	250-250	18	36	7/4	19	1
7	2000	250-500	18	35	7/4	26	5/4
8	2000	250-500	21	25	5/4	8	<1
9	2000	500-250	21	21	1	9	<1

Les observations MEB des échantillons répertoriés dans la Table V.4 ont montré qu'il est possible d'orienter les cylindres de PMMA selon cinq configurations. Nous rappelons que le terme « orientation », défini dans la partie II.1 décrit la direction de confinement dans la tranchée. La Figure V.21.A-E illustre chacune des configurations par une représentation schématique et une caractérisation MEB.

Les configurations **A** et **B** (échantillons 9, 5 et 8) décrivent respectivement une orientation parallèle $o_{//}$ et perpendiculaire o_{\perp} par rapport à la direction de la tranchée à l'intérieur de celle-ci. Etant inférieure à l'épaisseur naturelle de la monocouche ℓ , l'épaisseur de la couche de copolymère sur les crêtes ne permet pas d'organiser les motifs.

Dans les cas des configurations **C** et **D**, l'orientation des cylindres, à l'intérieur des tranchées et sur les crêtes est de même nature, soit parallèle $o_{//}$ (configuration C) soit perpendiculaire o_{\perp} (configuration D) par rapport à la direction principale.

Enfin, la configuration **E** montre une orientation parallèle $o_{//}$ sur les crêtes et perpendiculaire à l'intérieur des cavités.

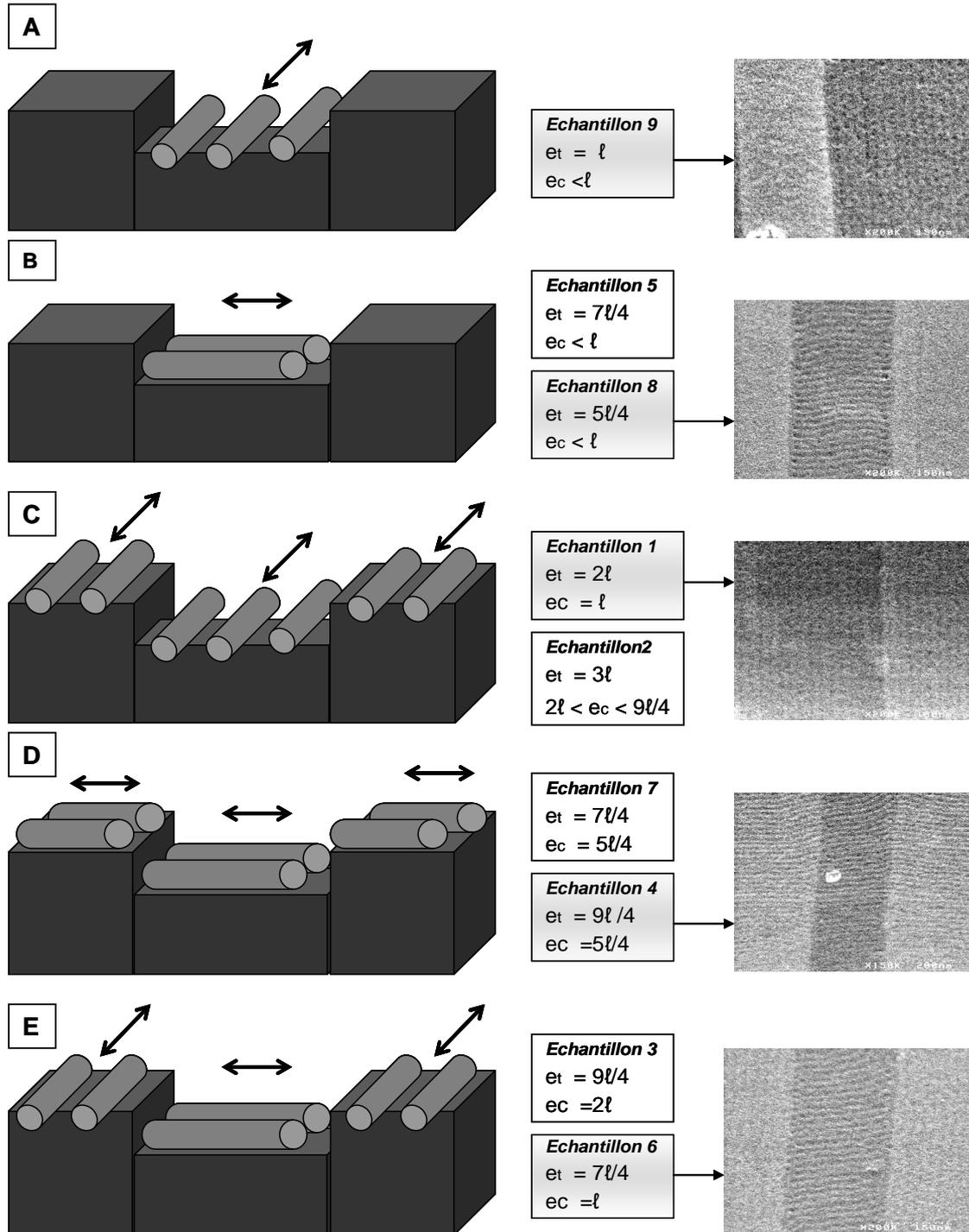


Figure V.21. Représentation schématique des cinq configurations (A-E) observées par caractérisation MEB dont les images correspondantes sont représentées en face de chacune des configurations.

L'analyse des orientations en fonction de la moyenne des épaisseurs mesurées révèle que l'orientation parallèle $o_{//}$ est induite par une épaisseur dont la valeur correspond à un entier n multiple de la période naturelle du système PS-*b*-PMMA : $e_i = n\ell$, alors que l'orientation perpendiculaire o_{\perp} est générée par des épaisseurs telles que $e_i = (n+1/4)\ell$.

Le graphe de la Figure V.22 décrit l'évolution des épaisseurs en fonction du nombre de monocouches n et permet ainsi de visualiser la cohérence des résultats par le comportement linéaire de la fonction. Les cylindres orientés orthogonalement () décrivent l'orientation O_{\perp} pour les valeurs e_i , entourées alors que ceux orientés à 45° () décrivent l'orientation $O_{//}$. Quel que soit le nombre de monocouches organisées ou la localisation (tranchée-crête), l'ensemble des observations montre clairement que l'épaisseur est le paramètre qui contrôle l'orientation des fils. Nous noterons par ailleurs, que pour l'échantillon 2, la valeur de l'épaisseur sur les crêtes oscille entre $e_c = 2\ell$ et $e_c = 9\ell/4$. La configuration adoptée par le système de cet échantillon correspond à la configuration C bien que la valeur de l'épaisseur soit plus proche de $n\ell$ que $(n+1/4)\ell$.

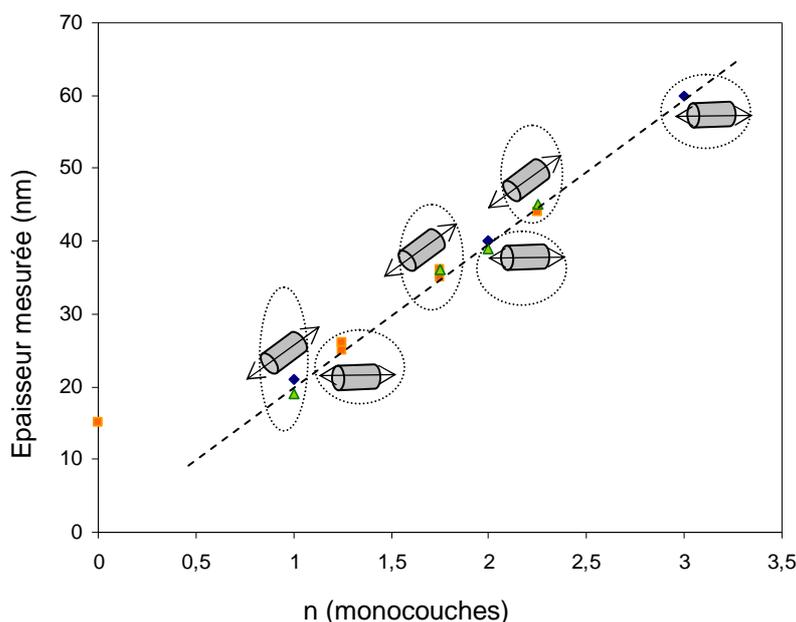


Figure V.22. Représentation graphique de la moyenne des épaisseurs e_i mesurées en fonction du nombre de monocouches $n\ell$.

Deux systèmes de copolymères PS-*b*-PMMA P3939 et P8306 dont les caractéristiques sont proches, respectivement du P3933 et du P2400 ont été expérimentés et nous ont permis de confirmer le comportement des systèmes en fonction de leurs caractéristiques propres (M_w et $\chi_{PS-PMMA} N$).

Afin de comprendre pourquoi de telles variétés de configurations générées par la topographie n'ont pas été observées avec le système standard P2400, une étude comparative entre les deux systèmes est présentée dans la partie suivante. Dans un premier temps, nous analyserons l'habilité du système de PS-*b*-PMMA à engendrer les orientations $O_{//}$ et O_{\perp} dans un système confiné. Et les résultats expérimentaux nous permettront de formuler un mécanisme qualitatif selon les propriétés de chacun des systèmes P2400 et P3933. Puis, afin d'interpréter les mécanismes proposés, nous étudierons le cas d'un système non confiné. Nous expliquerons pourquoi le système P3933 présente une linéarité dans la direction des cylindres organisés alors que pour le système P2400,

les cylindres s'orientent aléatoirement sur un substrat plan. Cette étude nous permettra de démontrer que la qualité du confinement dépend fortement des caractéristiques intrinsèques au système de copolymère dibloc. Enfin, nous expliciterons les propriétés des deux systèmes qui permettent de contrôler l'orientation des fils $O_{//}$ et O_{\perp} dans un système confiné.

2. Analyse de l'orientation des cylindres dans un système confiné

Dans un premier temps, nous schématiserons le mécanisme de confinement formulé par la littérature. Puis, nous analyserons l'état énergétique du système de PS-*b*-PMMA lorsque l'épaisseur de la couche correspond à $(n+1/4)\ell$ et nous évaluerons les variations d'épaisseurs (crête-tranchée) afin de proposer un mécanisme de confinement valable pour le système P3933.

a. Mécanisme général

L'orientation o_{\perp} perpendiculaire à la direction générale des tranchées a été observée par Sundrani *et al.* pour le système de PS-*b*-PMMA, ainsi que pour celui de PS-*b*-PEP.[Sun 02] Dans le cas du premier système, ils obtiennent un alignement relativement médiocre et attribuent l'orientation perpendiculaire o_{\perp} à l'effet de capillarité due à l'écoulement naturel de polymère lorsqu'il est déposé. En effet, le liquide légèrement visqueux déposé sur une surface dont la topographie décrit des zones creuses, va les remplir et éventuellement en déborder lorsque la quantité de matière dépasse le volume contenu dans les cavités. Par ailleurs, l'étude expérimentale présentée pour le système de PS-*b*-PEP a montré que les cylindres s'étaient naturellement orientés perpendiculairement à la direction de la cavité (o_{\perp}) après 6 heures de recuit. Alors qu'après 20 heures de recuit, le système s'était totalement réorganisé pour orienter les fils selon la direction de la cavité ($O_{//}$). Le schéma de la Figure V.23 illustre le mécanisme de confinement qui a été proposé dans le cas où l'épaisseur de polymère déposée dans la cavité est très proche de la valeur optimale ℓ_c .

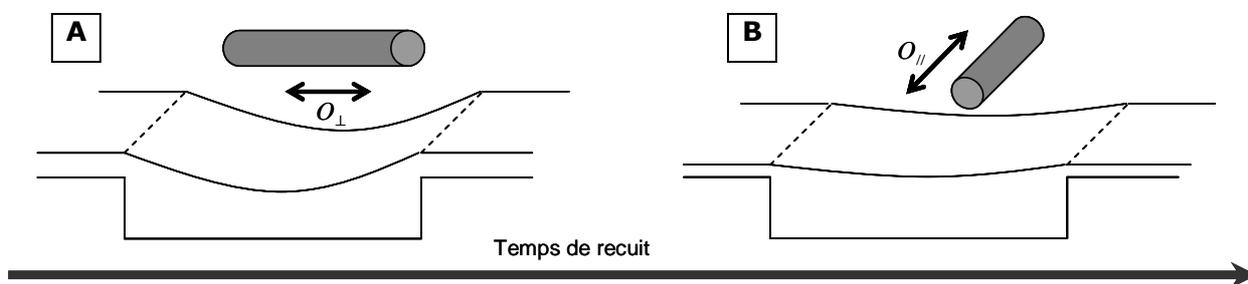


Figure V.23. Représentation schématique de l'évolution de l'épaisseur d'une couche de copolymère à configuration cylindrique en fonction du temps de recuit qui génère soit une orientation perpendiculaire (A) soit une orientation parallèle (B) à la direction générale de la cavité.

D'après le mécanisme de confinement proposé, l'alignement des fils parallèlement à la direction de la cavité s'établit pendant le recuit thermique. L'alignement général est amorcé par le cylindre le plus proche du bord de la tranchée qui entraîne ses voisins. Ce mécanisme peut effectivement être attribué au système P2400. Nous avons observé pour ce système, après 24 heures de recuit, l'orientation générale o_{\perp} , avec les cylindres proches du bord selon $o_{//}$. Après 48 heures, l'alignement des cylindres est décrit par l'orientation $o_{//}$. Le mécanisme proposé semble alors en accord avec les résultats concernant le système P2400. Afin de comprendre pourquoi le système P3933 adopte un comportement différent pour certaines épaisseurs, nous proposons d'analyser l'énergie du système en fonction de ce paramètre.

b. Energie libre en fonction de l'épaisseur

Comme cela a été montré par le diagramme de la Figure V.18 (partie III.2.a) rappelé ci-dessous par la Figure V.24, lorsque l'épaisseur s'écarte de la valeur optimale ℓ_0 , l'orientation des cylindres peut osciller entre la phase parallèle $C_{//}$ et la phase perpendiculaire C_{\perp} des cylindres par rapport au plan du substrat.

Dans le cadre de nos expérimentations, la nature du substrat, qui est de l'oxyde de silicium SiO_2 mouillé préférentiellement par le PMMA, implique la condition : $|\Delta\gamma| > 0$. [Ham 04] La zone hachurée en vert correspond à la gamme définie par cette condition et montre que dans tous les cas de figure, la configuration $C_{//}$ sera privilégiée. Cependant, nous pouvons voir que l'épaisseur e_i peut osciller autour de la monocouche ℓ . Les zones hachurées en orange représentent les épaisseurs $(n+1/4)\ell$, et nous permettent de visualiser que les valeurs de $(5/4)\ell$, $(7/4)\ell$ et $(9/4)\ell$ peuvent exister bien que ce ne soit pas la configuration énergétique la plus stable.

Par ailleurs, nous avons vu que pour obtenir une **orientation** $o_{//}$, il faut que le premier cylindre proche du bord effectue une rotation de $\pi/2$ et entraîne ses voisins. Cela a été vérifié expérimentalement dans le cas où le système se trouve dans une configuration énergétique stable (ℓ , 2ℓ et 3ℓ). Cependant, lorsque le système est dans un état énergétiquement instable ($(5/4)\ell$, $(7/4)\ell$ et $(9/4)\ell$) oscillant entre deux **phases** d'organisation opposées ($C_{//}$ et C_{\perp}) des cylindres, nous avons observé :

- dans le cas du système P2400, l'organisation de la phase $C_{//}$ sans alignement des fils
- dans le cas du système P3933, l'organisation de la phase $C_{//}$ dont les cylindres sont orientés systématiquement selon o_{\perp} .

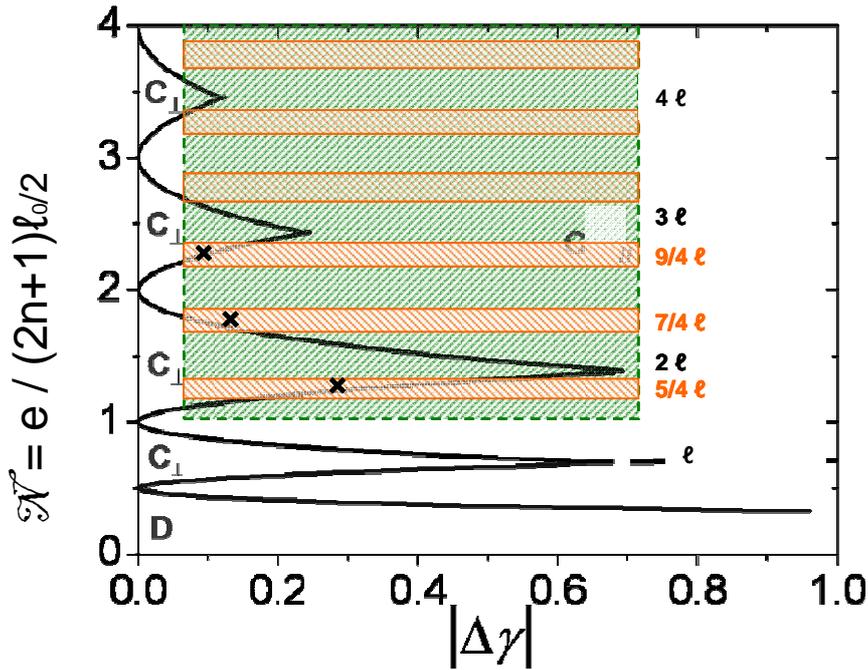


Figure V.24. Diagramme de la Figure V.12 avec la zone hachurée en vert correspondant à la condition imposée par la nature chimique du substrat et les zones hachurées en orange correspondant aux épaisseurs $(n+1/4)\ell_0$. [Ais 08^a]

Bien que les épaisseurs $(n+1/4)\ell$ représentées par la zone hachurée en orange soient aussi proches de ℓ (phase parallèle $c_{//}$) que $3\ell/2$ (phase perpendiculaire c_{\perp}), la nature du substrat implique que la valeur de $|\Delta\gamma|$ reste clairement supérieure à 0. Ceci explique la formation de la phase $c_{//}$ quel que soit le système dans le cas d'épaisseurs $(n+1/4)\ell$. Cependant, l'état énergétique n'étant pas favorable, le système P3933 garde la direction initiale o_{\perp} (Figure V.23(A)) induite initialement par le flux de polymère lorsqu'il est déposé. Cette analyse a montré l'état énergétique du système lorsqu'il décrit une orientation o_{\perp} et nous permet d'introduire l'étude des différentes configurations A-E de la Figure V.21 en fonction de l'épaisseur.

c. Variation d'épaisseur entre les crêtes et à l'intérieur des cavités du système P3933

Visant à optimiser la qualité du confinement, une large gamme d'épaisseur a été expérimentée dans notre étude et a montré une grande stabilité quant à la durée du recuit (~ 48 h) pour les deux types d'orientations. Quelle que soit son épaisseur, la configuration d'une couche déposée peut être assimilée avant recuit à la représentation schématique (A) de la Figure V.23 du mécanisme proposé par la littérature. Cependant, comme nous venons de l'expliquer par des considérations énergétiques, la couche n'évolue pas selon le même processus de stabilisation. Ceci est dû au fait que les différentes configurations présentées à la Figure V.21.A-E ont été obtenues pour des épaisseurs variant de $(n+1/4)\ell_0$ autour de $n\ell_0$: épaisseurs optimales permettant d'obtenir

la configuration de confinement classique (A). Le système répartit la matière polymère dans les cavités et sur les crêtes afin d'homogénéiser l'épaisseur générale. Cette distribution permet de stabiliser l'énergie libre du système pour adopter une configuration stable. Afin de déterminer la répartition de la matière, les épaisseurs ont été mesurées à la fois sur les crêtes et à l'intérieur des cavités et sont répertoriées dans la partie expérimentale (cf. Table V.4). Le diagramme de la Figure V.25 montre la différence Δe entre l'épaisseur à l'intérieur des cavités et celle présente sur les crêtes ($\Delta e = e_t - e_c - D$). La distribution est représentée selon l'orientation des fils (parallèle ou perpendiculaire) dans les deux zones considérées et montre que la différence entre les deux épaisseurs Δe est toujours négative, excepté pour l'échantillon 5. Ainsi, l'épaisseur à l'intérieur de la cavité est de manière générale toujours inférieure à l'épaisseur sur les crêtes. Les lettres A, B, C, D et E, indiquées sur le diagramme, permettent d'associer les valeurs Δe à chacune des configurations de la Figure V.21.A-E.

Nous pouvons remarquer que les variations spécifiques Δe peuvent se distinguer selon l'orientation des configurations. La tendance générale peut se résumer de la manière suivante :

- l'orientation o_{\perp} se développe lorsque $|\Delta e|$ est faible (configuration B et D), ($\Delta e > -3$)
- l'orientation $o_{//}$ est privilégiée dans les cas d'un Δe moyen (configuration A et C), ($-10 < \Delta e < -3$)
- Un $|\Delta e|$ élevé décrit la coexistence des deux orientations (configuration D), ($\Delta e < -10$)

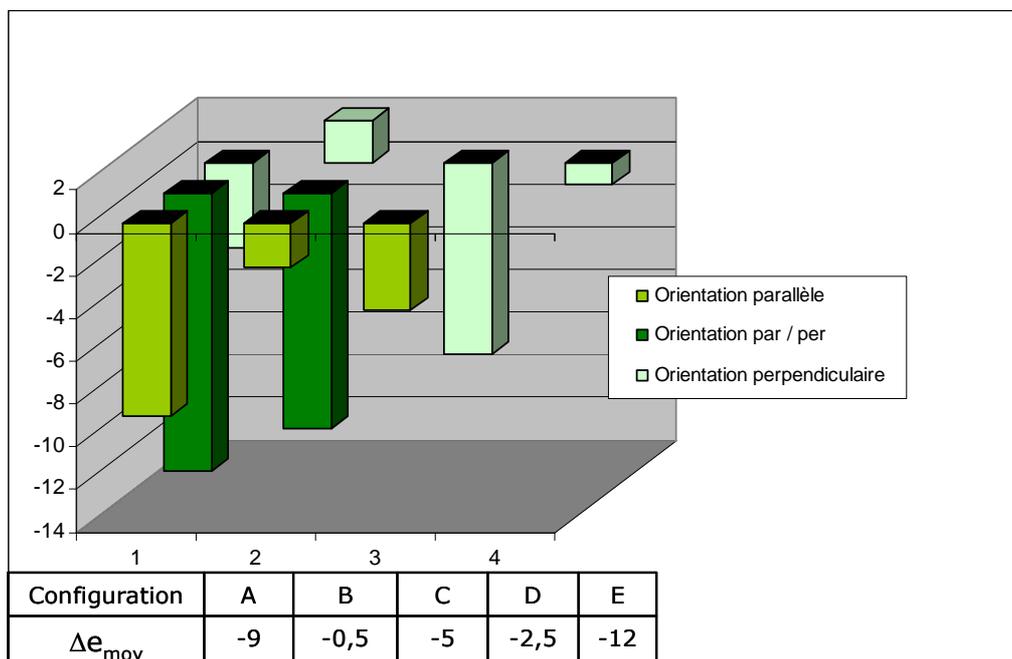


Figure V.25. Diagramme représentant la différence entre l'épaisseur mesurée à l'intérieur de la cavité et celle mesurée sur les crêtes pour le système P3933.

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que l'épaisseur $(n+1/4)\ell$ implique que le système est dans un état énergétique moins stable que pour les épaisseurs $n\ell$. Il n'est donc pas surprenant de remarquer que les écarts d'épaisseurs caractérisés par $|\Delta e|$ sont plus faibles dans le cas $(n+1/4)\ell$

que dans le cas $n\lambda$. Enfin, la valeur élevée de $|\Delta e|$ montre la rupture de continuité du film nécessaire pour que les deux orientations puissent coexister entre deux zones géographiques de la topographie (crêtes-tranchées).

d. Mécanisme d'alignement selon $O_{//}$ et O_{\perp}

D'après l'analyse que nous venons d'établir, les critères décrivant la nature de l'orientation sont les suivants :

- la valeur de l'épaisseur

$e_i = n\lambda_0$	\rightarrow	$O_{//}$
$e_i = (n+1/4)\lambda_0$	\rightarrow	O_{\perp}

- la valeur de $|\Delta e|$

faible	\rightarrow	O_{\perp}
moyenne	\rightarrow	$O_{//}$
élevée	\rightarrow	$O_{\perp} + O_{//}$

En s'appuyant sur ces critères, le mécanisme de confinement proposé est représenté par le schéma de la Figure V.26. Les lettres A, B, C, D et E correspondent aux configurations des différentes orientations possibles présentées dans la partie expérimentale par la Figure V.21.A-E.

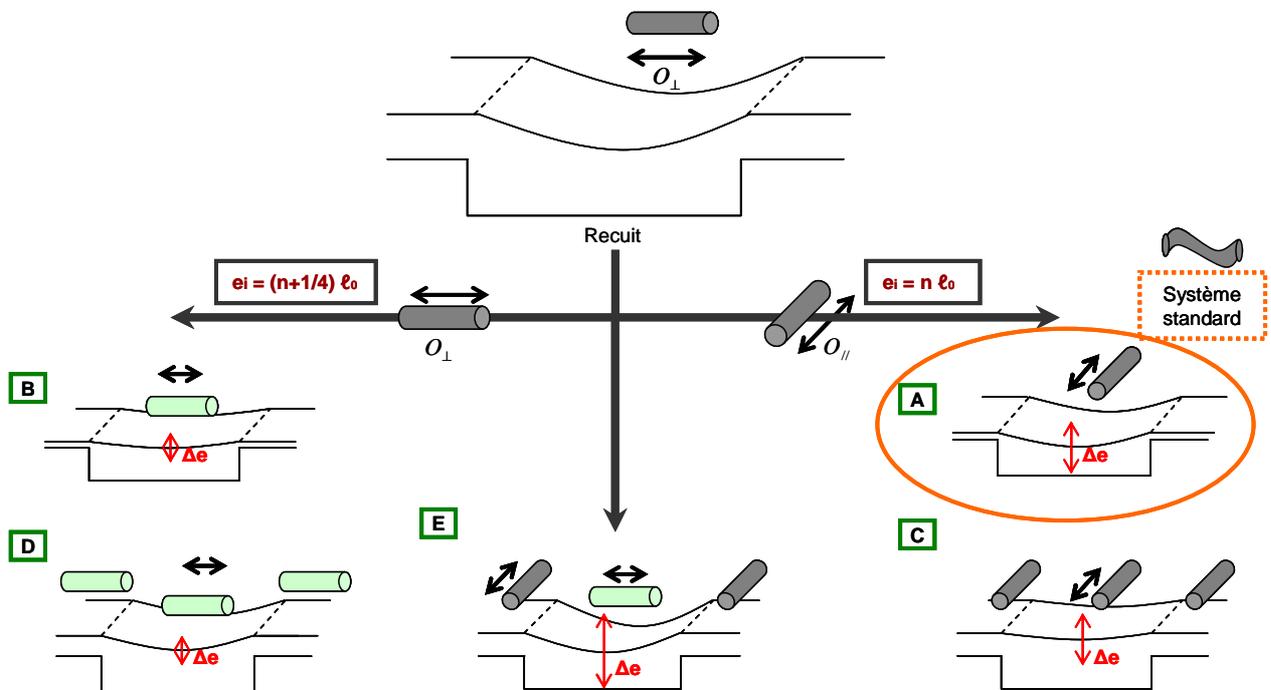


Figure V.26. Représentation schématique du mécanisme de confinement valable pour (A) un système « mobile » dit standard (P2400) et (A-E) pour un système confiné (P3933).

L'épaisseur de la couche de copolymère à l'intérieur des cavités, e_t , et sur les crêtes, e_c , se stabilise pendant le recuit thermique pour répartir la matière. C'est donc pendant cette étape que le système peut se mouvoir et s'organiser sur le substrat topographié afin de trouver un équilibre entre les deux zones géographiques. Il adopte la configuration de plus faible énergie correspondant à des couches dont l'épaisseur se rapproche soit de $n\ell_0$, soit de $(n+1/4)\ell_0$. Dans chaque cas, l'orientation parallèle o_{\parallel} ou perpendiculaire o_{\perp} est caractérisée par $|\Delta e|$ plus ou moins grand. Nous noterons que, seule la configuration A de ce mécanisme est valable pour tout système de PS-*b*-PMMA, comme cela est précisé sur la Figure V.26 (cercle orange).

Les différentes configurations sont, à présent, illustrées par un mécanisme qualitatif. Néanmoins, cette analyse permet seulement de décrire les observations. Nous proposons donc d'étudier le cas d'un système non confiné pour expliquer le mécanisme proposé en fonction des caractéristiques intrinsèques au PS-*b*-PMMA.

3. Analyse de l'orientation des cylindres dans un système non confiné

Afin de comparer les deux systèmes étudiés, nous focaliserons l'analyse sur les deux paramètres qui les différencient : le poids moléculaire M_w et le produit $\chi_{PS-PMMA} N$ traduisant l'interaction thermodynamique entre les deux blocs. Dans une première approche, nous étudierons la tendance des deux systèmes à s'orienter aléatoirement quelle que soit la topographie du substrat (plan ou lithographié). Ensuite, nous détaillerons le mécanisme de diffusion des chaînes selon les caractéristiques du système, ce qui nous permettra d'évaluer leurs capacités à se confiner dans une cavité. Enfin, nous proposerons une explication à l'orientation originale o_{\perp} qui a été observée dans l'étude expérimentale.

a. Organisation du copolymère selon ses caractéristiques propres (M_w , $\chi_{PS-PMMA} N$)

Les caractéristiques permettant de distinguer les deux systèmes PS-*b*-PMMA ne sont pas de nature chimique, mais sont des paramètres de nature quantitative. En fait, le poids moléculaire M_w et le produit $\chi_{PS-PMMA} N$ sont étroitement liés. Bien que le paramètre de Flory Huggins $\chi_{PS-PMMA}$ ne dépende pas directement du poids moléculaire, l'augmentation de ce dernier engendre une augmentation du degré de polymérisation N et donc de manière générale une augmentation de $\chi_{PS-PMMA} N$. Les deux systèmes étudiés P3933 et P2400 présentent respectivement des valeurs de $\chi_{PS-PMMA} N$, égales à 14,15 et 24,26.

Les travaux de Rosedale ont défini les limites des différents régimes de ségrégation du copolymère dibloc en fonction du produit $\chi_{A-B} N$ tel que [Ros 95]

- $\chi_{A-B} N < 10,5$: le système est dans le régime WSL³⁸
- $\chi_{A-B} N \sim 10,5$: le système est dans le régime MST³⁹
- $\chi_{A-B} N > 10,5$: le système est dans un régime SSL⁴⁰

Par ailleurs, un régime intermédiaire appelé ISL⁴¹ tel que : $10,5 < \chi_{A-B} N \leq 95$ permet de définir l'évolution du paramètre d'équilibre ℓ_0 (épaisseur optimale d'une monocouche) du système selon la formule suivante :

$$\ell_0 \propto a N^\delta \chi_{A-B}^{1/6} = a N^{2/3} \chi_{A-B}^{1/6} \quad (8)$$

Avec a la longueur du segment statistique.

Connaissant le régime de ségrégation et donc l'expression de la période d'équilibre ℓ_0 correspondante de nos deux systèmes, il est possible d'évaluer l'énergie libre d'une monocouche en fonction de la période réelle ℓ des nano-domaines. La période d'équilibre ℓ_0 et l'énergie minimale F_0 que peut adopter le système sont obtenues par dérivation de la fonction de l'énergie libre du système F qui est rappelée ci-dessous :

$$\frac{F}{k_b T} = F_{el} + F_{int} = (\alpha_A + \alpha_B) \left(\frac{(3\pi^4/4)^{-1/6} d}{2aN^{1/2}} \right)^2 + 2\beta \frac{aN^{1/2} \sqrt{\chi_{AB} N}}{(3\pi^4/4)^{-1/6} d} \quad (9)$$

L'énergie libre optimale du système,

$$F_0 = \frac{3}{2} \left[2(\alpha_A + \alpha_B) \beta^2 N \chi_{A-B} \right]^{1/3} \quad (10)$$

La période d'équilibre optimale du système,

$$\ell_0 = a \left(\frac{\beta}{2(\alpha_A + \alpha_B)} \right)^{1/3} N^{2/3} \chi_{A-B}^{1/6} = \frac{\sqrt{3}}{2} d_0 \quad (11)$$

A partir de ces expressions, l'énergie libre du système peut s'écrire sous la forme :

$$F = \frac{2F_0}{3} \left(\frac{d_0}{d} \right) + \frac{F_0}{3} \left(\frac{d}{d_0} \right)^2 \quad (12)$$

³⁸ *Weak Segregation Limit*

³⁹ *Microphase Separation Transition*

⁴⁰ *Strong Segregation Limit*

⁴¹ *Intermediate Segregation Limit*

Nous noterons que l'énergie libre dépend des paramètres α_B et β , eux-mêmes dépendants de la fraction volumique en PMMA f . Ce qui implique que ce paramètre intrinsèque joue un rôle déterminant dans l'état énergétique du système.

Le graphe de la Figure V.27 représente la fonction de l'énergie libre F d'une monocouche en fonction de la demi-période $d/2$ pour les deux systèmes PS-*b*-PMMA étudiés. Dans le cas du système P3933, la demi-période d'équilibre optimale est de 11,96 nm alors que pour le P2400, elle est de 18,11 nm.

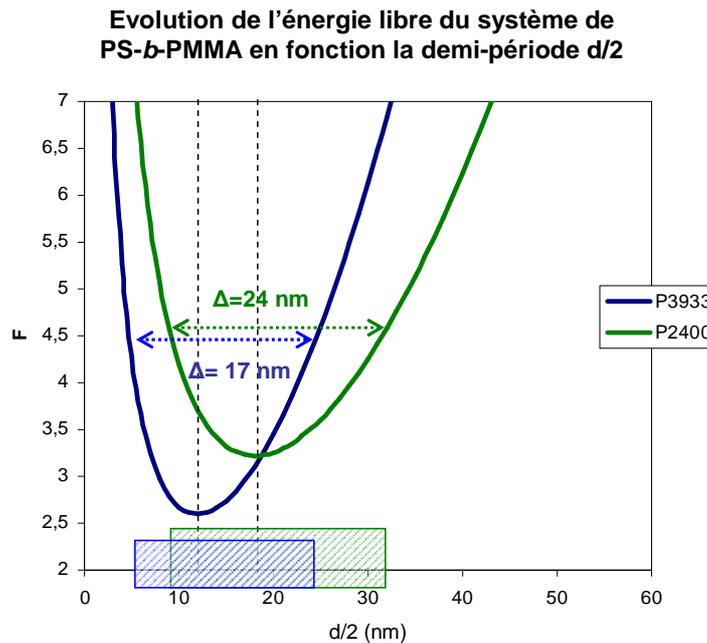


Figure V.27. Représentation de l'énergie libre des systèmes P3933 (bleu) et P2400 (vert) en fonction du rayon cylindrique du domaine de PMMA.

La superposition de l'énergie libre des deux systèmes nous permet d'établir deux remarques :

- la formation d'une monocouche $\ell=1$ est plus basse en énergie pour le système à faible poids moléculaire (P3933)
- La gamme de stabilisation de la période d'équilibre du système P2400 ($\Delta = 24$ nm) est plus large que celle du P3933 ($\Delta = 17$ nm)

La première observation traduit le fait que le système P2400 décrit une cinétique plus lente dans la micro-séparation de phase. Ceci indique qu'il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire telle que l'augmentation du temps de recuit pour organiser une monocouche du système P2400 par rapport au système P3933. [Lei 80, Bat 90] Nous noterons que ce phénomène a été vérifié expérimentalement.

La deuxième remarque nous permet d'attribuer une plus grande mobilité au système P2400 qu'au système P3933. C'est-à-dire que lorsque l'épaisseur déposée s'écartera de l'épaisseur naturelle de la monocouche ℓ , le système P2400 aura plus de facilité à déformer ses motifs pour s'adapter à la configuration du substrat. Dans le cas où l'épaisseur est optimale, cette flexibilité accrue génère une plus grande mobilité des nano-domaines au sein de la matrice lors de la micro-séparation de

phase. La mobilité des chaînes décrites par les diagrammes énergétiques permet de justifier la direction complètement aléatoire dans le cas du système P2400 et de démontrer la faible mobilité des cylindres du système P3933 due au confinement imposé par les contraintes énergétiques.

Afin d'établir le degré de mobilité, nous allons calculer la largeur de l'interface qui sépare les deux blocs pour chaque système. Cette région est située à l'emplacement exact des liaisons covalentes entre les deux monomères et décrit la « flexibilité » thermodynamique de l'interface physique. Nous rappelons l'expression de la largeur Δ mentionnée au chapitre I :

$$\Delta_{\Delta} = \Delta_{\infty} \left[1 + \ln 2 \left(\frac{1}{\chi_{A-B} N_A} + \frac{1}{\chi_{A-B} N_B} \right) \right] \quad (13)$$

Où $\Delta_{\infty} = \frac{2a}{\sqrt{6\chi_{A-B}}}$ représente la largeur interfaciale dans la limite d'un polymère infini.

Pour calculer la largeur interfaciale Δ , il faut calculer en premier lieu la longueur statistique du copolymère dibloc :

$$a = [fa_{PMMA}^2 + (1-f)a_{PS}^2]^{1/2} \quad (14)$$

Nous retiendrons les valeurs publiées pour le système de PS-*b*-PMMA :

$$\begin{cases} a_{PMMA} = 0,74 \text{ nm} \\ a_{PS} = 0,68 \text{ nm} \end{cases}$$

Ainsi, nous trouvons pour le P3933 une valeur de $a = 0,6955$ nm et pour le P2400, $a = 0,6979$ nm. Nous arrondirons donc à une valeur commune aux deux systèmes de 0,70 nm. Le calcul numérique des valeurs Δ présentées ci-dessous est en accord avec les résultats proposés par l'équipe d'IBM [Bla 07]:

$$\begin{cases} \Delta_{P3933} = 3,7 \pm 0,1 \text{ nm} \\ \Delta_{P2400} = 3,3 \pm 0,1 \text{ nm} \end{cases}$$

Les deux systèmes présentent des largeurs d'interface relativement proches, cependant, elle représente 17% de la taille du domaine dans le cas du système de P2400 et 31% dans celui du P3933. Ceci implique qu'une large fraction du matériau reste complètement mélangée et plus particulièrement pour le P3933. D'après ces calculs, le système P2400 décrit une interface légèrement plus étroite que le système de P3933. Comme cela a été mentionné, le produit

$\chi_{A-B} N$ traduit l'interaction thermodynamique, i.e. le degré d'incompatibilité, entre les deux blocs. Ce résultat n'est donc pas surprenant au vu des caractéristiques des deux systèmes étudiés : $\chi_{A-B} N$ (P3933) < $\chi_{A-B} N$ (P2400). L'interface diminue lorsque l'incompatibilité entre les deux blocs augmente. Dans le cas d'une interface étroite (P2400), les chaînes de PS et de PMMA peuvent se mouvoir librement dans leur bloc respectif. Alors que dans le cas d'interface plus large (P3933), les blocs sont « figés » par la plus grande difficulté des blocs à se séparer distinctement. Ces résultats appuient l'étude énergétique ayant montré que la mobilité des chaînes

dans leur blocs respectifs est supérieure dans le cas du système P2400, ce qui explique la facilité des cylindres du système P2400 à s'orienter aléatoirement.

b. Etude de la diffusion des chaînes

Afin de compléter l'étude sur l'orientation des cylindres dans le cas d'un système non confiné, nous allons nous intéresser au mécanisme de diffusion des chaînes pour les deux systèmes. D'après les travaux de Lodge et Dalvi [Tur 92, Dal 93, Lod 95] sur des systèmes lamellaires, la diffusion des chaînes du système de copolymère dibloc s'effectue de façon parallèle (D_{par}) et perpendiculaire (D_{per}) à l'interface entre les deux blocs. Chacune s'effectue selon des mécanismes différents comme le montre le schéma de la Figure V.28.A-B. D'après cette représentation, la diffusion perpendiculaire impose un étirement des chaînes conséquent puisqu'elles pénètrent le domaine voisin afin de rejoindre le suivant de même nature chimique. Il est donc intuitif de prévoir que l'étirement des chaînes sera plus aisé, et donc énergétiquement plus favorable, pour la diffusion parallèle que pour la diffusion perpendiculaire.

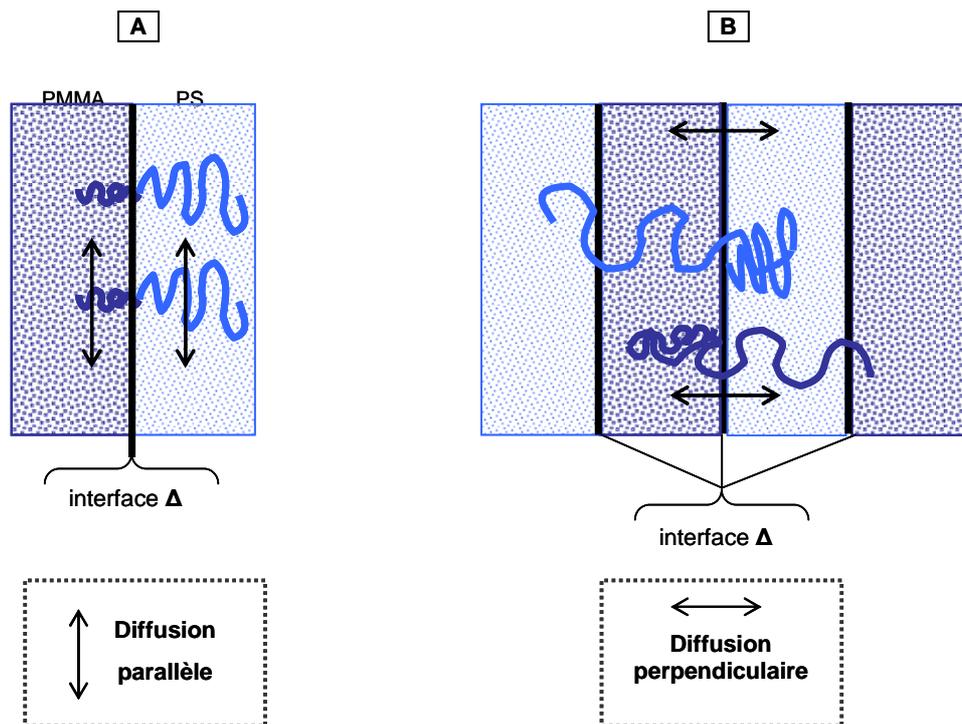


Figure V.28. Représentation schématique de la diffusion (A) parallèle à l'interface et (B) perpendiculaire, les chaînes s'étirent et traversent le bloc de nature chimique différente pour atteindre le bloc suivant de même nature qu'elles.

L'étude réalisée sur un système PEP-*b*-PEE a montré que selon la valeur du produit $\chi_{A-B} N$, le système de copolymère dibloc diffuse selon un mécanisme de reptation (oscillation autour de l'interface) ou de rétraction des blocs. [Lod 95]

Leur étude montre que :

- (1) Lorsque $8 < \chi_{A-B} N < 20$, la diffusion des chaînes le long de l'interface s'opère selon le processus actif de reptation.

Les coefficients de diffusion parallèle et perpendiculaire suivent les lois :

$$\begin{cases} D_{par} \approx D_0 & (15) \\ D_{per} = D_0 \exp\{-\kappa \chi_{AB} N_A\} & (16) \end{cases}$$

Avec κ le paramètre d'unité d'ordre et D_0 la constante de diffusion du modèle de Rouse correspondant à la mobilité d'une chaîne dans une matrice hypothétique à N , f et T fixés.

$$D_0 = \frac{k_B T}{N \xi} \quad (17)$$

ξ , définissant le coefficient de friction monomérique.

Pour le système cylindrique PS-*b*-PMMA, la valeur de D_0 est limitée par le bloc de PMMA ($\xi_{PMMA} / \xi_{PS} \approx 10^3$) et a été estimée à $\approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. [Bla 07]

- (2) Et dans le cas de système à plus haut degré de ségrégation tel que $\chi_{A-B} N > 20$, il apparaît un mécanisme de rétraction entropique des blocs limitant considérablement la diffusion parallèle des chaînes. [Lod 95, Ham 98^c]

Les chaînes de ces systèmes décrivent une diffusion perpendiculaire similaire à celle décrite ci-dessus pour les systèmes à faible poids moléculaire. Et une diffusion parallèle selon le mécanisme de rétraction des blocs, dont l'expression du coefficient est la suivante :

$$\begin{cases} D_{par} = D_0 \exp\{-\alpha \gamma N / N_e\} & (18) \end{cases}$$

Avec α , un paramètre d'ordre 1 ($0,1 < \alpha < 1$) ; γ , la fraction du bloc de PMMA qui s'étend dans le centre de chaque domaine et N_e nombre de segments enchevêtrés.

Le système P3933 correspond au cas (1) où d'après les expressions, la diffusion parallèle est clairement supérieure à la diffusion perpendiculaire : $D_{per} \ll D_{par}$.

$$D_{par} = \frac{k_B T}{N \xi} \approx 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$D_{per} \approx 0,14 D_0 \approx 0,14 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le système P2400, dans la gamme (2), prévoit une diffusion parallèle beaucoup plus faible du même ordre de grandeur que la diffusion perpendiculaire : $D_{per} \sim D_{par}$.

$$D_{par} = D_0 \exp\{-\alpha \gamma N / N_e\} \ll D_0$$

$$D_{per} \approx 0,02 D_0 \approx 0,02 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Au vu de ces caractéristiques, il est légitime d'attribuer au système P3933 :

- une faible mobilité des cylindres confinés par la diffusion parallèle très prononcée
- la linéarité de l'orientation par le confinement de la diffusion perpendiculaire clairement supérieure

Le bloc cylindrique d'un tel système s'aligne naturellement, guidé et confiné par les deux modes de diffusion orientant les chaînes parallèlement à l'interface. Par conséquent, les faibles valeurs de la diffusion à la fois parallèle et perpendiculaire pour le P2400 figent les chaînes dans les blocs respectifs. Ceci explique la plus grande mobilité des blocs de PMMA dans la matrice et donc leur facilité à s'orienter dans des directions aléatoires.

L'étude des caractéristiques de chacun des deux systèmes a ainsi permis d'expliquer la tendance de ces derniers à orienter leurs motifs cylindriques selon une direction plus ou moins aléatoire dans une configuration non confinée.

L'étude de l'énergie libre du système, de la dimension de l'interface et de la diffusion parallèle des chaînes au sein de chaque système ont montré que les blocs cylindriques du système P3933 ont une faible mobilité dans la matrice.

L'étude de la diffusion perpendiculaire a montré que ce même système est confiné linéairement imposant une direction aux domaines cylindriques.

La situation des interfaces entre les blocs est schématisée sur la figure V.29 par les zones colorées en violet et une représentation qualitative des diffusions parallèle et perpendiculaire apparaît également sous forme de flèches. Cette représentation schématique explicite les arguments montrant la nature plus mobile du système P2400 et « confiné » du P3933.

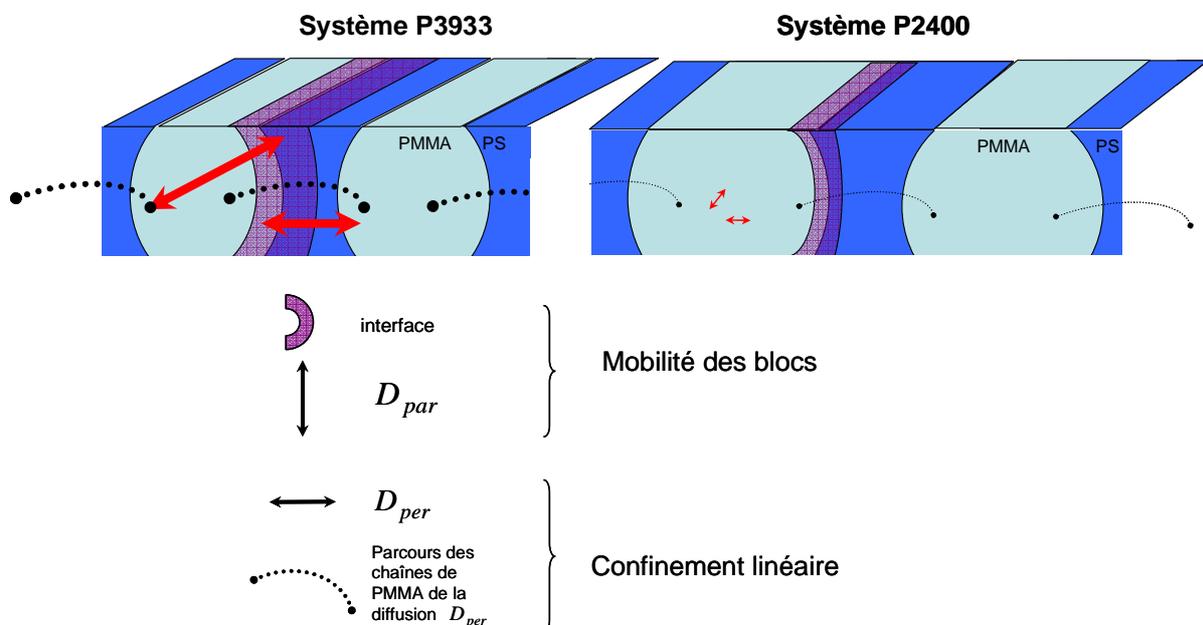


Figure V.29. Représentation schématique de l'interface entre les blocs et des modes de diffusion parallèle et perpendiculaire à l'interface, les chaînes s'étirent et traversent le bloc de nature chimique différente pour atteindre le bloc suivant de même nature chimiques.

Cette interprétation nous permet d'attribuer une plus grande capacité du système P3933 à diriger ses cylindres dans un système confiné (tranchées pour la graphoépaitaxie), puisque les cylindres de PMMA du P2400, clairement plus mobiles dans la matrice de PS, solliciteront une contrainte mécanique bien plus importante.

Conclusion **Système P3933 – P2400**

Pour le même système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA, nous avons montré que le choix des caractéristiques intrinsèques permettait de contrôler l'orientation des domaines bien que les systèmes demeurent dans le même régime de ségrégation. L'étude comparative nous a permis de conclure quant à la capacité des deux systèmes à diriger linéairement leurs cylindres et donc à se confiner sous l'effet d'une contrainte en s'appuyant sur :

- la valeur de l'énergie libre d'une monocouche
- la largeur de l'interface entre les blocs
- la diffusion des chaînes

Dans le cas d'un **système à faible mobilité** tel que $8 < \chi_{A-B} N < 20$ (i.e. P3933), nous avons montré qu'il est possible de confiner les cylindres selon les **orientations parallèle $O_{//}$ et perpendiculaire O_{\perp}** alors que dans le cas d'un **système à forte mobilité** pour lequel $\chi_{A-B} N > 20$ (i.e. P2400), le confinement n'est possible que selon l'**orientation parallèle $O_{//}$** .

Conclusion

La première partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude du confinement du système PS-*b*-PMMA selon l'orientation classique $o_{//}$ étudiée dans la technique de graphoépitaxie. Les résultats expérimentaux sont en accord avec les mécanismes qualitatifs présentés dans la littérature. Par ailleurs, l'étude spécifique des paramètres :

- L (largeur de la tranchée)
- E (espacement entre les tranchées)
- e_i (épaisseur sur les crêtes et à l'intérieur des tranchées)

a montré que la qualité du confinement était régie par l'association du couple de paramètres « e_i -D » à une configuration « L-E » et par le taux de commensurabilité C. L'alignement des fils est optimal lorsque ce dernier tend vers 0 et l'étude de l'énergie libre du système selon les paramètres E, L et e_i (i.e., C) a également confirmé ces résultats.

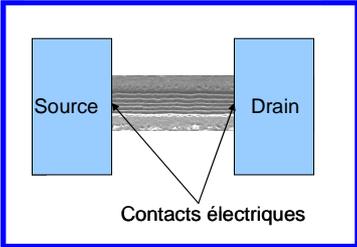
Ensuite, dans le but de réduire les dimensions des fils et d'augmenter leur densité, nous avons étudié un système PS-*b*-PMMA à plus faible poids moléculaire. L'étude comparative des caractéristiques intrinsèques de chaque système telles que le produit $\chi_{A-B} N$ et la composition f nous a permis de déterminer la capacité d'un système à diriger ses cylindres de manière linéaire ou aléatoire et donc sa capacité à se confiner sous l'effet d'une contrainte extérieure. Dans le cas de système à faible mobilité (i.e. à faibles M_w et $\chi_{A-B} N$), il est possible de contrôler l'orientation parallèle $o_{//}$ ou perpendiculaire o_{\perp} des cylindres en modulant l'épaisseur de $(n \pm 1/4)$ autour de ℓ . Lorsque le poids moléculaire induit une valeur de $\chi_{A-B} N$ supérieure à 20 : cas d'un système à forte mobilité, seule l'orientation parallèle $o_{//}$ est envisageable et elle requiert de manière très précise l'épaisseur optimale ℓ_c pour aligner efficacement les cylindres.

L'étude approfondie de la technique de graphoépitaxie a permis de démontrer des faits expérimentaux et d'établir un cahier des charges pour optimiser la qualité du confinement. Elle nous a également amené à explorer un phénomène original tel que l'orientation parallèle $o_{//}$ et son analyse explicative permettra d'utiliser ses propriétés pour contrôler l'orientation. Nous noterons que la stabilisation d'une telle orientation facilitera considérablement la fabrication de dispositif « transistor à nanofils ».

Conclusion générale

Cette étude a permis à la fois de développer des procédés expérimentaux et d'analyser des phénomènes originaux à partir du système de copolymère dibloc PS-*b*-PMMA.

L'aboutissement de l'étude expérimentale peut se résumer par l'élaboration d'un procédé de fabrication de nanofils silicium. Le transfert des motifs organisés du système PS-*b*-PMMA pourra être effectué selon deux méthodes : soit par un transfert « tri-couche » en utilisant une configuration de substrat SiO₂/a-C/Si, soit par un procédé de *lift-off* via un dépôt d'alumine Al₂O₃. Et L'orientation des fils pourra être contrôlée par la méthode de graphoépitaxie. Nous proposons d'établir un procédé *standard* de fabrication de nanofils silicium qui pourra être utilisé par la suite pour la réalisation d'un dispositif transistor constitué de six nanofils.

Procédé expérimental – Nanofils Si	
Substrat	Si / SiO ₂ (nm) / Si (25 nm) / a-C(50 nm) / SiO ₂ (19+5 nm) Topographie réalisée par lithographie optique ou E-beam : Largeur : 215 nm (espacement : 200 - 500 nm) Profondeur : 19 nm Longueur = plusieurs µm
Solution	P2400 dilué à 1% Rotation = 8000 rpm ; accélération = 7000 rpm.s ⁻¹ , t = 30 s Recuit thermique à 170°C sous vide pendant 48 h
Transfert	Traitement acide acétique ; Plasma Ar (80 s) ; Plasma Ar/O ₂ (15 S) Plasma CF ₄ (10 s) ; Plasma HBr/Ar/O ₂ (40 s)
Réalisation des électrodes aux extrémités -> Caractérisation électrique	
 <p>The diagram shows a central nanowire (represented by a textured grey bar) connected to two blue rectangular electrodes labeled 'Source' and 'Drain'. Below the nanowire, two lines converge to a point labeled 'Contacts électriques', indicating electrical connections to the device.</p>	

Le protocole expérimental est, certes, élaboré à partir des équipements LETI utilisés au cours de ces travaux. Néanmoins, les résultats ont démontré la stabilité des procédés laissant envisager une bonne reproductibilité quel que soit l'équipement. L'ensemble des paramètres pourra donc être ajusté selon les conditions de l'environnement expérimental à disposition.

L'étude de l'interaction entre l'or et le système PS-*b*-PMMA a également permis de décrire les modifications de la morphologie des particules métalliques sur la couche organisée après traitement plasma. L'observation et l'analyse des résultats expérimentaux nous ont conduits à développer une technique originale pour contrôler l'état de ces surfaces nanostructurées. En termes d'applications, la nature des matériaux et la dimension des réseaux pourront ouvrir de nouvelles perspectives telles que la conception de cristaux photoniques grâce aux propriétés optiques de l'or, la fabrication de dispositifs métallo-diélectriques, de quantum dots ou encore de « nano-réacteurs »⁴².

Enfin, la graphoépitaxie a non seulement permis de générer l'orientation unidirectionnelle des fils de la phase cylindrique du système PS-*b*-PMMA, mais également de combiner deux orientations opposées sur un même substrat. En utilisant un copolymère dibloc de plus faibles dimensions, nous avons proposé de distinguer les systèmes en fonction de leur nature « flexible » ou « rigide » définie par leurs propriétés intrinsèques. Ainsi, en adaptant la topographie, l'épaisseur et la nature du système de copolymère, il est possible d'obtenir de nombreuses configurations de la disposition spatiale des fils. La propriété remarquable des systèmes « rigides » offre un potentiel considérable dans la fabrication de dispositifs (transistors, empilement *crossbar*...) ou dans la structuration de systèmes à molécules rod-coil pour des applications en biotechnologie.

La propriété naturelle d'organisation nanométrique des copolymères à blocs a été un sujet d'étude particulièrement fascinant. L'observation du comportement de tels systèmes nourrit sans cesse la curiosité et le désir de comprendre l'origine des phénomènes physiques liés à l'auto-organisation de cet « outil nano-technologique » si convoité.

⁴² Du terme anglais « nano-reactor » : Sites de nucléation et de croissance par réaction chimique

Bibliographie

- [Ais 08^a] K. Aissou, Thèse : « Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microélectronique », **2008**
- [Ais 08^b] K. Aissou, T. Baron, M. Kogelschatz, M. Den Hertog, J-L. Rouviere, J-M. Hartmann, B. Pelissier, Fabrication of Well-Organized and Densely Packed Si Nanopillars Containing SiGe Nanodots by Using Block Copolymer Templates, CHEMISTRY OF MATERIALS, 20, 6183-6188, **2008**
- [Alb 05] C. Albrechts, Thèse « *Sputtering and surface modification of thermoplastic polymers with low energy iond beams* », **2005**
- [Ana 89] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. SATIJA ,C. F. , *NEUTRON REFLECTIVITY STUDIES OF THE SURFACE-INDUCED ORDERING OF DIBLOCK COPOLYMER FILMS*, Physical Review Letters, 62, 1852-1855, **1989**
- [Ana 90] S. H. ANASTASIADIS, T. P. RUSSELL, S. K. SATIJA, C. F. MAJKRZAK, *THE MORPHOLOGY OF SYMMETRIC DIBLOCK COPOLYMERS AS REVEALED BY NEUTRON REFLECTIVITY*, Journal of Chemical Physics, 5677-5691, **1990**
- [Ang 04] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, P. Deshpande, S. Y. Chou, R. A. Register, P. M. Chaikin, *Macroscopic orientation of block copolymer cylinders in single-layer films by shearing*, Advanced Materials, 16, 1736-40, **2004**
- [Ang 07] D. E. Angelescu, J. H. Waller, D. H. Adamson, R. A. Register, P. M. Chaikin, *Enhanced order of block copolymer cylinders in single-layer films using a sweeping solidification front*, Advanced Materials, 192687-90, **2007**
- [App 06] A. Appajiah, V. Wachtendorf, W. Daum, *Characterization of thermo-oxidative stability of polymer optical fibers using chemiluminescence technique*, Polymer Degradation and Stability, 91, 2605-2613, **2006**
- [Aso 01] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura, H. Masuda, *Conditions for fabrication of ideally ordered anodic porous alumina using pretextured Al*, Journal of the Electrochemical Society, 148, B152-B156, **2001**
- [Avr 08] M. Avram, A.M. Avram, A. Bragaru, A. Ghiu, Andrei, C. Iliescu, *Plasma Surface Modification for Selective Hydrophobic Control*, Romania journal of information Science and Technology, 11, 409-422, **2008**
- [Azz 89] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. Amsterdam : North-Holland, **1989**

- [Bat 90] F.S. Bates, G.H. Fredrickson, *Block copolymer thermodynamics – Theory and experiment*, ANNUAL REVIEW OF PHYSICAL CHEMISTRY, 41, 525-557, **1990**
- [Bla 03] C. T. Black, R. Rui, G. Breyta, J. Y. Cheng, M. E. Colburn, K. W. Guarini, H. C. Kim, Y. Zhang, *Polymer self assembly in semiconductor microelectronics*, IBM JOURNAL OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, 51, 605-633, **2003**
- [Bla 04^a] C.T. Black, O Bezencenet, *Nanometer-scale pattern registration and alignment by directed diblock copolymer self-assembly*, IEEE TRANSACTIONS ON NANOTECHNOLOGY, 3, 412-15, **2004**
- [Bla 04^b] Black C.T., Guarini K.W., Zhang Y., Kim H.J., Benedict J., Sikorski E., Babich I.V., Milkove K.R., *High-capacity, self-assembled metal-oxide-semiconductor decoupling capacitors*, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, 25, 622-624, **2004**
- [Bla 05] C. T. Black, *Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors*, Applied Physics Letters, 87, 163116-19, **2005**
- [Bla 07] C.T. Black, R. Ruiz, G. Breyta, J.Y. Cheng, M.E. Colburn, K.W. Guarini, H. C. Kim, Y. Zhang, *Polymer self assembly in semiconductor microelectronics*, IBM JOURNAL OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, 51, 605-633, **2007**
- [Bla 10] C.T. Black, K.W. Guarini, R. Ruiz, E. M. Sikorski, I.V. Babich, R.L. Sandstrom, Y. Zhang, *Polymer self-assembly in semiconductor microelectronics*, IEEE explore IBM T.J. Watson Research Center, **2010**
- [Ber 07] B. C. Berry, A. W. Boss, J. F. Douglas, R. L. Jones, A. Karim, *Orientalional order in block copolymer films zone annealed below the order-disorder transition temperature*, Nano Letters, 7, 2789-94, **2007**
- [Bess 03] S. Besson, T. Gacoin, C. Ricolleau, J-P. Boilot, *Silver nanoparticle growth in 3D-hexagonal mesoporous silica films*, Chemical Communications, 360-1, **2003**
- [Bin 95] K. BINDER, *SURFACE EFFECTS ON POLYMER BLENDS AND BLOCK-COPOLYMER MELTS - THEORETICAL CONCEPTS OF SURFACE ENRICHMENT, SURFACE-INDUCED PHASE-SEPARATION AND ORDERING*, ACTA POLYMERICA, 204-225, **1995**
- [Bod 05] D. S. Bodas, S. A. Gangal, *Structural characterization of sputtered PMMA in argon plasma* MATERIALS LETTERS, 59, 2903-2907, **2005**
- [Bos 07] A. W. Bosse, J. F. Douglas, B. C. Berry, R. L. Jones, and A. Karim, *Block-copolymer ordering with a spatiotemporally heterogeneous mobility*, Physical Review Letters, 99,216101/1-4, **2007**

- [Boy 02] H. G. Boyen, G. Kastle, F. Weigl et al., *Oxidation-resistant gold-55 clusters*, SCIENCE, 297, 1533-1536, **2002**
- [Boy 03] Boyen HG, Kastle G, Zurn K, Herzog T, Weigl F, Ziemann P, Mayer O, Jerome C, Moller M, Spatz JP, Garnier MG, Oelhafen P, *A micellar route to ordered arrays of magnetic nanoparticles: From size-selected pure cobalt dots to cobalt-cobalt oxide core-shell systems*, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 13, 359-364, **2003**
- [Bri 04] C.J. Brinker, *Evaporation-induced self-assembly: Functional nanostructures made easy*, MRS BULLETIN, 29, 631-640, **2004**
- [Bri 99] Brinker, CJ; Lu, YF; Sellinger, A, et H.Y.Fan, *Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy*, Advanced Materials, 11, 579, **1999**
- [Cai 87] CAIN, SR; EGITTO, FD; EMMI, F, *RELATION OF POLYMER STRUCTURE TO PLASMA-ETCHING BEHAVIOR - ROLE OF ATOMIC FLUORINE* JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS, 5, 1578-1584, Part: 2, **1987**
- [Cha 08] J. Chai, J. M. Buriak, *Using cylindrical domains of block copolymers to self-assemble and align metallic nanowires*, ACS Nano, 2, 489-501, **2008**
- [Che 02] J.Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Fabrication of nanostructures with long-range order using block copolymer lithography*, Applied Physics Letters, 81, 3657-59, **2002**
- [Che 03] J.Y. Cheng, C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith, G. J. Vancso, *Templated self-assembly of block copolymers: Effect of substrate topography*, Advanced Materials, 15, 1599, **2003**
- [Che 04] Cheng, JY; Mayes, AM; Ross, CA, *Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers*, Nature Materials, 3, 823-28, **2004**
- [Che 08] J. Y. Cheng, C. T. Rettner, D. P. Sanders, H. C. Kim, W. D. Hinsberg, *Dense self-assembly on parse chemical patterns: Rectifying and multiplying lithographic patterns using block copolymers*, Advanced Materials, 20, 3155-58, **2008**
- [Cie 96] U. Ciesla, S. Schacht, G.D. Stucky, K. Unger, F. Schüth, *Formation of a porous zirconium oxo phosphate with a high surface area by a surfactant-assisted synthesis*, ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION IN ENGLISH , 35, 541, **1996**
- [Coj 05] Cojocar CS, Padovani JM, Wade T, Mandoli C, Jaskierowicz G, Wegrowe JE, Morral AFI, Pribat D, *Conformal anodic oxidation of aluminum thin films* , NANO LETTERS, 5, 675-680, **2005**

- [Cor 97] A. Corma, *From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis*, Chemical Reviews, 97, 2373, **1997**
- [Cou 93] COULON G, DAILLANT J, COLLIN B, BENATTAR JJ, GALLOT Y, *TIME EVOLUTION OF THE FREE-SURFACE OF ULTRATHIN COPOLYMER FILMS*, MACROMOLECULES, 26, 1582-1589, **1993**
- [Cou 90] COULON, G; AUSSERRE, D; RUSSELL, TP, *INTERFERENCE MICROSCOPY ON THIN DIBLOCK COPOLYMER FILMS*, JOURNAL DE PHYSIQUE, 51, 777-786, **1990**
- [Dal 00] Dalibart, M., and Servant, L., *Spectroscopie dans l'infrarouge. Techniques de l'Ingénieur*, traité Analyse et Caractérisation, P2, 845, 1-26, **2000**
- [Dal 93] M.C. Dalvi, C.E. Eastman, T.P. Lodge, *Diffusion in microstructured block copolymers : Chain localization and entanglements*, Physical Review Letters, 71, 2591-2594, **1993**
- [Dar 07] Darling, SB, *Directing the self-assembly of block copolymers*, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, 32, 1152-1204, **2007**
- [Eri 04] J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporozhtchenko, F. Faupel, *Investigation of the surface glass transition temperature by embedding of noble metal nanoclusters into monodisperse polystyrenes*, MACROMOLECULES, 37,1831-1838, **2004**
- [Dav 00] Davies J, Nunnerley CS, Brisley AC, Sunderland RF, Edwards JC, Kruger P, Knes R, Paul AJ, Hibbert S, *Argon plasma treatment of polystyrene microtiter wells. Chemical and physical characterisation by contact angle, ToF-SIMS, XPS and STM*, COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, 174, 287-295, **2000**
- [Edw 06] E. W. Edwards, M. P. Stoykovich, H. H. Solak, P. F. Nealey, *Long-range order and orientation of cylinder forming block copolymers on chemically nanopatterned striped surfaces*, Macromolecules, 39, 3598-607, **2006**
- [Egi 90] F.D. EGITTO, *PLASMA-ETCHING AND MODIFICATION OF ORGANIC POLYMERS*, PURE AND APPLIED CHEMISTRY, 62, 1699-1708, **1990**
- [Egi 94] F.D. EGITTO, L. J. MATIENZO, *PLASMA MODIFICATION OF POLYMER SURFACES FOR ADHESION IMPROVEMENT*, IBM JOURNAL OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, 38, 423-439, **1994**
- [Far 10] R.A. Farrell, N. Petkov, M.A. Morris, J. D. Holmes, *Self-assembled templates for the generation of arrays of 1-dimensional nanostructures: From molecules to devices*, JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 349, 449-472, **2010**

- [Fau 98] Faupel F, Strunskus T, Kiene M, Thran A, Von Bechtolsheim C, Zaporozhchenko V, *Fundamental aspects of polymer metallization* LOW-DIELECTRIC CONSTANT MATERIALS IV, MATERIALS RESEARCH SOCIETY SYMPOSIUM PROCEEDINGS, 511, 15-26, **1998**
- [Fen 97] X. Feng, G.E. Fryxell, L.Q. Wang, A.Y. Kim, J. Liu, K.M. Kemner, *Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports*, Science, 276, 923, **1997**
- [Fen 07] C. L. Feng, A. Embrechts, I. Bredebusch, I. J. Schneckeburger, W. Domschke, G. J. Vancso, H. Schonherr, *Reactive microcontact printing on block copolymer films: Exploiting chemistry in microcontacts for sub-micrometer patterning of biomolecules*, Advanced Materials, 19, 286-90, **2007**
- [Fer 80] J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd Ed., Wiley, New York, 330-331, **1980**
- [Fir 97] Firouzi A, Schaefer DJ, Tolbert SH, Stucky GD, Chmelka BF, *Magnetic-field-induced orientational ordering of alkaline lyotropic silicate - surfactant liquid crystals*, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 119, 9466-9477, **1997**
- [Fos 93] M.D FOSTER, *X-RAY-SCATTERING METHODS FOR THE STUDY OF POLYMER INTERFACES*, CRITICAL REVIEWS IN ANALYTICAL CHEMISTRY, 24, 179-241, **1993**
- [For 96] Forrest JA, DalnokiVeress K, Stevens JR, Dutcher JR, *Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films (vol 77, pg 2002, 1996)*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 77, 4108-4108, **1996**
- [For 02] Forrest, JA; Mattsson, J; Borjesson, L, *Using adhesion to probe viscoelasticity of polymer film surfaces: A quartz crystal microbalance study*, EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL E, 8, 129-136, **2002**
- [Fre 05] Freer EM, Krupp LE, Hinsberg WD, Rice PM, Hedrick JL, Cha JN, Miller RD, Kim HC, *Oriented mesoporous organosilicate thin films*, NANO LETTERS, 5, 2014-2018, **2005**
- [Gay 10] G. Gay, T. Baron, C. Agraffeil, B. Salhi, T. Chevolleau, G. Cunge, H. Grampeix, J-H Tortai, F. Martin, E. Jalaguier, B. De Salvo, *CMOS compatible strategy based on selective atomic layer deposition of a hard mask for transferring block copolymer lithography patterns*, Nanotechnology, 21, 1-7, **2010**
- [Gla 03] Glass R, Arnold M, Blummel J, Kuller A, Moller M, Spatz JP, *Micro-nanostructured interfaces fabricated by the use of inorganic block copolymer micellar monolayers as negative resist for electron-beam lithography* ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 13, 569-575, **2003**
- [Gib 58] Julian H. Gibbs and Edmund A. DiMarzio, *Nature of the Glass Transition and the Glassy State*, the Journal of Chemical Physics, 28, 373, **1958**

- [God 01] S.P. Godfrey, E.J. Kinmond, J.P. Baydal, Plasmachemical Functionalization of porous polystyrene beads, *Chemical Materials*, 13, 513-518, **2001**
- [Gor 65] G. Moore, *Electronics* 38(8), 114-117, **1965**
- [Gre 88] GREEN PF, RUSSELL TP, JEROME R, GRANVILLE M, *DIFFUSION OF HOMOPOLYMERS INTO NONEQUILIBRIUM BLOCK COPOLYMER STRUCTURES .1. MOLECULAR-WEIGHT DEPENDENCE*, *MACROMOLECULES*, 21, 3266-3273, **1988**
- [Gro 04] D. Grosso, F. Cagnol, GJDA Soler-Illia, E. L. Crepaldi, H. Amenitsch, A. Brunet-Bruneau, A. Bourgeois, C. Sanchez, *Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly*, *Advanced Functional Materials*, 14, 309-22, **2004**
- [Gua 02^a] Guarini, KW; Black, CT; Yeung, SHI, *Optimization of diblock copolymer thin film self assembly*, *ADVANCED MATERIALS*, 14, 1290-+, **2002**
- [Gua 02b] Guarini KW, Black CT, Zhang Y, Kim H, Sikorski EM, Babich IV *Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication*, Conference Information: 46th International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication (EIPBN), 2002 ANAHEIM CALIFORNIA, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B*, 20, 2788-2792, **2002**
- [Gua 03] Guarini KW, Black CT, Zhang Y, Babich IV, Sikorski EM, Gignac LM *Low voltage, scalable nanocrystal FLASH memory fabricated by templated self assembly*, Conference Information: IEEE International Electron Devices Meeting, 2003 WASHINGTON D.C. 2003 IEEE INTERNATIONAL ELECTRON DEVICES MEETING, *TECHNICAL DIGEST*, 541-544 **2003**
- [Gur 03] Guruvenket S, Komath M, Vijayalakshmi SP, Raichur AM, Rao GM I., *Wettability enhancement of polystyrene with electron cyclotron resonance plasma with argon*, *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, 90, 1618-1623, **2003**
- [Gur 04] Guruvenket S, Rao GM, Komath M, Raichur AM, *Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene*, *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 236, 278-284, **2004**
- [Haj 07] Hajati S, Zaporozhchenko V, Faupel F, Tougaard S, *Characterization of Au nano-cluster formation on and diffusion in polystyrene using XPS peak shape analysis*, *SURFACE SCIENCE*, 601, 3261-3267, **2007**
- [Ham 98^a] Hamley IW, Pople JA, Booth C, Yang YW, King SM., *A small-angle neutron-scattering study of shear-induced ordering in the cubic phase of a block copolymer gel*, *LANGMUIR*, 14, 3182-3186, **1998**

- [Ham 98^b] I. W. Hamley, *the physics of block copolymers*, Oxford, Science Publications, Oxford University Press, New York, 85, 256, **1998**
- [Ham 98^c] M. W. Hamersky, M. A. Hilmyer, M. Tirrell, F. S. Bates, T. P. Lodge, E. D. von Meerwall, *Macromolecules* 31, 5363, **1998**
- [Ham 99] Hammerschmidt, JA; Gladfelter, WL; Haugstad, G, *Probing polymer viscoelastic relaxations with temperature-controlled friction force microscopy*, *MACROMOLECULES*, 32, 3360-3367, **1999**
- [Ham 00] Hamdorf, M; Johannsmann, D, *Surface-rheological measurements on glass forming polymers based on the surface tension driven decay of imprinted corrugation gratings*, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 112, 4262-4270, **2000**
- [Ham 03] Hamley, IW, *Nanostructure fabrication using block copolymers*, *NANOTECHNOLOGY*, 14, R39-R54, **2003**
- [Ham 04] B. Hamdoun : *Eur. Polym. J.* 40, 1559, **2004**
- [Har 98^a] Harrison, C; Park, M; Chaikin, PM, et al., *Lithography with a mask of block copolymer microstructures*, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B*, 16, 544-552, **1998**
- [Har 98^b] Harrison C, Park M, Chaikin PM, Register RA, Adamson DH, Yao N, *Layer by layer imaging of diblock copolymer films with a scanning electron microscope*, *POLYMER*, 39, 2733-2744, **1998**
- [Haw 05] Hawker, CJ; Russell, TP, *Block copolymer lithography: Merging "bottom-up" with "top-down" processes*, *MRS BULLETIN*, 30, 952-966, **2005**
- [Hei 99] J. Heier; J. Genzer, E. J. Kramer, F. S. Bates, S. Walheum, G. Krausch, *Transfer of a chemical substrate pattern into an island-forming diblock copolymer film*, *Journal of chemical Physics*, 111, 11101-10, **1999**
- [Hel 72] HELFAND, E; TAGAMI, Y, *THEORY OF INTERFACE BETWEEN IMMISCIBLE POLYMERS*, *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 57, 1812-&, **1972**
- [Hon 10] A.J. Hong, C.C. Liu, Y. Wang, J. Kim, F.X. Xiu, S.X. Ji, J. Zou, P.F. Nealey, K.L. Wang, *Metal Nanodot Memory by Self-Assembled Block Copolymer Lift-Off*, *NANO LETTERS*, 10, 224-229, **2010**
- [Fis 02] H. Fischer, *Thermal probe surface treatment of a bulk polymer: Does a surface layer with a lower glass transition than the bulk exist?*, *MACROMOLECULES*, **35**, 3592-3595, **2002**

- [Ham 98]: M. W. Hamersky, M. A. Hilmyer, M. Tirrell, F. S. Bates, T. P. Lodge, E. D. von Meerwall, *Macromolecules* 31, 5363, **1998**
- [Han 06] M. Hanbucken, J. Eymery, S. Rousset, chap. 2 *Croissance de nano-objets organisés sur des surfaces pré-structurées*, de l'ouvrage C. Dupas, P. Houdy, *Les nanosciences 1. Nanotechnologies et nanophysique*, 61-85, **2006**
- [Hel 75] E. HELFAND, *BLOCK COPOLYMERS, POLYMER-POLYMER INTERFACES, AND THEORY OF INHOMOGENEOUS POLYMERS*, ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH, 8, 295-299, **1975**
- [Hel 80] HELFAND, E; WASSERMAN, ZR, *BLOCK CO-POLYMER THEORY .6. CYLINDRICAL DOMAINS* MACROMOLECULES, 13, 994-998, **1980**
- [Hop 95] HOPKINS, J; BADYAL, JPS, *NONEQUILIBRIUM GLOW-DISCHARGE FLUORINATION OF POLYMER SURFACES*, JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY, 99, 4261-4264, **1995**
- [Hut 05] Hutcheson, SA; McKenna, GB, *Nanosphere embedding into polymer surfaces: A viscoelastic contact mechanics analysis (vol 94, art no 076103, 2005)*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 94, 189902, **2005**
- [Inn 01] P. Innocenzi, A. Martucci, M. Guglielmi, A. Bearzotti, E. Traversa, *Electrical and structural characterisation of mesoporous silica thin films as humidity sensors*, Sensors and Actuators B-chemical 76, 299-303, **2001**
- [Jam 03] Jaramillo TF, Baeck SH, Cuenya BR, McFarland EW, *Catalytic activity of supported au nanoparticles deposited from block copolymer micelles*, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 125, 7148-7149, **2003**
- [Jes 98] Jessensky, O; Muller, F; Gosele, U *Self-organized formation of hexagonal pore structures in anodic alumina*, JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 145, 3735-3740, **1998**
- [Jin 07] J. Chai, D. Wang, X. Fan, J. M. Buriak, *Assembly of aligned linear metallic patterns on silicon*, NATURE NANOTECHNOLOGY, 2, 500-506, **2007**
- [Kaw 01] Kawaguchi D, Tanaka K, Takahara A, Kajiyama T, *Surface mobile layer of polystyrene film below bulk glass transition temperature*, MACROMOLECULES, 34, 6164-6166, **2001**
- [Ked 94^a] KEDDIE, JL; JONES, RAL; CORY, RA, *SIZE-DEPENDENT DEPRESSION OF THE GLASS-TRANSITION TEMPERATURE IN POLYMER-FILMS*, EUROPHYSICS LETTERS 27 59-64, **1994**
- [Ked 94^b] KEDDIE, JL; JONES, RAL; CORY, RA, *INTERFACE AND SURFACE EFFECTS ON THE GLASS-TRANSITION TEMPERATURE IN THIN POLYMER-FILMS*, FARADAY DISCUSSIONS, 98, 219-230, **1994**

- [Ker 02] Kerle T, Lin ZQ, Kim HC, Russell TP, *Mobility of polymers at the air/polymer interface* MACROMOLECULES, 34, 3484-3492, **2001**
- [Kel 96] G.J. Kellog, D. G. Walton, A. M. Mayes, P. Lamboy, T. P. Russell, P. D. Gallagher, *et al.*, *Observed surface effects in confined diblock copolymers*, Physics Reviews Letters, 76, 2503-06, **1996**
- [Kim 01] Kim, HC; Russell, TP, *Ordering in thin films of asymmetric diblock copolymers*, JOURNAL OF POLYMER SCIENCE PART B-POLYMER PHYSICS, 39, 663-668, **2001**
- [Kim 03^a] Kim H, Ruhm A, Lurio LB, Basu JK, Lal J, Lumma D, Mochrie SGJ, Sinha SK *Surface dynamics of polymer films*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 90, 068302, **2003**
- [Kim 03^b] Kim, SO; Solak, HH; Stoykovich, MP, *et al.*, *Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates*, NATURE, 424, 411-414, **2003**
- [Kim 03^c] M. Kimura, M. J. Misner, T. Xu, S. H. Kim, T. P. Russell, *Long-Range Ordering of Diblock Copolymers Induced by Droplet Pinning*, Langmuir, 19, 9910-13, **2003**
- [Kim 04] S.H. Kim, M.J. Misner, , T. Xu, M. Kimura, T.P. Russell, *Highly oriented and ordered arrays from block copolymers via solvent evaporation*, Advanced Materials, 16, 226-231, **2004**
- [Kim 05] Kim SH, Kim JH, Kang BK, Uhm HS, *Superhydrophobic CF_x coating via in-line atmospheric RF plasma of He-CF₄-H₂*, LANGMUIR, 21, 12213-12217, **2005**
- [Kim 07] B.Y. Kim, S.J. Park, T.J. McCarthy, T.P. Russell, *Fabrication of ordered anodic aluminum oxide using a solvent-induced array of block-copolymer micelles* SMALL, 3, 1869-1872, **2007**
- [Kim 08^a] Kim, HC; Hinsberg, WD, *Surface patterns from block copolymer self-assembly*, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A, 26, 1369-1382, **2008**
- [Kim 08^b] H. C. Kim, J. Cheng, O.H. Park, S.M. Park, R. Ruiz, C.T. Black, J. Pitera, C. Rettner, M. Flickner, *Rapid directed self-assembly of lamellar microdomains from a block copolymer containing hybrid*, Emerging Lithographic Technologies XII, 6921, 693129, **2008**
- [Kim 10] Kim, J. S., Kwon, B. S., Heo, W., Jung, C. R., Park, J. S., Shon, J. W., Lee, N. -E. *Highly selective etching of silicon nitride to physical-vapor-deposited a-C mask in dual-frequency capacitively coupled CH₂F₂/H₂ plasmas*, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A, 28, 65-68, **2010**
- [Kin 01] Godfrey SP, Kinmond EJ, Badyal JPS, Little IR, *Plasmachemical functionalization of porous polystyrene beads*, CHEMISTRY OF MATERIALS, 13, 513-518, **2001**

- [Kle 03] M. Kleman, O. Lavrentovich, *Soft Matter Physics : An introduction*, Springer-Verlag, New York, **2003**
- [Kno 01] Knoll, A; Magerle, R; Krausch, G, *Tapping mode atomic force microscopy on polymers: Where is the true sample surface?*, *MACROMOLECULES*, 34, 4159-4165, **2001**
- [Kog 04] M. Kogelschatz, Thèse : « Etude des interactions plasma-Surface pendant la gravure du silicium pendant les plasma HBr/Cl₂/O₂ », 43-47, **2004**
- [Kon 98] Koneripalli N, Levicky R, Bates FS, Matsen MW, Satija SK, Ankner J, Kaiser H, *Ordering in blends of diblock copolymers*, *MACROMOLECULES*, 31, 3498-3508, **1998**
- [Kon 08] Kondyurin, A., Gan, B. K., Bilek, M. M. M., McKenzie, D. R., Mizuno, K., Wuhner, R. , *Argon plasma immersion ion implantation of polystyrene films*, *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*, 266, 1074-1084, **2008**
- [Kow 10] B.S. Kown, J.S. Kim, N.E. Lee, J.B. Shon, *Ultrahigh selective etching of SiO₂ using an amorphous carbon mask in dual-frequency capacitively coupled C₄F₈/CH₂F₂/O₂/Ar plasmas*, *journal of the electrochemical society*, 157, D135-141, **2010**
- [Kre 92] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli et J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, *NATURE*, 359, 710-712, **1992**
- [Kum 05] Kumar, N; Hahm, JI, *Nanoscale protein patterning using self-assembled diblock copolymers*, *LANGMUIR*, 21, 6652-6655, **2005**
- [Kwo 10] Kwon, B. S., Kim, J. S., Lee, N. -E., Shon, J. W., *Ultrahigh Selective Etching of SiO₂ Using an Amorphous Carbon Mask in Dual-Frequency Capacitively Coupled C₄F₈/CH₂F₂/O₂/Ar Plasmas*, *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 157, D135-D141, **2010**
- [Lab 06] J.C Labrune, F. Palmino, M. Lahmani, Chap. 9 Les nanofils de l'ouvrage C. Dupas, P. Houdy, *Les nanosciences 1. Nanotechnologies et nanophysique*, 309-316, **2006**
- [Lee 06] Lee W, Ji R, Ross C A., Gosele U, Nielsch K, *Wafer-scale Ni imprint stamps for porous alumina membranes based on interference lithography*, *SMALL*, 2, 978-982, **2006**
- [LeG 88] LEGOUES, FK; SILVERMAN, BD; HO, PS, *THE MICROSTRUCTURE OF METAL POLYIMIDE INTERFACES*, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS*, 6, 2200-2204, **1988**

- [Lei 80] LEIBLER, L, *THEORY OF MICROPHASE SEPARATION IN BLOCK CO-POLYMERS*, *MACROMOLECULES*, 13, 1602-1617, **1980**
- [Leu 91] LEU, JP; JENSEN, KF, *FOURIER-TRANSFORM INFRARED STUDIES OF POLYIMIDE AND POLY(METHYL-METHACRYLATE) SURFACES DURING DOWNSTREAM MICROWAVE PLASMA-ETCHING*, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS*, 9, 2948-2962, **1991**
- [Li 04] M.Q. Li, K. Douki, K. Goto, X.F. Li, C. Coenjarts, D. M. Smilgies, C.K. Ober, *Spatially controlled fabrication of nanoporous block copolymers*, *Chemical materials*, 16, 38000 ff, **2004**
- [Li 05] L. Li, H. Yokoyama, *Aligning single-layer cylinders of block copolymer nanodomains using soft molding*, *Advanced Materials*, 17, 1432-36, **2005**
- [Lin 85] LINN, JH; SWARTZ, W, *AN XPS STUDY OF THE EFFECTS OF CF4 PLASMAS ON GOLD SURFACES*, *APPLIED SPECTROSCOPY*, 39, 755-760, **1985**
- [Liu 94] IU Y, ZHAO W, ZHENG X, KING A, SINGH A, RAFAILOVICH MH, SOKOLOV J, DAI KH, KRAMER EJ, SCHWARZ SA, GEBIZLIOGLU O, SINHA SK, *SURFACE-INDUCED ORDERING IN ASYMMETRIC BLOCK-COPOLYMERS*, *MACROMOLECULES*, 27, 4000-4010, **1994**
- [Liu 97^a] P. Liu, I. Moudrakovski, J. Liu, A. Sayari, *Mesostructured vanadium oxide containing dodecylamine*, *Chemistry of materials*, 9, 2513, **1997**
- [Liu 97^b] Liu Y, Russell TP, Samant MG, Stohr J, Brown HR, Cossy-Favre A, Diaz J, *Surface relaxations in polymers*, *MACROMOLECULES*, 30, 7768-7771, **1997**
- [Liu 06] Liu, G; Zhao, J, *Guided alignment and positioning of single DNA molecules by a structured contact line on a block copolymer surface*, *LANGMUIR*, 22, 2923-2926, **2006**
- [Liu 07], Liu CC, Nealey PF, Ting YH, Wendt AE, *Pattern transfer using poly(styrene-block-methyl methacrylate) copolymer films and reactive ion etching*, *Conference Information: 51st International Conference on Electron, Ion, and Photon Beam Technology and Nanofabrication*, 29-JUN 01, *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B*, 25, 1963-1968, **2007**
- [Liu 09] Liu, D; Wang, T; Keddie, JL, *Protein Nanopatterning on Self-Organized Poly(styrene-b-isoprene) Thin Film Templates*, *LANGMUIR*, 25, 4526-4534, **2009**
- [Lod 95] T.P. Lodge, M.C.Lodge, *Mechanism of chain diffusion in lamellar Block copolymers*, *Physical Review Letters*, 75, 657-660, **1995**
- [Lop 01] W. A. Lopes, H. M. Jaeger, *Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds*, *Nature*, 414, 735-738, **2001**

- [Lop 02] Lopes, WA, *Nonequilibrium self-assembly of metals on diblock copolymer templates*, PHYSICAL REVIEW E, 65, 031606, part 1, **2002**
- [Lu 97] Lu YF, Ganguli R, Drewien CA, Anderson MT, Brinker CJ, Gong WL, Guo YX, Soyez H, Dunn B, Huang MH, Zink JI, *Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating*, NATURE, 389, 364-368, **1997**
- [Man 97] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T.P. Russell, C. Hawker, *Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes*, Science, 274, 1458-60, **1997**
- [Mas 95] MASUDA, H; FUKUDA, K, *ORDERED METAL NANO HOLE ARRAYS MADE BY A 2-STEP REPLICATION OF HONEYCOMB STRUCTURES OF ANODIC ALUMINA*, SCIENCE, 268, 1466-1468, **1995**
- [Mas 03] Masuda H, Abe A, Nakao M, Yokoo A, Tamamura T, Nishio K, *Ordered mosaic nanocomposites in anodic porous alumina*, ADVANCED MATERIALS, 15, 161-+, **2003**
- [Mat 93] MATSEN, MW; SCHICK, *ELASTIC PROPERTIES OF AN INTERFACE OF DIBLOCK COPOLYMER*, MACROMOLECULES, 26, 3878-3884, **1993**
- [Mat 94] MATSEN, MW; SCHICK, *STABLE AND UNSTABLE PHASES OF A DIBLOCK COPOLYMER MELT*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 72, 2660-2663, **1994**
- [Mat 96^a]Origins of complex self-assembly in block copolymers Matsen, MW; Bates, FS MACROMOLECULES, 29, 7641-7644, **1996**
- [Mat 96^b] M. W. Matsen, M. D. Whitmore : J. Chem. Phys. 105, 9698, **1996**
- [Mat 97] Matsen, MW; Bates, FS *Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 106, 2436-2448, **1997**
- [Mat 98] Matsen, MW, *Self-assembly of block copolymers in thin films*, CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE, 3, 40-47, **1998**
- [Mat 03] Matsen, M.W., *Comment on "Cylindrical phase of block copolymers: stability of circular configuration to elliptical distortions and thin film morphologies"*, Physical Review E (Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics), 67, no.2, 23801-1-2, **2003**
- [Mat 06] Matsen MW, Griffiths GH, Wickham RA, Vassiliev ON, *Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, 124, 024904, **2006**
- [May 96] Maya L, Paranthaman M, Thundat T, Bauer ML, *Gold oxide as precursor to gold silica nanocomposites*, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, 14, 15-21, **1996**

- [Men 92] MENELLE A, RUSSELL TP, ANASTASIADIS SH, SATIJA SK, MAJKRZAK CF , *ORDERING OF THIN DIBLOCK COPOLYMER FILMS*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, 68, 67-70, **1992**
- [Miy 00] Matsen MW, Griffiths GH, Wickham RA, Vassiliev ON, *Formation of a continuous mesoporous silica film with fully aligned mesochannels on a glass substrate*, CHEMISTRY OF MATERIALS, 12, 49-54, **2000**
- [Mor 94] T.L. Morkved, P. Wiltzius, H. M. Jaeger, D.G. Grier, T.A. Witten, *MESOSCOPIC SELF-ASSEMBLY OF GOLD ISLANDS AN DIBLOCK-COPOLYMER FILMS*, APPLIED PHYSICS LETTERS, 64, 422-424, **1994**
- [Mol 97] M. Moller, J. P. Spatz, *Mineralization of nanoparticles in block copolymer micelles*, CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE, 2, 177-187, **1997**
- [Mor 96] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, AM, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russell, *Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields*, Science, 273, 931-3, **1996**
- [Mul 95] MULLER, M; BINDER, K, *COMPUTER-SIMULATION OF ASYMMETRIC POLYMER MIXTURES*, MACROMOLECULES, 28, 1825-1834, **1995**
- [Mun 08] Mundo, Rosa Di; Palumbo, Fabio; d'Agostino, Riccardo *Nanotexturing of polystyrene surface in fluorocarbon plasmas: from sticky to slippery superhydrophobicity.*, Langmuir, 24, 5044-51, **2008**
- [Nag 04] Nagai K, Hatakenaka N Matsuo, S; Matsuda, KI; Ninomiya, H, et al. *Theory of a single-photon generation by phononic KdV solitons in crystals*, Conference Information: 11th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter (PHONONS 2004) AF Ioffe Physico Tech Inst St Petersburg RUSSIA 11TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON PHONON SCATTERING IN CONDENSED MATTER, PROCEEDINGS, 2769-2772, **2004**
- [Ono 03] L.K. Ono, D. Sudfeld and B. Roldan Cuenya, *In situ gas-phase catalytic properties of TiC-supported size-selected gold nanoparticles synthesized by diblock copolymer encapsulation*, Surface Science, 600, 5041-5050, **2006**
- [Osl 00] Oslanec R, Costa AC, Composto RJ, Vlcek P *Effect of block copolymer adsorption on thin film dewetting kinetics*, MACROMOLECULES, 33, 5505-5512, **2000**
- [O'su 70] O'SULLIVA.JP; WOOD, GC, *MORPHOLOGY AND MECHANISM OF FORMATION OF POROUS ANODIC FILMS ON ALUMINIUM*, PROCEEDINGS OF THE ROYAL SOCIETY OF LONDON SERIES A-MATHEMATICAL AND PHYSICAL SCIENCES, 317, 511-&, **1970**

- [Pai 04] R.A. Pai , R. Humayun, M.T. Schulberg, A. Sengupta, J.N. Sun, J.J. Watkins, *Mesoporous silicates prepared using preorganized templates in supercritical fluids*, Science, 300, 507-10, **2004**
- [Par 97] Park, M; Harrison, C; Chaikin, PM, et al. ,*Block copolymer lithography: Periodic arrays of similar to $10^{(11)}$ holes in 1 square centimeter*, SCIENCE, 276, 1401-1404, **1997**
- [Par 01^{DH}] D.H. Park, N. Nishiyama, , Y. Egashira, K. Ueyama, *Enhancement of hydrothermal stability and hydrophobicity of a silica MCM-48 membrane by silylation*, Industrial Engineering Chemistry Research, 40, 6105-10, **2001**
- [Par 01] C. Park, C. De Rosa, E. L. Thomas, *Large Area Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films via Directional Crystallization of a Solvent*, Macromolecules, 34,2602-06, **2001**
- [Par 03] Park, C; Yoon, J; Thomas, EL, *Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns (vol 44, pg 6725, 2003)*, POLYMER, 44, 7779-7779, **2003**
- [Par 07] Park SM, Stoykovich MP, Ruiz R, Zhang Y, Black CT, Nealey PE, *Directed assembly of lamellae-forming block copolymers by using chemically and topographically patterned substrates*, ADVANCED MATERIALS, 19, 607-+, **2007**
- [Par 08^a] S. M. Park, G. S. W. Graig, C. C. Liu, Y.H. La, N. J. Ferrier, P. F. Nealey, *Characterization of cylinder forming block copolymers directed to assemble on spotted chemical patterns*, Macromolecules, 41, 9118-23, **2008**
- [Par 08b] S. Park, B. Kim, O. Yavuzcetin, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Ordering of PS-b-P4VP on patterned silicon surfaces*, 2, 1363-70, **2008**
- [Perkin Elmer 05] 2005 Perkin Elmer Fiche technique,
http://las.perkinelmer.com/content/technicalinfo/tch_ftiratr.pdf
- [Pla 08] Platschek B , Kohn R, Doblinger M, Bein T, *In situ GISAXS study of the formation of mesostructured phases within the pores of anodic alumina membranes*, LANGMUIR, 24, 5018-5023, **2008**
- [Rei 89] A. Reiser, *Photoreactive polymers*, J. Wiley and Sons, New York, **1989**
- [Ren 01] S. R. Ren, I. W. Hamley, P. I. C . Teixeira , P. D. Olmsted , *Cell dynamics simulations of shear-induced alignment and defect annihilation in stripe patterns formed by block copolymers*, Physical Review E, 63, 041503/1-9, **2001**

- [Rob 07] *Controlled, perfect ordering in ultrathin anodic aluminum oxide templates on silicon*
Robinson AP, Burnell G, Hu MZ, MacManus-Driscoll JL, APPLIED PHYSICS LETTERS, 91,
143123, **2007**
- [Roh 95] H. Rohrer, *The nanoworld : chances and challenges in Proc. Of Intl. Conference, On
Nanophase Chemistry, Houston, 1995*
- [Ron 08] F. Rong, H. Seong, Y. Ruoxue, J. Arnold; Y. Peidong, *Gated proton transport in aligned
mesoporous silica films*, Nature Materials, 7, 303-7, **2008**
- [Ros 95] ROSEDALE J, BATES FS, ALMDAL K, MORTENSEN K, WIGNALL GD *ORDER AND DISORDER
IN SYMMETRICAL DIBLOCK COPOLYMER MELTS*, MACROMOLECULES, 28, 1429-1443, **1995**
- [Rus 90^a] RUSSELL, TP; HJELM, RP; SEEGER, PA, *TEMPERATURE-DEPENDENCE OF THE
INTERACTION PARAMETER OF POLYSTYRENE AND POLY(METHYL METHACRYLATE,)*
MACROMOLECULES, 23, 890-893, **1990**
- [Rus 90^b] T. P. Russell, "X-Ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers", Mater.
Sci. Reports, 5, 171-271, **1990**
- [Rui 07] R. Ruiz, R. L. Sandstrom, C. T. Black, *Induced orientational order in symmetric diblock
copolymer thin films*, Advanced Materials, 19, 587- , **2007**
- [Ru 08] R. Ruiz, H. M. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, D. S. Kercher, T. R. Albercht, J. J. De
Pablo, P. F. Nealey, *Density multiplication and improved lithography by directed block
copolymer assembly*, Science, 321,936, **2008**
- [Sas 00] Sasaki, K; Furukawa, H; Kadota, K, et al. *Surface production of CF, CF₂, and C-2 radicals
in high-density CF₄/H-2 plasmas*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 88, 5585-5591, **2000**
- [Sch 01] Schulz, U; Munzert, P; Kaiser, N, *Surface modification of PMMA by DC glow discharge and
microwave plasma treatment for the improvement of coating adhesion* Conference
Information: 7th International Conference on Plasma Surface Engineering (PSE 2000), SEP 17-
21, 2000 PARTENKIRCHEN GERMANY, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 142, 507-511,
2001
- [Seg 01] R. A. Segalman, H. Yokoyama, E. J. Kramer, *Graphoepitaxy of spherical domain block
copolymer films*, Advanced Materials,13, 1152, **2001**
- [Seg 05] Segalman, *RAPatterning with block copolymer thin films*, MATERIALS SCIENCE &
ENGINEERING R-REPORTS, 48, 191-226, **2005**

- [Sem 85] SEMENOV, AN, *CONTRIBUTION TO THE THEORY OF MICROPHASE LAYERING IN BLOCK-COPOLYMER MELTS*, ZHURNAL EKSPERIMENTALNOI I TEORETICHESKOI FIZIKI, 88, 1242-1256, **1985**
- [Sem 93]: A. N. Semenov : *Macromolecules* 26, 2273, **1993**
- [Sha 04] Sharp, JS; Teichroeb, JH; Forrest, JA, *The properties of free polymer surfaces and their influence on the glass transition temperature of thin polystyrene films*, EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL E, 15, 473-487, **2004**
- [She 05] Shenhar R, Jeoung E, Srivastava S, Norsten TB, Rotello VM., *Crosslinked nanoparticle stripes and hexagonal networks obtained via selective patterning of block copolymer thin films*, ADVANCED MATERIALS, 17, 2206-2210, **2005**
- [Sin 95] SINGH N, KUDRLE A, SIKKA M, BATES FS, *SURFACE-TOPOGRAPHY OF SYMMETRICAL AND ASYMMETRIC POLYOLEFIN BLOCK-COPOLYMER FILMS*, JOURNAL DE PHYSIQUE II, 5, 377-396 **1995**
- [Sin 06] A. Sinha, D.W. Hess, C. L. Henderson, *Area-selective ALD of Titanium Dioxide Using Lithographically Defined Poly(methyl methacrylate) Films*, Journal of The Electrochemical Society, 153 (5) G465-G469, **2006**
- [Spa 99] Spatz JP, Herzog T, Mossmer S, Ziemann P, Moller M, *Micellar inorganic-polymer hybrid systems - A tool for nanolithography*, ADVANCED MATERIALS, 11, 149-153, **1999**
- [Spa 98] J.P.Spatz,P. Eibeck, S. Mossmer, M. Moller, T. Herzog, P. Ziemann, *Ultrathin diblock copolymer/titanium laminates - A tool for nanolithography*, Advanced Materials, 10, 849, **1998**
- [Sto 05] M. P. Stoykovich, M. Muller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. De Pablo, P. F. Nealey, *Directed Assembly of block copolymer blends into non-regular device-oriented structures*, Science, 308, 1442, **2005**
- [Sto 07] M. P. Stoykovich, H. M. Kang, K. C. Daoulas, G. Liu, C. C. Liu, J. J. De Pablo, M. Muller, P. F. Nealey, *Directed self-assembly of block copolymers for nanolithography: fabrication of isolated features and essential integrated circuit geometries*, ACS Nano 1, 168, **2007**
- [Sun 02] D. Sundrani, S.J. Sibener, *Spontaneous spatial alignment of polymer cylindrical nanodomains on silicon nitride grating*, Macromolecules, 35, 8531-8539, **2002**
- [Sun 04^a] D. Sundrani, S. B. Darling, S. J. Sibener, *Hierarchical assembly and compliance of aligned nanoscale polymer cylinders in confinement*, Langmuir, 20, 5091-99, **2004**

- [Sun 04^b] D. Sundrani, S. B. Darling, S. J. Sibener, *Guiding polymers to perfection: Macroscopic alignment of nanoscale domains*, Nanoletters, 4, 273-276, **2004**
- [Sun 06] L. Sundstrom, L. Krup, E. Delenia, C. Rettner, M. Sanchez, M. W. Hart, H. C. Kim, Y. Zhang, Patterning similar to 20 nm half-pitch lines on silicon using a self-assembled organosilicate etch mask, Applied Physic Letters, 88, 243107ff, **2006**
- [Tac 99] Tachibana, K; Kamisugi, H; Kawasaki, T, *Behavior of F atoms and CF₂ radicals in fluorocarbon plasmas for SiO₂/Si etching*, Conference Information: 4th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-4), 1998 MAUI HAWAII JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS, 38, 4367-4372, **1999**
- [Tei 03] Teichroeb, J.H.; Forrest, J.A., *Direct imaging of nanoparticle embedding to probe viscoelasticity of polymer surfaces*, Physical Review Letters, 91, no.1, 016104/1-4, **2003**
- [Tiw 95] S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, W. Chan, D. Buchanan, "Volatile and non-volatile memories in silicon with nano-crystal storage", IEEE IEDM, 521, **1995**
- [Tre 98] Tretinnikov, ON; Ohta, K, *Surface segregation in stereochemically asymmetric polymer blends*, LANGMUIR, 14, 915-920, **1998**
- [Thu 00^a] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Ultra-high-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Template*, Science, 290-2126-29, **2000**
- [Thu 00^b] Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M, Tuominen M, Hawker CJ, Russell TP, Nanoscopic templates from oriented block copolymer films, Advanced Materials, 12, 1138-238, **2000**
- [Thu 02] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T. P. Russell, TP, R. Kolb, *Pathways toward electric*, **2002**
- [Tib 91] TIBERG F, MALMSTEN M, LINSE P, LINDMAN B, *KINETIC AND EQUILIBRIUM ASPECTS OF BLOCK COPOLYMER ADSORPTION*, LANGMUIR, 7, 2723-2730, **1991**
- [Tin 08] Ting YH, Park SM, Liu CC, Liu XS, Himpel FJ, Nealey PF, Wendt AE, *Plasma etch removal of poly(methyl methacrylate) in block copolymer lithography*, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, 26, 1684-1689, **2008**
- [Tol 97] Tolbert SH, Firouzi A, Stucky GD, Chmelka BF, *Magnetic field alignment of ordered silicate-surfactant composites and mesoporous silica*, **Source:** SCIENCE, 278, 264-268, **1997**

- [Tre 01] Tressaud, A; Hagenmuller, P, *Graphite intercalation compounds of platinum-metal and gold fluorides*, JOURNAL OF FLUORINE CHEMISTRY, 111, 221-225, **2001**
- [Tro 01] D. Trong On, D. Desplandier Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials*, Applied Catalysis A : General, 222, 299, **2001**
- [Tsa 07] L. A. Tsarkova, *Structure and Dynamics of cylinder forming block copolymers in thin films*, Université de chimie Bayreuth D-95440, **2007**
- [Tur 92] M. S. Turner, *Equilibrium properties of a diblock copolymer lamellar phase confined between flat plates*, Physical Review Letters, 69, 1788-1791, **1992**
- [Tur 00] Thurn-Albrecht T, Steiner R, DeRouchey J, Stafford CM, Huang E, Bal M, Tuominen M, Hawker CJ, Russell TP, *Nanoscopic templates from oriented block copolymer films (vol 12, pg 787, 2000)* ADVANCED MATERIALS, 12, 1138-1138, **2000**
- [Vau 96] F. Vaudry, S. Khodabandeh, M.E. Davis, *Synthesis of pure alumina mesoporous materials*, Chemistry of Materials 8, 1451, **1996**
- [Vyv 98] Vyvoda MA, Lee H, Malyshev MV, Klemens FP, Cerullo M, Donnelly VM, Graves DB, Kornblit A, Lee JTC, *Effects of plasma conditions on the shapes of features etched in Cl-2 and HBr plasmas. I. Bulk crystalline silicon etching*, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS, 16, 3247-3258, **1998**
- [Wal 94] D.G. Walton, G.J. Kellog, M. Mayes, P. Lambooy, T. P. Russell, *A free energy model for confined diblock copolymers*, Macromolecules, 27, 6225-6228, **1994**
- [Web 01] Weber R, Zimmermann KM, Tolan M, Stettner J, Press W, Seeck OH, Erichsen J, Zaporozhchenko V, Strunskus T, Faupel F, *X-ray reflectivity study on the surface and bulk glass transition of polystyrene*, PHYSICAL REVIEW E, 64, 061508, Part: 1, **2001**
- [Wu 05] Wu, W; Matyjaszewski, K; Kowalewski, T, *Monitoring surface thermal transitions of ABA triblock copolymers with crystalline segments using phase contrast tapping mode atomic force microscopy*, LANGMUIR, 21, 1143-1148, **2005**
- [Wu 07] Wu CW, Ohsuna T, Edura T, Kuroda K , *Orientational control of hexagonally packed silica mesochannels in lithographically designed confined nanospaces*, ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION, 46, 5364-5368, **2007**
- [Xom 03] G. Xomeritakis, C.M. Braunbarth, B. Smarsly, N. Liu, R. Kohn, Z. Klipowicz, C.J. Brinker, *Aerosol-assisted deposition of surfactant-templated mesoporous silica membranes on porous ceramic supports*, Microporous and Mesoporous Materials, 66, 91-101, **2003**

- [Xu 01] Xu T, Kim HC, DeRouchey J, Seney C, Levesque C, Martin P, Stafford CM, Russell TP , *The influence of molecular weight on nanoporous polymer films*, POLYMER, 42, 9091-9095, **2001**
- [Xu 03^a] Xu T, Stevens J, Villa JA, Goldbach JT, Guarim KW, Black CT, Hawker CJ, Russell TR , *Block copolymer surface reconstruction: A reversible route to nanoporous films*, ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS, 13, 698-702, **2003**
- [Xu 03^b] T. Xu, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Interfacial energy effects on the electric field alignment of symmetric diblock copolymers*, Macromolecules, 36,6178-82, **2003**
- [Xu 04] T. Xu, Y. Zhu, S. P. Gido, T. P. Russell, *Electric field alignment of symmetric diblock copolymer thin films*, Macromolecules, 37, 2625-29, **2004**
- [Xu 05] T. Xu, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, K. S. Lyakhova, H. Jinnai, T. P. Russell, *Electric Field Alignment of Asymmetric Diblock Copolymer Thin Films*, Macromolecules, 38, 10788-98, **2005**
- [Yam 06] Yamauchi Y, Sawada M, Sugiyama A, Osaka T, Sakka Y, Kuroda K, *Magnetically induced orientation of mesochannels in 2D-hexagonal mesoporous silica films*, JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, **Volume:** 16, 3693-3700, **2006**
- [Yan 96] H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov et G.A. Ozin, *Free-standing and oriented mesoporous silica films grown at the air-water interface*, Nature, 381, 589-592, **1996**
- [Yan 99] P. Yang, D. Zhao, D.I. Margolese, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Block copolymer templating syntheses of mesoporous metal oxides with large ordering lengths and semicrystalline framework*, Chemistry of Materials, 11, 2813, **1999**
- [Yas 92] YASUDA, T; MIYAMA, M; YASUDA, H, *DYNAMICS OF THE SURFACE CONFIGURATION CHANGE OF POLYMERS IN RESPONSE TO CHANGES IN ENVIRONMENTAL-CONDITIONS .2. COMPARISON OF CHANGES IN AIR AND IN LIQUID WATER*, LANGMUIR, 8, 1425-1430, **1992**
- [Yok 98] Yokoyama H, Kramer EJ, Rafailovich MH, Sokolov J, Schwarz SA, *Structure and diffusion of asymmetric diblock copolymers in thin films: A dynamic secondary ion mass spectrometry study*, MACROMOLECULES, 31, 8826-8830, **1998**
- [Zap 05] Zaporotchenko V, Zekonyte J, Wille S, Schuermann U, Faupel F, *Tailoring of the PS surface with low energy ions: Relevance to growth and adhesion of noble metals*, Conference Information: 6th International Symposium on Ionizing Radiation and Polymers (IRaP 2004) 25-30, 2004 Houffalize BELGIUM, NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, 236, 95-102, **2005**

- [Zeh 98] Zehner RW, Lopes WA, Morkved TL, Jaeger H, Sita LR, *Selective decoration of a phase-separated diblock copolymer with thiol-passivated gold nanocrystals*, LANGMUIR 14, 241-244, **1998**
- [Zsc 07] Zschech D, Kim DH, Milenin AP, Scholz R (Scholz, Roland), Hillebrand R, Hawker CJ, Russell TP, Steinhart M, Gosele U, *Ordered arrays of < 100 >-oriented silicon nanorods by CMOS-compatible block copolymer lithography*, NANO LETTERS, 7, 1516-1520, **2007**
- [Zuk 05] M. Zikalova, A. Zikal, L. Kavan, M.K. Nazeeruddin, P. Liska, M. Grätzel, *Organized mesoporous TiO₂ films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells*, Nanoletters, 5, 9, 1789, **2005**

Résumé :

Les copolymères à blocs s'auto-organisent sous forme de réseaux denses de nano-objets dont les dimensions varient de 5 à 50 nm. Selon les caractéristiques du système, les objets pourront décrire des réseaux de sphères, de cylindres ou de lamelles incorporés dans une matrice organique. L'objectif de cette étude est d'utiliser les propriétés d'organisation de ce matériau pour fabriquer des nanofils silicium en vue d'applications nanoélectroniques. Pour cela, les motifs cylindriques du système de copolymère dibloc PS-bloc-PMMA sont transférés par des procédés de gravure plasma. Étant donné la hauteur du masque polymère, de l'ordre de 10 nm seulement, différentes stratégies sont développées et proposent des procédés expérimentaux en fonction de la profondeur à transférer dans le silicium. Une des stratégies a fait l'objet d'une étude approfondie de l'interaction entre le système copolymère et l'or. Les traitements plasma sélectionnés permettront de localiser précisément et de contrôler la morphologie des nanostructures métalliques. Par ailleurs, le support des fils, décrit par les motifs cylindriques du système, s'organise selon une direction parfaitement aléatoire. Et dans le cadre de la fabrication de dispositif tel que le transistor à nanofils, l'orientation unidirectionnelle des fils s'avère indispensable. La mise en œuvre expérimentale d'une méthode d'épitaxie physique appelée la graphoépitaxie propose une solution technologique pour exploiter l'organisation cylindrique en tant que masque de gravure.

Abstract :

Block copolymers auto-organize on dense area of 5-50 nanometers nano-objects. By adjusting parameters like molecular weight, it is possible to auto-organize spheres, cylinders, or lamellars in organic matrix. The self-assembly of block copolymers have been studied to realize silicon nanowires for nanoelectronic applications. Cylinders pattern of PS-block-PMMA system is transferred by using plasma etching. Because the pattern height is around 10 nm, different strategies are proposed depending on the depth to transfer into silicon. One strategy describes diblock copolymers / gold interaction and shows that the morphology of gold nanostructures can be controlled by using different plasma treatments. Otherwise, for nanowires transistor fabrication, it is necessary to align the direction of PMMA cylinders which follow random directions. The graphoepitaxy method is investigated to align cylinders and use diblock copolymer pattern as etching mask.

Mots clés :

Copolymères à blocs, nanofils silicium, gravure plasma, graphoépitaxie