



Lithographie par division de pas de réseau pour les circuits logiques avancés

Sylvain Moulis

► To cite this version:

Sylvain Moulis. Lithographie par division de pas de réseau pour les circuits logiques avancés. Electronique. INSA de Lyon, 2014. Français. NNT : 2014ISAL0111 . tel-01135313

HAL Id: tel-01135313

<https://theses.hal.science/tel-01135313>

Submitted on 25 Mar 2015

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.

These

**LITHOGRAPHIE PAR DIVISION DE PAS
DE RÉSEAU POUR LES CIRCUITS LO-
GIQUES AVANCÉS**

**Présenté devant
L’Institut National des Sciences Appliquées de Lyon**

**Pour obtenir
Le grade de Docteur**

**Par
Sylvain Moulis**

**Formation doctorale
Ecole doctorale Electronique, Electrotechnique, Au-
tomatique**

Soutenue le 20 11 2014 devant la Comission d’examen
Numéro d’ordre : 2014ISAL0111

Jury

BOUSSEY Jumana	Directeur de Recherche
FARYS, Vincent	PhD
GRANET Gerard	Professeur des Universités
MASENELLI Bruno	Professeur des Universités
OROBTCHOUK Régis	Maître de Conférences
SOPPERA, Olivier	Chargé de Recherches

Laboratoire de recherche : Institut des Nanotechnologies de Lyon

Remerciements

En tout premier lieu, je souhaite remercier mon directeur de thèse, Régis Orobitchouk, pour m'avoir donné l'occasion d'effectuer une thèse, et également pour son aide sur les méthodes numériques.

Je remercie aussi mes encadrants de STMicroelectronics et du CEA-LETI, Vincent Farys et Jérôme Belledent, pour m'avoir encadré chaque jour, et m'avoir apporté leurs précieux commentaires, tant sur le déroulement de ma thèse, que sur mon manuscrit.

Je souhaite également remercier Alain Ostrovsky pour son aide pour l'exposition des plaques pour l'étude sur le SIT ainsi que Johann Foucher pour les mesures AFM et Laurent Depré pour la calibration du modèle R3D.

Je remercie Raluca Tiron, Xavier Chevalier, Ahmed Gharbi et Maxime Argoud pour leur aide sur la compréhension des phénomènes d'organisation des copolymères à blocs ainsi que pour les images SEM utilisées pour la modélisation du procédé DSA.

Ne pouvant pas remercier chacun individuellement, je souhaite remercier toute l'équipe RET de STMicroelectronics ainsi que tout le labo LLIT du CEA-LETI pour la bonne ambiance dans laquelle j'ai pu effectuer ma thèse.

Enfin, je souhaite remercier ma femme qui m'a soutenu pendant tout ce temps.

Publications

S. MOULIS et al. « A profile-aware resist model with variable threshold ». Dans : *Proceedings of SPIE Photomask Technology*. T. 8522. 2012.

S. MOULIS et al. « Physical DSA model based on Cahn-Hilliard equation for grapho-epitaxy applications ». Dans : *11th Fraunhofer IISB Lithography Simulation Workshop*. 2013.

S. MOULIS et al. « Modelling of side-wall angle for optical proximity correction for self-aligned double patterning ». Dans : *Proceedings of SPIE Optical Microlithography*. T. 8326. 2012.

Table des matières

I	Introduction	5
1	Introduction générale	6
2	Lithographie avancée	19
2.1	Double exposition	19
2.2	Auto-assemblage dirigé	23
3	Objectifs de la thèse	28
II	Modélisation des procédés SIT et DSA pour les nœuds technologiques avancés	30
4	Modélisation pour SIT	31
4.1	Modèle résine 3D	31
4.1.1	Modèle physique d'une résine à amplification chimique . .	33
4.1.2	Modèle R3D de Brion Technologies	35
4.2	Plan expérimental	36
4.3	Calibration et résultats	40
4.3.1	Création du jeu de données pour la calibration	40
4.3.2	Calibration du modèle R3D	42
4.3.3	Vérification du modèle	46
4.4	Conclusion intermédiaire	49
5	Modélisation pour DSA	50
5.1	Modèle physique DSA	51
5.1.1	Dérivation de l'équation de Cahn-Hilliard	51
5.1.2	Équation de Cahn-Hilliard pour un copolymère à blocs . .	54
5.1.3	Influence du guide dans l'approche grapho-épitaxie	55
5.1.4	Autres dérivations de l'équation de Cahn-Hilliard	56
5.2	Résolution numérique de l'équation de Cahn-Hilliard pour un co- polymère à blocs	59
5.2.1	Différenciation spatiale	59
5.2.2	Différenciation temporelle	64

5.3	Résultats	70
5.3.1	Comparaison simulation – théorie	70
5.3.2	Comparaison simulation – expérience	73
5.4	Conclusion intermédiaire	77
III	Conclusion générale	78
IV	Annexes	85
A	Lithographie et <i>Resolution Enhancements Techniques</i>	86
A.1	Critère de <i>Rayleigh</i> et résolution lithographique	86
A.2	<i>Resolution Enhancements Techniques</i>	87
A.2.1	Immersion	87
A.2.2	Influence de l’illuminateur	87
A.2.3	<i>Optical Proximity Corrections</i>	90
A.2.4	Les masques à décalage de phase	91
B	Fonctions de Green	93
B.1	Détermination de la fonction de Green de l’opérateur laplacien sur \mathbb{R}^2	93
B.2	Détermination de la fonction de Green de l’opérateur laplacien sur un domaine borné	95
C	Dérivées fonctionnelles	96
D	Dérivation de la conservation de la masse et de la minimisation de l’énergie	100
E	Dérivation mathématique de l’équation de CAHN-HILLIARD	102

Première partie

Introduction

Chapitre 1

Introduction générale

Des télévisions aux voitures, en passant par notre système bancaire et nos micro-ondes, la micro-électronique est partout autour de nous. Elle prend aujourd'hui une place prépondérante dans notre civilisation, malgré sa relative jeunesse (premier transistor en 1947 par BARDEEN, SHOCKLEY et BRATTAIN, premier circuit intégré en 1958 par KILBY).

En 1965, le journal *Electronics Magazine* demanda à GORDON MOORE de prédire l'avenir de la micro-électronique dans 10 ans [1]. Se basant sur les données des précédentes années, il postule alors le doublement du nombre de transistor sur un circuit intégré tous les ans, prédiction qui sera réévaluée au doublement tous les deux ans en 1975[2]. Cette prédiction est avant tout économique : le coût de fabrication d'un transistor dans un circuit intégré étant inversement proportionnel au nombre de transistors dans ce circuit.

Cette prédiction s'est transformée en "loi", suivie par toute l'industrie micro-électronique, pour des raisons de marché et d'attente des consommateurs. En effet, les entreprises parvenant à suivre cette augmentation de la densité de transistors verront leurs coûts de production diminuer et seront dans une position plus avantageuse sur le marché de la micro-électronique, qu'une entreprise ne pouvant pas continuer cette course à la miniaturisation. De plus, nous, les consommateurs, considérons comme acquise cette disponibilité de nouveaux produits toujours plus performants, et ne comprendrions pas un éventuel ralentissement.

Le transistor MOS Les puces microélectroniques aujourd'hui utilisent principalement la technologie MOSFET (*Metal-Oxide Field Effect Transistor*) pour les applications digitales. Les transistors MOSFET ont l'avantage d'avoir une consommation électrique faible, et permettent de meilleures performances que les autres architectures de transistors en combinant des transistors PMOS et NMOS, donnant lieu à la technologie CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*).

Les transistors MOS sont constitués de deux zones actives dopées P (N), pour

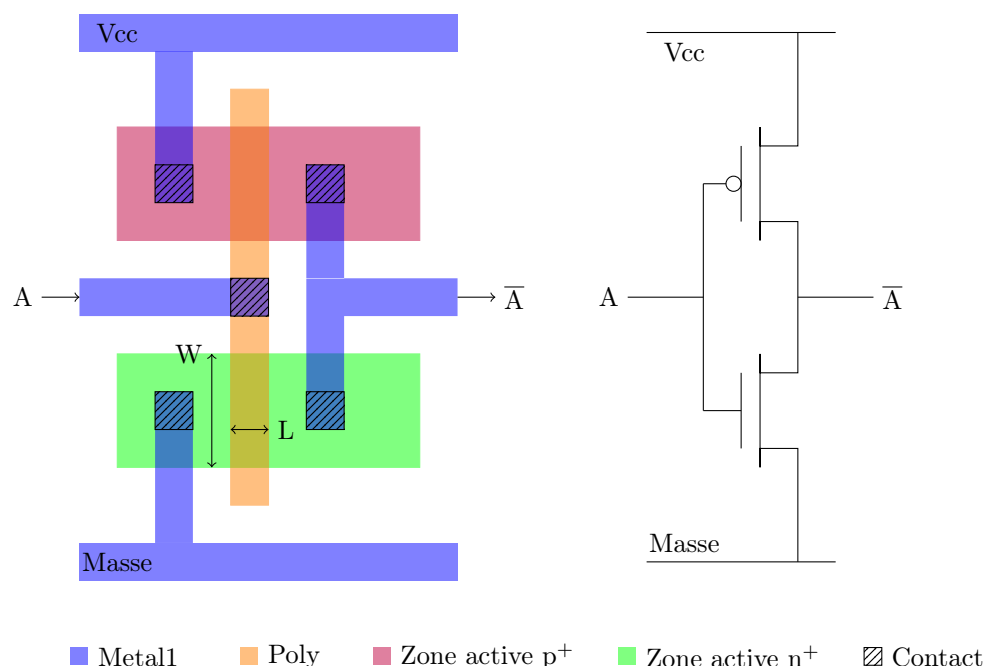


FIGURE 1.1 – Gauche : design d'un inverseur CMOS. Droite : circuit électrique équivalent.

un PMOS (pour un NMOS), la source et le drain, séparés par un canal dopée N (P) recouverte d'un oxyde et d'un métal, la grille. Cette grille étant à l'origine en polysilicium dopé, elle est nommée POLY au cours des étapes de fabrication (aujourd'hui, la grille est métallique). Des contacts sont ensuite utilisés pour connecter les sources, drains et grilles au premier niveau d'interconnexion, le METAL1. Sur la figure 1.1 à gauche est montré le dessin d'un inverseur CMOS. La zone active n^+ (p^+) traversée par le POLY définit un transistor NMOS (PMOS). Sur le dessin (ou *design* en anglais), la source et le drain sont reliés, mais la grille étant faite avant l'implantation d'ions n^+ (p^+), elle protège le canal dopé p (n). Ainsi. La source et le drain sont connectés au premier niveau d'interconnexion METAL1 par le niveau CONTACT. Les lignes de METAL1 permettent de relier les transistors à la tension d'alimentation V_{cc} , à la masse, ou aux autres transistors. Chaque transistor est contrôlé par la tension appliquée à sa grille, et provenant du niveau METAL1 par l'intermédiaire des contacts. Lorsque la ligne de METAL1 correspondant à l'entrée de l'inverseur passe au niveau logique haut, les deux grilles passent également au niveau logique haut. Le PMOS devient bloquant, et le NMOS devient passant, reliant la ligne de METAL1 correspondant à la sortie de l'inverseur à la ligne de METAL1 reliée à la masse, par l'intermédiaire des contacts. Le PMOS étant bloquant, la sortie de l'inverseur est isolée de V_{cc} : la sortie de l'inverseur est au niveau logique bas. Sur la figure 1.1 à droite est représenté le circuit électrique équivalent.

La technologie CMOS possède plusieurs figures de mérite, parmi lesquelles nous pouvons citer la vitesse de commutation et la consommation énergétique.

Chaque inverseur CMOS est connecté à d'autres transistors, et doit, pour propager le signal, charger de nombreuses capacités, dont l'une des contributions est la capacité de la grille. En fonction de l'application, haute performance ou basse consommation, le designer peut optimiser les dimensions de la grille pour réduire le délai de propagation, en augmentant le ratio $\frac{\text{Longueur}}{\text{Largeur}}$ de la grille, ou pour réduire la consommation d'énergie, en diminuant la surface totale de la grille [3].

Un autre paramètre important pour tout circuit CMOS est la taille des transistors : plus ils seront petits plus les interconnexions pourront être denses, et plus le designer pourra ajouter de fonctions en gardant une taille de puce raisonnable. La densité de transistor d'une puce dépend principalement de la période des niveaux d'interconnexions POLY et METAL1. Plus ces niveaux sont réalisés avec une résolution agressive, plus il sera possible d'avoir des fonctions logiques compactes.

La diminution des dimensions des transistors est étroitement liée au procédé permettant de définir les dimensions des transistors : la lithographie.

La lithographie optique L'étape de lithographie permet de définir les dimensions du circuit microélectronique en imprimant des motifs dans une résine photosensible. La figure 1.2 montre le schéma de principe d'un outil de lithographie optique, aussi appelé *scanner*. Le laser est d'abord mis en forme par l'illuminateur, puis vient illuminer un masque transparent où des motifs opaques ont été préalablement définis. La lumière passant à travers le masque est diffractée et les rayons sont collectés par un système de lentilles, le système de projection, permettant de réduire les dimensions de l'image d'un facteur 4 (sur les outils actuels). Les rayons lumineux sont ensuite projetés sur une résine photosensible dont la solubilité dans un développeur peut être modulée par l'intensité lumineuse reçue.

Le motif opaque sur le masque est ainsi converti en modulation d'intensité lumineuse, puis en modulation de solubilité dans la résine. Le développeur vient alors retirer sélectivement les zones soluble de la résine et laisse un motif constitué de résine insoluble. Ce motif pourra alors être transféré dans des couches inférieures de la puce grâce à une gravure anisotrope.

La lithographie optique étant basée sur des phénomènes de diffraction optiques dus au masque, il est important d'avoir une résolution optique suffisante pour imprimer correctement le masque dans la résine. La résolution d'un instrument optique, définie par le critère de *Rayleigh* (voir annexe A) permet de définir la résolution R par :

$$R = k_1 \frac{\lambda}{ON} \quad (1.1)$$

avec k_1 un facteur dépendant du procédé utilisé, λ la longueur d'onde utilisée et ON l'ouverture numérique du scanner. Le facteur k_1 minimum pour une

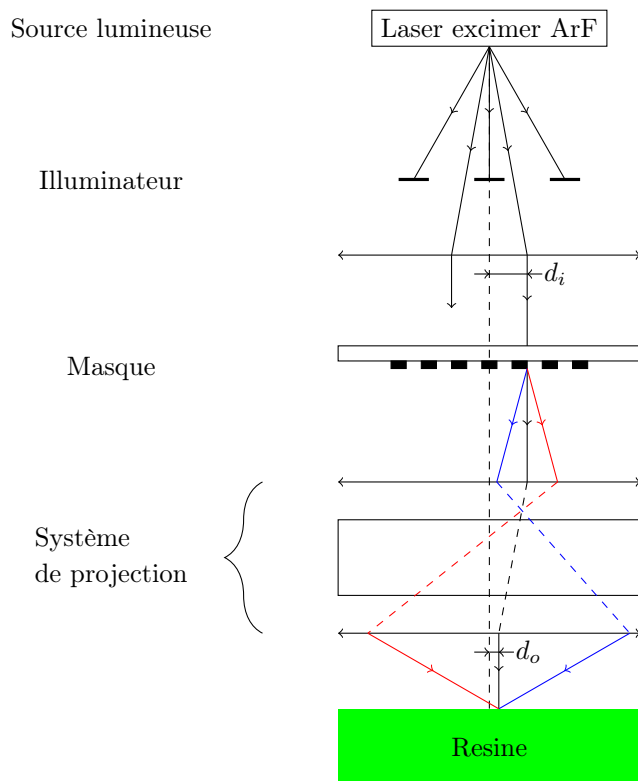


FIGURE 1.2 – Schéma d'un outil de lithographie optique (scanner). Les rayons rouge et bleu sont des ordres diffractés par le masque. Les rayons en pointillés sont des rayons équivalents dus au système de projection. $d_o = \frac{d_i}{R}$ avec R le facteur de réduction dû au système de projection (ici $R = 4$).

exposition avec un outil de lithographie optique est de 0.25 ([4] sections 5.1 à 5.6).

La taille minimum imprimable sur la galette de silicium peut être diminuée de trois manières :

- diminution de la longueur d'onde λ
- augmentation de l'ouverture numérique ON
- diminution de k_1 par un changement de procédé (par exemple l'utilisation de masque à déphasage de phase)

D'autres techniques d'impression existent, comme la lithographie par faisceau d'électron ou la nano-impression (où un moule est utilisé pour imprimer directement par contact les motifs dans la résine), mais la lithographie optique est la plus couramment utilisée dans l'industrie microélectronique, pour sa faible défektivité et grâce à sa cadence d'exposition élevée.

La lithographie optique ayant été la technique d'impression la plus utilisée, le terme *lithographie* englobe aujourd'hui toutes les techniques d'impression existantes ou en cours de développement dont le but est de créer une couche imprimée de motifs nécessaires pour le reste de la fabrication de la puce microélectronique, quels que soient le nombre et la nature des étapes technologiques nécessaires.

L'évolution de la lithographie

En 1965, Gordon Moore stipule que le nombre de transistor par unité de surface double tous les deux ans pour un coût équivalent. Ceci correspond à une diminution d'un facteur 0,7 des dimensions de chaque transistor. Pour représenter cette évolution des dimensions, une métrique, le *nœud technologique*, a été définie comme la largeur de grille pour un circuit logique et la demi-période du niveau METAL1 pour les mémoires. L'industrie microélectronique peut alors se coordonner grâce à une feuille de route commune publiée par l'*International Technology Roadmap for Semiconductors* ou ITRS pour aligner les développements de procédés et d'équipements, de manière à coordonner les efforts pour repousser les barrières physiques survenant lors de la diminution des dimensions des circuits intégrés.

Jusqu'à la fin des années 1980, la longueur d'onde utilisée pour l'exposition, 436nm, était suffisante pour imprimer des motifs de plusieurs centaines de nanomètres dans la résine, correspondant aux dimensions des circuits de l'époque. Mais par la suite, la diminution constante des dimensions des transistors a rendu de plus en plus difficile l'étape de lithographie (la référence [5] rend compte de cette évolution jusqu'en 2008).

La lithographie a connu trois périodes différentes à partir des années 1990 (figure 1.3) :

1. Un âge d'or où la lithographie était le moteur de l'innovation technologique

2. Une période où grâce à la maîtrise de la lithographie, l'industrie a pu offrir des designs plus compacts
3. Une période, jusqu'à aujourd'hui, où les limitations de la lithographie ralentissent la course à la miniaturisation

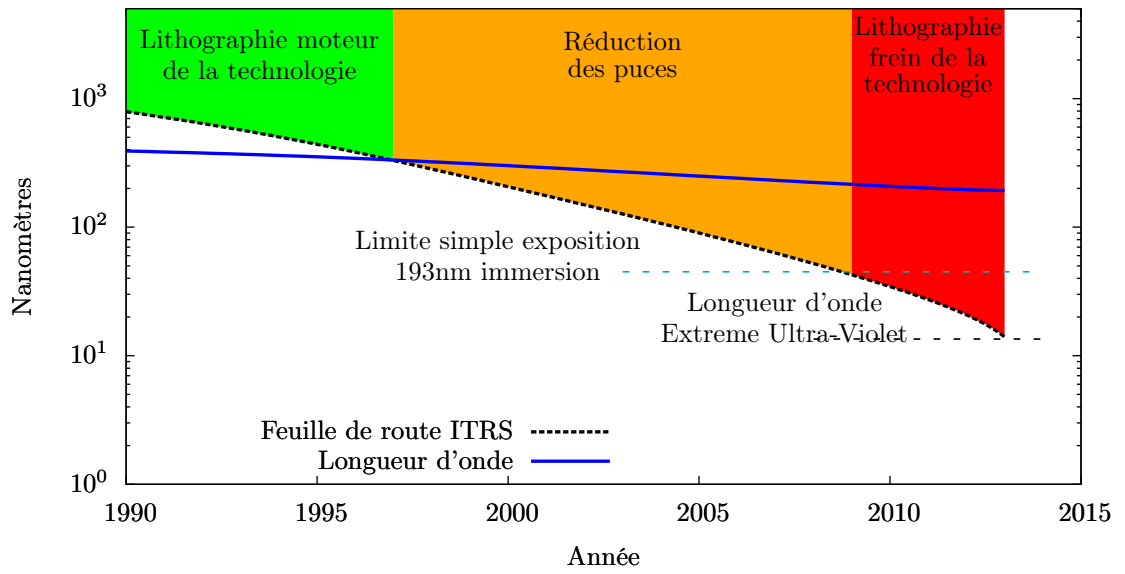


FIGURE 1.3 – Evolution de la lithographie

L'âge d'or de la lithographie (1990 à 1997) A partir de la fin des années 1980, la diminution des dimensions à longueur d'onde lithographique constante entraîne une dégradation des performances de la lithographie. Pour augmenter la résolution, l'une des solutions est de diminuer la longueur d'onde utilisée (voir équation 1). L'industrie passe donc d'une longueur d'onde de 436nm à 365nm vers 1989 (correspondant au nœud technologique 800nm) puis à 248nm vers 1997 (nœud technologique 250nm). Cette diminution de la longueur s'est également accompagnée d'une augmentation de l'ouverture numérique ON , passant de 0.4 en 1990 à 0.6 en 1997.

Cette évolution des scanners a permis de fabriquer des transistors toujours plus petits, sans être limité par des effets de diffraction optique. La fin de l'étape de design était directement suivie de la commande du masque. La taille des transistors diminuant, leur fréquence d'opération a pu être augmentée d'un facteur 10 entre 1990 et 1997, sans que leur consommation ne soit un problème, permettant de continuer à utiliser la même architecture.

Réduction des nœuds technologiques et techniques d'amélioration de la résolution

À partir de 1997, les dimensions critiques des circuits microélectroniques (représentés par le nœud technologique) deviennent inférieures à la longueur d'onde utilisée. Deux phénomènes réduisent alors la fidélité des motifs dans la résine par rapport aux motifs sur les masques :

- Une perte de contraste due au recouvrement des taches de diffraction
- Une perte d'information spectrale due au filtrage par la pupille de l'optique de projection des ordres diffractés

Sur la figure 1.4 à gauche, sont représentés deux masques de densités de motifs différentes où le masque de gauche possède une demi-période supérieure à la longueur d'onde et le masque de droite une demi-période inférieure à la longueur d'onde utilisée. Les intensités lumineuses résultantes (approximées par une gaussienne sur la figure 1.4) sont nettement séparées dans le cas de gauche (demi-période $>$ longueur d'onde), alors qu'elles se recouvrent dans le cas de droite (demi-période $<$ longueur d'onde). Il s'ensuit une perte du contraste optique, entraînant une perte du contraste de solubilité de la résine dans le solvant. Des régions de la résine peuvent ainsi ne pas être développées et créer des ponts entre des motifs adjacents, comme sur la partie de gauche de la figure 1.4 en bas.

Sur la figure 1.4 à droite, est représenté un masque avec un motif isolé et les ordres de diffraction issus de l'illumination de ce masque par une longueur d'onde supérieure (à gauche) et inférieure (à droite) à la largeur du motif. A largeur du motif constante, l'angle entre les rayons de diffraction croît avec la longueur d'onde. Pour une longueur d'onde plus élevée, les ordres de diffraction seront plus dispersés, et le système de projection du système lithographique en captera moins, à cause de la taille finie de sa pupille d'entrée. Le système de projection peut être considéré comme un filtre passe-bas : seuls les ordres de diffraction ayant un angle de diffraction suffisamment faible pourront être captés par le système de projection et participer à la formation de l'image dans la résine. La perte d'information spectrale entraîne une perte de définition des motifs dans la résine, qui se traduit le plus souvent par un raccourcissement des bouts de lignes, et un arrondissement des coins des motifs.

Pour compenser ces effets, l'industrie microélectronique a continué à augmenter l'ouverture numérique et à diminuer la longueur d'onde des scanners (de 248nm à 193nm). Cela ne suffisant plus pour maintenir une résolution acceptable, l'industrie a alors introduit des techniques d'amélioration de la résolution (*Resolution Enhancements Techniques* ou RET en anglais) qui visent à améliorer la résolution en modifiant le facteur k_1 , représentant le procédé lithographiques (voir équation 1). Ces techniques agissent sur l'illumination, le masque et la forme des motifs sur le masque (appelée *Optical Proximity Corrections* ou OPC en anglais). Ces techniques sont décrites succinctement dans l'annexe A.

Les capacités de la lithographie optique s'améliorant grâce aux RET, l'industrie propose en plus du changement de nœud technologique, comme défini par

l’ITRS, des demi-nœuds. Par exemple, entre les nœuds technologiques 180nm et 130nm, un fabricant de puce microélectronique peut proposer à ses clients de compacter un design du nœud 180nm par un facteur d’environ 0.9, et ainsi de le fabriquer au demi-nœud 160nm. Les transistors sont alors plus intégrés et donc plus performants. Cette nouvelle source de revenu permet aux industries d’investir dans de nouveaux équipements, permettant de continuer la diminution des dimensions des transistors.

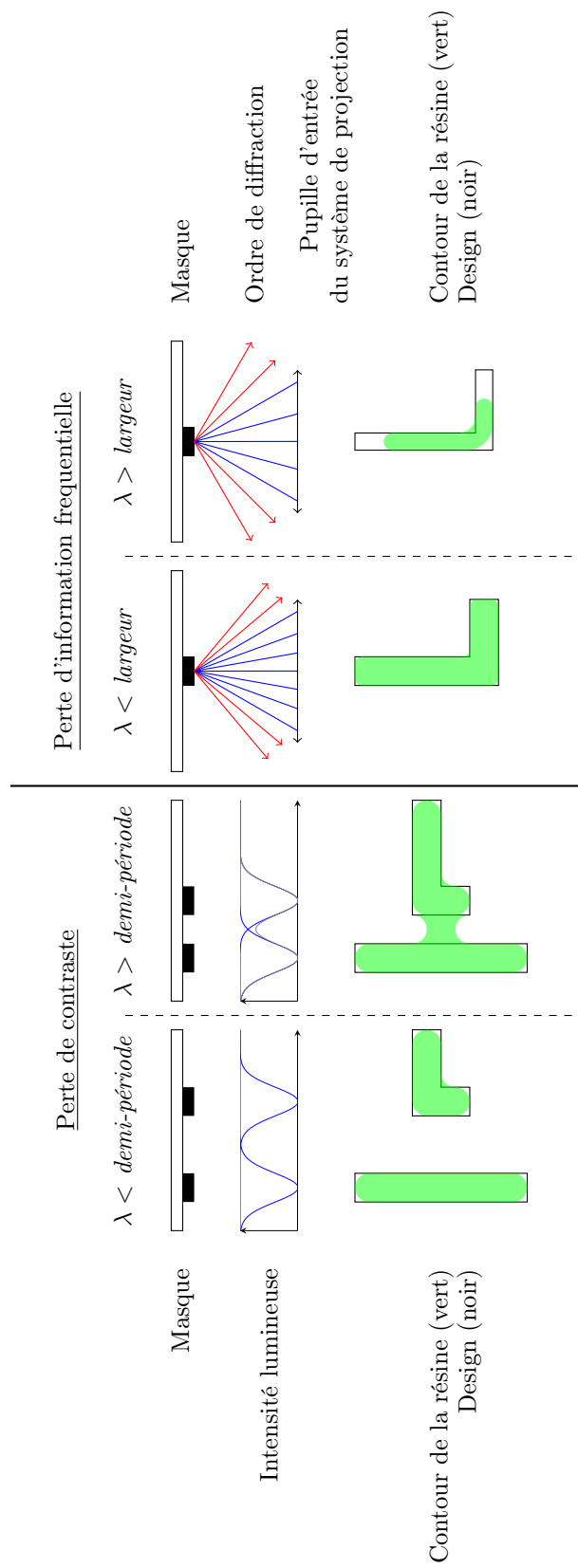


FIGURE 1.4 – Gauche : Effet de la perte de contraste due à la proximité des motifs sur le masque pour une longueur d'onde λ inférieure à la demi-période. Droite : Effet de la perte d'information due au système de projection pour une longueur d'onde λ inférieure à la demi-période.

Une nouvelle diminution de la longueur d'onde (à 157nm) s'est heurtée à des considérations technologiques et économiques vers 2003, et l'industrie doit utiliser intensivement les RET, comme l'immersion et l'*Optical Proximity Corrections* ou OPC (voir annexe A) pour continuer à produire les circuits les plus avancés. Les limitations de la lithographie se répercutent alors sur le design : les designers doivent désormais prendre en compte de plus en plus de configurations de motifs interdites par les limitations lithographiques. Les limites de la lithographie entraînent une séparation entre la demi-période du niveau METAL1 et la désignation du nœud technologique. Celui-ci perd sa définition physique, mais reste néanmoins utilisé pour des motifs de comparaison et de marketing.

Depuis 2008 : la lithographie, limitation de la miniaturisation À partir du nœud 45nm, les motifs sont tellement denses qu'il est impossible de les imager convenablement dans la résine en une seule exposition avec un scanner utilisant une longueur d'onde de 193nm. La lithographie *Extreme Ultra-Violet* (ou EUV), utilisant une longueur d'onde de 13.5nm, n'est pas prête à être utilisée industriellement, malgré plusieurs années de développement. Il faut alors continuer à utiliser la lithographie à 193nm et séparer le design en deux masques, chaque masque devant pouvoir être imagé convenablement : c'est la *double exposition* (ou *double patterning* en anglais).

Différents procédés de double exposition existent mais chacun entraîne une décomposition du design spécifique, de manière à ce que les motifs soient imprimés dans la résine sans erreur. Le design n'est plus découplé du procédé de fabrication, et les règles de dessin des transistors dépendent du procédé de double exposition considéré pour la fabrication de la puce.

La diminution des dimensions se heurte aujourd'hui à un mur économique : l'introduction de la double exposition devait permettre d'attendre jusqu'à l'introduction de scanners EUV suffisamment mature pour la production. Malheureusement, le retard accumulé sur le développement des sources pour l'EUV en fait une technologie économiquement trop onéreuse, et l'absence d'outils d'écriture économiquement viable en terme de défektivité et de débit impose l'utilisation de double, voir de triple, exposition, pour les nœuds les plus avancés (ces techniques sont dénommées *multiple patterning* en anglais). En effet, l'ITRS prédit dans sa feuille de route de 2012 (figure 1.5 extrait de [6]), une explosion du nombre de solutions potentielles, dont pour les nœuds les plus avancés :

- *DP/MP* : Double/Multiple exposition
- *EUV* : Extrême Ultra-Violet
- *ML2* : Lithographie par faisceau d'électrons (Mask-Less Lithography)
- *DSA* : Auto-assemblage dirigé par copolymères à blocs (Directed Self-Assembly)
- *imprint* : Nano-impression (Nano-Imprint)

En parallèle, l'essor de nouveaux marchés comme celui de la téléphonie mobile a modifié les figures de mérites des puces microélectronique : d'une "course

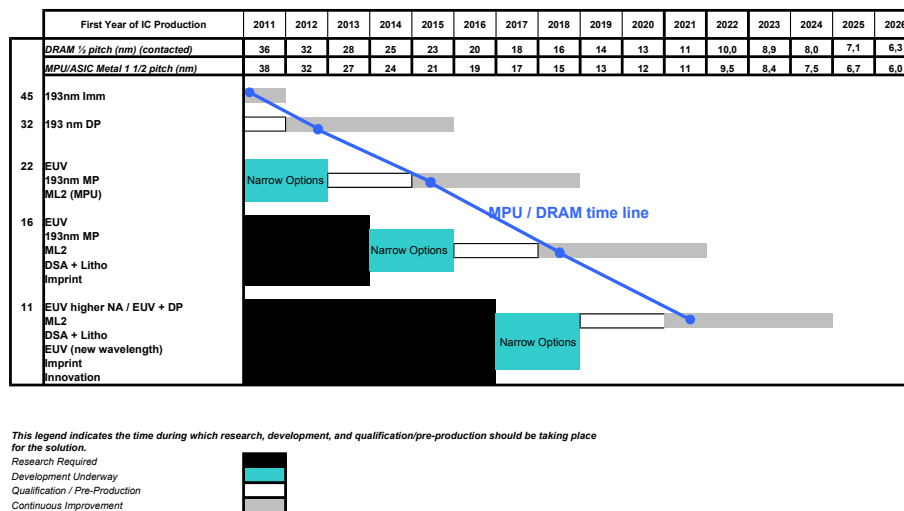


FIGURE 1.5 – Feuille de route pour la lithographie de l'ITRS.

aux méga-hertz", l'industrie doit désormais décliner ses produits suivant leur coût, performance et consommation électrique. Par exemple, nous pouvons voir sur la figure 1.6 un design nécessitant une double exposition pour les contacts (figure 1.6 gauche), permettant de bonnes performances (grande zone active) et une bonne densité. Sur la figure 1.6 milieu, on peut voir un design en simple exposition pour les contacts mais avec une perte de surface de zone active, et à droite un design en simple exposition avec de bonnes performances mais une perte de densité. Le choix de la simple ou double exposition, ainsi que les techniques RET utilisés, dépendent alors du marché adressé par la puce (haute performance ou basse consommation, par exemple).

De plus, à partir du nœud 22nm, l'industrie micro-électronique est confrontée à des limitations dues à l'architecture plane utilisée pour les transistors, et doit en trouver de nouvelles pour continuer l'avancée technologique. Aujourd'hui, deux architectures coexistent :

- le *Fin Field Effect Transistor* (FinFET), développé par INTEL [7]
- le *Fully-Depleted Silicon On Insulator* (FDSOI) développé par Soitec, STMicroelectronics et le CEA-LETI [8]

Le FinFET est une architecture consistant en un canal vertical entouré sur trois de ces côtés par la grille, alors que le FDSOI consiste à fabriquer des transistors planaires sur une fine couche de quelques nanomètres de silicium déposée sur de l'isolant. Ces deux architectures ont pour but un meilleur contrôle du transport des charges pour éviter les courants de fuite.

Aujourd'hui, les limitations techniques et économiques de l'étape d'impression contraignent les designs et freinent l'innovation technologique. L'industrie cherche aujourd'hui activement un remplacement plus économique à la lithogra-

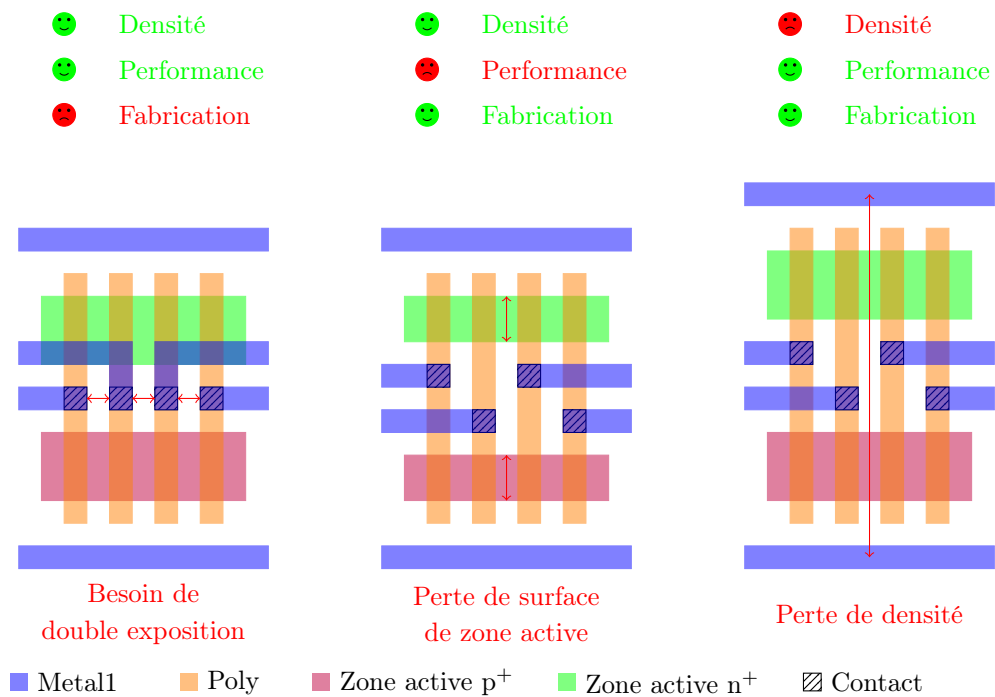


FIGURE 1.6 – Comparaison de trois dessins de portes NAND à 4 entrées. Les flèches rouges représentent les limitations induites par les choix de design et de procédés de fabrication. Pour simplifier les schémas, plusieurs lignes de METAL1 et designs ne sont pas représentés.

phie optique pour les nœuds technologiques avancés.

Positionnement de la thèse L'industrie micro-électronique doit aujourd'hui faire face à une diversité d'architectures (FinFET, FDSOI et planaire), de procédés lithographiques et de choix de techniques RET (masque binaire ou à décalage de phase, utilisation d'OPC simple ou agressif, illumination conventionnelle ou pixélisée,...). Les différentes technologies proposées ont des stades de maturité, des coûts et des impacts sur les design différents.

Cette diversité permet aux industries d'adapter les technologies utilisées au choix du type de puce à fabriquer : depuis l'essor des smartphones, les industries micro-électroniques doivent différencier leurs produits selon la performance, le coût ou encore la consommation énergétique. La loi de Moore, dont l'industrie s'est éloigné (en terme de diminution des dimensions) devient obsolète, et la dénomination du nœud technologique devient un comparatif de performance marketing.

Les nouvelles techniques lithographiques requièrent des études de procédés, mais également de modélisation. En effet, par rapport aux motifs sur le masque, les motifs dans la résine peuvent présenter des défauts tels que des coins arrondis, des rétrécissements de lignes ou des ponts entre les motifs. Ces défauts peuvent diminuer les performances de la puce et peuvent même l'empêcher de fonctionner correctement. Au fur et à mesure que de nouveaux procédés apparaissent pour continuer à diminuer la taille critique des motifs, l'OPC doit prendre en compte de plus en plus d'effet pour assurer la conformation des motifs sur la plaquette de silicium au design.

Dans cette thèse, nous traiterons de la modélisation appliquée à deux procédés lithographiques avancés différents, le *Sidewall-Image Transfer* (SIT) parfois appelé *Self-Aligned Double Patterning* (SADP) et le *Directed Self-Assembly* (DSA). Ces deux procédés continuent à utiliser les outils lithographiques existant (scanner 193nm immersion), et permettent une augmentation de la résolution grâce à des étapes additionnelles. Dans cette thèse, nous ne traiterons que de la lithographie optique, et utiliserons le terme "lithographie" pour désigner sans distinction soit l'exposition d'une galette de silicium par un outil lithographique, soit la création d'une couche sacrificielle par une série d'étapes de procédés pour un dépôt ou une gravure subséquente (par exemple pour de la double exposition).

Chapitre 2

Lithographie avancée

2.1 Double exposition

Les deux principaux procédés de double exposition utilisant deux étapes lithographiques sont les techniques dites de *Litho-Etch-Litho-Etch* (LELE) et de *Sidewall Image Transfer* (SIT).

Le procédé LELE (décrit figure 2.1 à gauche) consiste en une première lithographie, qui est gravée dans une couche temporaire : le masque dur. Après avoir enlevé la résine, une nouvelle couche de masque dur et de résine est déposée. Une deuxième lithographie est alors effectuée puis transférée dans le deuxième masque dur. Le motif final gravé dans le substrat est alors la combinaison des deux lithographies.

Le procédé SIT (décrit figure 2.1 à droite) consiste en une première lithographie, donnant lieu à la formation d'un mandrin soit en résine (directement après l'étape de lithographie), soit dans un matériau sacrificiel faisant office de masque dur (après avoir gravé la résine développée). Un espaceur (oxyde ou nitrure) est ensuite déposé de manière conforme sur le mandrin, puis gravé de façon anisotrope de manière à ne laisser de l'espaceur que sur les flancs du mandrin. Le mandrin est ensuite retiré, et une nouvelle exposition permet de masquer les parties inutiles. Le motif final résulte alors de la combinaison des espaceurs situés sur les flancs du mandrin, et du motif de masquage.

Pour utiliser avec succès la double exposition, il faut que le design puisse être décomposable en deux masques (litho1 et litho2 pour LELE, mandrin et masquage pour SIT). Cela impose des restrictions sur les motifs pouvant être utilisés par les designers. Par exemple, sur la figure 2.2 à gauche sont représentés deux designs qui possèdent des espaces entre les lignes trop petits pour être résolus en simple exposition (flèches rouge sur le schéma). Ces deux motifs doivent donc être décomposés en deux masques, soit dans une approche LELE, soit dans une approche SIT. Au centre de la figure 2.2 se trouve la décomposition de ces motifs, pour LELE et SIT. Dans l'approche LELE, en haut dans la figure,

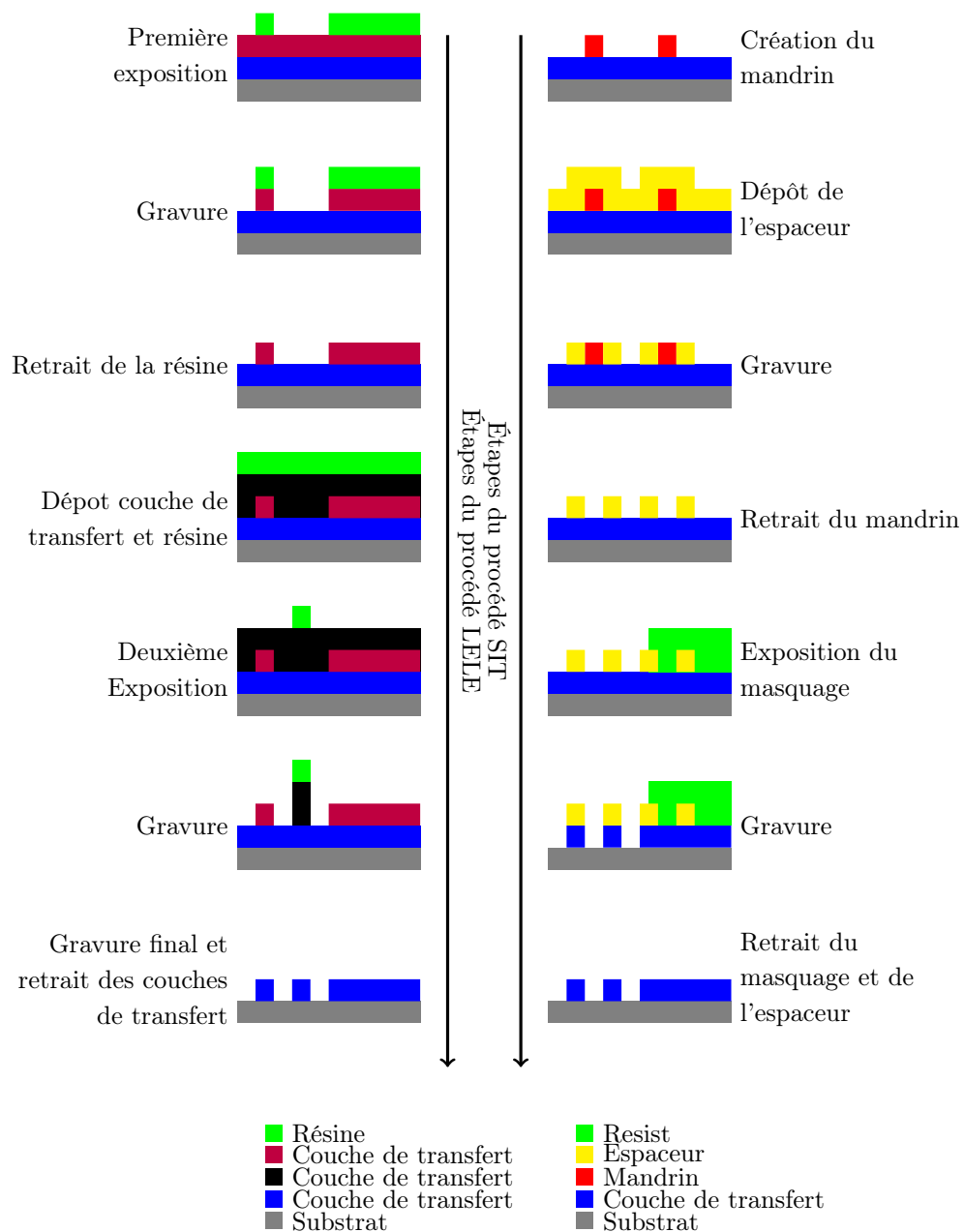


FIGURE 2.1 – Gauche : procédé LELE. Droite : procédé SIT

la ligne du centre du motif est placée sur l'autre masque et allongée, de manière à former une zone de recouvrement entre les motifs issus des deux masques. Cette zone permet d'assurer un bon contact électrique entre les parties du motif final issus des différents masques. Ce motif, décomposable en LELE, n'est pas décomposable en SIT. En effet, à cause de l'utilisation de l'espaceur, ces zones

de recouvrement sont interdites. L'autre motif est lui décomposable en LELE comme en SIT.

Les erreurs d'alignement entre les deux masques survenant lors des expositions sont d'une importance capitale pour le succès de la double exposition. Sur la figure 2.2 à droite est représentée l'influence d'une erreur d'alignement entre les deux masques dans le cas d'un procédé LELE et SIT. Dans le procédé LELE, les erreurs d'alignement peuvent entraîner un mauvais recouvrement des motifs issus des deux masques (figure 2.2 en haut à droite) ou une variation de la distance entre les lignes, donnant lieu à des phénomènes capacitifs parasites. Dans le cas du SIT, les erreurs d'alignement peuvent être moins critiques. En effet, en plaçant les bords des motifs de masquage sur l'espaceur, le motif final transféré dans le substrat n'est pas sensible aux erreurs de recouvrement des masques. De plus, même si deux lignes peuvent être définies une par l'espaceur et l'autre par le masquage (auquel cas nous nous retrouverions dans la même situation qu'avec le LELE), une majorité de lignes adjacentes sont définies par l'espaceur. Cela permet à l'espace entre ces lignes de ne pas être sensible aux erreurs de recouvrement entre les masques, car la taille de l'espace est fixée par la largeur du mandrin.

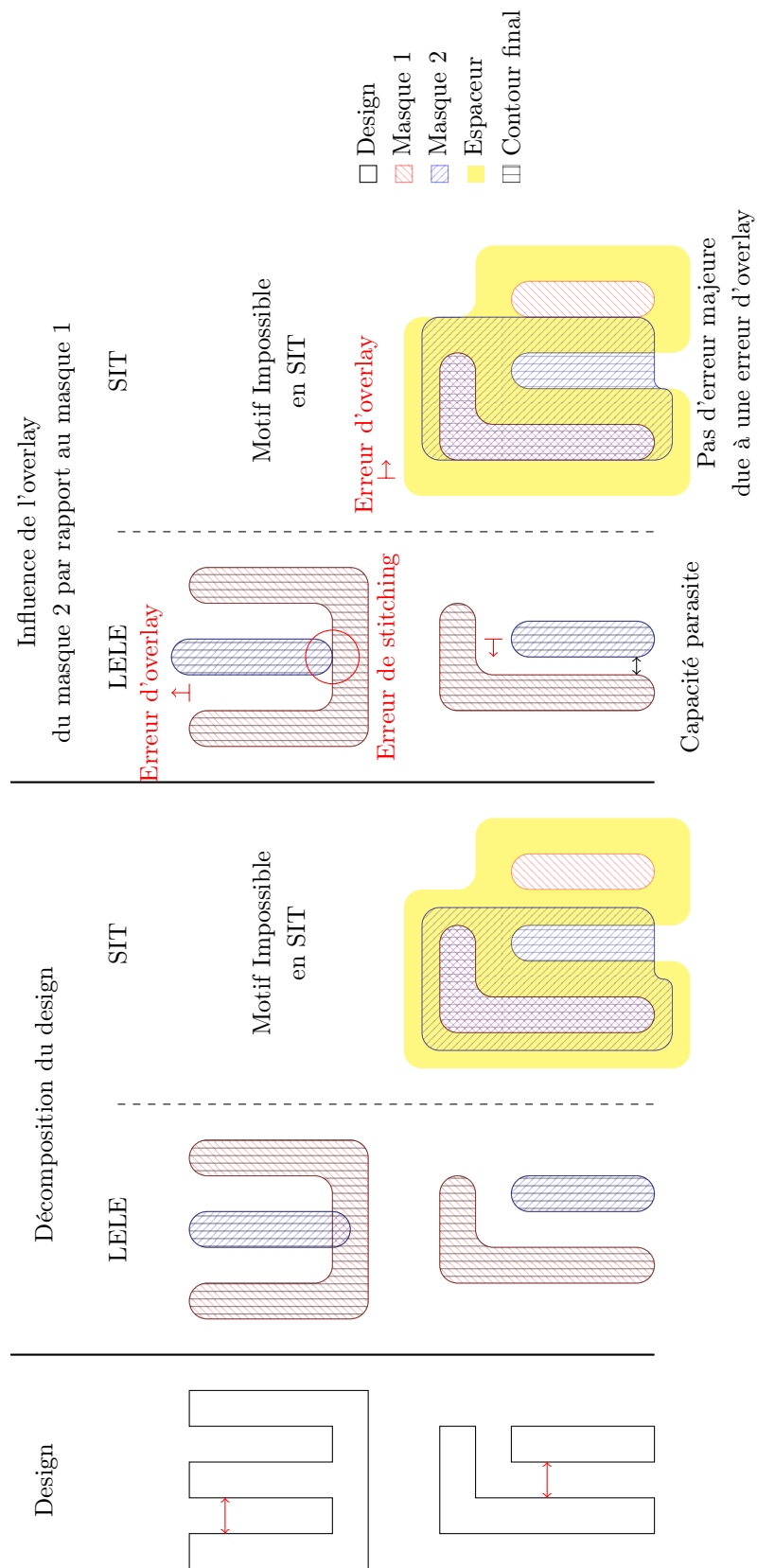


FIGURE 2.2 – Gauche : Deux designs nécessitant la double exposition. Flèches rouges : espaces trop petits pour la simple exposition. Centre : Décomposition des design en deux masques pour LELE et SIT. Droite : influence d'une erreur d'overlay entre les deux masques pour le LELE et le SIT. Le masque 2 du procédé SIT représente des ouvertures dans la résine.

L'approche SIT contraint les règles de dessin par rapport à l'approche LELE, mais est beaucoup moins sensible aux erreurs de recouvrement entre les masques. Il en résulte un meilleur contrôle des dimensions, car les dimensions des lignes et des espaces sont fixées par l'exposition du mandrin (pour les espaces) et l'épaisseur d'espaceur déposé (pour les lignes), et non du recouvrement entre les deux masques, comme en LELE ([6] *Lithography 2011 Chapter* [9] et [10]). Le meilleur contrôle des dimensions du procédé SIT permet de diminuer les variations de délais et de couplages entre les lignes d'interconnexions ([6]).

Le procédé SIT permet donc un meilleur contrôle des dimensions qui se traduit par un meilleur contrôle des caractéristiques électriques des interconnexions. Ce procédé utilise des étapes de fabrication supplémentaires par rapport au LELE (dépôt et gravure de l'espaceur), et il est donc important d'utiliser une intégration permettant de minimiser le coût du procédé SIT.

L'une des approches possibles pour cela est d'utiliser un mandrin en résine, économisant ainsi une gravure du mandrin dans un masque dur. Le profil du mandrin influera alors fortement sur le profil de l'espaceur, et sur les dimensions finales [11][12]. Un mandrin en masque dur a en général un profil plus vertical dû à la gravure, et donc une influence moindre sur le profil de l'espaceur.

La prédiction et le contrôle du profil de résine est donc primordial pour l'utilisation d'un mandrin en résine pour le procédé SIT.

2.2 Auto-assemblage dirigé

L'auto-assemblage dirigé (*Directed Self-Assembly* ou *DSA* en anglais) est une technique de lithographie basée sur l'organisation de copolymères à blocs sur un substrat pré-imprimé.

Un copolymère est constitué de monomères de différents types reliés entre eux par des liaisons covalentes. Il en existe plusieurs types :

- copolymère statistique comportant une distribution aléatoire de monomères A et B (A-r-B)
- copolymère alterné comportant une alternance de monomères A et B (A-a-B)
- copolymère à blocs composé de deux chaînes de polymère A et B relié entre elles par une liaison covalente (A-b-B)

Nous ne considérerons ici que les copolymères à blocs, et en particulier les systèmes composés de PS (polystyrène) et de PMMA (polyméthacrylate de méthyle), communément dénommé PS-b-PMMA. Ces deux composants se repoussent naturellement, et tendent à se séparer en deux phases distinctes. De par la liaison covalente reliant les chaînes de PS et de PMMA, la taille des domaines ainsi formés sera finie, et le copolymère s'organisera avec une période spatiale spécifique au copolymère considéré. De plus, en fonction de la fraction d'un polymère par rapport à l'autre, plusieurs structures peuvent être obtenues, comme des lamelles (copolymère à blocs lamellaire) ou des cylindres (copolymère

à blocs cylindrique). L'organisation sur une surface homogène donne lieu à une répartition aléatoire des phases, mais qui peut être contrôlée par un contraste chimique ou topographique, donnant lieu à un procédé de *chémo-épitaxie* ou *grapho-épitaxie*, respectivement.

Sur la figure 2.3 en haut est représenté le procédé DSA par grapho-épitaxie. Le procédé commence par définir un motif de guide, comme une tranchée ou un trou. Le copolymère est alors étalé sur la plaque et remplit le guide. En effectuant un recuit thermique ou en ajoutant un solvant, la mobilité des chaînes augmente et le copolymère à blocs se sépare en deux phases riches en PS et PMMA respectivement. Le PMMA est alors sélectivement retiré par des procédés chimiques et/ou physiques, puis le PS est utilisé comme masque dur pour transférer le motif dans les couches inférieures. Dans le procédé DSA par chemo-épitaxie (figure 2.3 bas), le substrat subit une modification chimique de sa surface de manière à créer des zones attirant préférentiellement le PS ou le PMMA, ou des zones neutres n'attirant préférentiellement aucun des deux blocs du copolymère. Après le dépôt du copolymère à bloc, un traitement thermique est effectué comme pour la grapho-épitaxie. Grâce au contraste chimique du substrat, le copolymère ne s'organisera pas de manière aléatoire, mais aura tendance à s'organiser selon le contraste chimique du substrat.

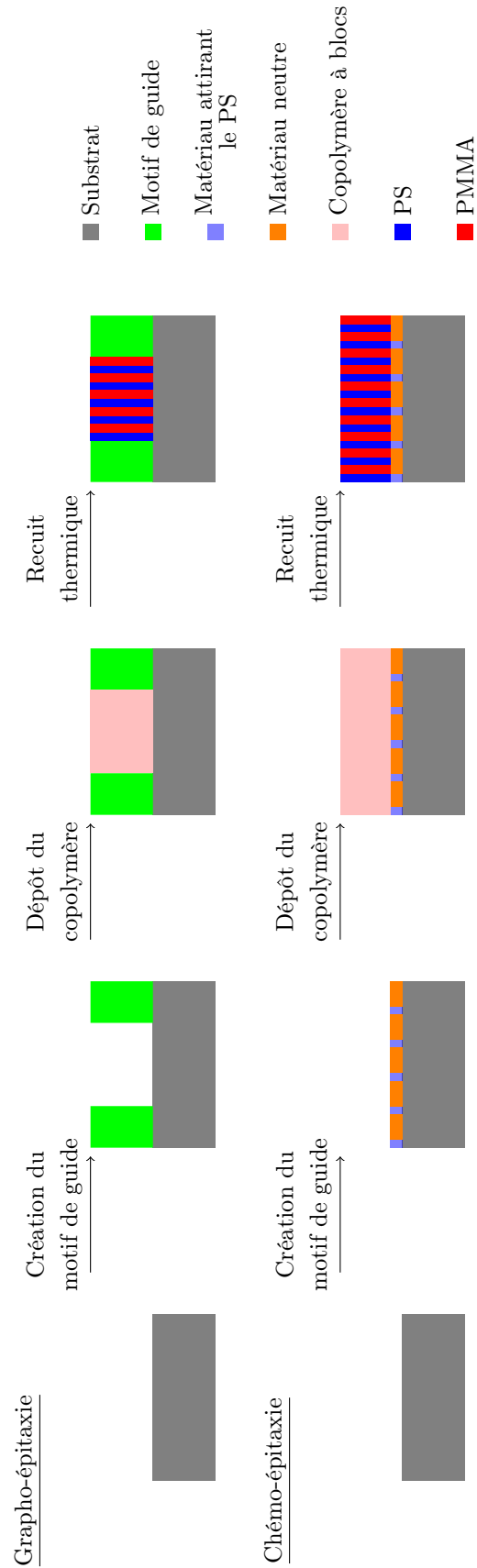


FIGURE 2.3 – En haut : procédé de grapho-épitaxie. En bas : procédé de chémo-épitaxie.

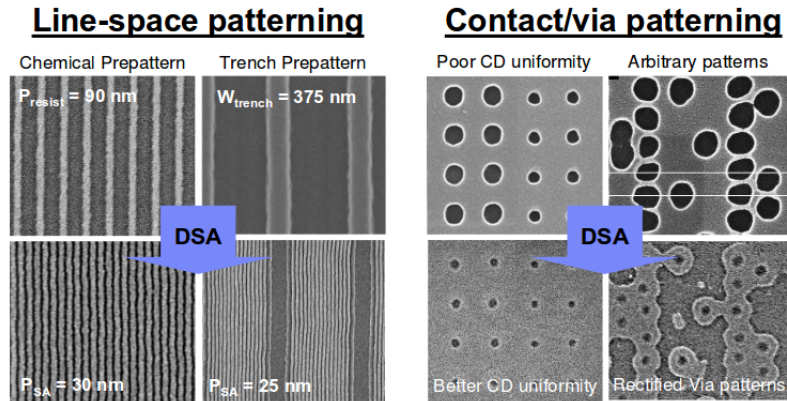


FIGURE 2.4 – Utilisation du DSA pour une application lignes (à gauche) et contacts (à droite). Image tirée de [16]

Grâce au DSA, nous pouvons avoir des périodes très agressives, définies par le copolymère utilisé, en utilisant une seule étape de lithographie réalisée avec les moyens lithographiques disponible aujourd'hui dans l'industrie. Selon le type de copolymère utilisé (lamellaire ou cylindrique), des réseaux denses de lignes ou de contacts peuvent être obtenus [13] [14] [15]. Sur la figure 2.4 extraite de [16] est représentée à gauche une application lignes du DSA, avec la chémo-épitaxie et la grapho-épitaxie. Nous voyons que le DSA permet une division agressive de la période du motif initial. Dans la partie de droite est représentée une application contact par grapho-épitaxie. Nous voyons que l'utilisation du DSA permet d'obtenir en plus de contacts plus petits, une meilleure uniformité des dimensions des contacts et permet de rectifier des erreurs dans le motif de guide.

Les copolymères à blocs possèdent plusieurs paramètres influant sur la morphologie (lignes ou contacts) et la périodicité des motifs réalisés :

- la longueur de Khun b
- la longueur de chaîne N
- le paramètre de Flory χ
- la proportion relative de chaque bloc f

La longueur de Khun (appelée aussi longueur de segment) et la longueur de chaîne sont les longueurs moyennes des monomères et des chaînes de polymères. La longueur de Khun est un paramètre dépendant des monomères considérés, tandis que la longueur de chaîne est un paramètre dépendant du procédé de polymérisation. Ces deux paramètres influent sur l'encombrement spatial de chaque domaine du copolymère à blocs, et donc influent sur la période des domaines.

Le paramètre de Flory influe sur l'interaction entre les deux blocs et est capital pour le DSA, l'organisation des copolymères à blocs reposant sur une

ségrégation des deux espèces présentes dans le copolymères. Ce paramètre dépend des monomères considérés, et impose donc certains couples de monomères, pour garantir une séparation totale des deux espèces.

La proportion relative de chaque espèce entraînera une séparation selon certaines morphologies. Par exemple, pour un copolymère à blocs à base de PS et de PMMA, une proportion de PMMA de 0.5 entraînera une organisation de type lamellaire, alors qu'une proportion de 0.3 entraînera une organisation de cylindres de PMMA dans une matrice de PS.

L'utilisation du procédé DSA demande de la recherche au niveau des procédés de fabrication, mais également au niveau de la modélisation, de manière à prédire le placement des différents domaines du copolymère à bloc.

Chapitre 3

Objectifs de la thèse

Aujourd'hui, l'industrie doit continuer à utiliser la lithographie à une longueur d'onde de 193nm pour les nœuds technologiques avancés, en utilisant des techniques nouvelles, comme le SIT et le DSA, en attendant la disponibilité de nouveaux outils lithographiques comme l'EUV ou les outils lithographiques à multi-faisceaux d'électron. Le SIT peut être utilisé pour des applications lignes (pas de motif 2D) à partir du nœud technologique 32nm et le DSA est présenté pour des applications de contact, avec l'approche réduction de contact et l'approche multiplication de contacts à partir du nœud 14nm. L'utilisation de ces procédés doit être conjointe avec l'utilisation de techniques d'amélioration de la résolution (RET) et d'OPC. L'OPC se chargeant de faire le lien entre le design et le procédé de fabrication par le biais de modèles, il est nécessaire que ces modèles soient prédictifs pour s'assurer que les masques lithographiques permettent d'imprimer les motifs voulus, et détecter d'éventuels défauts pouvant rendre inutilisable la puce micro-électronique.

L'objectif de la thèse est l'amélioration de la pertinence des modèles OPC, par l'étude des techniques lithographiques par division de pas de réseau SIT et DSA.

La thèse sera organisée en deux parties : une partie sur la modélisation pour le SIT et une partie sur la modélisation pour le DSA.

Modélisation pour le SIT Dans cette partie, nous étudierons un modèle résine 3D commercial, utilisé pour le procédé SIT dans le cas où l'espaceur est déposé directement sur la résine. Les modèles résines OPC actuels sont des modèles 2D permettant de prédire les contours de la résine à une hauteur spécifiée du substrat. Ils ne permettent pas de prédire avec précision le profil de la résine. Nous présenterons ce modèle, et traiterons des méthodologies que nous avons mises en place pour créer le jeu de données de calibration à partir de deux outils de métrologies différentes, et pour calibrer le modèle.

Modélisation pour le DSA Un modèle empirique commercial pour le DSA n'existant pas, nous avons développé un modèle physique 2D pour l'approche grapho-épitaxie. Dans cette partie, nous présenterons les différentes dérivations du modèle existantes et les algorithmes utilisés et le confronterons à des données expérimentales obtenues avec des copolymères à blocs cylindriques dans une approche de réduction et de multiplication de contacts.

Deuxième partie

Modélisation des procédés SIT et DSA pour les nœuds technologiques avancés

Chapitre 4

Modélisation pour SIT

Les outils OPC utilisent des modèles empiriques rapides pour prédire les contours de résine à partir des motifs sur le masque et des conditions d'exposition de défocus et de dose. Pour prédire le motif final obtenu avec un procédé SIT, nous pouvons utiliser les outils OPC existants de la manière suivante : à partir du masque du mandrin, nous simulons le contour de la résine. Nous grossissons ensuite ce contour d'une quantité égale à l'épaisseur d'espaceur déposée, puis combinons par une opération booléenne *XOR* ce contour grossi avec le contour original du mandrin, pour obtenir le contour de l'espaceur après le retrait du mandrin (voir figure 2.1 à droite pour la liste des étapes du procédé SIT). Un autre modèle OPC nous permet de déterminer le contour de la lithographie de masquage. Le motif final gravé dans le substrat est alors une combinaison booléenne des contours de l'espaceur et du masquage : *NOT (espaceur AND masquage)*. La figure 4.1 représente les étapes pour la simulation d'un procédé SIT.

Les simulations des motifs imprimés dans la résine des modèles OPC actuels étant en 2D, nous ne pouvons pas aborder la problématique du profil de résine. Il est donc nécessaire d'utiliser un modèle résine 3D, qui se doit d'être rapide pour pouvoir être utilisé en OPC.

4.1 Modèle résine 3D

Le modèle utilisé sera le modèle *Resist 3 Dimensional* (R3D) de Brion Technologies, fournisseur de solutions OPC. Ce modèle est utilisé pour prédire le profil de la résine, la perte d'épaisseur durant l'étape de développement (effets introduisant des défauts lors des gravures subséquentes) et l'impression des *Sub-Resolution Assist Features* ou SRAF (voir annexe A). Il est composé de deux parties : une partie optique et une partie résine.

La partie optique modélise le masque et le scanner et permet de prédire l'image aérienne du masque, grâce à la méthode de HOPKINS et le calcul des

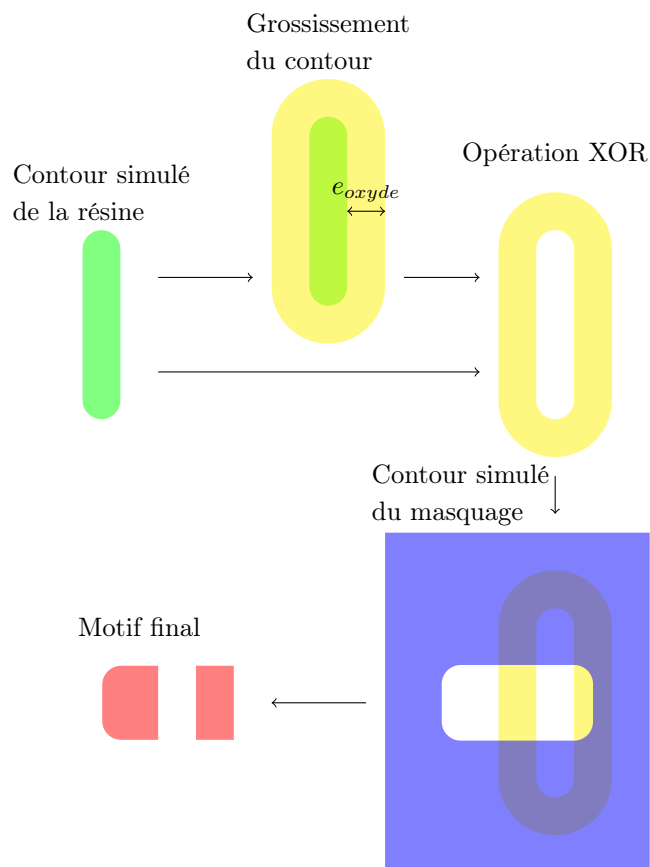


FIGURE 4.1 – Étapes de modélisation du procédé SIT avec les outils OPC, à partir des contours 2D simulés des lithographies de mandrin et de masquage. Les opérations booléennes et de grossissement de contour sont implémentées nativement dans le logiciel. e_{oxyde} est l'épaisseur d'oxyde déposée sur le mandrin.

Transmission Cross Coefficients. La méthode de HOPKINS permet de séparer le calcul de l'intensité de l'image aérienne en deux : une partie provenant du masque et une partie provenant du système optique du scanner, les *TCC*. Ainsi, en calculant et en gardant les TCC en mémoire, il est possible de diminuer le temps de simulation, en ne calculant que les effets du masque sur l'image aérienne à chaque simulation.

La partie résine modélise l'interaction entre la résine photosensible et la lumière, les réactions chimiques au sein de la résine, le recuit thermique et le développement. Ce modèle est basé sur la simplification d'un modèle physique de résine à amplification chimique couplé à un modèle empirique pour le développement.

Le modèle R3D est dérivé des modèles 2D de Brion Technologies, et ne modifie que la partie résine. Nous laisserons donc la partie optique de côté, et détaillerons les caractéristiques du modèle de la résine, pour comprendre les phénomènes physiques en jeux et les approximations faites par le modèle R3D dans le but d'accélérer le temps de calcul [17].

4.1.1 Modèle physique d'une résine à amplification chimique

Les résines à amplification chimique sont constituées d'une matrice polymère dont la solubilité peut être contrôlée par une réaction chimique entre un groupe de protection et un acide. Elles renferment également un groupe (le *Photo-Acid Generator*) générant un acide (A) sous exposition lumineuse, et une base (B).

Lors de l'exposition de la résine, le PAG réagit avec les photons pour générer de l'acide suivant la réaction suivante :



En notant $[X]$ la concentration normalisée du composé X , on peut déterminer la concentration d'acide issue de l'exposition (équation 4.1) par :

$$\frac{\partial [PAG]}{\partial t} = -CI[PAG] \quad (4.2)$$

$$[A] = 1 - [PAG] \quad (4.3)$$

avec C et I , le paramètre de Dill décrivant l'efficacité de la réaction et l'intensité lumineuse respectivement. L'image optique dans la résine est ainsi transformée en une distribution d'acide dans la résine.

L'exposition est ensuite suivie d'un recuit thermique pour activer la réaction de déprotection de la résine, ainsi que pour faire diffuser l'acide, dans le but de limiter l'effet des ondes stationnaires lors de l'exposition. En effet, une partie de la lumière est réfléchi à l'interface entre la résine et le substrat et interagit avec la lumière incidente, donnant lieu à des ondes stationnaires. Ces ondes vont entraîner un phénomène de vaguelettes sur les flancs de la résine

après développement. L'utilisation de couches anti-refl ctives permet d'éviter ce phénomène. Pendant le recuit, la base réagit avec l'acide, catalyseur de la réaction de déprotection de la résine, permettant un contrôle de sa diffusion et empêchant ainsi une déprotection incontrôlée de la résine. En notant k_A et k_B les constantes de réactions de la réaction de déprotection de la résine et de la réaction acide/base respectivement, ainsi que R et S , la résine protégée et déprotégée respectivement, nous pouvons écrire les équations chimiques en jeux :



En supposant que les groupes contrôlant la solubilité ne diffusent pas car fixés sur la matrice polymère de la résine, nous pouvons suivre l'évolution des quantités $[A]$, $[B]$ et $[R]$ au cours des réactions des équations (4.4) et (4.5) par les équations suivantes :

$$\frac{\partial [R]}{\partial t} = -k_A [A] [R] \quad (4.6)$$

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = -k_B [B] [A] + D_A \nabla^2 [A] \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial [B]}{\partial t} = -k_B [A] [B] + D_B \nabla^2 [B] \quad (4.8)$$

avec D_X la constante de diffusion de l'espèce X . Nous remarquons dans les équations (4.7) et (4.8) la présence de termes de diffusion $D_X \nabla^2 [X]$ pour l'acide et la base.

Une fois le recuit effectué, un modèle empirique permet de déterminer la vitesse de développement V en fonction de la concentration de résine non-déprotégée $[R]$. Plusieurs modèles existent, dont le modèle de MACH[18] :

$$V([R]) = V_{max} \frac{(a+1)([R])^n}{a + ([R])^n} + V_{min} \quad (4.9)$$

avec :

- $a = \frac{n+1}{n-1}(1 - R_{seuil})^n$
- V_{max} : vitesse de développement de la résine non protégée
- V_{min} : vitesse de développement de la résine protégée
- R_{seuil} : seuil de développement
- n : sensibilité du développeur

avec $V_{max} \gg V_{min}$.

Le profil de la résine est ensuite déterminé en résolvant l'équation eikonale :

$$\|\overrightarrow{\nabla T(x, y, z)}\| V(x, y, z) = 1 \quad (4.10)$$

avec $T(x, y, z)$ le temps nécessaire au développeur pour arriver au point de coordonnées (x, y, z) . $V(x, y, z)$ est la vitesse de développement au point (x, y, z) , calculé grâce à la concentration locale $[R](x, y, z)$. Le contour $T(x, y, z) =$ temps de développement nous permet alors de déterminer le profil de la résine après développement.

4.1.2 Modèle R3D de Brion Technologies

Le modèle calcule la concentration d'acide après exposition en linéarisant la solution de l'équation (4.2) :

$$[A] = 1 - e^{-C t_{\text{expo}} I} \approx C t_{\text{expo}} I \quad (4.11)$$

avec t_{expo} le temps d'exposition. Le modèle détermine ensuite la concentration normalisée de résine non-déprotégée $[S]$ par :

$$[S] = 1 - [R] = 1 - e^{-k_A \int_0^{t_{\text{recuit}}} [A] dt} \approx k_A \int_{t_{\text{recuit}}} [A] dt \quad (4.12)$$

où nous avons utilisé un développement limité au premier ordre de la fonction e^x en 0. L'intégrale de l'équation 4.12 est calculée par une somme finie : $[S] = k_A \sum_{i=0}^N [A](t_i) \Delta_t$ avec $t_0 = 0$, $t_N = t_{\text{recuit}}$ le temps de recuit et $\Delta_t = t_{i+1} - t_i$.

La concentration en acide $[A]$ est déterminée par une combinaison linéaire des solutions de l'équation 4.7 sous 3 hypothèses différentes :

$[B] = 0$ Il n'y a pas de base, et donc pas de réaction diminuant la concentration d'acide. L'équation 4.7 peut se réécrire :

$$\frac{\partial [A]}{\partial t} = D_A \nabla^2 [A] \quad (4.13)$$

ce qui revient à étudier la diffusion de l'acide pendant le recuit.

La solution de ce problème de diffusion pure peut s'exprimer à l'aide d'une convolution par une fonction gaussienne :

$$[A](t_i) = [A](t_0) * G(\sigma_i) \quad (4.14)$$

avec $\sigma_i = \sqrt{2D_A t_i}$ et $*$ l'opérateur de convolution.

$k_B = \infty$ et $D_A = D_B = 0$ La base et l'acide réagissent instantanément, et il n'y a pas de diffusion. La concentration en acide est constante au cours du temps et égale à :

$$[A] = \max([A] - [B], 0) \quad (4.15)$$

$k_B = \infty$ La base et l'acide réagissent instantanément, et l'acide et la base diffusent. La concentration d'acide à chaque instant est déterminée en considérant la réaction instantanée entre l'acide et la base, puis la diffusion sans réaction des espèces chimiques :

$$[A](t_{i+1}) = \max([A](t_i) - [B], 0) * G(\sigma_i^A) \quad (4.16)$$

$$[B](t_{i+1}) = \max([B](t_i) - [A], 0) * G(\sigma_i^B) \quad (4.17)$$

avec $\sigma_i^X = \sqrt{2D_X(t_{i+1} - t_i)}$.

Ayant déterminé la concentration en acide dans ces trois cas particuliers, la concentration normalisée en résine non-déprotégée $[R]$ est déterminée par une combinaison linéaire. Au lieu de calculer la vitesse de développement et appliquer un seuil sur le temps de développement (fonction $T(x, y, z)$ de l'équation 4.10), le modèle R3D considère que l'effet du développement est implicitement modélisé par la calibration, et applique un seuil $[R]_{seuil}$ sur $[R]$.

Tous ces termes existent déjà dans le modèle 2D de Brion Technologies. Le modèle R3D prend également en compte des effets du développement à travers l'épaisseur de la résine, grâce à un seuil dépendant de la hauteur dans la résine ($[R]_{seuil}(z)$), ainsi qu'une contamination d'acide ou de base à travers les interfaces supérieure et inférieure de la résine. Cette contamination modifie la quantité d'acide, et peut être modélisée par une addition ou une mise à l'échelle de la concentration d'acide sur une distance prédéfinie à partir des surface supérieure et inférieure de la résine :

$$[A]_{contamination} = \begin{cases} M_{haut} [A](t_0) + A_{haut} & \text{si } z > z_{haut} \\ [A](t_0) & \text{si } z_{bas} < z < z_{haut} \\ M_{bas} [A](t_0) + A_{bas} & \text{si } z < z_{bas} \end{cases} \quad (4.18)$$

avec M_x et A_x les coefficients de mise à l'échelle et d'addition d'acide respectivement. Le modèle R3D ne considère pas de réaction entre l'acide et la base dans la direction z , et ne considère qu'un problème de diffusion dans cette direction. La diffusion de l'acide est déterminée par la diffusion de l'image dans la résine I , à un facteur de proportionnalité près (eq 4.11). La diffusion de l'image dans la résine utilisée par le modèle R3D permet de prendre en considérations les interférences lumineuses donnant lieu à des ondes stationnaires [17].

La calibration des paramètres du seuil variable est effectuée directement par le logiciel, et ne nécessite pas d'intervention de l'utilisateur. 7 paramètres (tableau 4.1) devront être calibrés par l'utilisateur, en cherchant les valeurs permettant d'obtenir la meilleure prédiction du modèle par rapport aux données expérimentales.

4.2 Plan expérimental

Pour calibrer le modèle R3D, des données à différentes hauteurs de la résine sont nécessaires. Ces données peuvent être acquises par AFM3D, scatterométrie, ou encore par une coupe transverse d'un motif de résine. Nous utiliserons dans cette étude des mesures provenant d'un AFM3D.

L'AFM3D consiste en une pointe vibrante qui vient palper les flancs d'un motif, permettant d'obtenir des informations sur son profil de manière non-destructive. Cette métrologie est limitée par la taille de la tranchée mesurée. En effet, la tranchée doit être suffisamment large pour que le mouvement de la pointe n'y soit pas gêné. Également, la vibration de la pointe étant unidirectionnelle, seuls les motifs 1D peuvent être convenablement mesurés.

Paramètre	Description
z_{Sigma}	Modélise la diffusion optique verticale avec un filtre gaussien dépendant de z
A_{haut}	Modélise l'addition d'acide dans le haut de la résine avec une distribution Gaussienne
M_{haut}	Modélise la mise à l'échelle d'acide dans le haut de la résine avec une distribution exponentielle
z_{haut}	Définit la portée de A_{haut} et M_{haut}
A_{bas}	Modélise l'addition d'acide dans le bas de la résine avec une distribution Gaussienne
M_{bas}	Modélise la mise à l'échelle d'acide dans le bas de la résine avec une distribution Gaussienne
z_{bas}	Définit la portée de A_{bas} et M_{bas}

TABLE 4.1 – Paramètres du modèle R3D à calibrer en plus des paramètres des modèles résine 2D standard

Une autre limitation de l'AFM3D est le temps nécessaire à la mesure, qui limite le nombre de points mesurés. Pour disposer d'un jeu de données de calibration suffisant à une bonne calibration du modèle, nous utiliserons des mesures CD-SEM standard (la métrologie de choix dans l'industrie micro-électronique), permettant d'obtenir beaucoup de données, et des mesures AFM3D sur quelques motifs sélectionnés, afin d'obtenir des données sur le profil de la résine (tableau 4.2).

Nous avons mesuré 11 motifs différents (figure 4.2) :

- 2 motifs en réseau de lignes de période 128nm
- 2 motifs en réseau de lignes de période 590nm
- 1 tranchée isolée
- 2 motifs de ligne de largeur entre des blocs fins et larges
- 2 motifs en résine en forme de "H"
- 2 motifs en tranchée en forme de "H"

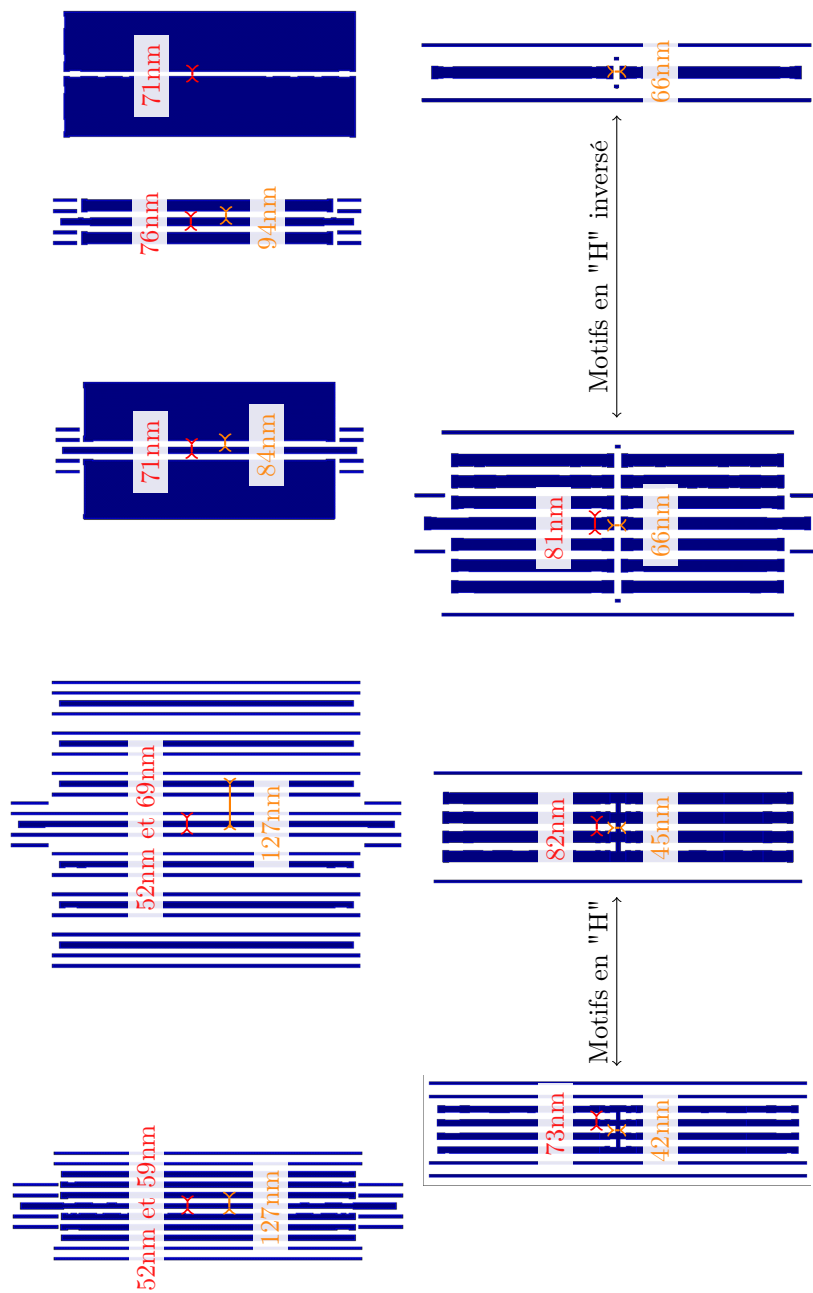


FIGURE 4.2 – Motifs mesurés à l'AFM3D. Les lignes fines sont des structures aidant l'impression des motifs dans la résine sans être elles-mêmes imprimés. Légendes : sites de mesures.

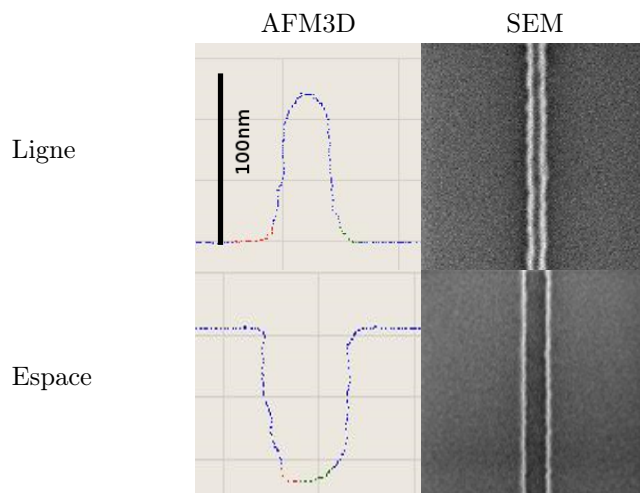


TABLE 4.2 – Exemple de données brutes acquises avec l’AFM et le SEM pour deux motifs différents. Les mesures AFM permettent d’extraire le profil de résine.

Les motifs lignes/espaces de période 590nm, les lignes entre blocs et la tranchée isolée ont été mesurés par AFM3D. Tous les motifs ont été mesurés au SEM après avoir effectué les mesures AFM, de manière à ne pas fausser les mesures AFM, le canon à électron des microscope SEM ayant tendance à faire se contracter la résine.

Nous avons utilisé une résine de 100nm d’épaisseur (après couchage), et les conditions d’exposition ont été choisies de manière à obtenir avec un motif sur le masque de période 128nm et de largeur 60nm, une largeur de ligne de résine de 55nm sur le wafer. Ce masque était initialement prévu pour un procédé SIT avec espaceur sur masque dur, en réduisant la largeur de la ligne de résine par une gravure plasma jusqu’à 32nm, de manière à obtenir à la fin du procédé, un motif de période 64nm et de largeur de ligne 32nm. Ne connaissant pas l’influence de cette gravure sur le profil de la résine, et une surexposition de la résine pour diminuer la largeur de ligne jusqu’à 32nm ne permettant pas d’imprimer des motifs isolés, nous avons conservé volontairement la largeur de ligne de résine à 55nm avant le dépôt de l’espaceur, pour cette étude.

La calibration du modèle R3D nécessite l’utilisation simultanée de données situées à 3 hauteurs dans la résine. A partir des profils de résine obtenus à l’AFM3D, nous mesurons les dimensions des lignes ou tranchées, en moyennant sur une hauteur de 5nm autour de hauteurs situées à 20nm, 50nm et 80nm du bas de la résine, positions que nous appellerons bas, milieu et haut respectivement. Les mesures seront effectuées sur 15 conditions d’exposition autour des conditions nominales :

- en dose : -2.3, 0 et 2.3 % de la dose nominale
- en défocus : -80, -40, 0, 40 et 80nm du focus nominal

Le jeu de données est composé de 165 mesures SEM, 64 mesures AFM bas, 67 mesures AFM milieu et 67 mesures AFM haut. Les mesures AFM manquantes sont dues à un espace trop petit pour la pointe pour certaines conditions d'exposition pour la tranchée isolée (defocus de 40 et 80nm), et à des erreurs de mesures de l'AFM sur le motif de ligne isolée entre des blocs larges.

4.3 Calibration et résultats

Le modèle R3D sera calibré avec des données expérimentales provenant d'images SEM et de mesures AFM3D. Ces données provenant de métrologies différentes, elles possèdent un biais naturel : pour le même motif mesuré au même endroit, les deux métrologies ne donneront pas la même mesure. Pour pouvoir utiliser ces deux métrologies dans un même set de calibration, nous utiliserons un biais sur les données AFM3D pour les rendre en accord avec les données SEM. Ce faisant, le modèle étant calibré avec des données SEM non-biaisées, la prédiction du modèle sera en accord avec les mesures SEM subséquentes.

4.3.1 Création du jeu de données pour la calibration

Le profil de la résine dépendant des conditions d'exposition, nous supposons le biais à appliquer lui aussi dépendant des conditions d'exposition et l'écrivons :

$$biais = aF + bD + cFD + dF^2 + eD^2 + fD^2F + gDF^2 + h \quad (4.19)$$

avec F/D la différence entre le defocus/la dose considéré et le focus/la dose nominal, et les paramètres a, \dots, h les paramètres à ajuster. Nous pouvons voir sur les graphiques de la figure 4.3 que les mesures SEM correspondent à des mesures situées dans la partie basse du motif, en-dessous des mesures AFM3D bas. Le biais à appliquer ne sera pas du même signe selon la tonalité du motif (ligne ou espace) : il nous faudra déterminer 2 biais différents.

Pour déterminer ce biais, nous commençons par calibrer un modèle 2D grâce aux mesures SEM. Les erreurs rms¹ du modèle sont représentées dans le tableau 4.3. La calibration permet également de définir une hauteur dans la résine correspondant aux données SEM. Cette hauteur est de quelques nanomètres à partir du bas de la résine. Pour comparer la prédiction de ce modèle 2D aux données AFM bas, nous générons un modèle à partir de ce modèle 2D calibré, en ne changeant que la hauteur dans la résine de manière à ce que la prédiction de ce modèle soit à la même hauteur dans la résine que les données AFM bas (20nm à partir du bas de la résine).

Les erreurs rms de ce nouveau modèle par rapport aux données AFM bas sont représentées au tableau 4.4. Nous appliquons alors le biais défini à l'équation

1. L'erreur *Root-Mean Square* ou rms, est définie pour un set d'erreur $e_i = CD_{\text{modèle}} - CD_{\text{mesure}}$ par : $RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N e_i^2}{N}}$ avec N le nombre de données.

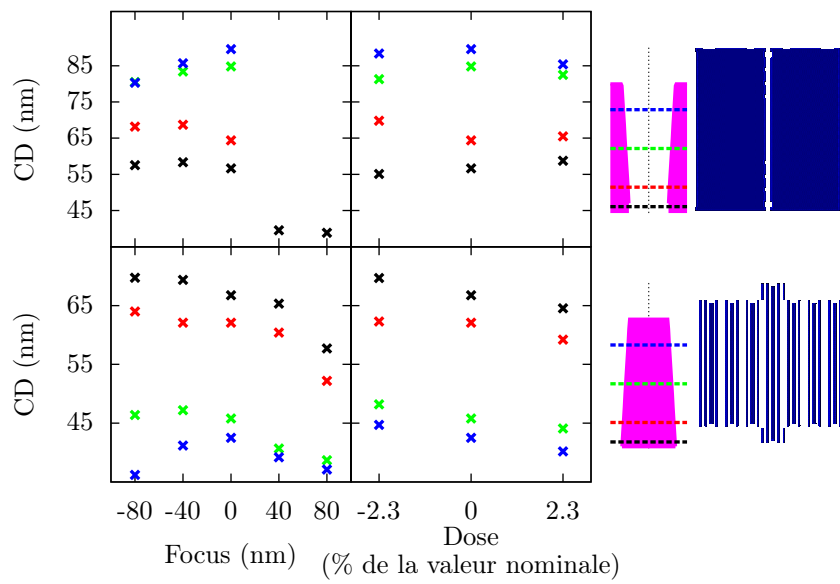


FIGURE 4.3 – De gauche à droite : CD en fonction du focus à dose nominale. CD en fonction de la dose à focus nominal. Schéma de la résine montrant à quelle hauteur ont été mesurées les données. Extrait du masque du motif mesuré. En haut : espace isolé. En bas : motif périodique lignes/espaces. Les couleurs dans les graphiques correspondent aux hauteurs sur le schéma. En noir : hauteur équivalente des données SEM : cette hauteur à été déterminée en calibrant un modèle résine 2D.

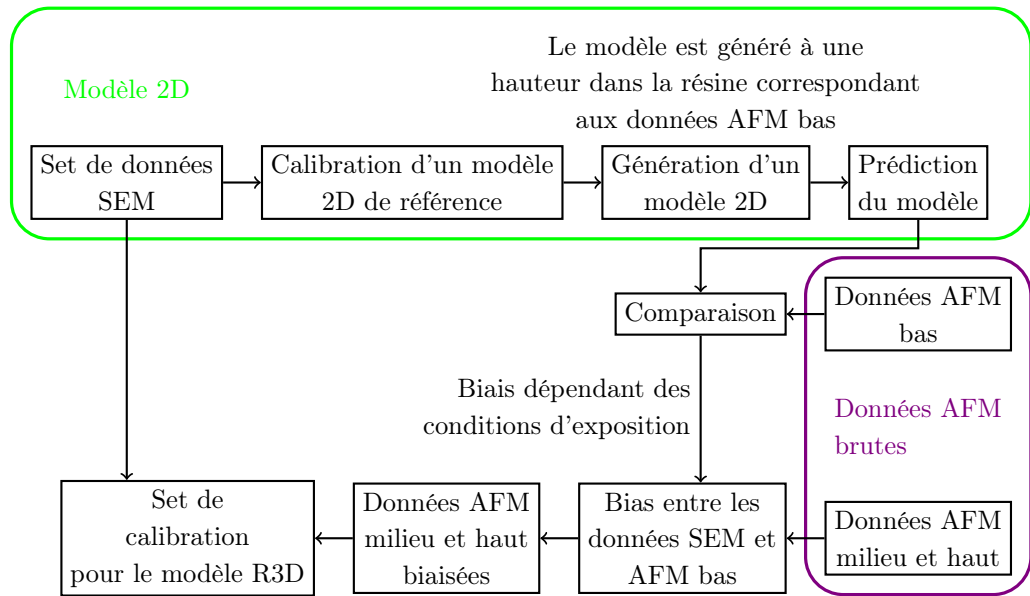


FIGURE 4.4 – Étapes de création du set de calibration R3D

4.19 et cherchons les paramètres a, \dots, h permettant de diminuer les erreurs rms du tableau 4.4. Dans le tableau 4.5 sont indiquées les erreurs rms après l'application d'un biais adéquat.

Nous appliquons ce biais aux données AFM milieu et haut, et les combinons avec les données SEM pour former notre set de calibration du modèle R3D. Le flow de création du set de calibration du modèle R3D est indiqué à la figure 4.4.

<i>Modèle 2D vs données SEM</i>		Dose (% de la dose nominale)		
		-2.3	0	2.3
Defocus (nm)	-80	4.0	5.4	5.0
	-40	4.9	3.3	4.8
	0	3.8	4.2	4.0
	40	4.1	5.2	7.4
	80	9.8	6.5	5.2

TABLE 4.3 – Erreur rms du modèle 2D calibré avec les données SEM. En rouge sont représentées les conditions utilisées pour la calibration

4.3.2 Calibration du modèle R3D

Le modèle R3D possède 7 paramètres en plus des paramètres d'un modèle 2D. Le seuil variable est calibré directement par le logiciel, sans nécessiter d'information de la part de l'utilisateur. Pour calibrer les paramètres du modèle, l'utilisateur devra choisir les valeurs à tester, et déterminer le meilleur set de

<i>Modèle 2D vs données AFM bas</i>		Dose (% de la dose nominale)		
		-2.3	0	2.3
Defocus (nm)	-80	7.4	8.4	9.8
	-40	9.8	9.3	11.3
	0	10.5	7.8	8.9
	40	9.4	4.5	6.1
	80	6.1	7.5	4.8

TABLE 4.4 – Erreur rms du modèle 2D généré avec les données AFM. En rouge sont représentées les conditions utilisées pour la calibration

<i>Modèle 2D vs données AFM bas biaisées</i>		Dose (% de la dose nominale)		
		-2.3	0	2.3
Defocus (nm)	-80	2.5	4.6	4.7
	-40	3.6	3.4	2.5
	0	4.2	3.7	3.0
	40	3.1	2.7	2.6
	80	2.0	4.3	3.9

TABLE 4.5 – Erreur rms du modèle 2D généré avec les données AFM biaisées. En rouge sont représentées les conditions utilisées pour la calibration

paramètres en fonction de l'erreur rms. La calibration du modèle se fera en 3 étapes :

Calibration de la diffusion verticale

Tout d'abord, on utilise la partie optique du modèle 2D calibré pendant la génération du set de calibration pour calibrer le paramètre de diffusion optique suivant z , z_{Sigma} . Pendant cette calibration, nous ne considérons pas de contamination aux interfaces supérieures et inférieures, ni d'effet de développements (seuil constant).

Calibration de la contamination aux interfaces

Ensuite, on ajoute à cette partie optique la partie résine du modèle 2D de référence, et on calibre les paramètres A_X , M_X et z_X (X =haut, bas), en gardant le seuil constant. Cette étape nécessitant la calibration de 6 paramètres, nous avons calibré alternativement les interactions dans le bas (en utilisant l'erreur rms sur les données SEM et AFM milieu) et dans le haut (en utilisant l'erreur rms sur les données AFM milieu et AFM haut) de la résine, pour découpler les effets et réduire le temps de calibration.

Calibration des effets de développements

Enfin, on utilise un seuil à la forme quadratique en z :

$$\text{seuil} = a + bz + cz^2 \quad (4.20)$$

et le logiciel se charge de déterminer les paramètres a , b et c . Cette calibration est automatique, et ne nécessite aucune donnée de l'utilisateur.

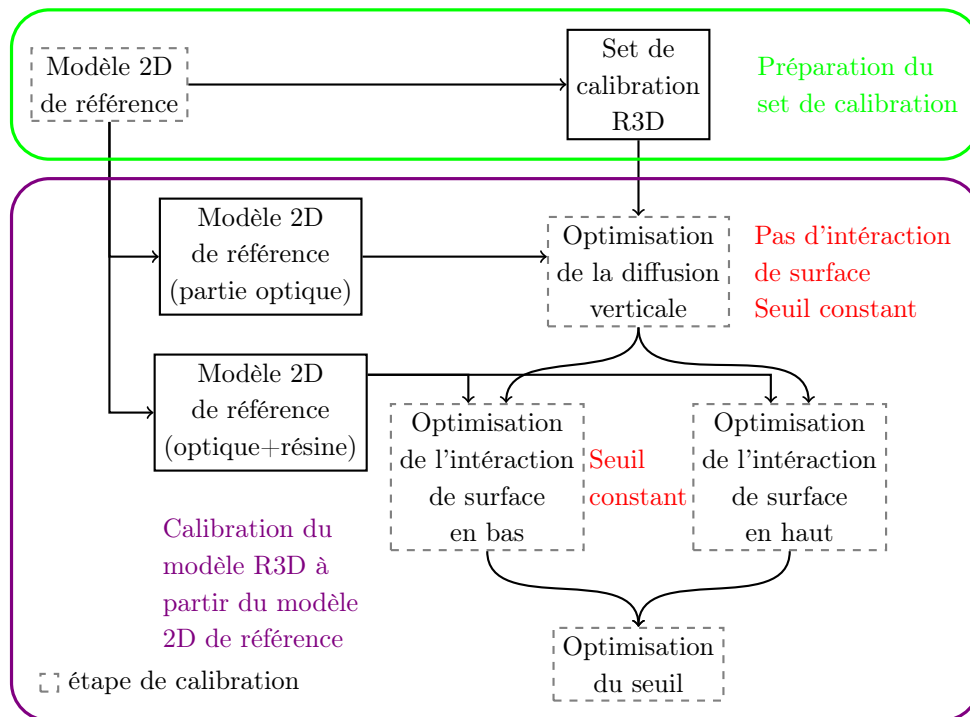


FIGURE 4.5 – Flot de calibration du modèle R3D

Une fois le modèle R3D calibré, il est possible de générer un modèle résine 2D pour prédire le contour de la résine à n'importe qu'elle hauteur : le logiciel se charge de calculer la diffusion d'acide dans la résine, l'addition d'acide par contamination, ainsi que la valeur du seuil. Le tableau 4.6 montre les résultats de la calibration du modèle R3D. Nous remarquons que nous pouvons obtenir une erreur rms faible sur la plupart des conditions d'exposition à travers la résine.

<i>Modèle R3D</i>	Données SEM			Données AFM milieu			Données AFM haut		
	Dose (% de la dose nominale)			Dose (% de la dose nominale)			Dose (% de la dose nominale)		
	-2.3	0	2.3	-2.3	0	2.3	-2.3	0	2.3
-80	4.9	6.6	5.1	4.3	3.6	4.9	2.7	2.5	3.1
-40	4.5	4.4	5.1	3.4	2.5	3.0	3.6	1.5	3.3
0	3.1	3.8	4.0	3.5	3.3	2.7	2.9	5.1	3.6
40	3.2	3.8	6.1	3.9	2.8	2.1	2.9	1.7	1.5
80	6.8	6.4	4.8	18.9	5.2	9.1	2.3	3.5	6.5

TABLE 4.6 – Erreur rms du modèle R3D sur les sets de données SEM, AFM milieu et AFM haut. En rouge sont représentées les conditions utilisées pour la calibration

4.3.3 Vérification du modèle

Pour vérifier la prédictivité du modèle, nous déposons à basse température $e_{\text{oxyde}} = 32\text{nm}$ d'oxyde de silicium uniformément sur la résine, gravons ensuite cet oxyde et retirons la résine. L'oxyde étant déposé directement sur la résine, celle-ci subira un rétrécissement (shrink), que nous considérerons en première approximation comme constant dans l'épaisseur de la résine. Nous pouvons prédire le contour espaceur avec le modèle R3D en utilisant la méthode suivante (figure 4.6) :

- Grossissement du contour de résine bas par $(e_{\text{oxyde}} - \text{shrink})$
- XOR entre le contour grossis bas et le contour résine bas
- Grossissement du contour de résine haut par $(e_{\text{oxyde}} - \text{shrink})$
- XOR entre le contour grossis haut et le contour résine haut
- OR entre les deux contours espaceurs bas et haut

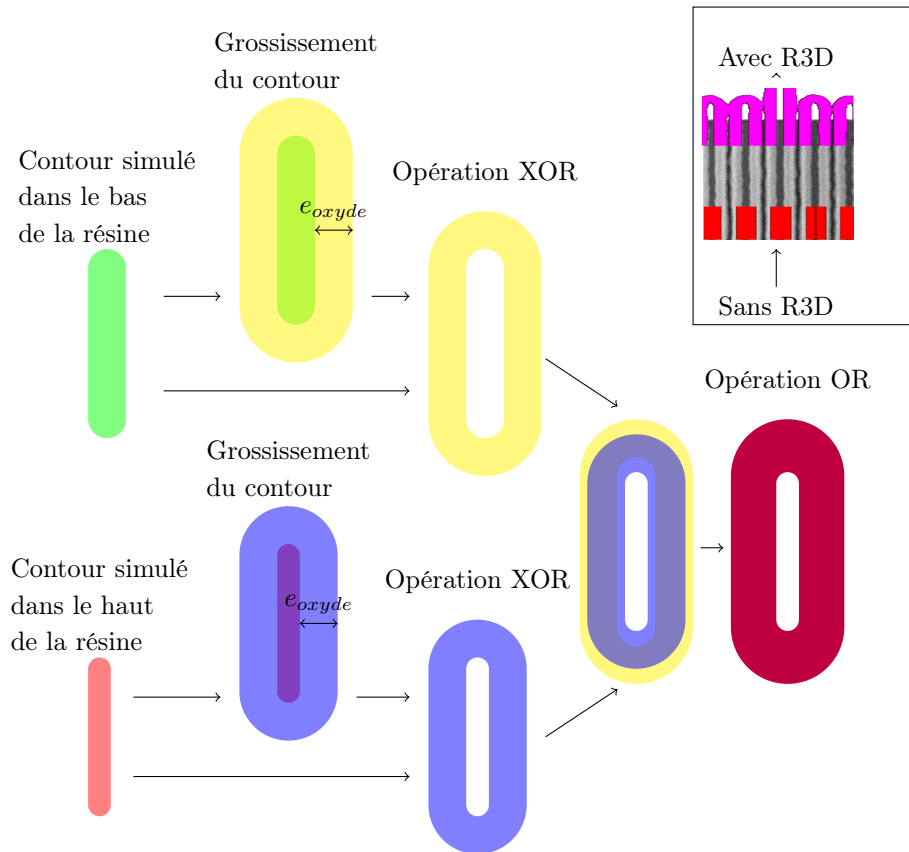


FIGURE 4.6 – Détermination du contour de l'espaceur grâce au modèle R3D. e_{oxyde} est l'épaisseur d'oxyde déposée sur le mandrin. Encadré : Prédiction du contour de l'espaceur avec et sans l'utilisation du modèle R3D

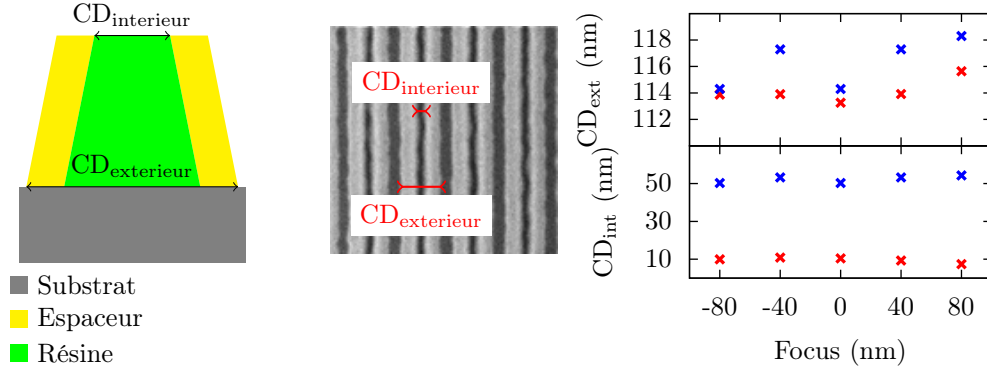


FIGURE 4.7 – Gauche : schéma de $CD_{interieur}$ et $CD_{exterieur}$. Centre : mesure sur une image SEM de $CD_{interieur}$ et $CD_{exterieur}$. Droite : CD mesurés (en bleu) sur le motif de période 127nm CD 59nm et prédits (en rouge) par les équations 4.21 et 4.22 avec shrink = 11.7nm.

L'utilisation du modèle R3D permet d'obtenir une meilleure prédiction qualitative (figure 4.6 encadré) du contour de l'espaceur par rapport à un contour obtenu avec un modèle 2D standard utilisant la méthode de la figure 4.1.

Pour valider quantitativement l'utilisation du modèle R3D, nous mesurons le $CD_{exterieur}$ et le $CD_{interieur}$ (figure 4.7). Nous utilisons un simple modèle géométrique pour prédire ces CD grâce au modèle R3D :

$$CD_{exterieur} = CD_{bas} + 2 * e_{oxyde} - shrink \quad (4.21)$$

$$CD_{interieur} = CD_{haut} - shrink \quad (4.22)$$

Les erreurs rms de la prédiction de $CD_{interieur}$ et $CD_{exterieur}$ sont montrées dans les tables 4.7 et 4.8 respectivement.

<i>Prédiction de $CD_{interieur}$</i>		Dose (% de la dose nominale)		
		-2.3	0	2.3
Defocus (nm)	-80	7.0	7.2	5.2
	-40	9.7	4.5	9.0
	0	3.4	11.5	2.7
	40	5.0	2.6	4.3
	80	10.2	11.2	7.0

TABLE 4.7 – Erreur rms de la prédiction de $CD_{interieur}$.

Nous remarquons dans ces tables que la prédiction de $CD_{exterieur}$ est meilleure que la prédiction de $CD_{interieur}$. La prédiction de $CD_{interieur}$ n'est pas convenable, car le CD_{haut} nécessaire à une bonne prédiction se trouve à une hauteur dans la résine au-dessus des données AFM haut. Or, la prédiction du modèle R3D dans la partie la plus haute de la résine n'est pas bonne. Le modèle prédit un

<i>Prédiction de $CD_{exterieur}$</i>		Dose (% de la dose nominale)		
		-2.3	0	2.3
Defocus (nm)	-80	8.5	7.3	7.9
	-40	7.4	6.2	5.3
	0	4.2	3.7	3.0
	40	5.0	2.6	4.3
	80	2.9	0.9	3.6

TABLE 4.8 – Erreur rms de la prédiction de $CD_{extérieur}$.

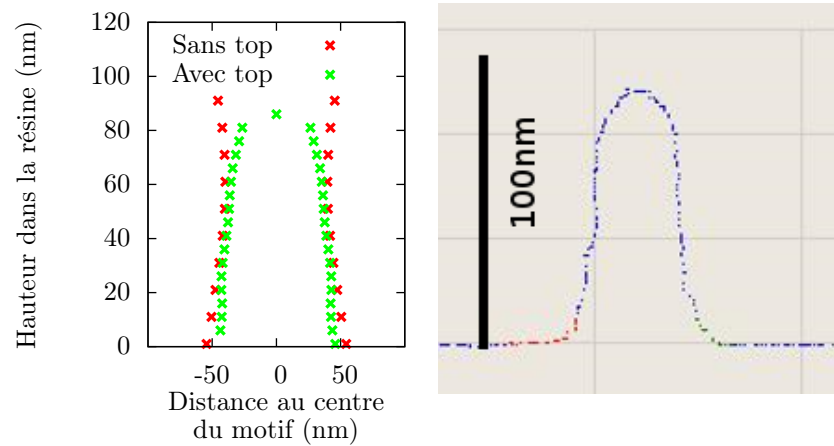


FIGURE 4.8 – Gauche : Prédiction du profil de la résine avec (en vert) et sans (en rouge) le set top . Droite : profil de la résine mesuré à l'AFM

accroissement du CD dans l'extrême haut de la résine (figure 4.8 rouge), que nous ne voyons pas à l'AFM. Cette mauvaise prédiction est due à l'absence de données dans cette partie de la résine, ces données étant difficiles à extraire à cause de l'arrondi du haut de la résine (nous moyennons le profil AFM sur une hauteur de 5nm pour extraire une mesure).

Pour améliorer la prédiction du modèle dans le haut de la résine, nous pouvons ajouter un set de données. Connaissant la hauteur de la résine après développements grâce aux mesures AFM, nous pouvons déterminer pour chaque motif une hauteur pour laquelle il n'y a plus de résine ($CD = 0$). Le modèle R3D ne permettant pas d'avoir un set de données de calibration comportant plus de trois hauteurs différentes dans la résine, nous déterminerons une hauteur pour laquelle aucun des motifs mesurés n'a de résine, et associerons un CD nul à cette hauteur. Nous nommerons ce set de données additionnelles CD_{top} . L'ajout des données CD_{top} permet d'obtenir un profil de résine prédit par le modèle R3D plus comparable avec le profil mesuré avec l'AFM3D (voir figure 4.8 vert).

4.4 Conclusion intermédiaire

Dans cette partie, nous avons calibré un modèle résine 3D, le modèle R3D de Brion Technologies. Pour calibrer ce modèle, nous avons utilisé des données sur le profil de la résine provenant de mesures AFM3D. Nous avons couplé ces mesures avec des mesures SEM, qui est la métrologie de référence dans l'industrie des semi-conducteur. Pour utiliser les données provenant de ces deux métrologies, nous avons défini un biais, qui sera appliqué aux mesures AFM. Après avoir défini les étapes de création du set de calibration et les étapes de calibration du modèle, nous avons calibré le modèle R3D, et nous avons pu obtenir une erreur rms acceptable sur la plupart des conditions de procédés considérées. Pour vérifier le modèle, nous avons comparé des mesures SEM des CD intérieur et extérieur après le procédé SIT aux prédictions par un modèle simple utilisant le modèle R3D. Le manque de données dans le haut de la résine nous empêche de calibrer la perte d'épaisseur et l'arrondi du haut de la résine. En ajoutant des données correspondant à la perte totale de résine à une certaine hauteur, nous pouvons obtenir un profil prédit par le modèle R3D plus en accord avec la réalité.

Chapitre 5

Modélisation pour DSA

Le DSA permet d'obtenir une périodicité des motifs qui ne dépend plus des outils lithographiques, mais des paramètres physiques du copolymère. L'un des principaux challenge du DSA, du point de vue de l'OPC, est de pouvoir modéliser l'organisation du copolymère à blocs, de manière à prédire le nombre et le placement des contacts de PMMA.

La modélisation des copolymères à blocs peut se faire de deux façons, selon que l'on considère un système de N corps (approche particulière), ou un corps se mouvant dans un champ (approche par champ).

Simulation particulière L'approche particulière de la simulation consiste à considérer des agrégats (particules), calculer la résultante \vec{F} de toutes les forces s'y appliquant, puis intégrer l'équation de NEWTON :

$$F = m \frac{d^2v}{dt^2} \quad (5.1)$$

pendant un temps Δt très court pour trouver le déplacement de chaque particule. Il existe plusieurs techniques utilisant cette approche, en fonction des échelles de temps et de taille considérées. Pour le repliement des protéines, par exemple, on utilise la méthode *Molecular Dynamics*. Cette méthode calcule la résultante de toutes les forces s'appliquant sur un atome, puis intègre l'équation du mouvement de Newton pour déduire le déplacement de l'atome considéré. Les forces sont calculées suivant la nature des liaisons entre les atomes (covalentes, ioniques, métalliques,...). L'inconvénient de cette méthode est que le pas d'intégration de l'équation de Newton se doit d'être très petit, de l'ordre de la femtoseconde, pour pouvoir décrire les vibrations des molécules possédant les fréquences les plus élevées. Le grand nombre d'itérations nécessaire entraîne un temps de simulation très long (parfois plusieurs semaines) [19]. Pour des systèmes plus grands comme les copolymères à blocs, que l'on désire simuler sur des temps de l'ordre de la minute, il est indispensable d'utiliser une méthode plus grossière, considérant des particules composées de plusieurs atomes. On

peut utiliser l'approche *Coarse-Grained Molecular Dynamics* [20] [21] ou la méthode *Dissipative Particules Dynamics* [22][23], qui considère un grand nombre d'atomes par particule, tout en simplifiant les potentiels utilisés.

Simulation par champ Cette approche consiste à considérer non pas N particules interagissant entre eux, mais une particule interagissant avec un champ représentant l'effet des $N - 1$ autres particules. Deux théories sont actuellement utilisées pour déterminer l'énergie du système de copolymères à blocs : *Self-Consistent Field Theory* et *Density Functional Theory*. L'organisation du copolymère peut être prédit à partir de l'énergie, en cherchant la densité de PS ou de PMMA minimisant l'énergie du système.

Nous utiliserons ici une approche par *Density Functional Theory* pour l'énergie des copolymères à blocs. A l'origine utilisée pour étudier la structure électronique, elle fut adaptée aux copolymères à blocs par OHTA et KAWASAKI [24]. Pour prédire l'organisation du copolymère, nous minimiserons cette énergie suivant trois approches :

- une approche physique : l'équation de Cahn-Hilliard
- une approche mathématique : le flot de gradient
- un automate cellulaire introduit par OONO

Ces approches sont équivalentes sous certaines conditions, ce que nous montrons.

5.1 Modèle physique DSA

5.1.1 Dérivation de l'équation de Cahn-Hilliard

La modélisation de l'organisation des copolymères à blocs revient à suivre l'évolution d'un paramètre d'ordre durant la transition désordre-ordre initiée par l'augmentation de la mobilité des chaînes de copolymères par recuit thermique ou addition de solvant. Considérons un copolymère à blocs PS-b-PMMA. Soit F la fraction de PMMA dans un volume $d\Omega$ du domaine de simulation Ω de normale extérieure \vec{n} et f la fraction de PMMA dans le copolymère. Si nous considérons qu'il n'y a que des chaînes entières dans Ω , f représente la fraction totale de PMMA dans Ω . Nous définissons le paramètre d'ordre comme : $\Psi(r = position, t = temps) = F(r, t) - f$. Ψ est une fonction définie par :

$$\begin{aligned}\Psi: \Omega \times \mathbb{R}^+ &\longrightarrow \mathbb{R} \\ (r, t) &\longmapsto \Psi(r, t)\end{aligned}$$

Ce paramètre d'ordre peut prendre les valeurs remarquables suivantes :

$$\begin{aligned}
F = f &\rightarrow \Psi = 0 \text{ (désordre)} \\
F = 0 &\rightarrow \Psi = \Psi_{min} = -f \text{ (100\% PS)} \\
F = 1 &\rightarrow \Psi = \Psi_{max} = 1 - f \text{ (100\% PMMA)}
\end{aligned}$$

Le système va évoluer pour minimiser son énergie. À pression et température constante, cette énergie ne dépend que du potentiel chimique $\mu = \frac{\partial \text{Energie}}{\partial \Psi}$. L'énergie E dépend de la répartition de PMMA dans Ω et dépend donc de la fonction $\Psi(r, t)$. Le flux de matière J à l'intérieur du domaine Ω délimité par la frontière $\partial\Omega$ va donc être proportionnel au gradient de μ par la première loi de FICK¹ :

$$\vec{J} = -M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \quad (5.2)$$

avec $M(\Psi) \geq 0$, un coefficient de proportionnalité associé à la mobilité de Ψ . Lors de l'organisation du copolymère à blocs, il y a la conservation des espèces. Nous avons donc, selon la loi de conservation des espèces :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \text{div}(\vec{J}) = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div}((M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu))) \quad (5.3)$$

L'équation (5.3) a été découverte par CAHN et HILLIARD [25] et est utilisée pour modéliser la décomposition en deux phases d'un alliage binaire (décomposition spinodale). Elle est différente de la seconde loi de Fick en cela qu'elle utilise le potentiel chimique μ et non la concentration.

Pour que le système se sépare en deux phases différentes, l'énergie doit avoir une forme en double puits, de minimums situés à des valeurs non-nulles de Ψ . Le système possédera alors deux états stables Ψ_{min} et Ψ_{max} et un état méta-stable pour $\Psi = 0$. Pour une distribution initiale $\Psi(r, 0) = \Psi_0$ correspondant à de faibles fluctuations autour de $\Psi = 0$ (état désordonné), le système évoluera vers une séparation en deux phases $\Psi = \Psi_{min}$ et $\Psi = \Psi_{max}$. On peut ainsi décrire l'énergie $E(\Psi)$ comme un polynôme de degré 4 (figure 5.1) :

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 \right) dr \quad (5.4)$$

avec α, β et γ tel que les extremums de $E[\Psi]$ sont situés à $\Psi = \{\Psi_{min}, 0, \Psi_{max}\}$

L'équation (5.4) ne prend pas en compte d'éventuels interactions entre deux éléments $d\Omega$. La séparation de phase est non physique dans le sens où chaque éléments $d\Omega$ évolue indépendamment de son voisinage, et pouvant aller, à la limite, à une évolution en 'échiquier' où la valeur finale de Ψ alterne d'un élément

1. En considérant une solution idéale, c'est-à-dire une solution dont l'enthalpie de mélange (la quantité de chaleur dégagée lors du mélange) est nulle, le potentiel chimique peut s'écrire : $\mu = \mu_0 + k_B T \ln(x_i)$ avec $x_i = \frac{c_i}{c}$ la fraction atomique du constituant i de concentration c_i , avec c la concentration de toutes les espèces présentes dans le solvant. La loi de Fick peut alors s'écrire : $\text{grad}(J) = -M \frac{\partial \mu_i}{\partial x} = -\frac{M k_B T}{c_i} \text{grad}(c_i)$, où nous retrouvons la forme connue de la loi de Fick mettant en jeu la concentration en espèce chimique

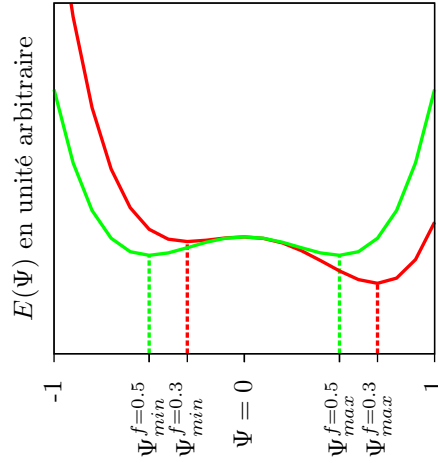


FIGURE 5.1 – Énergie du système en fonction de Ψ pour $f = 0.5$ (vert) et $f = 0.3$ (rouge) selon l'équation (5.4).

$d\Omega$ à un autre. Pour éviter ce phénomène, il faut pénaliser les forts gradients pour forcer une évolution globale où chaque élément $d\Omega$ évoluera en accord avec ses plus proches voisins. Pour cela, on rajoutera à l'énergie un terme proportionnel à la norme du gradient au carré :

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 \right) dr + \int_{\Omega} \left(\frac{D}{2} \|\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)\|^2 \right) dr \quad (5.5)$$

avec $D > 0$ un coefficient de proportionnalité. L'expression (5.5) est appelée la fonctionnelle de Cahn-Hilliard [25].

En combinant les équations (5.3) et (5.5), et en utilisant la dérivée de la fonctionnelle $\frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi}$ (voir Annexe C), on trouve :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div}(M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 - D \Delta(\Psi))) \quad (5.6)$$

avec $\Delta(X) = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(X))$. La fonction Ψ solution de l'équation (5.6) doit satisfaire deux conditions :

La conservation de la masse La quantité de PMMA dans Ω doit être constante au cours du temps : $\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \psi dr = 0$

La minimisation de l'énergie Le système ne doit jamais évoluer vers un état de plus haute énergie : $\frac{\partial E[\Psi]}{\partial t} \leq 0$

Pour satisfaire ces deux conditions, nous prendrons les conditions aux limites du domaine Ω suivantes :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \cdot \overrightarrow{n} = 0 \quad (5.7)$$

$$\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \cdot \overrightarrow{n} = 0 \quad (5.8)$$

La dérivation de ces conditions aux limites sera faite dans l'annexe D

5.1.2 Équation de Cahn-Hilliard pour un copolymère à blocs

L'équation (5.6) est utilisée pour un système dont les deux constituants peuvent se mouvoir indépendamment l'un de l'autre. Dans le cas des copolymères à blocs, les deux constituants sont attachés par une liaison covalente, limitant leurs mouvements l'un par rapport à l'autre. Cela se traduit par un terme additionnel à l'énergie, dérivé par LIEBLER, OHTA et KAWASAKI ([24] pour OHTA et KAWASAKI et [26] pour LIEBLER) qui devient :

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 \right) dr + \int_{\Omega} \left(\frac{D}{2} \|\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)\|^2 \right) dr + \frac{B}{2} \iint_{\Omega} G(r, r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr' \quad (5.9)$$

avec B un facteur de proportionnalité. La fonction $G(r, r')$ est la fonction de Green de l'opérateur laplacien telle que $\Delta(G(r, r')) = -\delta(r, r')$. L'énergie décrite par l'équation (5.9) est appelée fonctionnelle de Cahn-Hilliard avec interactions à longue distance. L'équation (5.3) devient alors :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div}(M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}((\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3) - D \Delta(\Psi))) - B \Psi \quad (5.10)$$

où nous avons utilisé les égalités :

$$\frac{\partial}{\partial \Psi} \frac{B}{2} \iint_{\Omega} G(r, r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr' = B \int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r') dr' \quad (5.11)$$

$$B \int_{\Omega} -\delta(r - r') \Psi(r') dr' = -B \Psi(r) \quad (5.12)$$

et où nous avons inclus le volume de Ω issu de l'intégration dans la constante B . Pour obtenir la conservation de la masse et la diminution de l'énergie au cours du temps, les conditions aux limites (5.7) et (5.8) sont suffisantes (voir annexe D).

Les coefficients α , β , γ , D et B de l'équation (5.10) peuvent être exprimés en fonction des paramètres du copolymère à blocs [24] :

$$\alpha = -\frac{1}{2N} \left(N\chi - \frac{s(f)}{4f^2(1-2f)^2} \right) \quad (5.13)$$

$$s(f) = 1.15f - 0.5 \quad (5.14)$$

$$\beta = v(1 - 2f) \quad (5.15)$$

$$\gamma = u \quad (5.16)$$

$$D = \frac{b^2}{48f(1-f)} \quad (5.17)$$

$$B = \frac{9}{4N^2 b^2 f^2 (1-f)^2} \quad (5.18)$$

avec

- f la fraction de PMMA dans le copolymère
- χ le paramètre de Flory déterminant l'interaction entre les deux blocs
- N la longueur de chaîne du copolymère
- b la longueur de segment (ou longueur de Kuhn) du copolymère

Nous avons considéré que les paramètres du copolymère sont constants dans tout le domaine Ω , et que le PS et le PMMA ont la même longueur de segment (1.53nm vs 2.0nm pour le PMMA/PS). Les paramètres u et v peuvent être déterminés de façon à ce que les minima d'énergie soit situés à Ψ_{min} et Ψ_{max} :

$$u = \frac{\alpha}{\Psi_{min} \Psi_{max}} \quad (5.19)$$

$$v = \begin{cases} 0 & \text{si } f = 0.5 \\ -\frac{\alpha(\Psi_{min} + \Psi_{max})}{\Psi_{min} \Psi_{max}(1 - 2f)} & \text{sinon} \end{cases} \quad (5.20)$$

5.1.3 Influence du guide dans l'approche grapho-épitaxie

Les équations dérivées précédemment permettent de simuler la décomposition d'un copolymère à blocs sans contraintes topographiques. Dans l'approche grapho-épitaxie, le guide peut interagir avec le copolymère et influencer son organisation et attirer préférentiellement l'un ou l'autre de ses blocs. Pour prendre en compte cette interaction du guide avec le copolymère, nous pouvons :

1. Forcer la valeur de Ψ sur le bord $\partial\Omega$ du guide entre Ψ_{min} et Ψ_{max}
2. Rajouter un terme local à l'énergie pour prendre en compte l'interaction copolymère-guide.

La solution 1 est non physique car un guide attire préférentiellement une phase par rapport à une autre et non un mélange donné des deux phases. Nous retiendrons donc la solution 2. Le terme de la solution 2 devra conserver la position des minimums situés à Ψ_{min} et Ψ_{max} . On peut écrire ce terme additionnel comme suit :

$$E_{interaction} = -s \int_{\partial\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi + \frac{\beta}{3} \Psi^2 + \frac{\gamma}{4} \Psi^3 \right) ds \quad (5.21)$$

Nous avons ainsi 2 énergies de décomposition :

$$E_{séparation \Omega} = \int_{\Omega} \Psi \left(\frac{\alpha}{2} \Psi + \frac{\beta}{3} \Psi^2 + \frac{\gamma}{4} \Psi^3 \right) dr \text{ sur } \Omega \text{ sans } \partial\Omega \quad (5.22)$$

$$E_{séparation \partial\Omega} = \int_{\partial\Omega} (\Psi - s) \left(\frac{\alpha}{2} \Psi + \frac{\beta}{3} \Psi^2 + \frac{\gamma}{4} \Psi^3 \right) ds \text{ sur } \partial\Omega \quad (5.23)$$

Nous pouvons voir que l'addition du terme d'interaction copolymère-guide permet de déplacer la position de l'état méta-stable en $\Psi = 0$ dans le bulk vers $\Psi = s$ à l'interface. Pour $s > 0$, nous aurons $E_{séparation \partial\Omega}[\Psi_0] < E_{séparation \partial\Omega}[s]$, ce qui forcera Ψ à évoluer vers les valeurs négatives pour diminuer l'énergie totale (figure 5.2). Le signe de s détermine la tonalité du guide (attire le PS ou le PMMA), tandis que $\|s\|$ détermine la force d'attraction du guide.

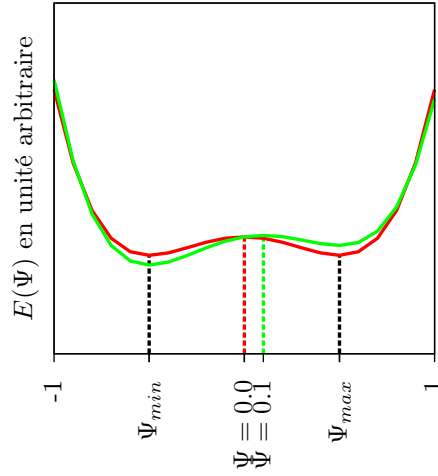


FIGURE 5.2 – Énergie du système en fonction de Ψ pour $s = 0$ et $s = 0.1$ pour $f = 0.5$ selon l'équation (5.4) à laquelle a été rajouté le terme d'interaction de l'équation (5.21)

5.1.4 Autres dérivations de l'équation de Cahn-Hilliard

Nous avons vu ci-dessus une dérivation de l'équation de CAHN-HILLIARD à partir de phénomènes physiques. Nous présentons ci-dessous deux autres dérivations de l'équation de Cahn-Hilliard.

Flot de gradient

L'équation de CAHN-HILLIARD peut être définie de façon purement mathématique. Cela permet d'étudier l'existence et l'unicité de la solution ainsi que la dynamique à court et long terme. Cela permet également d'étudier de nouveaux algorithmes. En ne prenant en compte que des arguments mathématiques, EYRE [27], a découvert un algorithme permettant des pas d'intégration de taille arbitraire tout en conservant la diminution de l'énergie au cours du temps. Un développement plus poussé est décrit en annexe E.

Considérons H un espace vectoriel, et $\Psi \in H$. Le flot de gradient de Ψ par rapport à une fonctionnelle E peut s'écrire :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\text{grad}_H E[\Psi] \quad (5.24)$$

En considérant la fonctionnelle $E[\Psi]$ décrite à l'équation (5.5), nous pouvons obtenir différentes équations suivant l'espace vectoriel H considéré. Pour $H = L_2^2$, nous obtenons l'équation de ALLEN-CAHN :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -(\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 - D\Delta(\Psi)) \quad (5.25)$$

2. Espace des fonctions de carrés intégrables

qui décrit la décomposition spinodale en l'absence de la conservation de la masse. Cette équation peut être modifiée de manière à conserver la masse, et devient alors l'équation de CAHN-HILLIARD non-locale :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -(\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 - D\Delta(\Psi)) + \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} (\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3) dr \quad (5.26)$$

avec $|\Omega|$ le volume de Ω . Cette équation a été critiquée pour le fait que l'évolution d'un système physique ne doit se faire que par des opérateurs locaux. En effet, l'évolution en un point du système ne doit dépendre que de l'environnement immédiat de ce point, cela pour éviter des transferts d'informations à longue distance instantanés. Or, dans l'équation de CAHN-HILLIARD non-locale, l'évolution locale de Ψ dépend de la distribution Ψ dans tout le domaine par l'opérateur intégrale. Pour pallier ce problème, nous pouvons écrire le flot de gradient dans un autre espace vectoriel H_0^{-1} , dual de l'espace de Sobolev H^1 [9] :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\text{grad}_{H_0^{-1}} E[\Psi] \quad (5.27)$$

et nous obtenons alors [9] :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Delta(\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 - D\Delta(\Psi)) \quad (5.28)$$

Automate cellulaire

L'équation (5.10) a également été trouvée par OONO en utilisant non pas une approche continue comme LIEBLER et OHTA et KAWASAKI, mais en considérant l'évolution du système par un automate cellulaire discret.

Les automates cellulaires sont des grilles généralement régulières où à chaque cellule est associé une variable décrivant l'état de la cellule. L'évolution de chaque cellule se fait de manière synchrone par l'intermédiaire d'un ensemble de règles communes à toutes les cellules. A chaque itération, le voisinage de chaque cellule est identifié (en général, les cellules adjacentes de la cellule considérée), et l'état de la cellule est changé en accord avec les règles d'évolution appliquées à son voisinage. L'avantage d'un automate cellulaire pour modéliser un système physique tient au caractère local de l'évolution. A chaque itération, seules les cellules adjacentes sont prises en compte, et ainsi le code peut être facilement parallélisable. Également, les automates cellulaires peuvent prendre en compte des discontinuités, alors que des systèmes d'équation aux dérivées partielles imposent la continuité des solutions pour simplifier le traitement mathématique.

La dérivation de l'automate cellulaire est la suivante : soit $\Psi_{n,i}$ la valeur du paramètre d'ordre dans la cellule i à l'itération n . L'évolution de cette cellule dépendra de sa valeur par une fonction g possédant un maximum local en $\Psi_{n,i} = 0$ et deux minimums locaux. La cellule i évoluera suivant la règle :

$$\Psi_{n+1,i} = g(\Psi_{n,i}) \quad (5.29)$$

La cellule i subit également une force proportionnelle à la différence entre sa valeur $\Psi_{i,n}$ et la moyenne des cellules avoisinantes $\langle\langle \Psi_{i,n} \rangle\rangle = \sum_N \alpha_N \Psi_{N,n}$ avec α_N un coefficient de pondération tel que $\sum_N \alpha_N = 1$ et N définit les indices des cellules avoisinantes de i . En introduisant une constante de proportionnalité D , nous avons :

$$\Psi_{n+1,i} = g(\Psi_{n,i}) + D(\langle\langle \Psi_{i,n} \rangle\rangle - \Psi_{i,n}) \quad (5.30)$$

Pour imposer la conservation de la masse, il faut que chaque accroissement d'une cellule i soit diminué de l'accroissement des cellules avoisinantes N . L'accroissement d'une cellule sans conservation de la masse est :

$$g(\Psi_{n,i}) + D(\langle\langle \Psi_{i,n} \rangle\rangle - \Psi_{i,n}) - \Psi_{i,n} = F(\Psi_{i,n}) \quad (5.31)$$

L'accroissement moyen des cellules avoisinantes est $\langle\langle F(\Psi_{i,n}) \rangle\rangle$. L'équation d'évolution devient donc :

$$\Psi_{n+1,i} = \Psi_{n,i} + F(\Psi_{n,i}) - \langle\langle F(\Psi_{i,n}) \rangle\rangle \quad (5.32)$$

L'équation (5.32) représente la décomposition spinodale pour un alliage. Les domaines sont autorisés à croître indéfiniment. Dans le cas de copolymère à blocs, de grands domaines sont impossibles dûs à la connectivité des chaînes. Pour prendre en compte ce phénomène dans l'équation (5.32), nous considérons que dans le cas de grands domaines, l'état $\Psi_{n,i} = 0$ devient énergétiquement favorable comparé à l'état $\Psi_{n,i} \neq 0$. Les grands domaines ont une variation spatiale nulle, et donc $F(\Psi_{n,i}) = \langle\langle F(\Psi_{i,n}) \rangle\rangle$. Nous pouvons réécrire l'équation (5.32) :

$$\Psi_{n+1,i} = \Psi_{n,i} + F(\Psi_{n,i}) - \langle\langle F(\Psi_{i,n}) \rangle\rangle - B\Psi_{n,i} \quad (5.33)$$

Dans de grands domaines, nous avons $\Psi_{n+1,i} = \Psi_{n,i} - B\Psi_{n,i}$, et ainsi $\Psi_{n,i}$ va se rapprocher de l'état $\Psi_{n,i} = 0$.

La fonction $g(\Psi_{n,i})$ peut être définie arbitrairement, ou être déterminée grâce à l'équation de CAHN-HILLIARD. Faisons l'approximation $\langle\langle X \rangle\rangle - X = \Delta(X)$. Nous avons :

$$\Psi_{n+1,i} = \Psi_{n,i} + \Delta(F(\Psi_{n,i})) - B\Psi_{n,i} \quad (5.34)$$

$$= \Psi_{n,i} + \Delta(g(\Psi_{n,i}) - \Psi_{n,i} + D\Delta(\Psi_{i,n})) - B\Psi_{n,i} \quad (5.35)$$

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Delta(g(\Psi_{n,i}) - \Psi_{n,i} + D\Delta(\Psi_{i,n})) - B\Psi_{n,i} \quad (5.36)$$

où nous avons fait l'approximation $\Psi_{n+1,i} - \Psi_{n,i} = \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ pour la dernière équation. Nous pouvons comparer les équations (5.36) et (5.10) pour trouver :

$$g(\Psi_{n,i}) = (\alpha + 1)\Psi_{n,i} + \beta\Psi_{n,i}^2 + \gamma\Psi_{n,i}^3 \quad (5.37)$$

La dérivation originale de OONO utilise $\langle\langle X \rangle\rangle = \frac{1}{6} \sum_N X_N + \sum_{NN} X_{NN}$ où N et NN correspondent aux plus proches voisins et aux seconds plus proches voisins respectivement, et $g(\Psi_{n,i}) = (\alpha + 1)\Psi_{n,i} + \gamma\Psi_{n,i}^3$. Nous pouvons faire deux remarques sur l'équation (5.33) introduite par OONO :

- OONO ne considère pas de terme en $\Psi_{n,i}^2$ dans $g(\Psi_{n,i})$, qui correspondrait au terme en Ψ^3 dans la fonctionnelle d'énergie de CAHN-HILLIARD (équation (5.5)). QI a introduit le terme cubique pour prendre en compte des structures non-lamellaires [28].
- la moyenne isotrope définie par OONO a été critiquée par KUMAR [29], qui en a établi une forme plus isotrope.

Plusieurs références utiles pour l'équation de Cahn-Hilliard avec une approche par automate cellulaire sont [30], [31] et [32].

5.2 Résolution numérique de l'équation de Cahn-Hilliard pour un copolymère à blocs

L'équation de CAHN-HILLIARD avec des interactions à longues distances :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \text{div}(M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 - D\Delta(\Psi))) - B\Psi \quad (5.38)$$

que nous réécrivons en considérant $M(\Psi)$ constant de valeur unité :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \Delta(\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 - D\Delta(\Psi)) - B\Psi \quad (5.39)$$

avec les paramètres définis équation (5.13), contient des dérivées spatiales (opérateur laplacien $\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi))$) et temporelles ($\frac{\partial \Psi}{\partial t}$). Ces dérivées sont des quantités continues qu'il nous faudra discrétiser pour pouvoir simuler un système de copolymère à blocs avec cette équation.

Les méthodes de discrétisation seront différentes pour les dérivées spatiales et les dérivées temporelles. En effet, dans le cas d'une dérivée spatiale, nous connaissons les valeurs au point i et de ses voisins, et nous cherchons la valeur de la dérivée au point i . Pour une dérivée temporelle, nous connaissons le système à l'itération n , et nous cherchons le système à l'itération $n + 1$.

5.2.1 Différenciation spatiale

Nous considérerons l'équation (5.39) en deux dimensions.

Lors de la discrétisation, nous passons d'une équation aux dérivées partielles définie sur tout un domaine, à un système d'équations chacune considérée en un point discrétisé du domaine. Considérons une grille de points $x_i, i \in \{0, \dots, N\}$ et la fonction u , solution de l'équation de Poisson :

$$\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(u)) = 0 \text{ sur tout l'espace} \quad (5.40)$$

$$Lu_i = 0 \text{ sur une cellule } i \text{ du domaine de simulation} \quad (5.41)$$

avec L l'opérateur discrétisé correspondant à l'opérateur différentiel $\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(X))$ et $u_i = u(x_i)$. Nous pouvons ainsi écrire le système d'équations sous forme matricielle :

$$\mathbf{L}\tilde{u} = 0 \quad (5.42)$$

avec \tilde{u} un vecteur contenant toutes les valeurs de u_i et \mathbf{L} une matrice de différentiation telle que :

$$\mathbf{L} \begin{bmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Lu_1 \\ \vdots \\ Lu_N \end{bmatrix} \approx \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{x=x_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \Big|_{x=x_N} \end{bmatrix} \quad (5.43)$$

Pour discrétiser l'opérateur laplacien, deux méthodes existent :

- Différences finies
- Méthodes spectrales

Différences finies

La méthode par différences finies utilise une approximation locale de la fonction. Considérons une fonction f et une grille régulière 1D de pas h . Nous cherchons à calculer $\overrightarrow{\text{grad}}(\text{grad}(f(x))) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ en $x = a$ en ne connaissant que les valeurs $f(a + kh)$ pour k entier. Nous avons les développements de Taylor suivants :

$$f(a + h) = f(a) + h \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + O(h^3) \quad (5.44)$$

$$f(a - h) = f(a) - h \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{h^2}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + O(h^3) \quad (5.45)$$

en additionnant les deux équations précédentes et en notant que les termes en puissances impaires de h s'annulent, nous avons :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{f(a + h) + f(a - h) - 2f(a)}{h^2} + O(h^2) \quad (5.46)$$

Dans la méthodes des différences finies, nous approximations la fonction à un polynôme du second degré, et calculons sa dérivée seconde en utilisant les points adjacents. Le schéma aux différences finies de l'équation (5.46) est un schéma d'ordre 1, ce qui signifie que le terme contribuant le plus à l'erreur due à la discrétisation est proportionnelle à h^2 :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \frac{f(a + h) + f(a - h) - 2f(a)}{h^2} = \frac{h^2}{12} \frac{\partial^4 f}{\partial x^4} + O(h^4) \quad (5.47)$$

Méthodes spectrales

La techniques des méthodes spectrales est une méthode permettant de résoudre une équation différentielle en approximant la solution par une somme de fonctions basiques (fonctions trigonométriques ou polynomiales), puis en choisissant les coefficients de cette somme de manière à minimiser un résidu. Cette méthode utilise tous les points du domaine et consiste en une interpolation globale. Soit V un sous-set de \mathbb{R}^d (avec $d = 2$ ou 3 pour un problème en 2D et

3D respectivement), D et B deux opérateurs différentiels et $u(x)$ une fonction solution du système d'équation :

$$Du(x) = s(x) \forall x \in V \quad (5.48)$$

$$Bu(y) = b(y) \forall y \in \partial V \quad (5.49)$$

avec l'équation (5.49) représentant le comportement de la fonction u aux limites du domaine V (limites représentées par ∂V). Une solution de ce système est une fonction $U(x)$ satisfaisant les équations (5.48) et (5.49) et minimisant le résidu :

$$R(x) = DU(x) - s(x) \quad (5.50)$$

La minimisation de $R(x)$ se fait grâce au produit scalaire par rapport à une famille de fonctions (χ_1, \dots, χ_m) . Nous cherchons ainsi les coefficients c_k tels que :

$$\forall k \in \{0, \dots, m\}, \langle \chi_k, R(x) \rangle = 0 \quad (5.51)$$

Pour déterminer $R(x)$, nous approximerons $U(x)$ par une somme de polynômes orthogonaux (ϕ_1, \dots, ϕ_n) :

$$U(x) = \sum_{k=1}^n c_k \phi_k \quad (5.52)$$

Ces polynômes sont en général des polynômes de Fourier (pour des conditions aux limites périodiques) ou des polynômes de Tchebychev³ (pour des conditions aux limites de type Neumann et/ou Dirichlet) définis par :

$$T_0(x) = 1 \quad (5.53)$$

$$T_1(x) = x \quad (5.54)$$

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \quad (5.55)$$

Plusieurs choix de fonctions ϕ_k et χ_k , donnant lieu à différentes méthodes spectrales différentes. Parmi elles, nous considérons la méthode par *collocation* qui utilise la fonction de dirac $\chi_k(x) = \delta(x - x_i)$ pour tous les points x_i de la grille de discrétisation. Ainsi, le résidu à minimiser est considéré uniquement aux points de discrétisation.

Choix de la méthode de différenciation spatiale

Le choix de la méthode de différenciation spatiale sera basé sur des considérations de précision, d'utilisation de mémoire, de rapidité de calcul et de facilité d'implémentation des conditions aux limites pour un domaine de forme arbitraire.

3. Les polynômes de Tchebychev sont préférés à d'autres polynômes, car ils permettent de minimiser les oscillations dues à l'interpolation (phénomène de *Runge* en choisissant les racines des polynômes comme points d'interpolations)

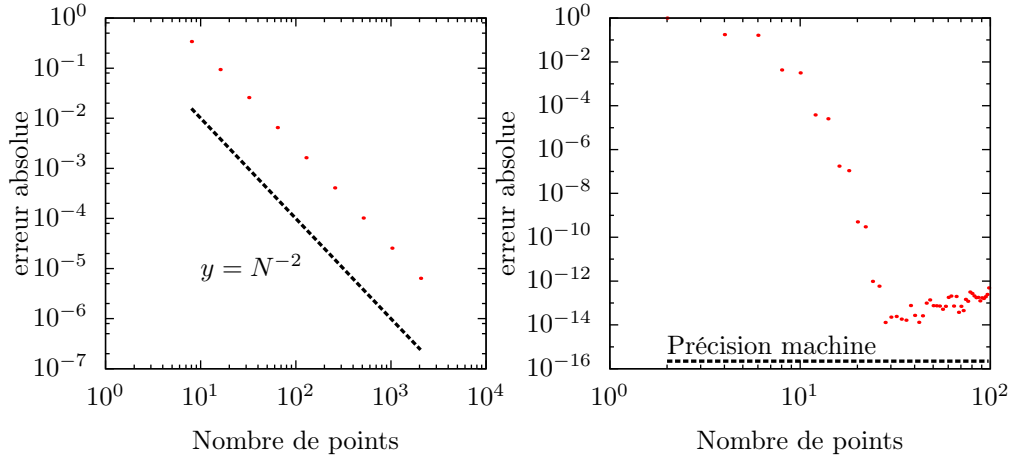


FIGURE 5.3 – Gauche : Évolution de l’erreur de discrétisation avec le schéma aux différences finies. Droite : Évolution de l’erreur de discrétisation avec une méthode spectrale

Précision Les méthodes spectrales permettent une précision inégalée, qui peut être de l’ordre de la précision machine. Considérons la fonction $f(x) = e^{\sin(x)}$ définie sur l’intervalle $[-\pi; \pi]$. Nous connaissons l’expression de la dérivée $\frac{\partial f}{\partial x} = \cos(x)e^{\sin(x)}$. La figure 5.2.1 montre l’erreur due à la discrétisation pour un schéma de différences finies du second ordre :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{f(x+h) - f(x-h)}{2h} + O(h^2) \quad (5.56)$$

et une méthode spectrale utilisant des séries de Fourier, en fonction du nombre de points utilisés pour discrétiser l’intervalle $[-\pi; \pi]$. Nous remarquons que l’erreur de la méthode spectrale décroît exponentiellement et permet d’atteindre une erreur proche de la précision machine avec très peu de points, alors que le schéma aux différences finies nécessite beaucoup plus de point, à cause de la décroissance en N^{-2} .

Utilisation de la mémoire La matrice de différentiation aura N^2 éléments pour un domaine possédant N éléments. Une matrice de différentiation issue des méthodes spectrales sera dense, car les méthodes spectrales utilisent une interpolation globale pour calculer les dérivées spatiales. Au contraire, une matrice de différentiation issue de la méthode des différences finies sera creuse, car pour le calcul de la dérivée spatiale en un point i , nous n’avons besoin que des points avoisinants, les autres points étant représentés par des valeurs nulles dans la matrice. En calcul numérique, des codes dédiés aux matrices creuses sont couramment utilisés pour diminuer l’occupation de mémoire et accélérer les multiplication de matrices creuses. Nous appellerons ces matrices des matrices *numériquement creuses*, pour faire la différence entre une notion mathématique,

et une façon de représenter une matrice dans la mémoire d'un ordinateur. Les matrices numériquement creuses utilisent moins de mémoire que les matrices denses, car il suffit d'enregistrer les indices correspondant aux valeurs non-nulles au lieu d'enregistrer toutes les valeurs.

Par exemple, considérons un domaine de 100×100 éléments avec des conditions aux limites périodiques. La matrice de différentiation sera de taille 10000×10000 . Sous MATLAB©, une variable utilise par défaut (virgule flottante, double précision) 64 bits (= 8 octets). Une matrice de différentiation dense utilisera donc $8 * 10000^2 \approx 760\text{Mo}$. Considérons une méthode de différences finies où nous utilisons les plus proches et les deuxièmes plus proches voisins. La matrice contient neuf valeurs non-nulles par lignes et ne prend que 1.43Mo, si elle est définie en tant que matrice numériquement creuse.

Rapidité La multiplication de la matrice de différentiation définie précédemment par un vecteur prend 2.533ms dans le cas d'une matrice numériquement creuse contre 168.3ms dans le cas d'une matrice dense. Il est à noter que dans le cas des méthodes spectrales, il est possible d'utiliser la Transformée de Fourier Rapide pour accélérer les calculs.

Implémentation des conditions aux limites Les conditions aux limites, dans le cadre des méthodes spectrales, sont prises en compte en utilisant une base (ϕ_1, \dots, ϕ_n) de fonctions respectant les conditions aux limites. Pour des géométries simples, ces fonctions sont faciles à définir, mais pour des géométries arbitraires, ces fonctions ne sont pas triviales. De plus, l'utilisation de la Transformée de Fourier Rapide impose un domaine rectangulaire, et ne peut donc pas être utilisée pour une forme arbitraire. Dans le cadre des différences finies, nous utilisons une interpolation locale (contrairement aux méthodes spectrales). Dans l'équation (5.42), seules les équations concernant les points i de la grille, dont le voisinage utilisé pour approximer l'opérateur différentiel chevauche la limite du domaine, doivent être modifiées.

Discretisation par Différences Finies Nous choisissons d'approximer les opérateurs différentiels par des différences finies pour pouvoir facilement implémenter des conditions aux limites sur un domaine de forme arbitraire. Nous utiliserons la formule de KUMAR [29] en 2D :

$$L_i u_i = \frac{1}{6h^2} \left(4 \sum_N u_N + \sum_{NN} u_{NN} - 20u_i \right) \quad (5.57)$$

avec N et NN les plus proches et les seconds plus proches voisins de u_i respectivement, et L_i la i^{e} ligne de \mathbf{L} .

Notre matrice de différentiation L sera créée de la manière suivante :

1. Création d'une matrice de différentiation sans guide et de diagonale nulle
2. Toutes les lignes $l \in$ guide et colonnes $c \in$ guide sont mises à zéro

3. La diagonale de la matrice est créée comme l'opposée de la somme de toutes les lignes pour conserver une somme nulle sur chaque ligne

Nous considérerons qu'une telle matrice \mathbf{L} vérifiera la condition :

$$\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \cdot \vec{n} = 0 \forall \Psi \in \partial\Omega \quad (5.58)$$

5.2.2 Différenciation temporelle

Dynamique d'organisation

La décomposition spinodale se fait suivant trois étapes :

1. Sélection d'une fréquence spatiale caractéristique par l'instabilité du problème linéaire
2. Saturation de l'amplitude de cette fréquence spatiale aux minimums du potentiel en double puits par les effets non-linéaires
3. Correction des défauts par le mûrissement d'Ostwald

Sélection d'une fréquence spatiale Ψ consiste en de faibles fluctuations autour de $\Psi_0 = 0$. Nous pouvons donc linéariser l'équation (5.39) pour étudier la dynamique. Posons :

$$\Psi = \Psi_0 + \nu \quad (5.59)$$

En utilisant la relation $\frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = 0$, l'équation (5.39) devient :

$$\frac{\partial \nu}{\partial t} = \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\alpha\nu + 2\beta\nu\Psi_0 + 3\gamma\nu\Psi_0^2 - D\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\nu)) - B\nu \quad (5.60)$$

Considérons l'équation (5.60) dans l'espace de Fourier, et considérons une décomposition en modes de Fourier $\nu = \sum_q \phi_q e^{ik \cdot r + \sigma t}$. En considérant $\Psi_0 = 0$, nous pouvons écrire le facteur d'accroissement $\sigma(q)$ grâce à l'équation (5.60) :

$$\sigma(k) = -k^2(\alpha + Dk^2) - B \quad (5.61)$$

Nous pouvons voir que pour $\alpha > 0$, $\sigma(k) < 0$ et tous les modes seront atténués. La solution $\Psi = 0$ est donc stable, et il n'y a pas de décomposition spinodale. Pour $\alpha < 0$, les modes possédant une période $\frac{2\pi}{q}$ tel que $\text{Re}(\sigma(q)) > 0$ croîtront exponentiellement. Le mode possédant un facteur d'accroissement maximum $\sigma(q_{max})$ avec $q_{max} = \sqrt{\frac{-\alpha}{2D}}$ croîtra le plus rapidement et l'emportera sur tous les autres modes possédant un facteur d'accroissement positif. Ce mode correspond à une période spatiale $\lambda_{max} = \frac{2\pi}{q_{max}}$.

Effet non-linéaire L'amplitude du mode $q = q_{max}$ va croître exponentiellement jusqu'à ce que les effets non-linéaires ne soit plus négligeables. L'amplitude de ce mode va alors croître non-linéairement jusqu'à une valeur de saturation en préservant la période spatiale [33].

Mûrissement d'Ostwald Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène physique présent dans les systèmes biphasés se déroulant sur des échelles de temps plus grandes que les effets ci-dessus. Les particules des domaines les plus petits vont migrer vers les domaines les plus grands. Dans le cas d'un alliage, les domaines les plus grands vont croître aux dépens des domaines les plus petits. Dans le cas d'un copolymère à blocs, la taille des domaines augmentera jusqu'à obtenir une périodicité spatiale $\lambda_{max} = \frac{8}{\sqrt{-2\alpha}} \ln(\frac{4\alpha^2}{2B})$ [34]. Par la suite, les effets non-linéaires empêcheront la périodicité spatiale d'augmenter. Le mûrissement d'Ostwald consistera donc à une migration des domaines sans croissance, permettant de diminuer le nombre de défauts.

Algorithme utilisés

L'équation (5.39) possède deux dynamiques distinctes :

1. Une première phase rapide, durant laquelle une unique périodicité spatiale émerge
2. Une seconde phase lente, durant laquelle les domaines migrent, diminuant le nombre de défauts

Un algorithme possédant un pas d'intégration constant donnera des temps de calculs prohibitif pour obtenir un état stationnaire (faible pas d'intégration) ou imposera une précision trop faible dans la phase rapide, et peut donner lieu à des phénomènes d'instabilité numérique (grand pas d'intégration).

Nous utiliserons deux algorithmes distincts pour la discrétisation temporelle :

- Pour la phase rapide, un algorithme très précis mais pouvant être instable pour de grand pas d'intégration : ETD RK4 [35] [36]
- Pour la phase lente, un algorithme peu précis mais permettant d'utiliser des pas d'intégration arbitraire sans instabilités : split convexe

Nous aurons ainsi une très bonne précision durant la phase évoluant la plus rapidement, et un pas d'intégration extrêmement grand dans la phase la plus lente, nous permettant d'obtenir le système dans un état quasi-stationnaire pour des temps de calcul acceptable.

La dynamique de la simulation est représentée par la quantité $\|\frac{\partial \Psi}{\partial t}\|$ que nous approximerons à chaque itération par $\text{dyn}_{\Psi} = \|\frac{\Psi(t+\Delta t) - \Psi(t)}{\Delta t}\|$. La simulation commence avec l'algorithme *ETDRK4* jusqu'à ce que dyn_{Ψ} soit inférieur à une valeur prédéfinie, puis continue avec l'algorithme *split* jusqu'à ce que dyn_{Ψ} soit suffisamment faible pour pouvoir considérer que la convergence du système a été atteinte.

Exponential Time Differencing

Les équations différentielles peuvent être caractérisés par leur *raideur*, qui décrit si des instabilités numériques peuvent avoir lieu. La raideur d'une équation est une notion relativement floue, mais il est reconnu que des dérivées spatiales d'ordre supérieur à 2, ainsi que des termes non-linéaires entraînent une grande

raideur, et ainsi un très fort risque d'instabilité numérique en utilisant des schémas simples de types Euler. L'algorithme ETD permet de résoudre exactement la partie linéaire d'une équation différentielle, ce qui dans notre cas se traduit par la résolution exacte d'un terme de bi-laplacien.

Considérons l'équation aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = Lu(x, t) + N(u, x, t) \quad (5.62)$$

avec L un opérateur linéaire et $N(u, t)$ une fonction non-linéaire représentant respectivement la partie linéaire et non-linéaire de l'équation aux dérivées partielles 5.62. En multipliant par $e^{-\tau L}$ ⁴ les deux membres de l'équation puis en intégrant sur un pas de temps Δt entre les temps T et $T + \Delta t$ nous avons :

$$\int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} \frac{\partial u}{\partial t} - e^{-\tau L} Lu(x, T + \tau) d\tau = \int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} N(u, x, T + \tau) d\tau \quad (5.63)$$

en remarquant dans l'équation 5.63 que $e^{-\tau L} \frac{\partial u}{\partial t} - e^{-\tau L} Lu(x, T + \tau) = \frac{\partial(e^{-\tau L} u)}{\partial t}$, nous avons :

$$[e^{-\tau L} u(x, T + \tau)]_0^{\Delta t} = \int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} N(u, x, T + \tau) d\tau \quad (5.64)$$

$$e^{-\Delta t L} u(x, T + \Delta t) - u(x, T) = \int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} N(u, x, \tau) d\tau \quad (5.65)$$

$$u(x, T + \Delta t) = e^{\Delta t L} u(x, T) + e^{\Delta t L} \int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} N(u, x, T + \tau) d\tau \quad (5.66)$$

Les différents algorithmes *ETD* diffèrent par la façon d'approximer l'intégrale du termes de droite de l'équation 5.66.

Considérons $N(u, x, T + \tau) = N(u, x, T) = N(u, x)$. Nous avons alors :

$$u(x, T + \Delta t) = e^{\Delta t L} u(x, T) + e^{\Delta t L} N(u, x) \int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} d\tau \quad (5.67)$$

$$u(x, T + \Delta t) = e^{\Delta t L} u(x, T) + e^{\Delta t L} N(u, x) \left[-\frac{e^{-\tau L}}{L} \right]_0^{\Delta t} \quad (5.68)$$

$$u(x, T + \Delta t) = e^{\Delta t L} u(x, T) + N(u, x) \left(\frac{e^{\Delta t L} - 1}{L} \right) \quad (5.69)$$

L'erreur de troncature ϵ est définie par :

$$\epsilon = \tilde{u}(x, T + \Delta t) - u(x, T + \Delta t) \quad (5.70)$$

avec $\tilde{u}(x, T + \Delta t)$, la valeur vraie de u à l'instant $t = T + \Delta t$, et $u(x, T + \Delta t)$ calculée grâce à notre schéma de discrétisation *ETD* à partir des valeurs "vraies"

4. L'exponentielle d'une matrice est définie par $e^A = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!} A^k$

de $u(x, T)$, c'est à dire :

$$u(x, T + \Delta t) = e^{\Delta t L} \tilde{u}(x, T) + N(\tilde{u}, x) \left(\frac{e^{\Delta t L} - 1}{L} \right) \quad (5.71)$$

Considérons un développement de Taylor de $\tilde{u}(x, T + \Delta t)$:

$$\tilde{u}(x, T + \Delta t) = \tilde{u}(x, T) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \frac{\partial^k \tilde{u}}{\partial T^k} \quad (5.72)$$

Nous pouvons écrire les dérivées partielles $\frac{\partial^k \tilde{u}}{\partial T^k}$:

$$\frac{\partial \tilde{u}}{\partial T} = L \tilde{u}(x, T) + N(\tilde{u}, x, T) \quad (5.73)$$

$$\frac{\partial^2 \tilde{u}}{\partial T^2} = L^2 \tilde{u}(x, T) + L N(\tilde{u}, x, T) + \frac{\partial N}{\partial T} \quad (5.74)$$

$$\frac{\partial^3 \tilde{u}}{\partial T^3} = L^3 \tilde{u}(x, T) + L^2 N(\tilde{u}, x, T) + L \frac{\partial N}{\partial T} + \frac{\partial^2 N}{\partial T^2} \quad (5.75)$$

$$\vdots \quad (5.76)$$

$$\frac{\partial^k \tilde{u}}{\partial T^k} = L^k \tilde{u}(x, T) + L^{k-1} N(\tilde{u}, x, T) + \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^n N}{\partial T^n} \quad (5.77)$$

Nous pouvons ainsi réécrire l'équation (5.72) :

$$\tilde{u}(x, T + \Delta t) = \tilde{u}(x, T) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\Delta T^k L^k \tilde{u}(x, T)}{k!} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\Delta T^k L^{k-1} N(\tilde{u}, x, T)}{k!} + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^n N}{\partial T^n} \quad (5.78)$$

$$= \tilde{u}(x, T) \left(1 + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\Delta T L)^k}{k!} \right) + \frac{N(\tilde{u}, x, T)}{L} \left(\sum_{k=1}^{\infty} \frac{(\Delta T L)^k}{k!} \right) + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^n N}{\partial T^n} \quad (5.79)$$

$$= \tilde{u}(x, T) \left(\sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta T L)^k}{k!} \right) + \frac{N(\tilde{u}, x, T)}{L} \left(-1 + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\Delta T L)^k}{k!} \right) + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^n N}{\partial T^n} \quad (5.80)$$

$$= \tilde{u}(x, T) e^{\Delta T L} + N(\tilde{u}, x, T) \frac{e^{\Delta T L} - 1}{L} + \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^{n-1} N}{\partial T^{n-1}} \quad (5.81)$$

où nous avons utilisé la définition d'une exponentielle $e^K = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{K^n}{n!}$ à la dernière ligne. L'erreur de troncature ϵ devient alors :

$$\epsilon = \tilde{u}(x, T + \Delta t) - u(x, T + \Delta t) \quad (5.82)$$

$$= \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^{n-1} N}{\partial T^{n-1}} \quad (5.83)$$

$$= \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\partial^2 N}{\partial T^2} + \sum_{k=3}^{\infty} \frac{\Delta t^k}{k!} \sum_{n=2}^k L^{k-n} \frac{\partial^{n-1} N}{\partial T^{n-1}} \quad (5.84)$$

Le schéma décrit à l'équation 5.84 est donc du premier ordre, car l'erreur due à la troncature est proportionnelle à $(\Delta t)^2$. Nous remarquons également que dans notre schéma de discrétisation *ETD*, l'opérateur linéaire est résolu exactement :

Pour augmenter la précision de l'algorithme, nous pouvons :

1. utiliser d'autres approximations de $\int_0^{\Delta t} e^{-\tau L} N(u, x, T + \tau) d\tau$
2. utiliser un schéma de RUNGE-KUTTA

Dans cette thèse, nous utiliserons un schéma de RUNGE-KUTTA pour augmenter la précision de notre algorithme.

Runge-Kutta

Pour augmenter l'ordre de l'algorithme (et obtenir plus de précision), on utilise un algorithme de RUNGE-KUTTA d'ordre 4 (RK4). Le principe est le suivant : soit une équation différentielle :

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = f(u, t) \quad (5.85)$$

Intégrons l'équation 5.85 entre $t = T$ et $t = T + \Delta t$:

$$u(x, T + \Delta t) - u(x, T) = \int_T^{T+\Delta t} f(u, t) dt \quad (5.86)$$

L'intégrale du terme de droite de l'équation 5.86 peut-être approximée par la règle de Simpson :

$$\int_a^b g(x) dx \approx \frac{b-a}{6} \left(g(a) + 4g\left(\frac{a+b}{2}\right) + g(b) \right) \quad (5.87)$$

nous trouvons alors :

$$u(x, T + \Delta t) - u(x, T) = \frac{\Delta t}{6} \left(f(u, T) + 4f\left(u, \frac{T + \frac{\Delta t}{2}}{2}\right) + f(u, T + \Delta t) \right) \quad (5.88)$$

Les quantités $f\left(u, \frac{T + \frac{\Delta t}{2}}{2}\right)$ et $f(u, T + \Delta t)$ de l'équation précédente sont inconnues et doivent être approximées. Pour ce faire, l'algorithme de Runge-Kutta définit les quantités suivantes :

$$k_1 = f(u, T) \quad (5.89)$$

$$k_2 = f\left(u + \frac{\Delta t}{2} k_1, T + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (5.90)$$

$$k_3 = f\left(u + \frac{\Delta t}{2} k_2, T + \frac{\Delta t}{2}\right) \quad (5.91)$$

$$k_4 = f(u + \Delta t k_3, T + \Delta t) \quad (5.92)$$

et approxime le terme de droite de l'équation 5.88 par :

$$\frac{\Delta t}{6} \left(f(u, T) + 4f\left(u, \frac{T + \frac{\Delta t}{2}}{2}\right) + f(T + \Delta t) \right) = \frac{\Delta t}{6} \left(k_1 + 4\left(\frac{k_2 + k_3}{2}\right) + k_4 \right) \quad (5.93)$$

Les équations de ETDRK4 deviennent[36] :

$$a(T) = e^{\frac{L\tau}{2}} u(T) + L^{-1} (e^{\frac{L\tau}{2}} N(u(T), T)) \quad (5.94)$$

$$b(T) = e^{\frac{L\tau}{2}} u(T) + L^{-1} (e^{\frac{L\tau}{2}} N(a(T), T + \frac{\tau}{2})) \quad (5.95)$$

$$c(T) = e^{\frac{L\tau}{2}} u(T) + L^{-1} (e^{\frac{L\tau}{2}} (N(b(T), T + \frac{\tau}{2}) - N(u(T), T))) \quad (5.96)$$

$$\begin{aligned} u(T + \tau) = e^{L\tau} u(T) + \tau^{-2} L^{-3} \{ & (-4 - L\tau + e^{L\tau} (4 - 3L\tau + (L\tau)^2)) N(u(T), T) \\ & + 2(2 + L\tau + e^{L\tau} (-2 + L\tau)) (N(a(T), T + \frac{\tau}{2}) + N(b(T), T + \frac{\tau}{2}), T + \frac{\tau}{2}) \\ & + (-4 - 3L\tau - (L\tau)^2 + e^{L\tau} (4 - L\tau)) N(c(T), T + \frac{\tau}{2}) \} \end{aligned} \quad (5.97)$$

Ce schéma est sujet à d'importantes instabilités numériques. En effet nous avons à calculer des quantités du type :

$$g(K) = \frac{e^K - 1}{K} \quad (5.98)$$

qui sont connues pour souffrir d'erreur d'annulation quand K possède des valeurs propres proches de zéro. Les erreurs d'annulation sont un effet de l'arithmétique à virgule flottante qui entraîne une augmentation de l'erreur relative lors de la soustraction de nombres sujet à l'arrondi et de valeur absolue quasi identique. Cette erreur est amplifiée par le dénominateur. KASSAM et TREFETHEN sont parvenus à s'affranchir de cette erreur en utilisant une intégrale sur un contour Γ dans le plan complexe tel que les valeurs propres de K sont à l'intérieur de Γ :

$$g(K) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} g(t) (tI - K)^{-1} dt \quad (5.99)$$

KASSAM et TREFETHEN utilisent un contour circulaire et calculent l'intégrale sur 36 points équidistants. Il a été montré [37] que cette modification permet également d'améliorer la stabilité du schéma de discrétisation. Nous utiliserons cette modification dans cette thèse.

split convexe

Cet algorithme est basé sur un théorème de EYRE [27]. EYRE prouve qu'il est possible pour certains systèmes d'équations d'obtenir une séparation en terme implicites et explicites permettant d'assurer la diminution de l'énergie au cours du temps : $E(\Psi(r, t)) \leq E(\Psi(r, 0))$. EYRE considère le flot de gradient :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -grad_H(E(\Psi)) \quad (5.100)$$

EYRE sépare l'énergie en deux termes $E(\Psi) = E_c(\Psi) - E_e(\Psi)$ tel que $E_e(\Psi)$ soit convexe et utilise l'équation d'évolution :

$$\Psi(r, t + \Delta t) - \Psi(r, t) = \Delta t [\text{grad}(E_e(\Psi(r, t))) - \text{grad}(E_c(\Psi(r, t + \Delta t)))] \quad (5.101)$$

Nous utiliserons l'équation d'évolution suivante en notant $\Psi(r, t + \Delta t) = \Psi_{n+1}$ et $\Psi(r, t) = \Psi_n$:

$$\Psi_{n+1} - \Psi(t)_n = \Delta t L [\alpha \Psi_{n+1} + \beta H(\Psi^2) + \gamma \Psi_n^3 - DL \Psi_{n+1} + C(\Psi)] - B \Psi_n \quad (5.102)$$

$$C(\Psi) = -s (\alpha + \beta \Psi_{n+1} + \gamma H(\Psi^2)) \quad (5.103)$$

$$H(X) = \begin{cases} X_n, & \text{si } X_n > 0 \\ X_{n+1}, & \text{si } X_{n+1} < 0 \end{cases} \quad (5.104)$$

avec L la matrice de différentiation de l'opérateur $\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}())$.

Le pas d'intégration Δt de l'algorithme *split convexe* peut être changé pour permettre d'arriver à la convergence plus rapidement. Il y a un compromis à trouver entre le gain de temps dû à l'augmentation de Δt et le temps passé par le solveur à chaque itération pour trouver $\Psi(t + \Delta t)$. Nous utiliserons le nombre d'itérations du solveur pour augmenter ou diminuer Δt avec l'algorithme suivant :

```

if nbre itérations < seuil then
  |  $\Delta t := \min(\Delta t_{max}, \Delta t * C);$ 
else
  |  $\Delta t := \max(\Delta t_{min}, \Delta t * c);$ 
end

```

avec $C > 1$, $c < 1$ et $\Delta t_{max} > \Delta t_{min}$. Nous utiliserons dans cette thèse un seuil de 10 itérations.

5.3 Résultats

Le modèle dérivé précédemment prend en compte les paramètres physiques du copolymère, dont la fraction de PMMA f qui impose la morphologie d'organisation. Ce modèle permet donc de modéliser des systèmes de copolymères à blocs lamellaires et cylindriques, en fonction des paramètres utilisés. Pour valider ce modèle, nous le confronterons à des résultats théoriques pour des copolymères lamellaires, puis à des résultats expérimentaux obtenus avec un copolymère cylindrique.

5.3.1 Comparaison simulation – théorie

MATSEN a dérivé l'évolution de la période des domaines d'un copolymère di-blocs en fonction de ses paramètres physiques dans le cadre d'un copolymère

à blocs lamellaire en film mince[38] :

$$P = 2b \left(\frac{8}{3\pi^4} \right)^{\frac{1}{6}} \chi^{\frac{1}{6}} N^{\frac{1}{3}} \quad (5.105)$$

Nous tenterons de retrouver cette loi par simulation.

Détermination de la période

Nous effectuerons des simulation d'un copolymère à blocs lamellaire ($f = 0.5$) sans guide (surface libre). Après que la phase rapide de simulation soit terminée, il n'y a qu'une seule fréquence présente, mais plusieurs orientations, rendant une détermination de la période difficile (figure 5.4 Gauche). Pour déterminer la période précisément, nous utiliserons une technique de filtrage spatiale pour imposer une seule orientation des lamelles. Une fois la période intrinsèque du copolymère établie, nous utiliserons toutes les 10 itérations les étapes supplémentaires suivantes :

1. Transformée de Fourier de Ψ : $F = FFT(\Psi)$
2. Détermination du spectre de puissance de l'image $P = \text{abs}(F)$
3. Détermination de la fréquence dominante k_{max}
4. Diminution de toutes les fréquences spatiales sauf k_{max} et ses harmoniques : $F' = w(k)F$
5. Transformée de Fourier Inverse pour obtenir Ψ : $\Psi = FFT^{-1}(F')$

avec $w(k)$:

$$w(k) = 0.9 + 0.1 \sum_{n=0}^3 e^{-5(n - \frac{k}{k_{max}})^2} \quad (5.106)$$

$w(k)$ diminuera l'amplitude de toutes les fréquences contenues dans l'image, sauf $k = 0, k_{max}, 2k_{max}, 3k_{max}$. En répétant ces étapes, nous sélectionnons une seule fréquence spatiale, qui nous permettra d'obtenir des lamelles parallèles, avec une seule fréquence spatiale (figure 5.4 Droite).

Influence de la taille du domaine de simulation

En utilisant un domaine de simulation de taille finie, nous contraignons la période du copolymère. Pour déterminer la vraie période du copolymère, nous devons chercher la taille du domaine de simulation pour laquelle l'énergie du système est minimale : le copolymère ne sera pas contraint et sera dans sa période naturelle. Pour faire varier la taille du domaine, nous ferons varier la résolution de la simulation. L'énergie dépend de trois termes :

- un terme de décomposition : $E_{\text{decomp}} = \int_{\Omega} \frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 dr$
- un terme à courte-portée : $E_{\text{cp}} = \int_{\Omega} \frac{D}{2} \|\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)\|^2 dr$
- un terme à longue-portée : $E_{\text{lp}} = \frac{B}{2} \iint_{\Omega} G(r, r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr'$

E_{decomp} ne dépend pas de l'organisation spatiale du copolymère, et donc de la résolution de simulation. E_{cp} et E_{lp} en dépendent au travers de l'opérateur $\overrightarrow{\text{grad}}$ et de la fonction de GREEN respectivement.

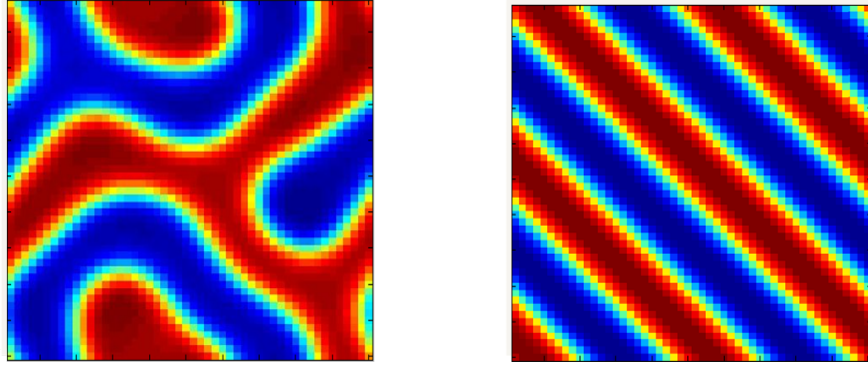


FIGURE 5.4 – Gauche : Organisation lamellaire telle qu’obtenue par simulation sans filtrage spatiale. Droite : Organisation lamellaire obtenue par simulation avec filtrage spatiale

Comparaison avec la théorie

Nous utilisons les paramètres suivants :

- $f = 0.5$
- $b = 1.1$
- $\chi = 0.03$

et nous faisons varier N de 660 à 750. Sur la figure 5.5 est représentée l’énergie en fonction de la résolution pour un domaine de simulation carré, pour trois organisation différentes avec 4, 6 et 7 lignes, et pour $N = 660$. Nous observons un minimum pour chacune des courbes, ainsi qu’une courbure et une valeur d’énergie minimale différente pour chacune des trois images considérées. En interpolant ces courbes, nous pouvons déterminer la résolution correspondante à chaque minimum d’énergie. Nous utilisons alors le spectre de puissance de l’image pur déterminer la période du copolymère grâce à la fréquence spatiale de puissance maximale du spectre de puissance. Les résultats de la période en fonction de $N^{\frac{2}{3}}$ sont représentés figure 5.6. Nous y avons tracé la relation théorique de l’équation 5.105, ainsi que les périodes déterminées par simulation pour les images à 4, 6 et 7 lignes. Nous remarquons que la pente est comparable entre la théorie et la simulation, et que les courbes sont décalées par rapport à la théorie. Plus le domaine de simulation est grand, et plus il y a de ligne présentes dans la simulation ; plus les valeurs de période se rapprochent de la théorie. Nous pensons qu’il s’agit-là d’un effet dû à la discrétisation spatiale.

FIGURE 5.5 – Energie en fonction de la résolution pour une longueur de chaîne $N = 660$ pour trois tailles de domaine de simulation

FIGURE 5.6 – Période en fonction de la longueur de chaîne pour trois tailles de domaine de simulation

5.3.2 Comparaison simulation – expérience

Pour vérifier la prédictibilité du modèle développé précédemment, nous comparerons des simulations avec des images SEM issues d'un procédé utilisant un copolymère cylindrique. Pour déterminer le contour du guide, nous utiliserons un logiciel de retouche d'image et procéderons manuellement pour extraire l'intérieur du guide (figure 5.7).

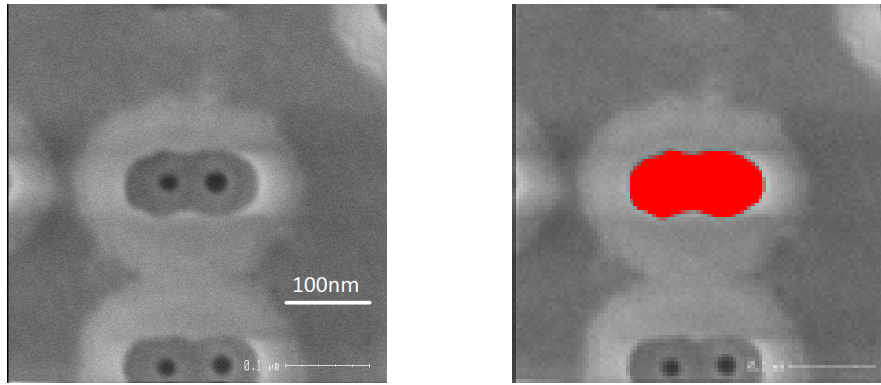


FIGURE 5.7 – Gauche : image SEM de référence. Droite : image utilisée pour la simulation. Le domaine rouge correspond à la présence de copolymère à blocs.

Multiplication de contact

Le procédé de multiplication de contact consiste à organiser un copolymère à blocs cylindrique dans un guide de forme telle que les cylindres de PMMA seront placés à des endroits pré-définis, permettant d'obtenir plusieurs contacts à une période trop agressive pour la lithographie conventionnelle. Nous considérerons un guide attirant le PMMA. Sur la figure 5.8 se trouve à gauche une image SEM d'un guide de forme triangulaire, avec 6 contacts. A droite se trouve la simulation effectuée. Nous remarquons que le nombre de contacts est correct et que leur placement est qualitativement correct. Comme nous avons utilisé un guide attirant le PMMA, nous voyons un domaine de PMMA sur le bord du guide qui n'est pas présent sur l'image SEM, mais qui est néanmoins nécessaire pour obtenir une bonne prédiction de la simulation. Pour cette simulation, nous avons utilisé les paramètres suivants :

- $f = 0.3$
- $b = 1.1$
- $\chi = 0.03$
- $N = 750$

— $s = 0.3$

Pour vérifier la prédictibilité du modèle, nous avons simulé d'autres guides en utilisant les mêmes paramètres (figure 5.9). Nous pouvons voir que nous arrivons à prédire le nombre de contacts et leur placement qualitatif.



FIGURE 5.8 – Gauche : image SEM de référence. Droite : simulation (Rouge : PMMA. Bleu : PS).

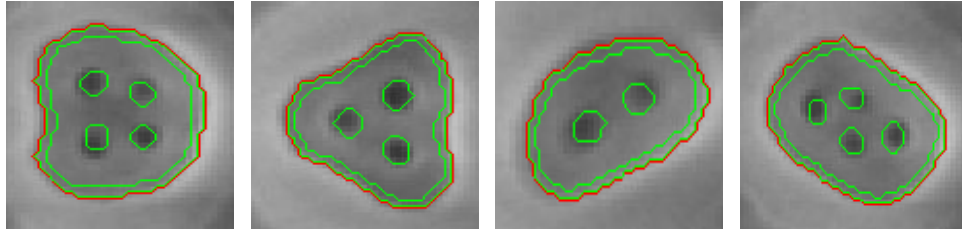


FIGURE 5.9 – Contour de simulation pour différents guides. Le contour du guide est représenté en rouge, et le contour $\Psi = 0$ est représenté en vert

Shrink de contact

Le procédé de shrink de contact consiste à organiser un copolymère à blocs cylindrique dans un guide de forme telle, qu'un seul cylindre de PMMA sera présent après l'organisation du copolymère, permettant d'obtenir un contact plus petit que la taille atteignable avec des moyens lithographiques conventionnels. Le but de la simulation est de prédire le CD et également la limite de diamètre de cavité pour n'avoir qu'un seul contact. Nous nous attendons à ce que le diamètre du domaine de PMMA augmente linéairement avec le diamètre de la cavité. En effet, notre simulation 2D nous impose :

$$\frac{\text{surface}_{PMMA}}{\text{surface}_{PS}} = f \quad (5.107)$$

et ainsi :

$$CD_{PMMA} = \sqrt{f} CD_{\text{guide}} \quad (5.108)$$

Nous comparons notre simulation avec des résultats expérimentaux à la figure 5.10.

Nous pouvons voir que nos simulations ont bien une dépendance linéaire, et que des défauts d'organisation apparaissent vers $CD_{\text{guide}} = 70nm$ mais ne correspondent pas aux défauts que nous voyons expérimentalement. Les résultats expérimentaux montrent que le CD est constant et que les défauts apparaissent après $CD = 75nm$. Notre modèle n'est donc pas adéquat pour simuler le procédé de shrink de contact. L'hypothèse implicite que nous avons faite en considérant des simulations 2D est que le copolymère possède une épaisseur constante et qu'il s'organise purement verticalement. Dans ces conditions, nous avons bien la fraction volumique du PMMA qui correspond à la fraction surfacique. En réalité, le copolymère peut avoir une organisation complexe en 3D, et peut même posséder un menisque, ce qui rend notre hypothèse fausse. Il faut alors faire des simulations 3D pour espérer obtenir un accord entre la simulation et l'expérience.

Limite de prédictibilité du modèle

Nous avons vu dans les deux sections précédentes que notre modèle donne de bons résultats qualitatifs pour de grands guides (multiplication de contact) mais pas pour de petits guides (shrink de contact). Il y a donc une limite sur la taille du guide en dessous de laquelle la prédiction du modèle est discutable. Nous utiliserons comme critère de prédictibilité :

$$\text{Pred} = \frac{\text{surface}_{\text{1 domaine de PMMA}}}{\text{surface}_{\text{guide}}} \quad (5.109)$$

La valeur de la surface d'un domaine de PMMA est connue, car elle ne dépend que des paramètres du copolymère. Nous voyons dans le tableau 5.3.2 qu'une valeur de $\text{Pred} < 2e^{-2}$ permet d'obtenir une simulation qualitativement correcte.

FIGURE 5.10 – CD_{PMMA} en fonction de CD_{guide} en simulation et expérience.

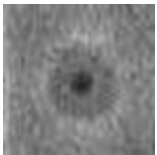
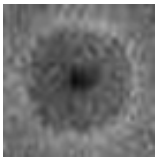
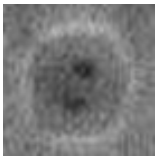
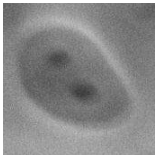

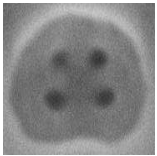
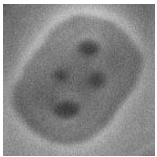
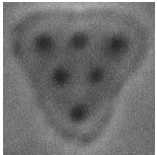
Motif								
Pred ($\times 10^{-2}$)	10.4	7.1	5.3	1.8	1.5	1.4	1.4	0.9

TABLE 5.1 – Valeur de Pred (défini équation 5.109). Les valeurs en rouge et en vert correspondent à de mauvaises et bonnes prédictions du modèle, respectivement.

5.4 Conclusion intermédiaire

Le modèle utilisé dans cette thèse est issu de l'équation découverte par CAHN et HILLIARD. Cette équation peut être dérivée grâce à des considérations physiques, mathématiques, ou en utilisant un automate cellulaire. La difficulté de la simulation numérique provient de la rigidité de l'équation, qui provient de l'opérateur bi-laplacien et des termes non-linéaires. Nous avons utilisé un schéma *ETD* pour la première partie rapide de l'organisation (sélection d'une seule période spatiale). Ce schéma, couplé à un algorithme de Runge-Kutta, permet d'obtenir une précision du quatrième ordre, tout en résolvant exactement la partie linéaire de l'équation. Dans la deuxième partie de l'organisation (suppression des défauts), nous avons utilisé un algorithme stable sans condition, nous permettant d'augmenter le pas d'intégration tout en évitant les phénomènes d'instabilités numériques, diminuant ainsi le temps de simulation. Le modèle permet de retrouver certains résultats théoriques sur l'évolution de la période d'un copolymère lamellaire en fonction de la longueur de chaîne, et donne de bonnes prédictions qualitatives du nombre et du placement des contacts pour un copolymère cylindrique pour un guide telle que : $\frac{\text{surface}_{\text{domaine PMMA}}}{\text{surface}_{\text{surface guide}}} < 1e^{-2}$.

Troisième partie

Conclusion générale

La fabrication de puces microélectroniques se doit de répondre à un compromis entre le coût de fabrication et la performance de la puce. Pour les technologies avancées, la complexité des circuits entraîne une explosion du nombre de transistors et d'interconnexions, qui doivent être fabriqués à des tailles réduites pour conserver une taille de puce acceptable. La diminution des dimensions des technologies avancées se fait grâce à l'étape de lithographie, qui fixe la période minimale des motifs. Les outils lithographiques actuellement utilisés en production sont à leur limite de résolution, et aucune technologie de patterning alternative n'est prête (...en environnement de production). Une technologie alternative se doit d'être d'une part économiquement viable et d'autre part doit disposer d'outils de simulation pour pouvoir diminuer la défektivité en prenant en considération les effets induits par chaque étape de process.

Nous nous sommes dans cette thèse focalisés sur les problématiques de simulation appliquées au SIT et au DSA, en particulier la modélisation empirique par un logiciel commercial pour le SIT, et la modélisation physique avec un code développé par nos soins pour le DSA.

SIT

Au cours de cette thèse, nous avons étudié le modèle empirique R3D provenant de Brion Technologies. Ce modèle fait partie de la suite logicielle de Brion Technologies utilisée à STMicroelectronics et est directement intégrable dans une infrastructure OPC. Pour calibrer ce modèle, nous avons besoin de données de dimensions résine à différentes hauteurs que nous avons obtenues par des mesures AFM. Les modèles empiriques requièrent beaucoup de données de calibration pour espérer prendre en compte tous les phénomènes physiques en jeu. L'AFM, de part sa vitesse d'acquisition, n'était pas appropriée pour générer toutes les données nécessaires à la calibration, et le SEM s'est alors imposé pour générer la majorité des données, le reste étant constitué de quelques mesures AFM (3D) permettant d'obtenir une information sur le profil de la résine. Ces deux métrologies étant basées sur des phénomènes physiques différents, nous avons développé une méthodologie pour combiner ces deux sets de données en un set de calibration pour le modèle. Cette méthodologie repose sur la calibration d'un premier modèle 2D, puis l'application d'un biais prenant en compte les conditions d'exposition sur les données provenant de l'AFM. En biaisant les données AFM par rapport aux données SEM, nous nous assurons que la prédiction du modèle sera en accord avec les mesures SEM subséquentes ; le SEM étant l'outil le plus utilisé en métrologie à l'heure actuelle. Nous avons ensuite intégré ce modèle dans un flow de vérification (LMC) pour prédire le CD du spacer, en prenant en compte l'influence du profil de la résine.

Perspectives

Dans cette étude, nous avons utilisé l'AFM comme métrologie donnant accès au profil de la résine. L'AFM est une métrologie relativement lente à l'échelle des impératifs de métrologie en industrie. Nous pouvons imaginer d'autres métrologies, comme la scatterométrie, qui pourrait remplacer, ou compléter, les mesures AFM ; mais également utiliser un modèle résine physique préalablement calibré pour générer le set de calibration du modèle R3D. Cela permettra d'ajouter des données sur le profil de motifs 2D, impossibles à mesurer actuellement avec l'AFM.

DSA

Au cours de cette thèse, nous avons développé un modèle physique pour prédire l'organisation des copolymères dans une cavité. Ce modèle utilise des équations physiques simples et permet d'obtenir une simulation 2D du copolymère dans une cavité de forme arbitraire, pour un copolymère cylindrique ou lamellaire. Le modèle a été validé par rapport à des résultats théoriques dans le cadre d'un copolymère lamellaire, et comparé à l'expérience pour un copolymère cylindrique. Les simulations 2D ne permettent pas de prédire efficacement l'organisation du copolymère pour de très petites cavités, comme celles typiquement utilisées pour le shrink de contact. Cela est dû à des effets 3D produits par le bord du guide lors de l'organisation, et qui ne peuvent pas être pris en compte dans une simulation 2D. Cependant, ce modèle permet de prédire le nombre et le placement des contacts dans une approche de multiplication de contacts.

Perspectives

Actuellement, les simulations 3D ne sont pas possibles simplement pour une raison de temps de calcul de certaines routines du modèle. Une refonte de ces routines sera nécessaire, soit en changeant la forme de ces matrices pour pouvoir utiliser des algorithmes spécifiques (diagonalisation, décomposition LU,...), soit en modifiant les algorithmes utilisés pour éviter l'utilisation de ces opérations gourmandes en temps. L'une des perspectives majeures pour le développement industriel du DSA, est l'existence de modèle rapide (temps de simulation de l'ordre de 10ms), pour pouvoir utiliser les outils OPC sur les design DSA. Ce modèle pourra être soit développé au sein de STMicroelectronics, soit en partenariat avec les fournisseurs actuels de solution OPC.

Bibliographie

- [1] G. E. MOORE. « Cramming More Components Onto Integrated Circuits ». Dans : *Electronics* 38.8 (19 avr. 1965).
- [2] G.E. MOORE. « Progress in digital integrated electronics ». Dans : *Electron Devices Meeting, 1975 International*. T. 21. 1975, p. 11–13.
- [3] *Digital Integrated Circuits*. 2^e éd. Prentic Hall Electronics et VLSI series, 2003.
- [4] *Optical Imaging in Projection Microlithography*. SPIE Press, 2005.
- [5] R. F. PEASE et S. Y. CHOU. *Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics*. Août 2008. URL : http://ieeexplore.ieee.org/ieee_pilot/articles/96jproc02/96jproc02-pease/article.html.
- [6] ITRS. *2012 ITRS Update*. Déc. 2012. URL : <http://www.itrs.net/Links/2012ITRS/Home2012.htm>.
- [7] M. BOHR et K. MISTRY. *Intel's Revolutionary 22 nm Transistor Technology*. Mai 2011. URL : <http://www.intel.com/content/dam/www/public/us/en/documents/presentation/revolutionary-22nm-transistor-technology-presentation.pdf>.
- [8] P. FLATRESSE, G. CESANA et X. CAUCHY. *Planar fully depleted silicon technology to design competitive SOC at 28nm and beyond*. Fév. 2012. URL : http://www.soitec.com/pdf/planar_fd_silicon_technology_competitive_soc_28nm.pdf.
- [9] C. COWAN. « The Cahn-Hilliard Equation as a Gradient Flow ». Mém.de mast. Simon Fraser University, 2005.
- [10] R. S. GHADA et P. GUPTA. « Design-overlay interactions in metal double patterning ». Dans : *SPIE Design for Manufacturability through Design-Process Integration*. T. 7275. 2009.
- [11] Y. KUWAHARA et al. « Advanced multi-patterning using resist core spacer process for 22nm node and beyond ». Dans : *SPIE Advances in Resist Materials and Processing Technology*. T. 8325. 2012.
- [12] K. SHO et al. « The “Resist-core” Spacer Patterning Process for Fabrication of 2xnm Node Semiconductor Devices ». Dans : *SPIE Advances in Resist Materials and Processing Technology*. T. 7972. 2011.

- [13] T. R. YOUNKIN et al. « Progress in Directed Self-Assembly Hole Shrink Applications ». Dans : *SPIE Advances in Resist Materials and Processing Technology*. T. 8325. 2013.
- [14] G. SCHMID et al. « Fabrication of 28nm pitch Si fins with DSA lithography ». Dans : *SPIE Alternative Lithographic Technologies*. T. 8680. 2013.
- [15] B. RATHSACK et al. « Advances in Directed Self Assembly Integration and Manufacturability at 300 mm ». Dans : *SPIE Advances in Resist Materials and Processing Technology*. T. 8682. 2013.
- [16] J. Y. CHENG et al. « Simple and Versatile Methods To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Polarity-Switched Photoresist ». Dans : *ACS Nano* 4.8 (2010), p. 4815–4823.
- [17] L. PENG et al. « A full-chip 3D computational lithography framework ». Dans : *SPIE 8326, Optical Microlithography XXV, 83260A*. 2012.
- [18] C. A. MACK. « Development of Positive Photoresists ». Dans : *Journal of the Electrochemical Society* 134(1) (1987), p. 148–152.
- [19] M. J. HARVEY et G. DE FABRITIIS. « High-throughput molecular dynamics : the powerful new tool for drug discovery ». Dans : *Drug Discovery Today* 17.19-20 (2012), p. 120–127.
- [20] P. KNYCHA, M. BANASZAK et P. POLANOWSKI. « Phase behavior of block copolymer solutions in thin films studied by Monte Carlo simulations ». Dans : *Soft Matter* 8 (2012), p. 6638.
- [21] K. G. YAGER et S. P. BROADAWAY. « Molecular Dynamics Study of the Role of the Free Surface on Block Copolymer Thin Film Morphology and Alignment Christopher Forrey ». Dans : *ACS Nano* 5.4 (2011), p. 2895–2907.
- [22] Huang C.-I. « Self-assembling behavior of block copolymers involving competing length scales ». Dans : *Reactive and Functional Polymers* 69 (2009), p. 530–538.
- [23] T. NAKANO et al. « Dissipative particle dynamics study on directed self-assembly in holes ». Dans : *Proc. SPIE 8680, Alternative Lithographic Technologies V*. 2013.
- [24] T. OHTA et K. KAWASAKI. « Equilibrium morphology of block copolymer melts ». Dans : *Macromolecules* 19.19 (1986), p. 2621–2632.
- [25] J. W. CAHN et J. E. HILLIARD. « Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy ». Dans : *The Journal of Chemical Physics* 28.2 (1958), p. 258–267.
- [26] L. LIEBLER. « Theory of Microphase Separation in Block Copolymers ». Dans : *Macromolecules* 13.6 (1980), p. 1602–1617.
- [27] D. J. EYRE. *An Unconditionally Stable One-Step Scheme for Gradient Systems*. 1997.

- [28] S. QI et Z. G. WANG. « Kinetics of phase transitions in weakly segregated block copolymers : Pseudostable and transient states ». Dans : *Physical Review E* 55 (1997), p. 1682–1697.
- [29] A. KUMAR. « Isotropic averaging for cell-dynamical-system simulation of spinodal decomposition ». Dans : *Pramana - J.Phys.* 61.1 (2003), p. 1–5.
- [30] I. W. HAMLEY. « Cell dynamics simulations of block copolymers ». Dans : *Macromol. Theory Simul.* 9.7 (2000), p. 363–380.
- [31] M. PINNA et A. V. ZVELINDOVSKY. « Large scale simulation of block copolymers with cell dynamics ». Dans : *Eur. Phys. J. B* 85 (2012).
- [32] Institute of PHYSICS COMPUTATIONAL PHYSICS GROUP. *Modelling of Block Copolymers Systems with Cell Dynamics*. Newsletter. 2010.
- [33] S. VILLAIN-GUILLOT et C. JOSSERAND. « Non-linear dynamics of spinodal decomposition ». Dans : *Eur. Phys. J. B* 29 (2002), p. 305–309.
- [34] S. VILLAIN-GUILLOT. « 1D Cahn-Hilliard equation : Ostwald ripening and modulated phase systems ». Dans : *Physics Letters A* 48 (2007), p. 7161–7164.
- [35] S.M. COX et P.C. MATTHEWS. « Exponential Time Differencing for Stiff Systems ». Dans : *Journal of Computational Physics* 176.2 (2002), p. 430–455.
- [36] A.-K. KASSAM et L. N. TREFETHEN. « Fourth-Order Time Stepping for Stiff Pdes ». Dans : *SIAM J. Sci. Comput.* 26.4 (2005), p. 1214–1233.
- [37] Q DU et W. ZHU. « Analysis and Applications of the Exponential Time Differencing Schemes and thier Contour Integral Modifications ». Dans : *BIT Numerical Mathematics* 45.2 (2005), p. 307–328.
- [38] M. W. MATSEN. « Thin films of block copolymer ». Dans : *J. Chem. Phys.* 106.18 (1997), p. 7781–7792.

Quatrième partie

Annexes

Annexe A

Lithographie et Resolution Enhancements Techniques

A.1 Critère de *Rayleigh* et résolution lithographique

La résolution d'un instrument optique est l'écart minimal entre deux points tel que l'on puisse distinguer leurs images. L'un des critères de résolution est le critère de *Rayleigh*, qui s'applique à une simple ouverture circulaire de diamètre D , dont les plans image et objet sont suffisamment éloignés pour utiliser l'approximation de *Fraunhofer*. Les faisceaux lumineux issus des deux points objets passent à travers l'ouverture et sont diffractés par ses bords. Nous obtenons une tache d'*Airy* dans le plan image pour chaque point objet. Les deux points sont à la limite de résolution si le sommet d'une des taches d'*Airy* correspond au premier minimum de l'autre tache. Pour que les points A et B soient résolus, il faut :

$$\theta > \theta_c = 1.22 \frac{\lambda}{D} \quad (\text{A.1})$$

avec θ l'angle entre les deux ordres 0 des figures de diffraction issues de A et de B. Dans un scanner, l'angle θ_c est limité par l'ouverture numérique ON vue du wafer. La plus petite distance R pouvant être séparée par le système optique devient :

$$R = 0.61 \frac{\lambda}{ON} \quad (\text{A.2})$$

Pour un scanner 193nm à immersion, cela correspond à un motif de demi-période d'environ 90nm. Le but des RET est de diminuer cette demi-période pour continuer à diminuer la taille des transistors. En considérant les RET dans le procédé lithographique, nous pouvons réécrire l'équation A.2 :

$$R = k_1 \frac{\lambda}{ON} \quad (\text{A.3})$$

avec k_1 un facteur dépendant du procédé utilisé.

La taille minimum imprimable sur le wafer peut être diminuée de trois manières :

- diminution de la longueur d'onde λ
- augmentation de l'ouverture numérique ON
- diminution de k_1 par un changement de procédé

La diminution de la longueur d'onde représente de grands challenges pour l'industrie micro-électronique : la technologie EUV, à une longueur de 13.5nm, accumule des retards, forçant l'utilisation des scanners 193nm à immersion pour continuer la diminution de dimensions des transistors. Nous ne considérerons dans cette thèse que la longueur d'onde à 193nm.

A.2 *Resolution Enhancements Techniques*

A.2.1 Immersion

L'ouverture numérique d'un système optique définit l'angle maximum pouvant sortir d'une lentille. Lorsqu'un motif périodique sur le masque diffracte de la lumière, l'angle entre les ordres de diffraction augmente avec la diminution de la période du motif. Dans l'illuminateur, les rayons lumineux correspondant à des motifs de fréquence spatiale élevée se propageront loin de l'axe optique, et sortiront de l'illuminateur avec un angle élevé. Pour un motif périodique donné, les rayons lumineux entreront dans le système de projection avec un certain angle θ_i , et en sortiront avec un angle θ_o . Nous avons la relation suivante :

$$n_i \sin \theta_i = n_o \sin \theta_o \iff ON_i = ON_o \quad (\text{A.4})$$

avec n_i et n_o les indices optiques à l'entrée et à la sortie du système de projection. En utilisant un fluide d'indice optique supérieur à celui de l'air entre la lentille de sortie du système de projection et le wafer, on augmente l'angle maximum de sortie des rayons lumineux θ_o , ce qui nous permet de capturer des ordres de diffraction de motifs de périodicité plus élevée (figure A.1). Les scanners à immersion utilisent de l'eau comme fluide d'immersion, pour son indice optique élevé ($n_{eau} = 1.436$).

A.2.2 Influence de l'illuminateur

Pour obtenir une image du motif dans la résine, il faut qu'au moins deux rayons diffractés soient projetés sur le wafer pour interférer. Pour des rayons venant illuminer le masque sous incidence normale, les ordres de diffraction sont symétriques par rapport à l'axe optique. Les ordres de diffraction m se propagent avec un angle défini par rapport à l'ordre 0. Cette angle dépend de la longueur d'onde de la lumière λ et de la période du motif p . Soit θ_m l'angle

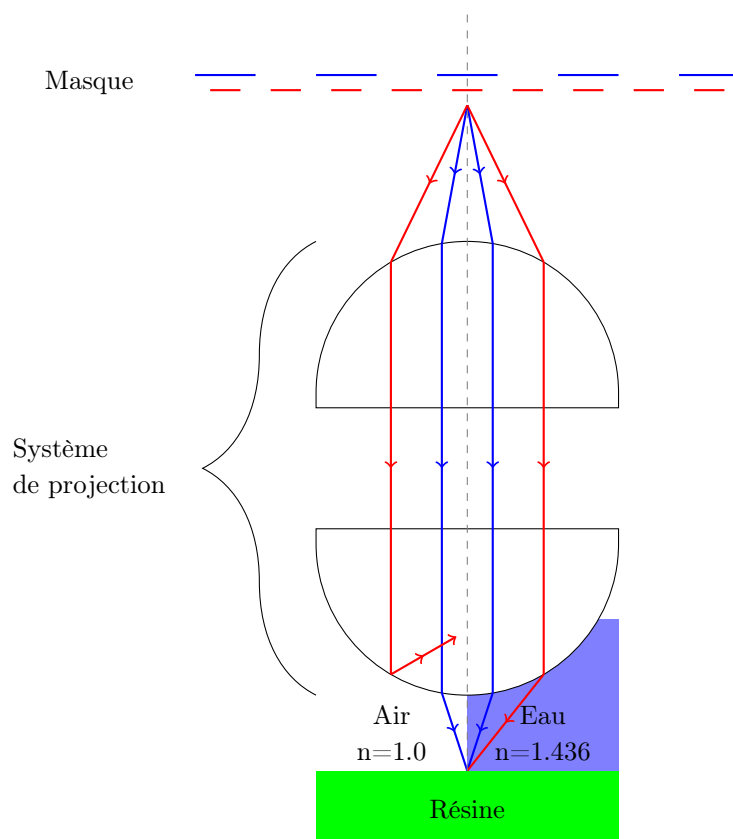


FIGURE A.1 – Influence de l’immersion sur la résolution du scanner pour deux masques différents (en rouge et en bleu). Pour le masque, un motif périodique dense et lâche, respectivement en rouge et bleu, sont considérés. La couleur des rayons optiques diffractés correspond au masque utilisé pour la diffraction. Gauche : scanner sans immersion. Droite : scanner à immersion.

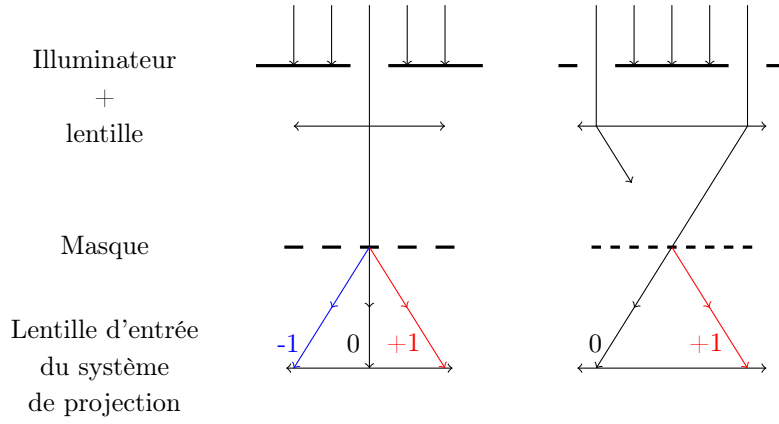


FIGURE A.2 – Gauche : Illumination à incidence normale et limite de résolution pour une interférence à 3 ordres. Droite : Illumination hors-axe et limite de résolution pour une interférence à 2 ordres.

entre l'ordre 0 et l'ordre m , nous avons :

$$\theta_m = m \frac{\lambda}{p} \quad (\text{A.5})$$

Soit θ_c l'angle maximal pouvant rentrer dans la lentille. Pour une illumination incidente (figure A.2 gauche), la période minimale du motif pouvant être imprimé correspondant à une interférence entre les trois ordres -1 , 0 et 1 avec $\theta_1 - \theta_{-1} = \theta_c$ et a une période $p_c^{3ordres}$:

$$p_c^{3ordres} = 2 \frac{\lambda}{\theta_c} \quad (\text{A.6})$$

Pour une illumination hors-axe (figure A.2 droite), il est possible d'imager un motif avec deux ordres de diffraction. La période minimale $p_c^{2ordres}$ du motif pouvant être imagée est :

$$p_c^{2ordres} = \frac{\lambda}{\theta_c} \quad (\text{A.7})$$

Les rayons hors-axes permettent ainsi d'imprimer des motifs plus denses, en faisant interférer 2 ordres au lieu de 3. Il en résulte une baisse du contraste car l'ordre 0 ne contient aucune information spatiale sur le motif. De plus, les rayons plus proches de l'axe optique ne contribuent pas à la formation de l'image, car pour ces rayons, seul l'ordre 0 est récupéré par le système de projection. Une illumination hors-axe permet d'augmenter le contraste sur des motifs de période définie, en supprimant ces rayons donnant une intensité constante sur le wafer.

Suivant le type de motifs devant être imprimé, différentes illuminations ont été développées (figure A.3). Pour des masques contenant des motifs complexes, il est possible d'utiliser une source pixelisée, optimisée pour un masque spécifique.

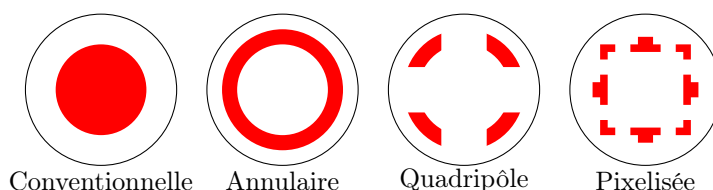


FIGURE A.3 – Différents types de sources pouvant être utilisées en lithographie. Chaque source optimise un type de motif particulier.

A.2.3 *Optical Proximity Corrections*

La correction des effets optiques de proximité ou OPC, permet d'améliorer la fidélité de l'image imprimée dans la résine par rapport au motif voulu. Au fur et à mesure que la dimension des motifs diminue, le nombre d'ordres de diffraction participant à l'image projetée dans la résine diminue et les ordres les plus élevés, contenant l'information sur les fréquences spatiales élevées du motif sont absents sur le wafer. Le système optique représente ainsi un filtre spatial passe-bas, rendant le contour du motif imagé moins précis : des lignes plus courtes que voulues et des coins arrondis sont des exemples de l'effet de la perte d'information spectrale du motif sur le masque. Pour corriger ces effets, on modifie le motif sur le masque de manière à ce que le motif dans la résine soit le plus fidèle possible au motif désiré : c'est l'OPC. L'OPC utilise un modèle du procédé prenant en compte l'optique du scanner, mais aussi la réponse de la résine tout au long du procédé. Grâce à la simulation, on peut dériver les corrections à apporter au masque par un processus itératif : la simulation nous permet de dériver un masque corrigé, qui est ensuite simulé puis corrigé, etc jusqu'à ce que la simulation du masque soit suffisamment proche du motif désiré.

L'OPC peut apporter des corrections sur la forme du motif sur le masque, mais également ajouter des motifs non résolus, les *Sub-Resolution Assist Features*. Les SRAF sont des motifs trop petits pour être imprimé dans la résine, et dont le but est de diminuer la période des motifs d'un point de vue optique pour les rendre mieux résolus par une illumination hors-axe.

Nous pouvons voir sur la figure A.4 en haut, qu'en utilisant un masque représentant fidèlement le motif voulu, le motif dans la résine n'est pas fidèle : les bouts de lignes sont trop courts et il y a un pont entre deux motifs. En utilisant l'OPC (figure A.4 en bas à gauche), nous modifions le masque en modifiant les coins, et en ajoutant des SRAF de manière à améliorer la fidélité du motif dans la résine (figure A.4 en bas à droite).

Aujourd'hui, les logiciels d'OPC permettent d'optimiser conjointement la source et le masque (*Source-Mask Optimization*), et de prendre en compte dans les simulations des effets divers tels que la topographie du masque ou les aberrations chromatiques des lentilles du système optique du scanner.

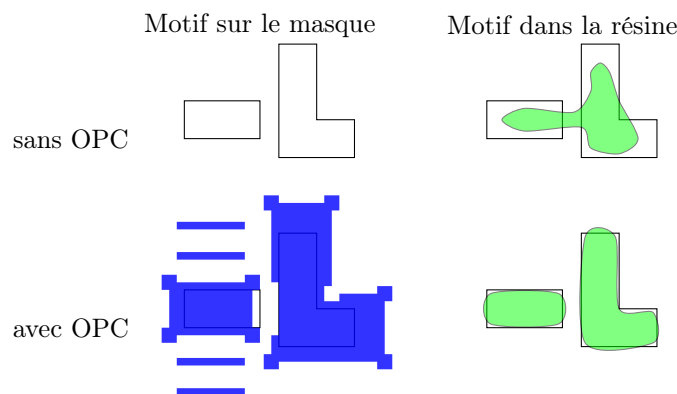


FIGURE A.4 – Influence de l’OPC sur le motif dans la résine. En noir : le design théorique désiré. En bleu : l’OPC. En vert : la résine après développement. En haut : Motif sur le masque et dans la résine sans OPC. En bas : Motif sur le masque et dans la résine avec OPC.

A.2.4 Les masques à décalage de phase

Les masques à décalage de phase ou *Phase-Shift Mask* (PSM) sont une technologie de substrat de masque utilisant des différences de phases pour accroître le contraste de l’image du masque. Les masques PSM les plus courants sont les *Attenuated PSM*, qui utilisent du chrome et un alliage de Molybdène/Silicium (MoSi) pour définir les motifs. Le MoSi, contrairement au chrome, laisse passer un faible pourcentage de la lumière (typiquement 6 ou 18%) et a une épaisseur choisie de manière à ce que la lumière passant à travers soit déphasée de 180° . Ce déphasage permet d’obtenir des interférences destructives et de diminuer localement l’intensité lumineuse, augmentant le contraste (figure A.5).

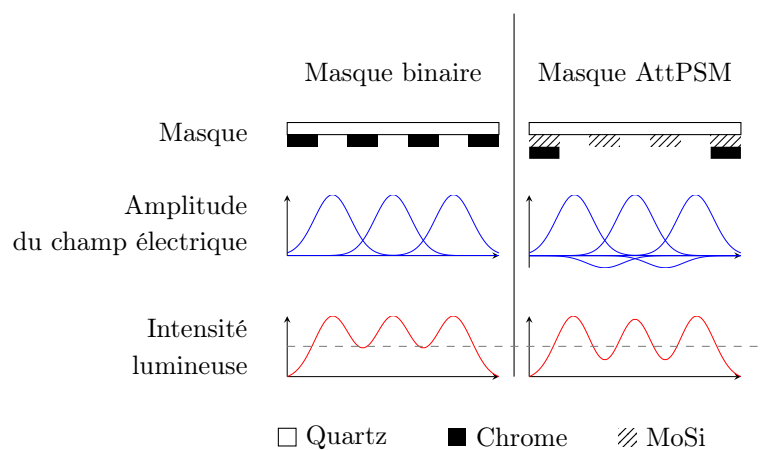


FIGURE A.5 – Gauche : masque binaire chrome sur quartz. Droite : masque AttPSM avec MoSi. La ligne grise sert de référence pour comparer les intensités lumineuses des deux masques.

Annexe B

Fonctions de Green

Soit L un opérateur différentiel linéaire, et $\delta(x)$ la distribution de Dirac. Les fonctions de Green $G(x)$ sont des fonctions solutions de l'équation :

$$LG(x) = \delta(x) \quad (\text{B.1})$$

et sont utilisés dans la résolution d'équation aux dérivées partielles. Soit $\Psi(x)$ fonction définie sur l'espace V et solution de l'équation :

$$L\Psi(x) = \phi(x) \quad (\text{B.2})$$

Si la fonction de Green $G(x)$ associée à l'opérateur L_x agissant sur la variable x est connue, $\Psi(x)$ peut s'écrire :

$$\Psi(x) = (G * \phi)(x) = \int G(x, x') \phi(x') dx' \quad (\text{B.3})$$

En effet :

$$L_x \Psi(x) = L_x \left(\int G(x, x') \phi(x') dx' \right) \quad (\text{B.4})$$

$$= \int (L_x G(x, x')) \phi(x') dx' \quad (\text{B.5})$$

$$= \int \delta(x - x') \phi(x') dx' \quad (\text{B.6})$$

$$= \phi(x) \quad (\text{B.7})$$

B.1 Détermination de la fonction de Green de l'opérateur laplacien sur \mathbb{R}^2

Considérons la fonction de Green $G(v)$ sur \mathbb{R}^2 avec $v \in \mathbb{R}^2$ telle que :

$$\operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}}(G(v))) = -\delta(v) \quad (\text{B.8})$$

En considérant l'équation de la chaleur en régime asymptotique de terme source $s(v)$; $\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(T(v))) = -s(v)$; et en y comparant l'équation B.8, nous déduisons que $G(v)$ est la réponse asymptotique d'un terme source ponctuel située en $\delta(v)$ sur \mathbb{R}^2 . Nous considérerons le point source situé à $v = (0, 0)$, et $G(v) = G(r)$ avec $r = \|v\| = \sqrt{x^2 + y^2}$ de symétrie radiale autour de $(0, 0)$. Nous avons en coordonnées polaires :

$$\text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(G(r))) = -\delta(r) \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{d^2 G(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dG(r)}{dr} = 0 \text{ pour } r > 0 \quad (\text{B.10})$$

En intégrant l'équation B.10 et en utilisant une constante d'intégration nulle, nous trouvons :

$$G(r) = K \ln(r) \quad (\text{B.11})$$

Pour trouver la valeur de la constante K , considérons un disque B centré en $v = (0, 0)$ et de rayon R de normale extérieure \vec{n} . Nous avons :

$$-1 = \iint_B -\delta(v) dv \quad (\text{B.12})$$

$$= \iint_B \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(G(v))) dv \quad (\text{B.13})$$

$$= \int_{\partial B} \vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(G(v)) ds \quad (\text{B.14})$$

où nous avons utilisé le théorème de flux-divergence pour passer à la dernière équation, et avec $\int_{\partial B} \dots ds$ l'intégrale curviligne sur la courbe ∂B . Nous remarquons que le gradient de $G(v)$ suivant \vec{n} est égal au gradient de $G(r)$ évalué en $r = R$:

$$\vec{n} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(G(v)) = \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=R} \quad (\text{B.15})$$

Ce gradient est constant sur le cercle ∂B , car $G(r)$ a une symétrie radiale autour de $v = (0, 0)$. En insérant l'équation B.15 dans l'équation B.14, nous trouvons :

$$-1 = \int_{\partial B} \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=R} ds \quad (\text{B.16})$$

$$= \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=R} \int_{\partial B} ds \quad (\text{B.17})$$

$$= \left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=R} 2\pi R \quad (\text{B.18})$$

$$\left. \frac{dG(r)}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{1}{2\pi R} \quad (\text{B.19})$$

En combinant les équation B.11 et B.19, nous obtenons :

$$G(r) = -\frac{1}{2\pi} \ln(r) \quad (\text{B.20})$$

L'équation B.20 représente la solution de l'équation :

$$\operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}}(G(v))) = -\delta(v) \quad (\text{B.21})$$

sur \mathbb{R}^2 .

B.2 Détermination de la fonction de Green de l'opérateur laplacien sur un domaine borné

L'équation B.20 représente la solution fondamentale sur \mathbb{R}^2 . Dans la réalité physique, le domaine de définition est borné, et il faut prendre en compte des conditions aux limites de ce domaine. Soit $D \in \mathbb{R}^2$ et $\Gamma(x)$ la fonction de Green solution des équations :

$$L\Gamma(x) = -\delta(x) \forall x \in D \quad (\text{B.22})$$

$$\Gamma(x) = \alpha \forall x \in \partial D \quad (\text{B.23})$$

$$\frac{\partial \Gamma(x)}{\partial x} = \beta \forall x \in \partial D \quad (\text{B.24})$$

les équations B.23 et B.24 représentant les conditions aux limites de D de DIRICHLET et VON-NEUMANN respectivement. Nous pouvons utiliser la solution fondamentale (équation B.20) et construire $\Gamma(x)$ comme :

$$\Gamma(x) = G(x) + P(x) \quad (\text{B.25})$$

avec $P(x)$ satisfaisant les équations :

$$LP(x) = 0 \forall x \in D \quad (\text{B.26})$$

$$P(x) = \alpha - G(x) \forall x \in \partial D \quad (\text{B.27})$$

$$\frac{\partial P(x)}{\partial x} = \beta - \frac{\partial G(x)}{\partial x} \forall x \in \partial D \quad (\text{B.28})$$

Annexe C

Dérivées fonctionnelles

Une fonctionnelle est un mapping d'un espace de fonction vers un espace de scalaire que nous noterons $F[f]$ avec F la fonctionnelle et f la fonction.

La différentielle de la fonctionnelle $F[f]$ en Ψ dans la direction ϕ (dérivée de GÂTEAUX), notée $dF(f; \phi)$, est définie par :

$$dF(\Psi; \phi) = \int_{\Omega} \frac{\partial F}{\partial f(r)} \phi(r) dr = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{F[f + \epsilon \phi] - F[f]}{\epsilon} \right) = \left. \frac{\partial f(x + \epsilon)}{\partial \epsilon} \right|_{\epsilon=0} \quad (\text{C.1})$$

avec f et ϕ des fonctions appartenant à l'ensemble L_2 et $\frac{\partial F}{\partial f(r)}$ la dérivée fonctionnelle de $F[f]$.

Considérons la fonctionnelle d'énergie suivante :

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 + \frac{D}{2} \left| \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \right|^2 \right) dr + \int_{\Omega} \int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr' \quad (\text{C.2})$$

avec $\Psi = \Psi(r)$ si aucune confusion n'est possible. Nous pouvons séparer cette fonctionnelle en trois termes :

$$E[\Psi] = P[\Psi] + SR[\Psi] + LR[\Psi] \quad (\text{C.3})$$

$$P[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 \right) dr \quad (\text{C.4})$$

$$SR[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{D}{2} \left| \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \right|^2 \right) dr \quad (\text{C.5})$$

$$LR[\Psi] = \int_{\Omega} \int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr' \quad (\text{C.6})$$

La dérivation étant une application linéaire, nous avons alors :

$$\frac{\partial E}{\partial \Psi} = \frac{\partial P}{\partial \Psi} + \frac{\partial SR}{\partial \Psi} + \frac{\partial LR}{\partial \Psi} \quad (\text{C.7})$$

Calcul du terme $\frac{\partial P}{\partial \Psi}$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{P[\Psi + \epsilon \phi] - P[\Psi]}{\epsilon} \right) = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \left(\frac{\alpha}{2}(\Psi + \epsilon \phi)^2 + \frac{\beta}{3}(\Psi + \epsilon \phi)^3 + \frac{\gamma}{4}(\Psi + \epsilon \phi)^4 \right)}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.8)$$

$$= \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \left(\frac{\alpha}{2}(\Psi + \epsilon \phi)^2 + \frac{\beta}{3}(\Psi + \epsilon \phi)^3 + \frac{\gamma}{4}(\Psi + \epsilon \phi)^4 \right)}{\partial (\Psi + \epsilon \phi)} \frac{\partial (\Psi + \epsilon \phi)}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.9)$$

$$= \int_{\Omega} \left(\left(\alpha(\Psi + \epsilon \phi) + \beta(\Psi + \epsilon \phi)^2 + \gamma(\Psi + \epsilon \phi)^3 \right) \phi \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.10)$$

$$= \int_{\Omega} ((\alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3) \phi) dr \quad (C.11)$$

En comparant les équations C.1 et C.11, nous trouvons par identification :

$$\frac{\partial P}{\partial \Psi} = \alpha \Psi + \beta \Psi^2 + \gamma \Psi^3 \quad (C.12)$$

Calcul du terme $\frac{\partial SR}{\partial \Psi}$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{SR[\Psi + \epsilon \phi] - SR[\Psi]}{\epsilon} \right) = \int_{\Omega} \frac{D}{2} \left(\frac{\partial |\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi + \epsilon \phi)|^2}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.13)$$

Définissons les quantités suivantes en 2D :

$$\overrightarrow{e}_r = \frac{\overrightarrow{e}_x + \overrightarrow{e}_y}{\sqrt{\overrightarrow{e}_x \cdot \overrightarrow{e}_y}} \quad (C.14)$$

$$\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) = \frac{\partial \Psi}{\partial r} \overrightarrow{e}_r = \frac{1}{\sqrt{\overrightarrow{e}_x \cdot \overrightarrow{e}_y}} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \overrightarrow{e}_x + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \overrightarrow{e}_y \right) \quad (C.15)$$

$$\frac{\partial A}{\partial \overrightarrow{b}} = \frac{\partial A}{\partial b_x} \overrightarrow{e}_x + \frac{\partial A}{\partial b_y} \overrightarrow{e}_y \text{ avec } \overrightarrow{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \end{pmatrix} \quad (C.16)$$

En utilisant l'égalité $\partial \overrightarrow{\text{grad}}(X) \cdot \frac{1}{\partial \overrightarrow{\text{grad}}(X)} = 1$, nous avons :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{SR[\Psi + \epsilon \phi] - SR[\Psi]}{\epsilon} \right) = \int_{\Omega} \frac{D}{2} \left(\frac{\partial |\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi + \epsilon \phi)|^2}{\partial \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi + \epsilon \phi)} \cdot \frac{\partial \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi + \epsilon \phi)}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.17)$$

$$= \int_{\Omega} D \left(\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi + \epsilon \phi) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\phi) \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.18)$$

Nous pouvons réécrire en 2D :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{SR[\Psi + \epsilon\phi] - SR[\Psi]}{\epsilon} \right) = \int_{\Omega} \frac{D}{2} \left((\Gamma_x \vec{e}_x + \Gamma_y \vec{e}_y) \cdot \left(\frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial\epsilon} \vec{e}_x + \frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial\epsilon} \vec{e}_y \right) \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.19)$$

avec :

$$\Gamma_a = \frac{\partial \left(\left(\frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial y} \right)^2 \right)}{\partial \left(\frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial a} \right)} \quad (C.20)$$

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{SR[\Psi + \epsilon\phi] - SR[\Psi]}{\epsilon} \right) = \int_{\Omega} \frac{D}{2} \left(\left(2 \frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial x} \vec{e}_x + 2 \frac{\partial(\Psi + \epsilon\phi)}{\partial y} \vec{e}_y \right) \cdot \left(\frac{\partial\phi}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial\phi}{\partial y} \vec{e}_y \right) \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.21)$$

$$= \int_{\Omega} D \left(\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \cdot \overrightarrow{\text{grad}}(\phi) \right) dr \quad (C.22)$$

$$= \int_{\Omega} D \text{div}(\phi \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)) dr - \int_{\Omega} \phi \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\psi)) dr \quad (C.23)$$

où nous avons utilisé l'égalité : $\text{div}(A \vec{b}) = \overrightarrow{\text{grad}}(A) \cdot \vec{b} + A \text{div}(\vec{b})$ En utilisant le théorème de flux divergence en 2D¹, nous obtenons :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{SR[\Psi + \epsilon\phi] - SR[\Psi]}{\epsilon} \right) = \int_{\partial\Omega} D\phi \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \cdot \vec{n} ds - \int_{\Omega} \phi \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\psi)) dr \quad (C.24)$$

La fonction ϕ étant arbitraire, nous pouvant la choisir telle qu'elle est nulle sur le contour $\partial\Omega$, annulant l'intégrale sur $\partial\Omega$ de l'équation précédente. Nous avons alors :

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{SR[\Psi + \epsilon\phi] - SR[\Psi]}{\epsilon} \right) = - \int_{\Omega} \phi \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\psi)) dr \quad (C.25)$$

En comparant les équations C.1 et C.25, nous trouvons par identification :

$$\frac{\partial SR}{\partial \Psi} = - \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\psi)) \quad (C.26)$$

1. Soit un domaine S possédant un contour ∂S de normale \vec{n} . Nous avons l'égalité : $\int_S \text{div}(A) dS = \int_{\partial S} A \cdot \vec{n} dr$

Calcul du terme $\frac{\partial LR}{\partial \Psi}$

Ce terme comportant des termes $\Psi(r)$ et $\Psi(r')$, nous distinguons les deux.

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \left(\frac{LR[\Psi(r) + \epsilon \phi(r)] - LR[\Psi(r)]}{\epsilon} \right) = \int_{\Omega} \left(\frac{\partial \left(\int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r') (\Psi(r) + \epsilon \phi(r) - \Psi(r)) dr' \right)}{\partial \epsilon} \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.27)$$

$$= \int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r') \phi(r) dr' \right) \Big|_{\epsilon=0} dr \quad (C.28)$$

$$= \int_{\Omega} \left(\int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r') dr' \right) \phi(r) dr \quad (C.29)$$

En comparant les équations C.1 et C.29, nous trouvons par identification :

$$\frac{\partial SR}{\partial \Psi} = \int_{\Omega} G(r, r') \Psi(r') dr' \quad (C.30)$$

Annexe D

Dérivation de la conservation de la masse et de la minimisation de l'énergie

Ci-dessous, nous dérivons mathématiquement la justification des conditions aux limites 5.7

Nous rappelons la règle de la divergence du produit d'un vecteur par un scalaire :

$$\operatorname{div}(a\vec{B}) = \overrightarrow{\operatorname{grad}}(a) \cdot \operatorname{div}(\vec{B}) \quad (\text{D.1})$$

Et la première identité de Green : Soit un domaine V de limite ∂V et de normale extérieure \vec{n} . Soit dV un élément infinitésimal de V . Nous avons l'égalité suivante :

$$\int_V \operatorname{div}(\vec{A}) dV = \int_{\partial V} \vec{A} \cdot \vec{n} ds \quad (\text{D.2})$$

Conservation de la masse

La condition de conservation de la masse peut s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \Psi dr = \int_{\Omega} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dr \quad (\text{D.3a})$$

$$= \int_{\Omega} \left(\operatorname{div} \left(M(\Psi) \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\mu) \right) \right) dr \quad (\text{D.3b})$$

Utilisons la première identité de Green

$$= \int_{\partial \Omega} \left(M(\Psi) \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\mu) \cdot \vec{n} \right) dr \quad (\text{D.3c})$$

Pour obtenir la conservation de la masse au cours du temps ($\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \Psi dr = 0$), nous devons poser $\overrightarrow{\operatorname{grad}}(\mu) \cdot \vec{n} = 0$.

Diminution de l'énergie

L'énergie $E[\Psi]$ peut s'écrire :

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 + \frac{D}{2} \|\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)\|^2 dr + \iint_{\Omega \times \Omega} G(r, r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr' - s \int_{\partial\Omega} \frac{\alpha}{2} \Psi + \frac{\beta}{3} \Psi^2 + \frac{\gamma}{4} \Psi^3 ds \quad (\text{D.4})$$

La dérivée directionnelle de l'énergie en Ψ suivant une direction ϕ (dérivée de GÂTEAUX $dE(\Psi; \phi)$) est une application bilinéaire. En posant $\phi = \frac{\partial \Psi}{\partial t}$, nous avons en considérant $\Psi \in L_2$:

$$dE(\Psi; \frac{\partial \Psi}{\partial t}) = \frac{\partial E[\Psi]}{\partial t} = \langle \frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi(r)}; \frac{\partial \Psi}{\partial t} \rangle_{L_2} = \int_{\Omega} \frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi(r)} \frac{\partial \Psi}{\partial t} dr \quad (\text{D.5})$$

Rappelons que nous avons considéré $\overrightarrow{\text{grad}} \Psi \cdot \vec{n} = 0$ pour la dérivation de $\frac{\partial E}{\partial \Psi}$ (voir annexe C). Nous considérerons $\Phi = \Psi$.

La condition de diminution de l'énergie peut s'écrire :

$$\frac{\partial E[\Psi]}{\partial t} = \int_{\Omega} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \frac{\partial E}{\partial \Psi} dr \quad (\text{D.6a})$$

$$= \int_{\Omega} \text{div}(M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu)) \mu dr \quad (\text{D.6b})$$

Appliquons la relation : $a \text{div}(\vec{B}) = \text{div}(a \vec{B}) - \overrightarrow{\text{grad}}(a) \cdot \vec{B}$

$$= \int_{\Omega} \left(\text{div}(\mu M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu)) - \overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \cdot M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \right) dr \quad (\text{D.6c})$$

Utilisons la première loi de Green sur le terme : $\int_{\Omega} \text{div}(\mu M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu)) dr$

$$= - \int_{\Omega} \overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \cdot M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu) dr + \int_{\partial\Omega} \mu M(\Psi) \overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \cdot \vec{n} ds \quad (\text{D.6d})$$

D'après la condition de conservation de la masse, nous avons posé $\overrightarrow{\text{grad}}(\mu) \cdot \vec{n} = 0$

$$= - \int_{\Omega} M(\Psi) \|\overrightarrow{\text{grad}}(\mu)\|^2 dr \quad (\text{D.6e})$$

L'énergie diminue continuellement en fonction du temps en posant les conditions aux limites :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \mu \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{D.7})$$

$$\overrightarrow{\text{grad}} \Psi \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{D.8})$$

Annexe E

Dérivation mathématique de l'équation de CAHN-HILLIARD

Soit Ω un espace ouvert de \mathbb{R}^d (typiquement, nous utiliserons $d = \{2, 3\}$), et C_c^∞ le set des fonctions infiniment dérivables¹ de domaine de définition fermé et borné² dans Ω .

Définissons les notions mathématiques que nous utiliserons :

Espace dual

Soit E un espace vectoriel, et K un corps (par exemple \mathbb{R}). Soit $f : E \rightarrow K$ une application linéaire. Le set de toutes les applications f est appelé l'espace dual de E et est noté E' .

Espace de Banach

Un espace de Banach B est un espace vectoriel muni d'une norme $\|u\|_B$.

Espace de Hilbert

Un espace de Hilbert H est un espace de Banach normé dont la norme $\|\cdot\|_H$ est issue du produit scalaire $\langle \cdot; \cdot \rangle_H$ tel que $\forall x \in H \|x\| = \sqrt{\langle x; x \rangle_H}$. Nous accepterons sans le démontrer que le dual d'un espace de Hilbert est un espace de Hilbert.

Espace de Lebesgue

Un espace de Lebesgue L_p est un espace de Banach dont la norme est :

$$\|f\|_{L_p} = \left(\int_{\Omega} |f(x)|^p dx \right)^{\frac{1}{p}} \quad (\text{E.1})$$

1. de classe C^∞

2. de support compact

En particulier nous avons :

$$\|f\|_{L_2} = \sqrt{\int_{\Omega} f(x)^2 dx} \quad (\text{E.2})$$

L_2 est donc un espace de Hilbert de produit scalaire :

$$\langle u, v \rangle_{L_2} = \int_{\Omega} uv dx \quad (\text{E.3})$$

Espace de Sobolev

Un espace de Sobolev $W^{m,p}$ est un espace de Banach de norme :

$$\|u\|_{W^{m,p}} = \left\{ \sum_{0 \leq \alpha \leq m} \|\overrightarrow{\text{grad}}^{\alpha} u\|_{L^p(\Omega)}^p \right\}^{1/p} \quad (\text{E.4})$$

L'espace de Sobolev $W^{m,p}$ peut être défini comme :

$$W^{m,p}(\Omega) = \left\{ u \in L^p(\Omega) : \overrightarrow{\text{grad}}^{\alpha} u \in L^p(\Omega) \forall \alpha \leq m \right\} \quad (\text{E.5})$$

Nous définissons $H^m(\Omega) = W^{m,2}$ l'espace vectoriel possédant le produit scalaire :

$$\langle u, v \rangle_{H^m} = \sum_{0 \leq \alpha \leq m} \langle \overrightarrow{\text{grad}}^{\alpha} u; \overrightarrow{\text{grad}}^{\alpha} v \rangle_{L_2} \quad (\text{E.6})$$

et utilisons le symbole H pour le définir car il s'agit d'un espace de Hilbert (nous omettrons la preuve dans cette thèse).

Flot de gradient

Soit H un espace de Hilbert. Nous cherchons une fonction $\Psi_{\infty} \in H$ qui minimise la quantité réelle $E[\Psi_t] : E \in H'$ (nous supposons $E[\Psi_t]$ bornée inférieurement). Une façon de trouver une telle fonction Ψ_{∞} est d'utiliser une méthode de gradient de descente : on parcourt une suite de fonctions Ψ_t , définie par :

$$\Psi_{t=0} = \Psi_0 \quad (\text{E.7})$$

$$\Psi_{t+1} = \Psi_t - \text{gradient}(E[\Psi_t]) \quad (\text{E.8})$$

Nous nous déplaçons donc dans H dans la direction nous permettant de diminuer $E[\Psi_t]$, et nous avons ainsi $E[\Psi_0] > E[\Psi_t] > E[\Psi_{\infty}]$.

Dérivée dans les espaces vectoriels

Soit U et V deux espaces de Banach. L'application $X : U \rightarrow V$ est dite *différentiable au sens de Fréchet* en $a \in U$ s'il existe un opérateur linéaire

$A_a : U \rightarrow V$ tel que :

$$\forall \{b; M\} \in U \times \mathbb{R} \rightarrow \|A_a(b)\|_V \leq M \|a\|_U \text{ (opérateur normé)} \quad (\text{E.9})$$

$$\lim_{b \rightarrow 0} \frac{\|X(a+b) - X(a) - A_a(b)\|_V}{\|b\|_U} = 0 \quad (\text{E.10})$$

A_a est appelée la dérivée de FRÉCHET en a .

La dérivée directionnelle de X au point a suivant la direction b est appelée la différentielle de GÂTEAUX et est définie par :

$$dX(a; b) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \frac{X[a + \tau b] - X[a]}{\tau} = \left. \frac{d}{d\tau} X[a + \tau b] \right|_{\tau=0} \quad \forall \tau \in \mathbb{R} \quad (\text{E.11})$$

La différentielle GÂTEAUX peut ne pas être linéaire, au contraire de la dérivée de FRÉCHET. Toute fonction différentiable au sens de FRÉCHET est différentiable au sens de Gâteaux, mais le contraire n'est pas vrai. Dans le cas d'une fonction X différentiable au sens de FRÉCHET, nous avons avec notre notation :

$$dX(a; b) = A_a(b) \quad (\text{E.12})$$

Nous considérerons que les fonctions Ψ_k sont différentiables au sens de FRÉCHET. La dérivée directionnelle existe donc, et est linéaire.

Détermination du gradient de $E[\Psi_t]$

Nous pouvons écrire :

$$\Psi_{t+1} = \Psi_t - dE(\Psi; \phi) \quad (\text{E.13})$$

avec $\phi \in H$ la direction selon laquelle nous prenons notre gradient. Nous savons que $\Psi_t \in H$, mais $dE(\Psi, \phi)$ est une application linéaire continue de $H \times H$ vers le corps commutatif \mathbb{R} et appartient à H' , l'espace dual de H . L'équation E.13 est donc inconsistante. Pour la rendre consistante, il nous faut remplacer $dE(\Psi; \phi)$ par un élément de H . Nous utilisons pour cela le théorème de représentation de RIESZ :

Soit X un espace de Hilbert et $f \in X'$. Alors, il existe un unique $w \in X$ tel que :

$$\forall y \in X, f(y) = \langle w; y \rangle \quad (\text{E.14})$$

Il existe donc un élément $\text{grad}_H E[\Psi] \in H$ tel que :

$$\forall \phi \in H, dE(\Psi; \phi) = \langle \text{grad}_H E[\Psi]; \phi \rangle_H \quad (\text{E.15})$$

Nous pouvons donc réécrire l'équation E.13 :

$$\Psi_{t+1} = \Psi_t - \text{grad}_H E[\Psi] \quad (\text{E.16})$$

Définition de la dérivée fonctionnelle

Nous voyons que l'équation E.16 est consistante (tous les termes appartiennent à H), et dépend de l'espace considéré par l'intermédiaire de $\text{grad}_H E[\Psi]$. En effet, $\text{grad}_H E[\Psi]$ est solution de l'équation E.15 et est donc dépendant de la définition du produit scalaire $\langle \cdot; \cdot \rangle_H$. Par exemple, si nous considérons l'espace des fonctions de carré intégrable L_2 , nous pouvons écrire le produit scalaire $\langle \Psi, \phi \rangle_{L_2} = \int_{\Omega} \Psi \phi \, dr$. Nous avons donc :

$$dE(\Psi; \phi) = \langle \text{grad}_{L_2} E[\Psi], \phi \rangle = \int_{\Omega} (\text{grad}_{L_2} E[\Psi] \phi) \, dr \quad (\text{E.17})$$

Dans l'équation E.17, $\text{grad}_{L_2} E[\Psi]$ correspond à la dérivée fonctionnelle utilisée en physique, et est notée : $\frac{\partial E[\Psi]}{\partial \Psi}$. C'est cette définition que nous avons utilisé pour dériver l'équation de CAHN-HILLIARD à partir de considérations physiques.

Direction de gradient maximal

L'équation E.16 représente la méthode d'optimisation dite du *gradient de descente*. Nous allons montrer que le vecteur $\text{grad}_H E[\Psi]$ correspond à la direction de la pente maximale.

$dE(\Psi; \phi) = \langle \text{grad}_H E[\Psi]; \phi \rangle_H$ est la valeur de la dérivée en Ψ suivant la direction arbitraire ϕ . Nous cherchons ϕ tel que $dE(\Psi; \phi) = \langle \text{grad}_H E[\Psi]; \phi \rangle_H$ est maximum. Nous avons d'après l'inégalité de CAUCHY-SCHWARZ :

$$| \langle \text{grad}_H E[\Psi]; \phi \rangle_H | \leq \| \text{grad}_H E[\Psi] \|_H \cdot \| \phi \|_H \quad (\text{E.18})$$

Considérons :

$$\langle \text{grad}_H E[\Psi]; \phi \rangle_H > 0 \quad (\text{E.19})$$

c'est à dire que $\text{grad}_H E[\Psi]$ a une composante de direction ϕ strictement positive. Nous avons ainsi :

$$\langle \text{grad}_H E[\Psi]; \phi \rangle_H \leq \| \text{grad}_H E[\Psi] \|_H \cdot \| \phi \|_H \quad (\text{E.20})$$

et avons l'égalité si $\text{grad}_H E[\Psi]$ et ϕ sont colinéaires. L'équation E.16 revient donc bien à se déplacer dans H suivant la pente maximale de la fonctionnelle $E[\Psi_t]$.

Application à la décomposition spinodale

Nous pouvons considérer $\Psi_{t+1} - \Psi_t = \frac{\partial \Psi}{\partial t}$ et réécrire l'équation E.16 :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \text{grad}_H E[\Psi] \quad (\text{E.21})$$

Considérons $\Psi \in L_2^0$ le plus petit espace de L_2 contenant C_c^∞ , et la fonctionnelle de l'équation 5.5 :

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{3} \Psi^3 + \frac{\gamma}{4} \Psi^4 \right) \, dr + \int_{\Omega} \left(\frac{D}{2} \| \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \|^2 \right) \, dr \quad (\text{E.22})$$

Multiplions les deux termes de l'équation précédente par un vecteur $\phi \in L_2^0$, puis intégrons sur Ω . En utilisant la définition du produit scalaire sur $L_2^0 : \langle x; y \rangle = \int_{\Omega} xy \, dr$ nous obtenons :

$$\langle \frac{\partial \Psi}{\partial t}; \phi \rangle = - \langle \text{grad}_{L_2^0 E[\Psi]}; \phi \rangle \quad (\text{E.23})$$

Les fonctions Ψ , et ϕ sont nulles sur $\partial\Omega$. Nous pouvons donc utiliser les résultats de l'annexe C et réécrire $\text{grad}_{L_2^0 E[\Psi]}$:

$$\text{grad}_{L_2^0 E[\Psi]} = \alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D\nabla^2\Psi \quad (\text{E.24})$$

Nous obtenons donc :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \left(\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)) \right) \quad (\text{E.25})$$

Cette équation est l'équation de ALLEN-CAHN, qui représente la décomposition spinodale sans conservation de la masse $\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \Psi \, dr \neq 0$. Pour imposer la conservation de la masse, il nous faut rajouter un terme $\eta = \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3) \, dr$ à l'équation E.25, avec $|\Omega|$ le Volume de Ω . Notons $P(\Psi) = \alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3$. Nous avons ainsi :

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} \Psi \, dr = \int_{\Omega} \frac{\partial \Psi}{\partial t} \, dr \quad (\text{E.26})$$

$$= - \int_{\Omega} -P(\Psi) \, dr + D \int_{\Omega} \text{div}(\overrightarrow{\text{grad}}(\Psi)) \, dr + \int_{\Omega} \eta \, dr \quad (\text{E.27})$$

$$= - \int_{\Omega} P(\Psi) \, dr + D \int_{\partial\Omega} \overrightarrow{\text{grad}}(\Psi) \cdot \vec{n} \, dr + \eta \int_{\Omega} 1 \, dr \quad (\text{E.28})$$

$$= - \int_{\Omega} P(\Psi) \, dr + |\Omega|\eta \quad (\text{E.29})$$

$$= - \int_{\Omega} P(\Psi) \, dr - |\Omega| \frac{1}{|\Omega|} \int_{\Omega} P(\Psi) \, dr \quad (\text{E.30})$$

$$= 0 \quad (\text{E.31})$$

Ce terme η est un terme non-local, et est donc non-physique : l'évolution locale de Ψ dépend de la répartition de Ψ globale. Une solution permettant d'éviter l'apparition d'un terme physiquement discutable est de considérer Ψ comme un élément de l'espace de Hilbert :

$$H_0^{-1} = \left\{ v : v = -\text{div}(\text{grad}(f)), f \in H^1, \overrightarrow{\text{grad}}(f)(\partial\Omega) = 0, \langle v, 1 \rangle_{L_2} = 0, \text{grad}(v) \cdot \vec{n} = 0 \right\} \quad (\text{E.32})$$

$$\langle u, v \rangle_{H_0^{-1}} = \langle \text{grad}(f), \text{grad}(g) \rangle_{L_2} \quad (\text{E.33})$$

avec $u = -\text{div}(\text{grad}(f))$ et $v = -\text{div}(\text{grad}(g))$. Pour la dérivation de cet espace, le lecteur est référé à [9].

Considérons $\phi \in H_0^{-1}$. Nous avons :

$$dE(\Psi, \phi) = \int_{\Omega} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D \operatorname{div}(\operatorname{grad}(\Psi))) \phi \, dr \quad (\text{E.34})$$

$$= - \int_{\Omega} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D \operatorname{div}(\operatorname{grad}(\Psi))) \operatorname{div}(\operatorname{grad}(f)) \, dr \quad (\text{E.35})$$

$$= \int_{\Omega} \operatorname{grad} \left(\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D \operatorname{div}(\overrightarrow{\operatorname{grad}}(\Psi)) \right) \cdot (\operatorname{grad}(f)) \, dr \quad (\text{E.36})$$

$$= \langle \operatorname{grad} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D\nabla^2\Psi) ; \operatorname{grad}(f) \rangle_{L_2} \quad (\text{E.37})$$

Pour appliquer le produit scalaire de H_0^{-1} , nous considérerons $\operatorname{grad} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D\nabla^2\Psi) \cdot \vec{n} = 0$. Nous avons :

$$dE(\Psi, \phi) = \langle -\operatorname{div}(\operatorname{grad} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D\nabla^2\Psi)) ; -\operatorname{div}(\operatorname{grad}(f)) \rangle_{H_0^{-1}} \quad (\text{E.38})$$

$$= \langle \operatorname{grad}_{H_0^{-1}} E[\Psi] ; v \rangle_{H_0^{-1}} \quad (\text{E.39})$$

et :

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\operatorname{grad}_{H_0^{-1}} E[\Psi] \quad (\text{E.40})$$

$$= \operatorname{div}(\operatorname{grad} (\alpha\Psi + \beta\Psi^2 + \gamma\Psi^3 - D\nabla^2\Psi)) \quad (\text{E.41})$$

et nous retrouvons l'équation que nous avons dérivée précédemment grâce à des considérations purement physiques.