



HAL
open science

Etude d'une lithographie ligne/espace innovante par auto-assemblage dirigé d'un copolymère à blocs pour la réalisation de dispositifs CMOS sub-20nm

Guillaume Claveau

► **To cite this version:**

Guillaume Claveau. Etude d'une lithographie ligne/espace innovante par auto-assemblage dirigé d'un copolymère à blocs pour la réalisation de dispositifs CMOS sub-20nm. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAT091 . tel-01772011

HAL Id: tel-01772011

<https://theses.hal.science/tel-01772011>

Submitted on 20 Apr 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nanoélectronique et Nanotechnologies**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Guillaume CLAVEAU

Thèse dirigée par **Nicolas POSSEME**, Ingénieur de recherche, CEA-Leti et codirigée par **Maxime ARGOUD**, Ingénieur de recherche, CEA-Leti

préparée au sein du **Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti), CEA, Grenoble**
dans l'**Ecole Doctorale d'Electronique, Electrotechnique, Automatique, Traitement du Signal (EEATS)**

Etude d'une lithographie ligne/espace innovante par auto-assemblage dirigé d'un copolymère à blocs pour la réalisation de dispositifs CMOS sub-20nm.

Thèse soutenue publiquement le « **14 décembre 2017** », devant le jury composé de :

Dr, Olivier, SOPPERA

Directeur de recherche, IS2M (Rapporteur)

Dr, Ilias, ILIOPOULOS

Directeur de recherche, PIMM (Rapporteur)

Dr, Jumana, BOUSSEY

Directeur de recherche, LTM-CNRS (Présidente du Jury)

Dr, Guillaume, FLEURY

Maître de conférences, Université Bordeaux 1 – LCPO (Examinateur)

Dr, Raluca, TIRON

Ingénieur de recherche, CEA-Leti (Invité)

Dr, Ian, CAYREFOURCQ

Ingénieur de recherche, Arkema France (Invité)



« Patience et longueur de temps font plus que force ni que rage. »

- Jean de La Fontaine

« Je ne sais pas où j'irai à partir d'ici, mais je vous promets que ça ne sera pas ennuyeux. »

- David Bowie

REMERCIEMENTS

J'aimerais tout d'abord chaleureusement remercier messieurs Olivier Soppera et Ilias Illiopoulos, pour avoir accepté la charge de rapporteurs de ce manuscrit de thèse. J'espère que mon travail et mes résultats sauront éveiller votre intérêt et seront propice à une discussion constructive lors de ma soutenance. Je remercie également les autres membres de mon jury, Guillaume Fleury, Jumana Boussey et Ian Cayrefourcq. A tous, je vous souhaite une bonne lecture.

Merci à ceux qui ont écumé ce manuscrit et parfois perdu leur latin par ma faute. Nicolas, merci énormément d'avoir pris la direction de cette thèse. Malgré ma thématique différente de ta spécialité, j'ai pu profiter de ton expertise pertinente ces trois années. Je souhaite à tout doctorant d'avoir un directeur aussi accessible et réactif que toi. Maxime, je crois que peu de gens ont la chance de s'entendre si bien avec leur encadrant. Nos relations de travail auront été placées sous le signe de la bonne humeur, de la curiosité et de la transparence complète. Avec toi j'ai appris à poser mes idées pour mieux les interpréter, j'ai appris à être humble et consciencieux dans mon travail, et surtout j'ai appris que tout résultat, succès comme échec, est une réussite en soi pour la suite.

Merci aussi au chef du laboratoire, Cyrille Laviron, pour ce poste de thèse et pour m'avoir accueilli et intégré à la vie du Leti comme si j'y étais depuis toujours. Je remercie évidemment toute l'équipe DSA. Raluca plus particulièrement : ton soutien et tes conseils ont su donner un cadre et un relief supplémentaire à mon travail. J'ai beaucoup appris de ton efficacité, de ton management et ta franchise sans pareil. Si un jour tu trouves de nouvelles réponses aux millions de questions métaphysiques qu'on s'est posé, fait moi signe. Je ferai de même ! Shayma, mon petit cookie, notre « connexion » nous a immédiatement fait devenir amis et je pense pour longtemps. Quelle force de tempérament ! Quelle ténacité ! Quelle gentillesse ! J'ai hâte de découvrir qui tu vas devenir. Gaëlle et Ahmed, ne changez rien. A vous deux vous apportez un équilibre subtil au groupe ! La franchise et la camaraderie de l'une font parfaitement échos à la tranquillité et à la candeur de l'autre, et tous deux vont beaucoup me manquer. Enfin, mon frère d'une autre vie, l'autre ami pour la vie (hein hein ?!), ce petit Geoffrey deviendra grand ! Je souhaite le courage et la réussite pour mes successeurs, Anne et Aurélie. Les filles vous avez toutes les deux les capacités nécessaires pour mener ce projet à terme avec brio. Je ne me fais aucun souci pour vous deux : dépêchez-vous de rejoindre le club des docteurs ! Un dernier merci à Patricia pour l'aide en gravure, à Guillaume (champion !), Florian, Michaël, Patrick, Jérôme, Christiane, Aurélien, Maxime, Yann, Vincent, Fred, Lamia (we did it !) et les autres pour l'aide et la bonne humeur.

A présent, des remerciements d'ordre plus personnel. Je vais commencer par une pensée émue pour mon grand-père qui je pense, dans mon enfance, aura été le premier à réveiller chez moi une curiosité que ne s'est jamais plus rendormie. Mon petit papy, je me rappellerai toujours tes VHS sur le système solaire et les mystères des abysses ! Ce manuscrit, je te le dédie. Ma petite mamie, navré : je crois que je ne serai pas ton remplaçant au Scrabble de sitôt ! Mon encadrant en sait quelque chose... Maintenant, je vais (enfin !) remercier ma mère. Etrangement, c'est quelque chose que je ne fais pas assez souvent. Au-delà du soutien et de l'intérêt que tu me portes petite maman, je crois ne jamais t'avoir dit que la plupart des qualités humaines qu'on m'attribue, je te les dois. Dans le travail comme dans la vie, toutes les bases de ma culture, de mes principes, et de ma façon d'interagir avec les autres, c'est grâce à toi. Toi papa, ce cartésien indéfectible, tu m'auras transmis la valeur du travail bien fait qui laisse la conscience tranquille. Tu m'as aussi appris, sans le savoir, comment comprendre les gens d'instinct. Je crois que la direction que j'ai donnée à mes études t'a fait peur au début, mais je n'ai jamais eu de refus ou de désaccord de ta part : seulement de la confiance et des conseils. Merci à vous deux, pour tout, pour toujours.

SOMMAIRE

LISTE DES ABREVIATIONS	7
RESUME.....	8
CHAPITRE I- ETAT DE L'ART : L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE DES COPOLYMERES A BLOCS POUR LA LITHOGRAPHIE CMOS AVANCEE.....	10
I.1 HISTORIQUE ET ENJEUX DE LA LITHOGRAPHIE	11
<i>II.1 La miniaturisation du transistor comme leitmotiv</i>	<i>11</i>
<i>II.2 Principe et limitations de la technologie optique actuelle.....</i>	<i>12</i>
<i>II.3 La solution de continuité : l'extrême ultraviolet.....</i>	<i>16</i>
<i>II.4 Critères de sélection des lithographies nouvelle génération</i>	<i>17</i>
<i>II.5 Exemples de lithographies nouvelle génération.....</i>	<i>18</i>
I.2 L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE DES COPOLYMERES A BLOCS.....	22
<i>II.1 Thermodynamique de la microséparation de phase</i>	<i>22</i>
<i>II.2 Contrôle de l'orientation des nanodomains</i>	<i>27</i>
<i>II.3 DSA : l'auto-assemblage dirigé pour la lithographie.....</i>	<i>32</i>
I.3 LE DSA ET L'INDUSTRIE CMOS: CONTEXTE ET OBJECTIFS DE THESE.....	39
<i>II.1 Applications DSA pour le CMOS.....</i>	<i>39</i>
<i>II.2 Contexte de thèse : maturité industrielle du DSA</i>	<i>46</i>
<i>II.3 Objectifs de thèse</i>	<i>48</i>
CHAPITRE II- PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR L'EVALUATION PERTINENTE DES COPOLYMERES A BLOCS.....	51
II.1 REALISATION DES FILMS MINCES DE COPOLYMERE A BLOCS.....	52
<i>III.1 Systèmes polymères utilisés</i>	<i>52</i>
<i>III.2 Dépôt des CPB en film mince</i>	<i>54</i>
<i>III.3 Protocole expérimental pour le recuit thermique.....</i>	<i>57</i>
<i>III.4 Fonctionnalisation de surface par greffage de CPB</i>	<i>58</i>
<i>III.5 Méthodes de retrait du bloc PMMA.....</i>	<i>60</i>
II.2 REALISATION DES GUIDES DE GRAPHOEPITAXIE	63
<i>II.1 Lithographie des motifs du guide.....</i>	<i>63</i>
<i>II.2 Transfert des guides résine dans un masque dur.....</i>	<i>68</i>
II.3 METROLOGIE D'EVALUATION DES PERFORMANCES DSA.....	70
<i>II.1 Evaluation des dimensions critiques au CD-SEM.....</i>	<i>70</i>
<i>II.2 Méthodes d'évaluation de la défektivité</i>	<i>71</i>
<i>II.3 Méthodes d'évaluation de la rugosité de lignes</i>	<i>74</i>
<i>II.4 Mise en place d'une routine de métrologie.....</i>	<i>78</i>

CHAPITRE III- LITHOGRAPHIE DSA PAR GRAPHOEPITAXIE : EVALUATION INITIALE DES PERFORMANCES SUR LIGNE PILOTE 300MM	80
III.1 INTRODUCTION.....	81
III.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES DE L' AUTO-ASSEMBLAGE DU L38.....	82
<i>III2.1 Optimisation du couple temps (t) et température (T)</i>	<i>82</i>
<i>III2.2 Optimisation matériaux : mélange de copolymères à blocs.....</i>	<i>91</i>
III.3 PROCEDE DE GRAPHOEPITAXIE INITIAL EN 300MM	96
<i>III3.1 Etudes morphologiques</i>	<i>96</i>
<i>III3.2 Morphologie dans l'épaisseur</i>	<i>111</i>
III.4 PASSAGE A LA LITHOGRAPHIE 300MM : ETUDE DES CARACTERISTIQUES DU PROCEDE APS.....	115
<i>III4.1 Structures de guides adaptées à l'étude de commensurabilité.....</i>	<i>115</i>
<i>III4.2 Fenêtre de procédé délimité par les défauts.....</i>	<i>118</i>
<i>III4.3 Fenêtre de procédé délimitée par la rugosité.....</i>	<i>120</i>
<i>III4.4 Conclusion du chapitre.....</i>	<i>126</i>
 CHAPITRE IV- INTEGRATION DU DSA PAR GRAPHOEPITAXIE POUR LA REALISATION DE TRANSISTORS EN NANOFILS DE SILICIUM	128
IV.1 INTEGRATION CHOISIE ET RETRAIT DU PMMA	129
<i>IV1.1 Schéma d'intégration au Leti.....</i>	<i>129</i>
<i>IV1.2 Insertion du procédé de graphoepitaxie</i>	<i>134</i>
<i>IV1.3 Elaboration du masque PS et transfert dans l'oxyde</i>	<i>138</i>
IV.2 OPTIMISATION DE L'INTEGRATION PAR EXPOSITION AUX ULTRA-VIOLETS.....	142
<i>IV2.1 Contrôle de l'énergie d'interface d'un film greffé par insolation UV.....</i>	<i>142</i>
<i>IV2.2 Adaptation du concept à un environnement 3D : simulation</i>	<i>148</i>
<i>IV2.3 Démonstration de faisabilité en graphoepitaxie.....</i>	<i>150</i>
<i>IV2.4 Preuve de concept expérimental : disparition des défauts après gravure.....</i>	<i>154</i>
IV.3 INTEGRATION AVEC LE PROCEDE ASSISTE PAR LES UV	157
<i>IV3.1 Caractéristiques post-retrait PMMA (masque PS).....</i>	<i>158</i>
<i>IV3.2 Etapes successives de transferts à partir du masque PS</i>	<i>162</i>
IV.4 CONCLUSION DU CHAPITRE	169
 CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	170
 BIBLIOGRAPHIE.....	180
 ANNEXES.....	195

LISTE DES ABREVIATIONS

193i	Lithographie immersion à 193nm
AFM	Atomic Force Microscopy
ALD	Atomic Layer Deposition
BA	Butyl acetate
BCP (CPB)	Block Copolymer (Copolymère à blocs)
CCP	Capacitive Coupled Plasma
CD	Critical Dimension
CMOS	Complementary Metal Oxide Semiconductor
CVD	Chemical Vapor Deposition
DRAM	Dynamic RAM
DSA	Directed Self-Assembly
EUV	Extreme Ultra-Violet
FEM	Focus-Exposure Matrix
FET	Field Effect Transistor
FIB	Focused Ion Beam
FTIR	Fourier Transform Infrared
hPMMA	Homo-PolyMethylMethacrylate
hPS	Homo-Polystyrène
ICP	Inductively Coupled Plasma
IPA	Isopropanol
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
LER	Line Edge Roughness
LWR	Line Width Roughness
MOSFET	Metal-Oxide Semiconductor FET
NA	Numerical Aperture
NGL	Next-Generation Lithography
NIL	Nanoimprint Lithography
ODT	Order-Disorder Transition
OPC	Optical Proximity Correction
OWRK	Owens, Wendt, Rabel and Kaelble
PMMA	PolyMethylMethacrylate
PS	Polystyrene
PS- <i>b</i> -PMMA	Polystyrene- <i>bloc</i> -PolyMethylMethacrylate
PS- <i>r</i> -PMMA	Polystyrene- <i>random</i> -PolyMethylMethacrylate
RAM	Random Access Memory
RIE	Reactive Ion Etching
SAXS	Small Angle X-ray Scattering
SEM (MEB)	Scanning Electron Microscopy (Microscope électronique à balayage)
SIS	Sequential Infiltration Synthesis
SiARC	Silicon containing Anti-Reflective Coating
SOC	Spin-On-Carbon
TEM	Transmission Electron Microscopy
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy

RESUME

Dans le contexte d'une miniaturisation des circuits imprimés dans l'industrie de la microélectronique, les méthodes de structuration optiques appelées photolithographies arrivent en limite de résolution. L'utilisation complémentaire de l'auto-assemblage dirigé de copolymère à blocs (DSA) permet de repousser les dimensions critiques (CD) atteignables tout en multipliant la densité des structures obtenues. Ces matériaux peuvent en effet former des motifs géométriques biphasés et périodiques de dimensions inférieures à la vingtaine de nanomètre.

Rapides, bas coût et compatibles avec les équipements déjà disponibles dans l'industrie, les différents procédés DSA pour application ligne/espace développés dans la littérature se heurtent néanmoins à des problématiques de défektivité, de rugosité et d'uniformité des dimensions transférées. La plupart des solutions envisagées se font au détriment des arguments de base en faveur du DSA, notamment en ce qui concerne sa compatibilité avec la lithographie actuellement utilisée dans l'industrie. Dans ce contexte, le travail de thèse présenté ici s'attachera à étudier et solutionner les différentes problématiques liées à l'utilisation en graphoépitaxie du DSA comme solution complémentaire à la lithographie conventionnelle.

Cette thèse centrée sur le matériau PS-*b*-PMMA s'est tout d'abord attachée à la compréhension des mécanismes impliqués dans la structuration de ces domaines lamellaires dans deux environnements. En configuration plane tout d'abord, l'impact des paramètres dictant la morphologie, l'orientation et la défektivité du copolymère dibloc est étudié. La cinétique d'organisation des microdomaines peut alors être optimisée pour obtenir des motifs les mieux définis et les plus stables possibles, en un minimum de temps. Des optimisations matériaux proposées par la société partenaire ARKEMA sont évaluées comme prometteuses, et l'importance du contrôle de l'atmosphère sur le comportement du PS-*b*-PMMA en température est étudiée. En utilisant ces premiers acquis, le matériau est utilisé pour réaliser la densification de motifs « guides » ligne/espace préalablement réalisés par lithographie optique. L'étude de la morphologie adoptée par le polymère en fonction des multiples paramètres du guide (dimension, chimie d'interface, taux de remplissage...) permet de délimiter des fenêtres de fonctionnement pour un procédé stable sur plaque 300mm. La dimension de ces fenêtres est confirmée par une étude statistique suivant les métriques de défektivité et de rugosité, mesurées par un protocole de métrologie développé pendant cette thèse. Cette première étude a fait l'objet d'une publication d'un papier.

Dans un effort de démonstration de l'intérêt de ce procédé, son intégration dans un empilement de réalisation de transistors en nanofils est réalisée. De premiers essais de transfert révèlent des problématiques de défektivités locales jusqu'alors masquées par l'épaisseur du film. Les méthodes de transferts disponibles étant incapables de corriger ces défauts, une variante du procédé DSA est développée. Elle repose sur la possibilité de modifier sélectivement les énergies de surfaces par application d'une dose contrôlée de lumière UV. Une étude associant à la fois la modification de la morphologie du PS-*b*-PMMA et la composition du matériau (suivie par spectroscopie infrarouge) en fonction de cette dose d'insolation révèle qu'un phénomène de photo-oxydation est responsable de ces phénomènes. Grâce à cette méthode, qui fait l'objet d'une publication en cours de soumission, les surfaces directement en contact avec le PS-*b*-PMMA sont modifiées de façon à le contraindre à adopter des configurations morphologiques sans défauts enterrés. Ce résultat est confirmé par les différentes étapes de transfert qui permettent de réaliser les nanofils désirés avec des dimensions maîtrisées. Des problématiques d'uniformité de remplissage sont toutefois adressées car elles restent un obstacle des nanofils uniformes à travers une plaque 300mm.

Le résultat final permet donc de développer un procédé complet en utilisant la ligne pilote 300mm disponible au Leti. En aboutissant à la réalisation de transistors en nanofils caractérisés électriquement, ce travail ouvre la voie à un procédé maîtrisé et en parfait accord avec toutes les exigences de compatibilités sus-citées. Des perspectives d'amélioration concernant aussi bien les matériaux, les empilements technologiques, ou les méthodes d'intégration et de transfert sont discutés pour notamment pouvoir améliorer les performances en termes de rugosité et d'uniformité sur la plaque, et ainsi se rapprocher d'un procédé DSA utilisable comme ligne de base pour son intégration future dans l'industrie.

Remarque: La plupart des symboles et abréviations utilisés dans ce document sont détaillés lors de leur première utilisation. Nous prions au lecteur de bien vouloir se référer à la rubrique « Liste des Abréviations » à chaque fois qu'il rencontrera un élément dont la définition n'est plus rappelée dans le texte.

Chapitre I- Etat de l'art : l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs pour la lithographie CMOS avancée

Ce chapitre présente tout d'abord un bref historique de la microélectronique en mettant l'accent sur les récents enjeux de miniaturisation qui orientent depuis une dizaine d'années la recherche de nouvelles solutions de lithographie pour cette industrie. Parmi les technologies envisagées, les atouts de l'auto-assemblage dirigé (DSA) des copolymères à blocs seront mis en avant. Une partie intermédiaire développe la littérature de base pour la compréhension des phénomènes aussi bien thermodynamiques, cinétiques et surfaciques qui ont donné naissance à différentes stratégies de lithographie complémentaires à celles déjà disponibles et futures. Dans une troisième partie, une revue rapide des multiples résultats traitant de cette lithographie DSA dans le contexte d'applications CMOS est réalisée. Elle est utilisée pour tirer un statut des acquis et des challenges restant pour cette technologie, donnant ainsi un contexte aux objectifs fixés pour ce travail de thèse.

I.1 Historique et enjeux de la lithographie

I1.1 La miniaturisation du transistor comme leitmotiv

Le transistor, de par sa fonction d'interrupteur ou d'amplificateur de signaux électriques, est la brique élémentaire de tous les dispositifs électroniques modernes. Si le premier transistor fonctionnel inventé en 1947 par messieurs Bardeen, Brattain, and Shockley [ShBB48] faisait la taille d'une agrafeuse, aujourd'hui, en 2017 la figure I-1 montre que des centaines de millions d'entre eux sont réalisés sur une unique plaque de silicium de 300mm de diamètre pour former des circuits intégrés complexes et fonctionnels. Le résultat d'une telle miniaturisation au cours du siècle dernier a été la baisse continue du coût unitaire de production d'un transistor, ce qui a permis à l'industrie de la microélectronique de bénéficier d'un véritable essor économique.

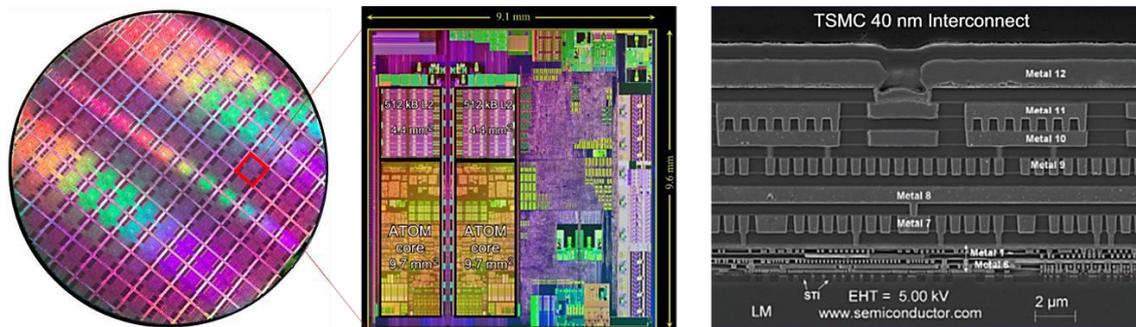


Figure I-1 Echelle en microélectronique. A gauche, une plaque de silicium (300mm de diamètre) quadrillé d'environ 80 puces, chacune réalisée à l'identique avec tous leurs circuits intégrés. Au milieu, le détail d'une puce Intel au nœud 45nm (176 millions de transistors). A droite, une vue en coupe par microscope électronique à transmission d'une partie d'une puce, révélant les différents niveaux d'interconnexion métal et les dispositifs « transistors » réalisés par lithographie. [Vrie10]

Cette course à la miniaturisation a été initiée et entretenue par la volonté de suivre la loi énoncée par monsieur Gordon E. Moore (cofondateur de la société Intel). Cette loi empirique, énoncée dans sa version finale en 1975, prédisait que le nombre de transistors des microprocesseurs sur une unique puce de silicium doublerait tous les deux ans pour un prix de fabrication fixe. Que la prédiction fut parfaite, ou que l'industrie ait en réalité fait en sorte de s'y tenir, nul ne peut remettre en doute la véracité du résultat : de 1975 à 2015, la quantité de transistor a effectivement doublé toutes les 1.96 années !

Pour y parvenir, des améliorations n'ont cessé de voir le jour dans les trois grands domaines de compétences qui permettent la réalisation de circuit intégré : la lithographie, la gravure et le dépôt. Ces évolutions furent anticipées et échelonnées le long d'un plan d'action global, nommé ITRS (de l'anglais International Technology Roadmap for Semiconductors). Aujourd'hui, les technologies commercialisées les plus pointues proposent des dispositifs centrés autour du nœud technologique 14nm : autrement dit, le demi-pas de répétition de la structure emblématique de cette technologie (par exemple, la largeur de grille d'un transistor à effet de champ) fait environ 14nm. Ainsi, l'industrie du circuit intégré bâtit maintenant des cathédrales de logique dont la taille s'approche de la centaine d'atome ! Impressionnant, mais complexe.

Pour atteindre ces dimensions, la lithographie optique utilisée en production, ou photolithographie, doit être aidée de procédés coûteux et complexes pour dépasser sa capacité de résolution limitée à environ 45nm. Depuis 2015, pour la première fois, cette complexification de la réalité de l'industrie la fait s'écarter de la loi de Moore. Pour les futurs nœuds, à ces dimensions, des phénomènes de diffraction de la lumière empêchent la photolithographie actuelle d'être la

solution à retenir. De nouvelles façons de penser et de faire de la lithographie de pointe, mais avec les mêmes rendements nécessaires à sa compétitivité, ont donc dû être imaginées pour cette industrie en pleine révolution.

I1.2 Principe et limitations de la technologie optique actuelle

I12.A Architecture de base d'un transistor

Le transistor permet la création de l'information binaire de par sa fonction d'interrupteur électrique, c'est-à-dire d'autoriser ou d'empêcher le passage d'un courant. Le silicium est un matériau semi-conducteur qu'on peut facilement doper « n » (porteur de charges négatifs) ou doper « p » (présence de trou d'électrons, soit globalement de charges positives) que la microélectronique utilise comme base de ses transistors.

Le schéma de principe reporté figure I-2 permet de comprendre comment cette propriété est utilisée par la technologie MOSFET (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). Source et drain sont les deux zones dopées « n » qui sont reliées électriquement au reste du circuit. Naturellement, aucun courant ne peut passer de source à drain à travers le silicium substrat dopé « p », car aucun porteur de charge « n » n'est présent. En revanche, un métal appelé « grille », placé entre la source et le drain, et isolé du silicium par une fine couche d'oxyde permet de moduler un champ électrique à l'intérieur du silicium « p ». Si ce champ est suffisamment fort, il va générer et piéger des charges négatives à l'interface avec l'oxyde de grille isolant, créant alors un canal de conduction qui permet le passage du courant et rend passant le transistor MOSFET dopé « n », comme un interrupteur fermé. On peut aussi imaginer le même dispositif avec les polarités inversées, donc un transistor dopé « p », et en utilisant des combinaisons de transistor « n » et « p », on peut créer des fonctions logiques qui définissent le rôle du circuit intégré : c'est la technologie CMOS (Complementary Metal-Oxide Semiconductor).

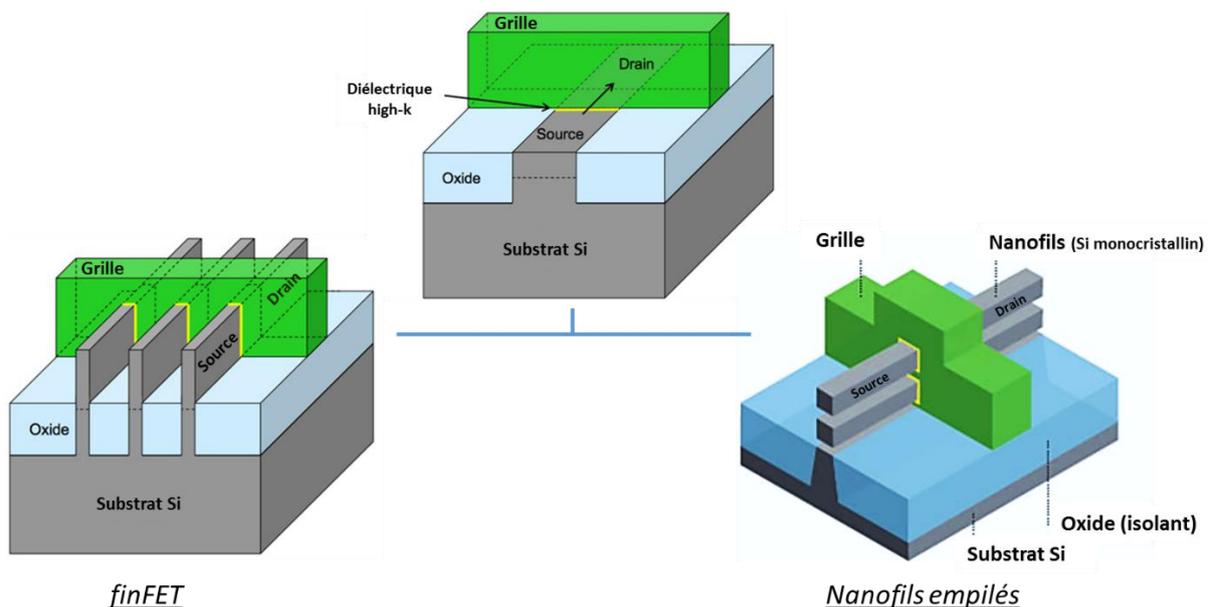


Figure I-2 Schéma de principe d'un transistor MOSFET planaire (en haut) et ses évolutions 3D : le dispositif « finFET » de la société Intel (gauche) et le transistor à empilement de nanofils (droite). Adapté de [Béza16, Cour16]

La réduction des dimensions de ces dispositifs en accord avec la loi de Moore a rapidement entraîné l'apparition d'effet de fuite à l'interface entre l'oxyde de grille et le canal de conduction. Depuis 2011, la solution finFET commercialisée par la société Intel voit l'apparition d'un transistor

3D représenté figure I-2, où des canaux en multiples « ailerons » (*fin* en anglais) sont recouverts par la grille sur leurs 3 faces. En maximisant la surface de contact, on peut conserver une dimension de canal agressif tout en récupérant un gain substantiel sur le courant de fuite. Dans la continuité de cette idée, les « *fin* » peuvent être remplacés par un empilement de nanofils de silicium monocristallin enrobés par la grille (le substrat est un isolant sur silicium). Le gain en surface de contact est encore plus grand dans cette technologie en cours de commercialisation [EBDH08, EDDB08]. Ainsi, tout l'enjeu aujourd'hui en lithographie consiste donc à pouvoir réaliser ces différentes structures ligne/espace de résolution très agressive, de forte densité et avec une uniformité presque parfaite.

I12.B Principe de la photolithographie

Pour réaliser les motifs de base nécessaires à la réalisation des transistors en proportion industrielle, la lithographie optique, ou photolithographie, est la technique de référence dans l'industrie depuis plus de 30 ans. Elle est utilisée pour « imprimer » sur une plaque de silicium 300mm les motifs et structures d'une puce le plus rapidement possible et avec une répétabilité parfaite. Un procédé lithographique optique standard est présenté Figure I-3. Une insolation lumineuse (d'une longueur d'onde fixée) à travers un masque, sorte de « pochoir » porteur des motifs d'intérêt, vient les projeter sur la surface d'une résine photosensible. Sous l'action des photons perçus, celle-ci va se différencier au niveau chimique entre les zones qui sont exposées ou non. Les différences de solubilité ainsi créées dans la résine permettent, par application d'un traitement par voie humide adapté (généralement un solvant organique ou une base), de sélectivement retirer les zones exposées (résine positive) ou non exposées (résine négative) ainsi délimitées. On dit alors qu'on a « transféré » les motifs dans la résine. A son tour, cette résine peut alors être utilisée pour transférer une nouvelle fois les motifs dans le matériau sous-jacent, généralement un matériau d'intérêt dans le rôle final du dispositif (un oxyde, un semi-conducteur, un isolant...). Les techniques utilisées pour transférer les motifs à partir de la résine sont regroupées sous l'appellation « gravure », qu'elles soient par voie humide ou sèche (plasma). C'est la combinaison successive d'étapes de lithographies et de transferts par gravure qui permettent l'élaboration de nombreuses structures complexes sur un même niveau.

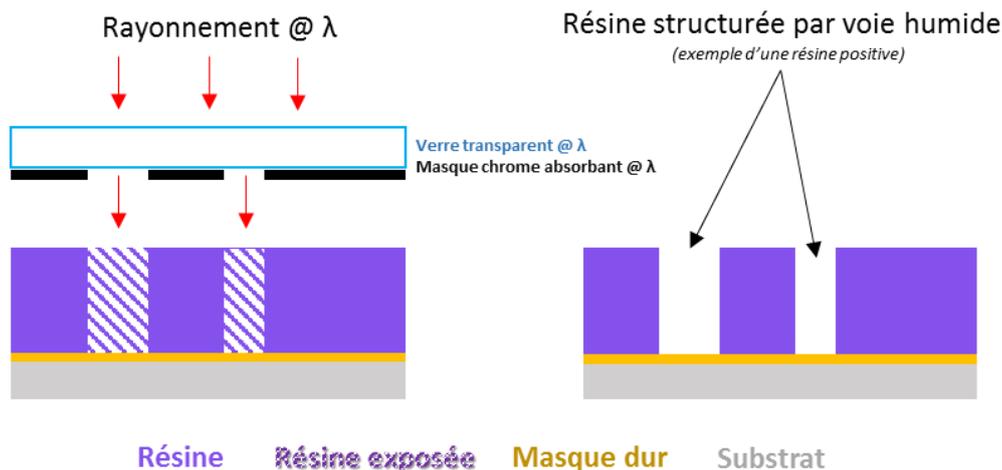


Figure I-3 Schéma de principe de la photolithographie (pour une résine positive).

La méthode de photolithographie la plus répandue est celle de la lithographie par projection optique dont un schéma de principe est présenté Figure I-4. Dans cette configuration, le masque n'est pas en contact avec la résine (ce qui permet de préserver sa durée de vie) et une lentille optique est insérée entre le masque et la résine. Celle-ci va permettre de réduire les dimensions projetées à

travers le masque par environ un facteur quatre dans les systèmes standards. Pour connaître la résolution minimale atteinte, ou CD (Critical Dimension) par un système de photolithographie tel qu'il est présenté ici, le critère de Rayleigh permet d'obtenir l'équation I-1 usuellement rapporté en lithographie [Raic97] :

$$CD = k * \frac{\lambda}{NA} \quad \text{Équation I-1}$$

Où CD est la dimension d'écriture minimale atteinte par le système, λ la longueur d'onde de la source lumineuse, NA l'ouverture numérique du système, et k une constante regroupant à la fois l'influence du système optique et de la résolution d'écriture de la résine.

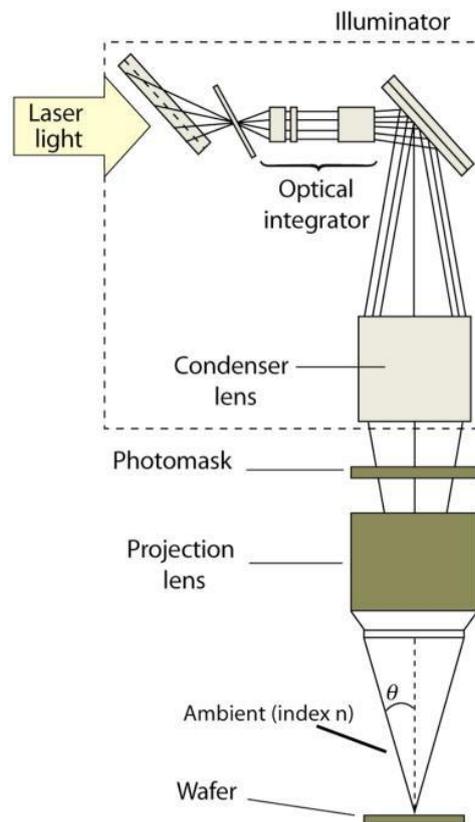


Figure I-4 Schéma de principe d'un système de projection optique pour la lithographie [Roth05, S.1].

Dans la volonté de réduire les dimensions atteintes, les efforts d'amélioration de la technique se sont donc concentrés autour de ces trois axes :

- La **source lumineuse**, génératrice de la longueur d'onde λ . Des générations de lampes à longueur d'onde de plus en plus faible se sont succédé pour réduire la taille critique. Du spectre visible pour les premiers transistors, puis le domaine des UV avec les technologies g-line (436nm), i-line (365nm), DUV (deep-UV à 248nm) et finalement la technologie à 193nm utilisée actuellement.
- La **lentille de projection** a été continuellement améliorée pour augmenter l'ouverture numérique
- Augmenter la sensibilité de **la résine** à son insolation a également permis de maximiser la résolution et la définition des motifs, compris dans le paramètre k . Les résines à amplification chimique sont un exemple d'innovation lié à cette problématique.

- Pour les résolutions et densités agressives, des phénomènes de déformation ont commencé à apparaître : par exemple, un carré présent sur le masque serait transféré sous une forme circulaire sur la résine. Pour y remédier, l'**OPC (Optical Proximity Correction)** est une technique de compensation des aberrations optiques assistée par ordinateur qui anticipe les erreurs d'écriture et les corrige en modifiant ou en ajoutant des structures sur le masque. L'OPC ne participe en tant que tel à la résolution, mais s'avère indispensable dans l'obtention de motif résolu fidèle et uniforme.

En prenant en compte toutes les améliorations développées par l'industrie dans ces différents domaines, la technologie 193nm est capable d'atteindre 90nm de résolution (demi-pas de répétition).

I12.C Lithographie 193nm par immersion

Pour aller plus loin, la technologie à 193nm a pu étendre sa durée de vie en introduisant en 2002 la solution par immersion, abrégé 193i. Dans cette variante, le milieu situé entre la lentille et la résine n'est plus de l'air mais de l'eau purifié, un milieu à plus fort indice de réfraction optique. Or l'ouverture numérique (NA) du système, un des paramètres décrivant le CD dans l'équation I-1, est égale aux caractéristiques de réfraction de la lentille que multiplie l'indice optique du milieu traversé par la lumière.

Par l'intermédiaire de la technologie immersion, on augmente NA et un gain d'environ 30% à 40% est possible sur la résolution en comparaison du système initial « sec », soit des structures autour de 60nm de dimensions. Cette technologie a permis à l'industrie d'atteindre les nœuds technologiques 45nm dans les années 2012 et a nécessité un travail non négligeable sur la compatibilité des résines avec l'environnement aqueux (dissolution des PAGs de la résine, ionisation sous le faisceau etc.).

I12.D La lithographie à étapes multiples

Aucune innovation technologique n'a depuis permis à la lithographie 193i d'accéder seule à des résolutions plus faibles. Pour atteindre les nœuds technologiques suivants, tout en conservant ses équipements et ses méthodes le plus longtemps possible, la lithographie double ou multiple a été mise en place. L'idée est simple : réaliser une combinaison de lithographies successives, où chaque étape permet de diviser par deux la résolution effective atteinte. Plusieurs variantes peuvent être envisagées selon la résolution souhaitée, la plus classique étant la LELE (de l'anglais « litho-etch-litho-etch ») où une première lithographie transférée dans un masque dur subit une seconde lithographie décalée d'un demi-pas de répétition. Cependant, le coût de production augmente à chaque nouvelle étape. De plus, l'alignement entre chaque étape (nécessaire pour assurer l'uniformité des CDs) devient critique à contrôler à de telles résolutions. Plus intéressante, la méthode SADP (de l'anglais Self-Aligned Double-Patterning) est représenté Figure I-5.

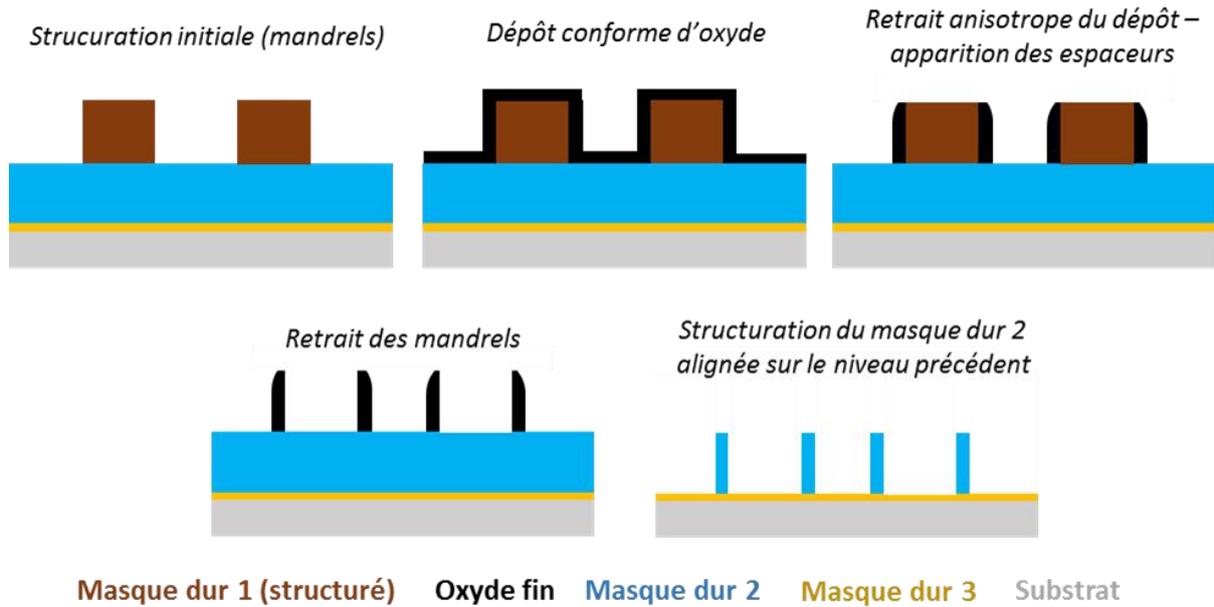


Figure I-5 Schéma de principe du SADP.

Ici une première lithographie 193i « standard » est réalisée sur le substrat d'intérêt. Ensuite, un dépôt conforme d'oxyde (type oxyde de nitrure) est appliqué sur le niveau résine. Puis, une gravure plasma anisotrope vient sélectivement retirer l'oxyde sur le substrat et le haut des motifs de résine tout en le laissant intact sur les flancs. Une étape de traitement par voie humide vient retirer la résine, sans impact sur les flancs d'oxyde qui restent sur le substrat. Des structures très uniformes et résolues sont ainsi obtenues sans besoin de multiples étapes type « lith-etch » et surtout, en s'affranchissant du besoin de méthodologie d'alignement. En répétant ces étapes, il est donc possible de doubler, quadrupler, voir octupler la densité de la lithographie 193i.

C'est une technique pertinente qui est actuellement utilisée dans l'industrie, et envisagée pour atteindre le nœud technologique 10nm [Lape16]. Elle reste cependant une solution non idéale, entravée par l'étape du dépôt conforme, coûteuse et fastidieuse (complexe, lente, risque de contamination métallique, transit dans des équipements spécifiques). A l'origine pensée comme une extension provisoire de la durée de vie de la technologie 193i, la lithographie multi-étape s'est attardée puis imposée malgré ses défauts, faute de technologie de remplacement.

11.3 La solution de continuité : l'extrême ultraviolet

Pour prendre la suite du 193i et atteindre de nouveaux nœuds technologiques, l'industrie s'intéresse à la lithographie EUV (de l'anglais Extrême Ultra-Violet) qui propose assez logiquement d'utiliser des longueurs d'ondes encore plus faibles : aujourd'hui la valeur de 13.5nm fait référence. Dans cette gamme des UV extrêmes, aussi appelée rayon X mous, la matière absorbe fortement le rayonnement. Toute l'optique en projection par lentille focale du 193i devient inutilisable car près de 96% du rayonnement serait absorbé ! En revanche, un système de miroir en feuillet de molybdène/silicium permet, par réflexions multiples, de conserver environ 70% du signal. Etant donné les résolutions visées, et pour satisfaire aux exigences du critère de Rayleigh (équation I-1), l'ouverture numérique doit être augmentée en utilisant une série de plusieurs de ces miroirs. L'intensité effectivement perçue par la résine subit alors une perte totale très importante (environ 24% restant après réflexion sur 4 miroirs). Voilà pourquoi encore aujourd'hui le développement de sources EUV suffisamment puissantes pour compenser ces pertes (et donc permettre des doses

d'insolation suffisante) concentre les plus gros efforts de développement pour cette technologie. De plus, des problèmes variés ralentissent d'autant plus son insertion dans l'industrie :

- Le rayonnement EUV très énergétique, en plus d'insoler sa résine photosensible, émet des électrons secondaires lorsqu'il rencontre le substrat. Ces électrons sont suffisamment énergétiques pour déclencher à leur tour les réactions de déprotection de la résine, ce qui peut laisser des « images rémanentes » non désirables et induire de la rugosité.
- Puisque la plupart des atomes absorbent le rayonnement EUV, tout l'équipement doit être mis sous ultraviolet pour éviter des défauts de masquage du faisceau par la moindre particule.
- A un tel niveau d'énergie, de nombreux phénomènes d'ionisation sont possibles, aussi bien sur la résine que sur les matériaux, ce qui peut endommager la source et les miroirs et nuire à la durée de vie de l'équipement.

Les premières démonstrations de lithographie EUV à très forte résolution sont réalisées, notamment par la compagnie ASML, mais le rendement reste insuffisant. Cette technologie complexe et coûteuse est dorénavant considérée comme « en retard », avec une introduction industrielle repoussée à l'horizon 2020 [Lape16], date à laquelle les exigences technologiques la forceront probablement à être utilisée en lithographie double ou multi-étapes.

I1.4 Critères de sélection des lithographies nouvelle génération

Dans le domaine des lithographies nouvelle génération (NGL), l'industrie suit une feuille de route mise en place par un organisme de référence appelé l'ITRS (de l'anglais International Technology Roadmap for Semiconductors). Cette section donne les critères généraux définis par l'ITRS (statut de 2015) que les NGL doivent suivre pour répondre aux besoins de l'industrie [NeWu15].

I14.A Prérequis industriels

La succession des étapes en lithographie doit pouvoir se faire dans un temps compatible avec le cycle standard des plaques dans un équipement de salle blanche (environ 300 plaques par heure pour une piste de lithographie industrielle comme celle disponible au Leti). L'impact d'une étape plus longue est directement reporté sur le coût unitaire de la puce finale. Les solutions les plus prometteuses qui peuvent être envisagées doivent donc rajouter le moins d'étapes possible, utiliser au maximum les équipements déjà existant et entraver le moins possible l'automatisation du procédé (maintenance manuelle fréquente, arrêt machine, taux d'erreur élevé).

I14.B Uniformité des dimensions critiques

La taille absolue du plus petit motif d'un composant électronique, que ce soit la largeur d'une ligne, d'un espace ou d'un point de contact est généralement appelée la dimension critique, ou CD. La résolution d'un procédé traduit donc sa capacité à générer des motifs au CD ciblé malgré la variabilité inhérente d'une fabrication à grand volume (ou HVM de l'anglais *High Volume Manufacturing*). Les aspects équipements, matériaux, et paramètres de procédé rentrent tous en compte dans cette variabilité du CD d'un motif qui est évalué *in fine* par la mesure de son écart-type à 3σ , qu'on appelle CDU (de l'anglais CD Uniformity). Dans le domaine des dispositifs de logique, pour conserver les propriétés électriques finales, l'ITRS a mis en place un seuil de CDU à environ 10% de la valeur du CD à respecter [NeGL13].

I14.C Défectivité et rugosité

La **défectivité** recense tout objet isolé ou variation morphologique dans la structure réalisée qui ne sont pas désirés et peuvent nuire au fonctionnement électrique du dispositif final. Les sources de défauts sont très nombreuses : dérivées des procédés, qualité des matériaux, contamination, défauts équipements. Une technique de lithographie est jugée sur les sources intrinsèques de défauts qu'elle génère, sans tenir compte des sources de défauts extérieurs. Ainsi, pour évaluer un procédé NGL, l'ITRS place l'objectif statistique de 0.01 défauts/cm² [Inte13, Morr15] à atteindre sur une unique plaque pour le secteur des dispositifs logiques (CMOS) et de 1 défaut/cm² [Inte13] pour le secteur des mémoires (DRAM).

La rugosité d'une structure mesure son écart à l'idéalité. Dans le cas de motif ligne/espace, deux définitions de la rugosité coexistent :

- La **rugosité en largeur de ligne** (en anglais LWR, Line Width Roughness) qui s'apparente à la mesure de l'écart-type du CD moyen d'une ligne.
- La **rugosité en bord de ligne** (en anglais LER, Line Edge Roughness), qui s'apparente à la mesure de l'écart-type du contour à droite et à gauche de la ligne par rapport à un contour rectiligne idéal.

Ces deux valeurs sont, avec la défectivité, l'enjeu majeur pour tout procédé en lithographie. Une discussion plus approfondie sur la philosophie et la méthode de mesure de ces trois grandeurs sera abordée dans le chapitre III.

I1.5 Exemples de lithographies nouvelle génération

En prévision des limitations inhérentes à la lithographie optique, des technologies alternatives destinées à appuyer ou remplacer la lithographie 193i en conservant un bon rendement ont vu le jour et sont parvenues à générer de forts intérêts de recherche ces dernières années. Deux exemples en cours de déploiement pour certaines applications à l'échelle industrielle sont cités, mais la liste non exhaustive comprend également la lithographie par interférence [XHTC08], la lithographie par faisceau d'ion concentré (FIB) [MKOH90], et la lithographie par balayage de sonde [GaKR14].

I15.A Lithographie sans masque à multi-faisceaux électroniques

Le média de l'information n'est ici plus le photon, mais l'électron. Les énergies accessibles sont alors bien plus élevées qu'avec la photolithographie, dans la gamme de 10 à 50keV, soit des longueurs d'onde de quelques nanomètres. Comme illustré en figure I-6, l'écriture dans la résine est directe, sans utilisation de masque ou d'optique de projection : il est théoriquement possible d'écrire des motifs d'ordre de grandeur proche de la longueur d'onde d'un électron. La lithographie électronique, (en anglais, *e-beam*) est donc l'une des plus résolues existantes.

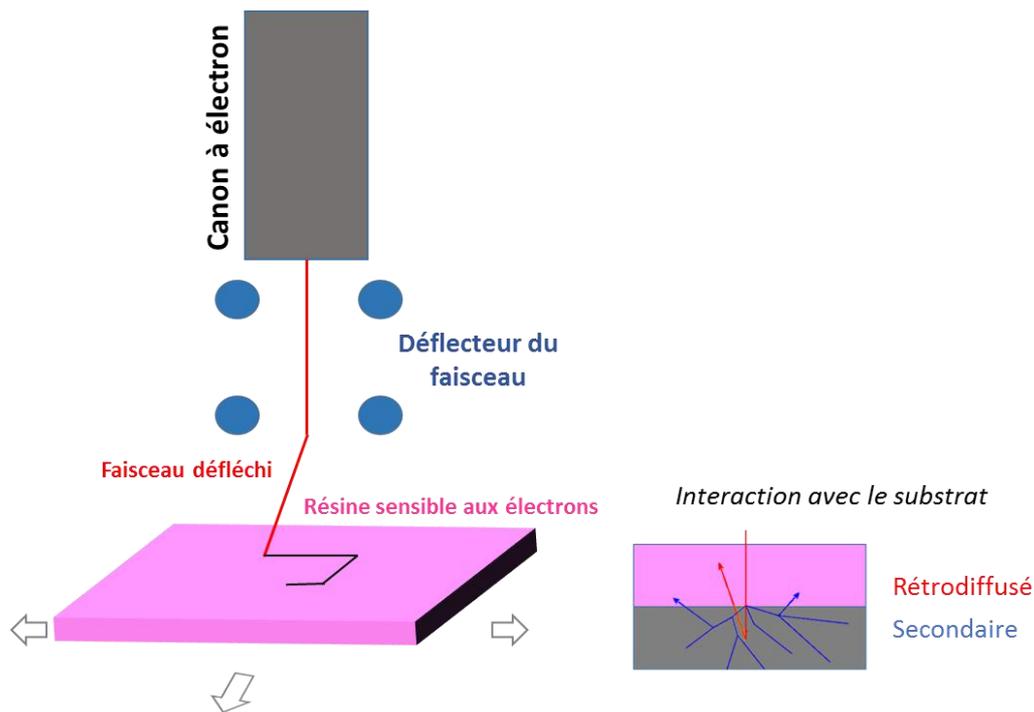


Figure I-6 Schéma de principe de la lithographie à faisceau électronique.

De la même manière que la photolithographie, le faisceau e-beam vient insoler une résine sensible à cette gamme d'énergie, ce qui va modifier sa solubilité au solvant de développement utilisé. L'application de son solvant va alors sélectivement laisser sur la surface les zones insolées. La limite de résolution est donc plus dépendante de la sensibilité chimique de la résine à l'électron que de la taille du faisceau lui-même. En effet, les électrons très énergétiques émettent des électrons rétrodiffusés à courte distance capables à leur tour d'imprimer la résine et donc d'agrandir le motif imprimé. Enfin, plus la densité des motifs à écrire est importante, plus le temps d'exposition au faisceau électronique nécessaire à l'obtention de la résolution du demi-pas de répétition sera long. Cela s'explique par l'augmentation des phénomènes de charges et d'émission de bruit électronique (électrons secondaire) qui augmentent par effet de proximité.

A la différence de la photolithographie qui insole simultanément toute la surface de la plaque (ou la puce dans le cas d'un scanner), le faisceau électronique réalise une écriture continue, motif par motif. La technique possède donc une très grande flexibilité dans ses règles de dessin, mais en revanche son rendement est par conséquent extrêmement faible et incompatible avec les exigences de production en grand volume mise en place par la lithographie immersion. Voilà pourquoi son utilisation se limite pour le moment à la fabrication de masque, les productions de faible volume et la R&D.

L'utilisation simultanée de plusieurs faisceaux électroniques permet de contourner cette problématique de rendement. Dans cette stratégie multifaisceaux électronique, chacun écrit un motif indépendamment de tous les autres [CMLM01]. La versatilité et la résolution d'écriture de la technique mono-faisceau sont conservées tout en atteignant des rendements compatibles avec les exigences industrielles. Ce qui empêche aujourd'hui cette NGL d'être utilisé dans l'industrie, c'est la difficulté à contrôler uniformément la puissance et l'angle d'écriture de plus de mille faisceaux, comme le rapporte les études sur l'équipement développé par la société MAPPER au sein du Leti [WBBJ09].

I15.B Lithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression propose d'utiliser l'indentation mécanique d'un polymère pour y dessiner les structures voulues. Un schéma de principe présenté Figure I-7 illustre la base de la méthode :

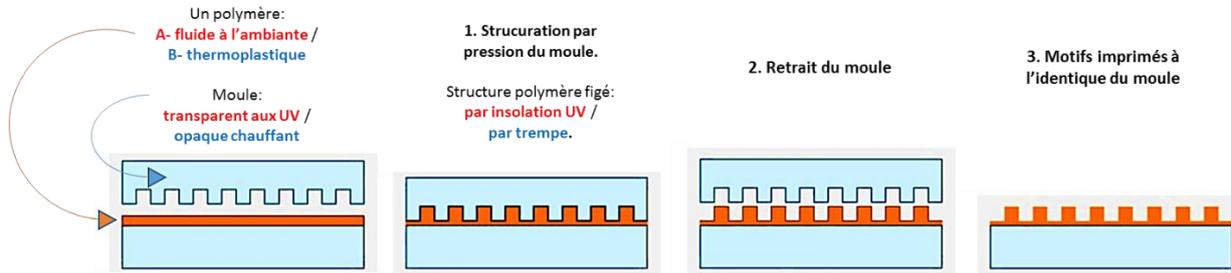


Figure I-7 Schéma de principe de la lithographie par nano-impression (A : assisté par UV, en rouge / B : thermique, en bleu)

Le moule présente à sa surface les motifs d'intérêt déjà texturés à l'échelle 1:1 par une méthode résolvente comme la lithographie par interférence ou électronique. Il est mis en contact avec le polymère et une mise en pression « transfère » les motifs dans la matière polymère contrainte.

La **nano-impression thermique** structure une résine thermoplastique en la chauffant au-delà de sa température de transition vitreuse lors de sa mise en pression, puis en la refroidissant rapidement pour figer la structure transférée avant le retrait du moule. La **nano-impression assistée par UV**, en revanche, structure directement une résine fluide à l'ambiante avec un moule qui est transparent aux rayonnements UV. En irradiant la résine à travers celui-ci, la résine subit une réticulation de ses chaînes polymères et reste ainsi figée dans la forme imposée par le moule. Dans les deux cas, après retrait du moule, il subsiste sur la plaque une résine lithographiée en « négatif » du moule en une seule étape.

Tout l'intérêt de cette méthode est que la difficulté d'une lithographie critique à forte résolution est reportée sur la seule réalisation initiale du moule. Même si ce moule est complexe et long à créer, chaque lithographie de nano impression réalisée à partir de celui-ci n'est alors plus qu'une simple reproduction fidèle. En s'affranchissant ainsi des équipements, de nombreuses étapes et des complexités de la lithographie optique, la nano-impression promet une utilisation rentable et rapide même à nœuds technologiques poussés. Ainsi, la réalisation de lignes de 5nm de large et 14nm de densité (pitch) a par exemple été démontrée [AGWL04]. Les possibilités s'étendent même au-delà de la microélectronique, avec des travaux en optique, photonique ou biotechnologies [Guo04].

En revanche, pour les résolutions sub-20nm telles que discutées dans ce chapitre, le coup de réalisation du moule initial par lithographie électronique devient non négligeable. Différentes variantes du procédé ont été développées pour augmenter la durée de vie du moule initial et le rendement d'écriture, afin d'amortir les coûts. Des stratégies de type « scanner » (*step and repeat*) [MCSN04] ou en laminage de film (*roll-to-roll*) [AhGu08] ont ainsi vu le jour et sont aujourd'hui les solutions industrielles les plus matures. Cette NGL doit aussi démontrer une meilleure capacité à aligner les niveaux imprimés les uns avec les autres, à l'échelle d'une puce et d'une plaque entière. Enfin, la mécanique d'indentation de résine se complexifie à cette échelle nanométrique, notamment à cause des phénomènes d'adhésion au moule plus importants. Les niveaux de défektivité, *i.e.* la fidélité du motif transféré dans la résine, atteints par cette technique sont aujourd'hui encore en-deçà des attentes de l'industrie de la logique.[TaSr15]

I15.C Lithographie par approche « bottom-up »

Les méthodes précédentes suivent toutes un même principe soustractif, dit « top-down » : l'information morphologique et dimensionnelle est codée pour une source en amont (photon, électrons) imprimée dans la matière. Une philosophie alternative dite « bottom-up » consiste en un procédé additif, qui assemble atomes et molécules en structures de forme et de dimensions codées par la nature physico-chimique du matériau utilisé.

L'auto-assemblage des copolymères à blocs est une technique de lithographie avancée qui adhère à cette philosophie. Grâce à leurs propriétés thermodynamiques, certains types de polymères ont la capacité de se séparer à l'échelle nanométrique en phases différenciées chimiquement. C'est la taille des chaînes et leurs propriétés physico-chimiques qui déterminent seuls la dimension des régions de phases différentes. Comme représenté en figure I-8, des formes géométriques périodiques, d'ordre de grandeur environ égal à une dizaine de nanomètres, sont alors atteignables avec ces matériaux.

Cette approche possède de nombreux points prometteurs : le coût des matériaux polymères est faible (pour les standards de l'industrie lithographique), le procédé est relativement simple et rapide (couchage et recuit matériau) et la résolution et la densité atteintes sont égales ou supérieures à celle des autres alternatives en lithographie présentées jusqu'ici. Pour toutes ces raisons, l'auto-assemblage des copolymères a été fortement étudié depuis 2008 comme candidat potentiel pour compléter et repousser les performances de la photolithographie par immersion, de la lithographie multi-étapes, et probablement un jour celles de la lithographie EUV !

Dans la partie I.2, l'accent sera mis sur la littérature fondamentale traitant des aspects thermodynamiques expliquant les mécanismes à l'origine de cette structuration « bottom-up ». Ensuite, des notions de physicochimie des interfaces sont introduites de manière à mieux appréhender l'intérêt et les stratégies globales d'intégration de ces matériaux adoptés en lithographie.

Dans la partie I.3, un rapide statut des lithographies nouvelle génération permettra de dégager les thématiques et les métriques industrielles qui ont guidé la recherche et le développement de différents procédés autour de cette lithographie par « auto-assemblage ». Des conclusions sur tout ce travail déjà réalisé et les challenges restants permettront d'établir le contexte et les objectifs de cette thèse.

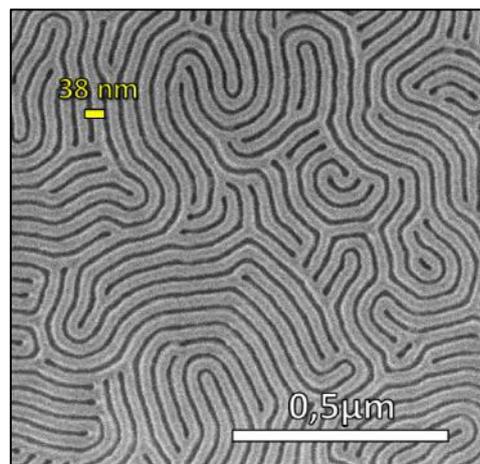


Figure I-8 Micrographie obtenue en microscopie électronique de la surface structurée par auto-assemblage d'un Poly(Styrène-bloc-MéthylMéthacrylate).

I.2 L'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs

Pour application en lithographie, un contrôle fin doit être mis en œuvre au regard des multitudes de paramètres qui expliquent la propriété unique des copolymères à blocs à s'auto-assembler en structure à l'échelle de la dizaine de nanomètres. Cette section traite donc dans un premier temps de la littérature essentielle permettant d'appréhender l'origine de la séparation de phase des constituants du copolymère à blocs. Ensuite, l'influence sur ces mécanismes des effets d'énergie de surface et des cinétiques d'auto-assemblage d'un copolymère en configuration de film mince est étudiée. Ces informations permettent de mettre en œuvre des stratégies de contrôle de l'orientation des nanodomains qui sont nécessaires à l'utilisation des copolymères à blocs en microélectronique. Enfin, une dernière partie s'attachera à présenter les techniques de lithographie qui permettent de diriger préférentiellement l'alignement de ces nanodomains pour leur permettre une compatibilité par rapport aux multitudes de structures qui composent un circuit intégré.

I2.1 Thermodynamique de la microséparation de phase

I2.1.A Physico-chimie de la transition ordre-désordre dans le volume

Les copolymères à blocs sont des matériaux composés d'au moins deux polymères de nature chimique distincte et reliés par une liaison covalente. Un volume de copolymère donné doit donc composer entre une force de répulsion provenant d'une pénalité énergétique de contact entre les blocs du fait de leur incompatibilité ; et l'éloignement limité des chaînes à une échelle moléculaire à cause de la liaison covalente qui relie ces blocs opposés. Cette compétition entre la minimisation des énergies du système et son entropie donne vie à une transition de phase thermodynamique appelée transition ordre-désordre ou ODT (de l'anglais *Order-Disorder Transition*).

Le cas des copolymères diblocs, composés d'un bloc A et d'un bloc B, est le plus étudié du point de vue théorique et expérimental et sera celui étudié dans cette thèse. Dans cette configuration, la transition ordre-désordre est régie par trois paramètres clés :

- La **fraction volumique f** du bloc A dans le mélange AB
- Le **degré de polymérisation N du mélange** qui traduit le nombre de monomères composant chaque chaîne du copolymère dibloc.
- Le **paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ**

Ce dernier paramètre traduit la pénalité énergétique de contact entre les blocs A-B qui prend son origine dans la présence de répulsion de charge ou de liaison hydrogène. Fredrickson et Bates l'exprime en inverse de la température selon l'équation I-2 [BaFr99] :

$$\chi_{AB} = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left[\epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right] \quad \text{Équation I-2}$$

avec k_B la constante de Boltzmann ; z le nombre de plus proche voisin par segment ; ϵ_{AB} , ϵ_{AA} et ϵ_{BB} les énergies d'interactions entre les monomères A et B, A entre eux et B entre eux, respectivement.

La littérature résume la force de ségrégation du copolymère à blocs au seul produit χN . Si ce produit est trop faible, *i.e.* les contacts AB sont peu nombreux et peu répulsifs, les pénalités énergétiques ne sont pas suffisantes pour contrecarrer l'entropie du système et celui-ci reste dans l'état désordonné (figure I-9a). Si une valeur seuil de χN est atteinte (à l'ODT), la ségrégation vers un état ordonné composé de phases riches en bloc A et en bloc B a lieu (figure I-9.b). Cette structuration est limitée à l'échelle microscopique par la présence de la liaison covalente reliant les

deux blocs à l'interface entre ces deux phases. On parle alors d'une **microséparation de phase** en domaines périodiques de taille avoisinant la dizaine de nanomètres (entre 5 et 100nm selon le rayon de giration des molécules).

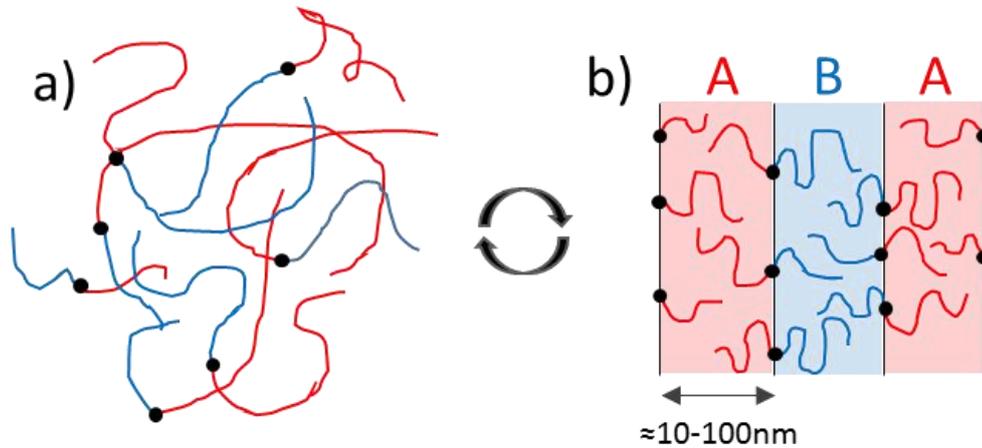


Figure I-9 Schémas représentant la distribution des chaînes d'un copolymère dibloc AB dans l'état désordonné (a) et ordonné (b).

Parce que ces structures sont intrinsèquement périodiques, uniformes, reproductibles et de faible résolution, elles possèdent un fort intérêt pour les nouvelles générations de lithographie.

I21.B Diagramme de phase et régime de ségrégation d'un dibloc

Comme représenté sur la figure I-10, plusieurs travaux [KFBH95][HTYH87] ont permis de mettre en évidence les morphologies de structuration périodique accessibles grâce à cette microséparation de phase : lamellaire (LAM), double gyroïde (GYR), cylindrique en maille hexagonale (HEX) et sphérique en maille cubique centrée (BCC).

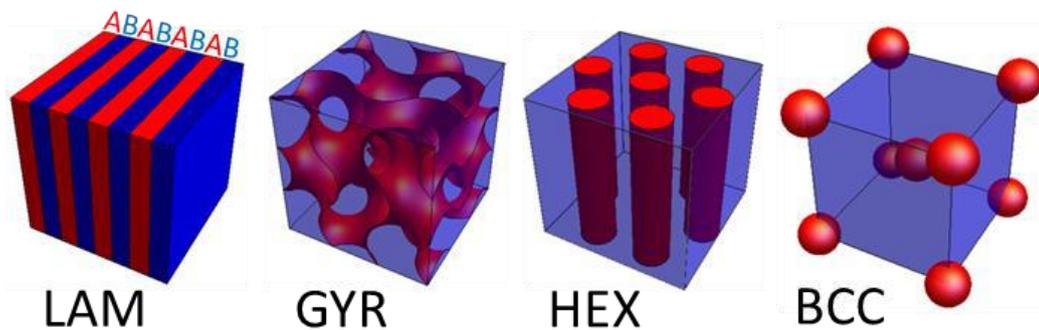


Figure I-10 Schémas représentant les différentes morphologies périodiques pouvant être adoptées par un copolymère dibloc AB. [Carb00]

Les paramètres déterminant la morphologie adoptée par un système de copolymère à blocs sont explicités dans un **diagramme de phase théorique** obtenu par *Matsen et al.* grâce à la méthode d'approximation du champ moyen [MaBa96] (appelé SCFT dans la littérature, de l'anglais Self-Consistent Mean Field Theory). Ce diagramme universel à tout système dibloc présenté en figure I-11.a montre que ces morphologies sont dépendantes à la fois de la fraction volumique « f » des deux blocs et de la force de ségrégation. Globalement, il prévoit une morphologie lamellaire (LAM) pour des fractions volumiques symétriques ($f \approx 0.5$), puis gyroïdale (GYR), cylindrique (HEX) et sphérique (BCC) à mesure que la fraction volumique d'un des blocs augmente. Une morphologie cubique compacte (CPS) plus rare est aussi possible.

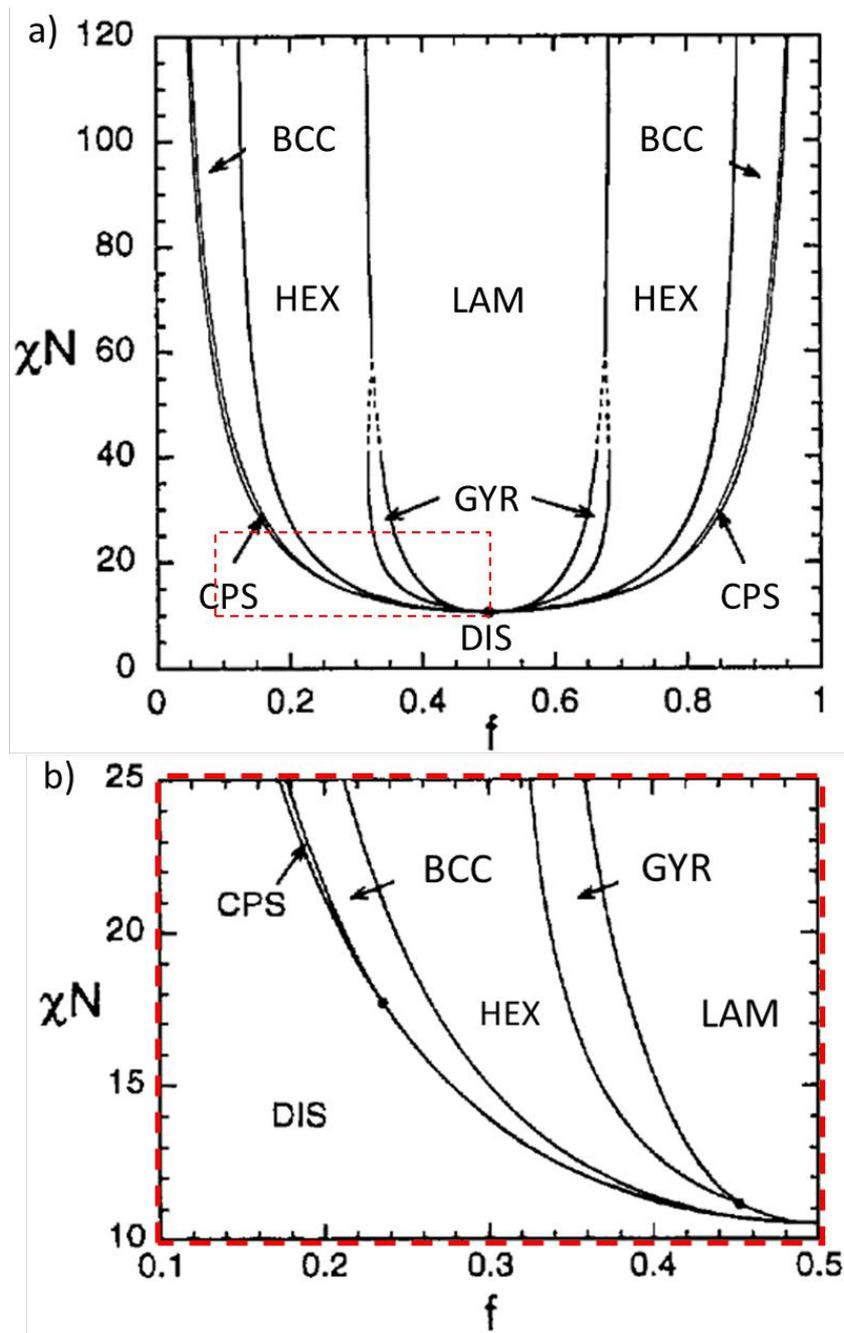


Figure I-11 Diagramme de phase théorique complet (a) d'un copolymère dibloc obtenu par SCFT. La partie tronquée en rouge (b) permet de mieux visualiser le régime de faible ségrégation. [MaBa96]

Lorsque $\chi N < 10,5$, le diagramme prévoit un état désordonné quel que soit la fraction volumique des blocs. Cette valeur seuil de 10,5 est issue des calculs de SCFT. Elle fixe une température limite, la T_{ODT} , au-delà de laquelle un système dibloc à un N fixé est forcément dans l'état désordonné.

Lorsque $10,5 < \chi N < 100$, un état ordonné est possible lorsque la fraction des blocs est symétrique ($f \approx 0,5$). Dans ce régime critique d'apparition de la transition ordre-désordre, appelé **régime limite de faible ségrégation**, la force de ségrégation n'est pas suffisante pour garantir une interface nette entre les phases A et B. Dans le diagramme, la limite entre les différentes morphologies possibles est diffuse, dépendante de la température et facilement franchissable (voir figure I-11b). La moindre variation dans les matériaux synthétisés de la fraction f , du degré de polymérisation N ou du paramètre χ peut engendrer l'apparition de morphologie non voulue.

Lorsque $\chi N > 100$, la limite entre chaque type de morphologie ne devient alors plus dépendante que de la fraction volumique. C'est le **régime limite de forte ségrégation** : la force de ségrégation est suffisamment élevée pour que chaque phase soit entièrement composée d'un seul type de monomère (A ou B), et l'envergure de l'interface qui les sépare est beaucoup plus fine. Grâce à différents travaux expérimentaux et analytiques [HaSK80][FrHe87][Seme85], la **période de répétition** adoptée à l'équilibre thermodynamique (notée L_0) par les microdomaines peut être définie par une loi de proportionnalité entre la longueur statistique du segment monomère a , le degré de polymérisation du système N , et le paramètre d'interaction χ :

$$L_0 \propto a * N^{2/3} * \chi^{1/6} \quad \text{Équation I-3}$$

La **largeur d'interface « Δ »** entre les phases peut aussi se réduire à une proportionnalité avec le paramètre d'interaction χ et la longueur statistique du segment « a » tel que :

$$\Delta \propto a * \chi^{1/2} \quad \text{Équation I-4}$$

Ce régime est donc beaucoup mieux adapté aux exigences de la lithographie. Les largeurs d'interfaces mieux définies vont dans le sens d'une meilleure rugosité des motifs ; les transitions entre morphologies, indépendantes du χ et de N , assurent une meilleure reproductibilité des résultats. Enfin, puisque la période L_0 est clairement définie par des paramètres intrinsèques du matériau, le contrôle total sur toutes les dimensions des nanostructures est possible.

Ces résultats sont issus d'un modèle théorique correct dans l'approximation que $N \rightarrow \infty$. Un diagramme de phase réel présenté en figure I-12, conçu par l'expérience avec un copolymère dibloc PS-*b*-PI [KFBH95], montre qu'en réalité dans le régime de faible ségrégation ($\chi N \ll 100$), les transitions directes entre les différentes morphologies sont plus nombreuses. Il apparaît aussi que l'ODT se produit plutôt aux alentours de $\chi N = 20$, et le diagramme n'est plus symétrique par rapport à la fraction volumique (car il existe des différences de volume libre et de longueur de segment entre les deux monomères). Cette complexité disparaît néanmoins et se rapproche du cas idéal théorisé par SCFT lorsque $\chi N > 100$.

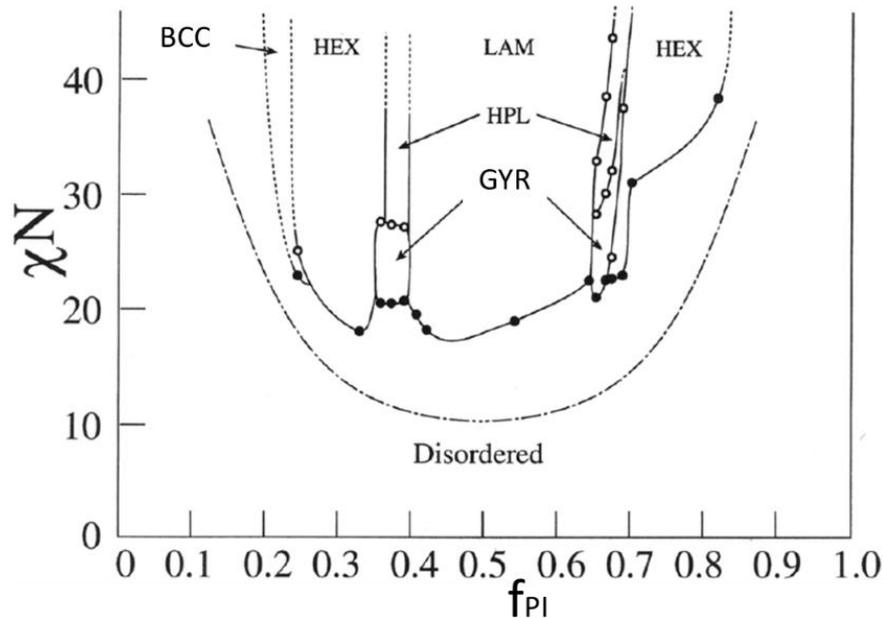


Figure I-12 Diagramme de phase expérimental des morphologies observées d'un PS-*b*-PI. [KFBH95]

Il est donc primordial d'assurer un produit χN élevé pour éviter le régime de faible ségrégation et stabiliser les morphologies. Le copolymère dibloc poly(styrène)-*bloc*-poly(méthylmethacrylate), abrégé **PS-*b*-PMMA**, fait partie des systèmes les plus étudiés dans la littérature de par leur facilité de mise en œuvre et de caractérisation. Le χ_{effectif} de ces copolymères est évalué autour de 0.03 à 150°C dans la littérature. En première approximation, et en considérant que ces systèmes réels doivent au minimum satisfaire la condition $(\chi N)_{\text{ODT}} \geq 20$, alors l'équation I-3 indique qu'ils sont capables d'offrir au mieux des structures de période L_0 autour de 20nm pour des degrés minimum de polymérisation $N \approx 500$.

Dans le contexte d'application pour une lithographie de haute résolution, l'objectif est de minimiser la taille et la période L_0 de structures auto-assemblées. Pour obtenir des résolutions inférieures à celle du PS-*b*-PMMA, la stratégie la plus répandue consiste à augmenter la valeur du paramètre χ_{effectif} pour pouvoir diminuer celle du paramètre N sans enfreindre la condition de la transition ordre-désordre. Cette optique du « fort χ / faible N » a donné lieu au développement de systèmes copolymères dit « high χ » au long des dix dernières années. La figure I-13 répertorie les grandeurs caractéristiques de quelques-uns de ces matériaux :

CPB	Mn (kg/mol)	L_0 (nm)	χ_{eff} à 150°C
<i>PS-b-PMMA</i>	42	24	0,03
PMOST-<i>b</i>-PTMSS	8,5	14,4	0,046
PtBS-<i>b</i>-PMMA	17,6	14,4	0,053
PS-<i>b</i>-PLA	18	18	0,075
PS-<i>b</i>-PDMS	16	17,5	0,11
PCHE-<i>b</i>-PMMA	4,9	9	0,18
PS-<i>b</i>-P4VP	6,4	10,3	0,40

Figure I-13 Tableau résumant les caractéristiques principales de quelques familles de matériaux « high χ » en comparaison du PS-*b*-PMMA. Reproduit et adapté de [SiBH15].

La grande majorité de ces matériaux augmente la valeur de χ en utilisant des monomères A et B qui sont intrinsèquement incompatibles entre eux. Des systèmes entièrement organiques sont développés en s'appuyant sur des monomères de polarité très éloignée (comme le PS-*b*-P4VP [AMTI00]) ou d'hydrophobicités très différentes (PtBS-*b*-PMMA [KYBH14] capable de réaliser des lamelles de taille inférieure à 10nm). L'utilisation de blocs très hydrophobes comme l'acide polylactique dans un PS-*b*-PLA permet aussi d'augmenter l'incompatibilité et d'obtenir des χ allant de 0.075 [ZOWH02] à 0.13 [SGBA14]. L'utilisation de blocs inorganiques comme par exemple le silicium permet aussi d'obtenir une hausse du paramètre χ tout en augmentant sensiblement le contraste en gravure comme avec l'exemple du travail de *Luo. et al* avec le PDMS-*b*-PMMA [LMKS15] ou celui *Durand et al.* avec le PMOST-*b*-PTMSS [DBMS15]. Une combinaison de ces deux stratégies est aussi envisagée avec l'assemblage d'un PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA qui est évalué par SAXS à $\chi= 1,1$ à 393K et démontrant des morphologies lamellaire, cylindrique et sphérique en surfaces planes [RSLH10].

I2.2 Contrôle de l'orientation des nanodomains

I22.A Cas des films minces : impact des interfaces sur la morphologie

Les sections précédentes montrent comment les morphologies thermodynamiquement stables d'un copolymère dibloc sont déterminées dans le volume par ses grandeurs caractéristiques f , N et χ . Dans le contexte d'une utilisation en lithographie, ces matériaux sont amenés à être utilisés en film mince déposé à seulement quelques dizaines de nanomètres. Les effets de surface, notamment à l'interface avec le substrat et avec l'air, deviennent alors prépondérants et doivent être pris en compte. Comme l'explique *Gronheid et Nealey* [NeGr15], la balance de l'énergie libre F du système copolymère à blocs AB déposé en couche mince peut être résumé comme la somme de contributions volumique (F_{volume}) et surfacique ($F_{surface}$) tel que :

$$F = F_{volume} + F_{surface} \quad \text{Équation I-5}$$

$$F_{volume} = F_{A/B} + F_{conformation} \quad \text{Équation I-6}$$

$$F_{surface} = F_{A/sub} + F_{B/sub} + F_{A/air} + F_{B/air} \quad \text{Équation I-7}$$

avec $F_{A/B}$ l'énergie d'interface entre les phases A et B, $F_{conformation}$ l'entropie de conformation entre les chaînes de polymère A et B, $F_{A/sub}$ et $F_{B/sub}$ les énergies d'interfaces des phases A et B avec le substrat et $F_{A/air}$ et $F_{B/air}$ celles avec l'air.

Puisqu'il est déposé en couche mince d'épaisseur « e » équivalente à quelques fois la période de répétition L_0 du système, le terme de surface est prépondérant ($F_{surface} \gg F_{volume}$). C'est ce terme que le système cherchera à minimiser en priorité et qui explique en grande partie les **mécanismes de mouillage des surfaces et d'orientation dans l'épaisseur** des blocs du copolymère. Dans l'exemple de la figure I-14, un copolymère lamellaire adopte son orientation en fonction des différentes configurations d'interface :

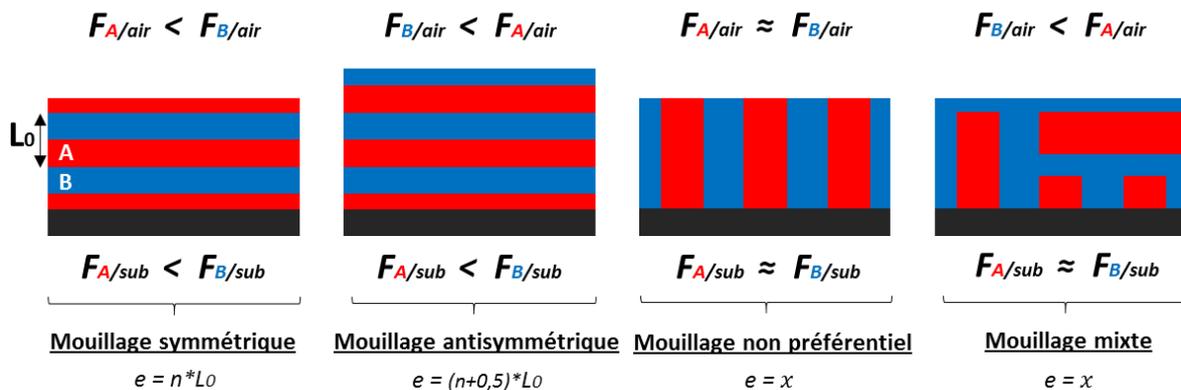


Figure I-14 Schémas des orientations possibles d'un copolymère dibloc lamellaire AB selon les configurations de mouillage aux interfaces. L'épaisseur « e » est supposée commensurable lorsque nécessaire.

Dans chaque cas, le système cherche à mouiller chaque interface (substrat ou air) avec la phase dont l'énergie d'interaction est la plus faible. C'est ce qui peut permettre au matériau PS-*b*-PMMA de morphologie cylindrique illustré dans la figure I-15 d'orienter (sous différentes conditions) ses cylindres soit dans le plan, soit hors du plan du substrat. L'impact en lithographie est fondamental car chaque orientation correspond à une utilisation différente.

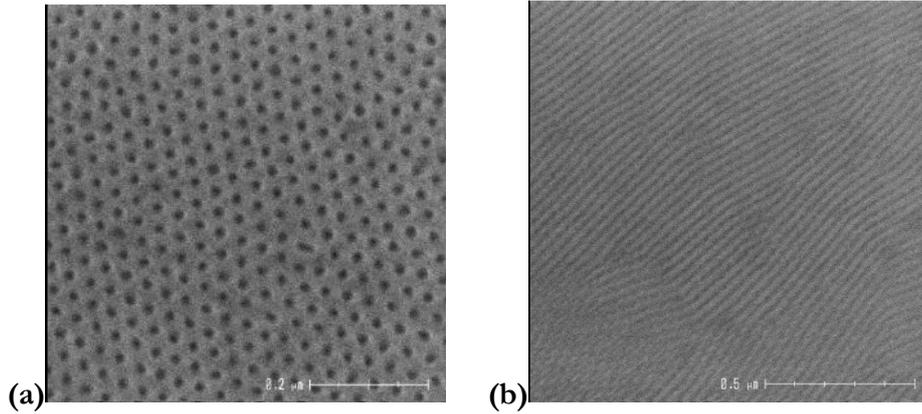


Figure I-15 Images vue de dessus obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) illustrant l'orientation d'une morphologie cylindrique hors du plan (a) ou dans le plan (b) du substrat Si d'un film de PS-*b*-PMMA de période L_0 35nm.

Les schémas de la figure I-14 illustrent également l'importance de l'épaisseur du film dans la compréhension de l'orientation des morphologies. Dans les configurations de mouillage symétrique ou antisymétrique, l'épaisseur du film doit idéalement être égale à $e=n*L_0$ ou $(n+0.5)*L_0$ (respectivement, avec n un entier non négatif) pour permettre la parfaite alternance de toutes les phases et ainsi minimiser le facteur $F_{conformation}$. Cette règle est appelée la **commensurabilité** de l'épaisseur du film avec la période intrinsèque. Or il est difficile d'assurer en pratique une épaisseur spécifique et uniforme avec les méthodes classiques de dépôt en film mince. Dans ces cas réels, soit la période du copolymère va être modifiée pour compenser la différence, soit des inhomogénéités d'épaisseur spatialement localisées vont apparaître pendant la microséparation de phase pour retourner à des cas idéaux [SKNC10].

La figure I-16 illustre les variations locales de l'épaisseur d'un film de copolymère dibloc déposé à $1,5*L_0$ pour accommoder l'écart à la commensurabilité. Une zone « terrasse haute » d'épaisseur commensurable $(n+1)*L_0$ et une zone « terrasse basse » à $n*L_0$ apparaissent pendant la ségrégation de phase. Entre elles, un gradient d'épaisseur dans lequel les lamelles sont orientées hors du plan est créé pour affranchir la matière en surplus des problèmes de commensurabilité, et ce malgré la pénalité aux interfaces (l'augmentation de $F_{surface}$ dans cette petite zone contrainte est compensée par le gain en $F_{conformation}$ partout ailleurs).

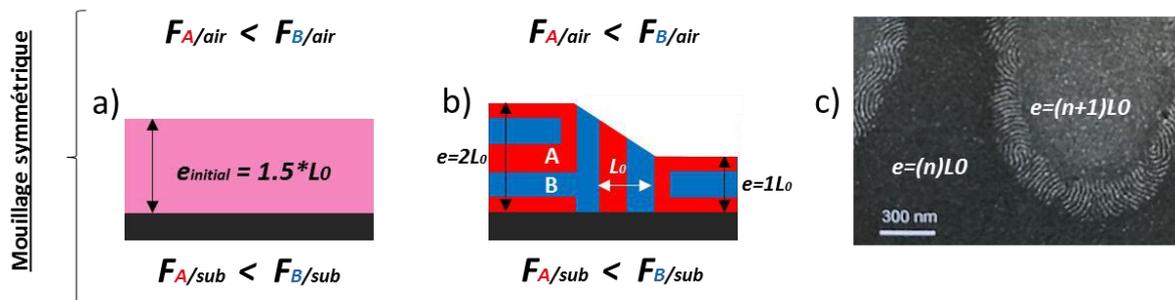


Figure I-16 Variations dans l'épaisseur de l'orientation des lamelles d'un film de PS-*b*-PMMA par effet de commensurabilité. Les schémas (a) après dépôt et (b) après auto-assemblage montrent comment un film déposé à $1,5*L_0$ peut accommoder la contrainte en créant des terrasses à 2 et $1*L_0$. (c) L'image MEB montre le cas réel d'un film déposé à $(n)*L_0$ sur une surface préférentielle qui provoque l'apparition de terrasses d'épaisseur $(n+1)*L_0$ (contraste plus clair), entièrement délimitée par une épaisseur intermédiaire où les lamelles sont orientées hors du plan.

I22.B Méthodes de contrôle de l'orientation de la morphologie du film mince

Dans le contexte d'une utilisation de structures auto-assemblées de copolymère dibloc pour la lithographie, le contrôle du jeu des énergies aux interfaces doit donc être maîtrisé et reproductible. Il faut effectivement garantir que la morphologie choisie soit orientée uniformément dans l'épaisseur du film pour qu'elle puisse être transférée dans les matériaux du substrat avec fidélité. Dans le cas d'un copolymère cylindrique, l'application visée va entièrement dépendre de la capacité à contrôler sur demande une orientation soit dans le plan (ligne/espace pour un transistor) ou hors du plan (trou de contact). Ce point est d'autant plus critique pour les morphologies lamellaires, puisque parmi toutes les configurations envisagées avec la figure I-14, seules les structures orientées hors du plan grâce à une **configuration non préférentielle** aux deux interfaces possèdent un intérêt en lithographie (ligne/espace pour un transistor).

L'une des méthodes de contrôle des interactions avec le substrat les plus connues a été imaginée par le travail de *Mansky et al.* [MLHR97] sur le greffage de copolymère, et utilisée expérimentalement pour la première fois par Russel et al. [RTTH00]. Dans le cas d'un assemblage PS-*b*-PMMA lamellaire, l'idée consiste à réaliser des films de copolymère statistique PS-*r*-PMMA insérés entre le substrat et le copolymère dibloc. Comme le montre la figure I-17, la fraction de monomère styrène dans ce film peut être choisie pour que son énergie d'interaction avec les deux blocs soit équivalente ($F_{A/sub} = F_{B/sub}$). Il résulte un mouillage non préférentiel à cette interface (dite « neutralisée » par abus de langage) qui permet des morphologies orientées hors du plan du substrat.

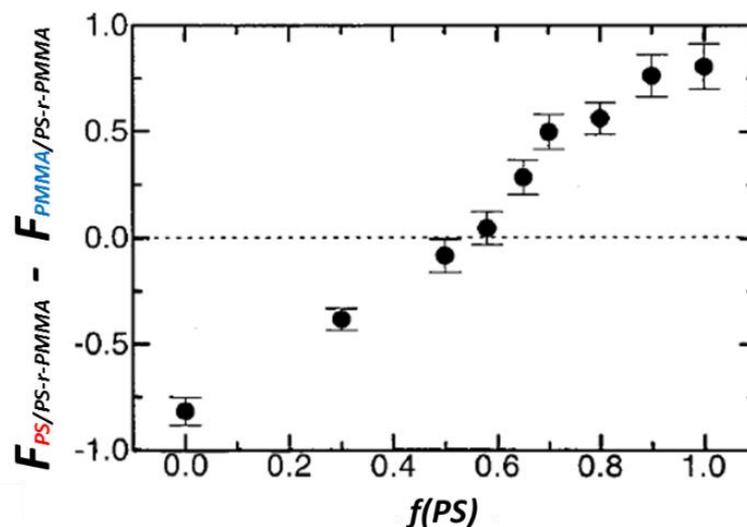


Figure I-17 Evolution de la différence d'interaction des blocs PS et PMMA avec une surface de PS-*r*-PMMA en fonction de sa fraction f en monomère styrène. Reproduit et adapté de [MLHR97].

La méthode du greffage (« *graft to* » en anglais) est celle historiquement développée pour fixer ces films intermédiaires sur le substrat et empêcher leur retrait par le solvant de dissolution du copolymère dibloc pendant le dépôt. Elle consiste à introduire des terminaisons hydroxyles en fin de chaînes PS-*r*-PMMA qui peuvent subir des réactions de déshydratation avec la surface de certains substrats (par exemple, les liaisons silanols en surface d'un oxyde de silicium). Des liaisons fortes sont ainsi créées et les chaînes adoptent des conformations en pelote ou en brosse (d'où l'appellation de couche « *brush* »). Les films formés ont l'avantage d'être d'épaisseur maîtrisée (la quantité de chaînes greffées est fonction du nombre de sites réactifs et de la taille des chaînes [ILPN06, S.]) et insensibles au solvant de dépôt. De plus, cette interface en brosse est pénétrable

par les chaînes du dibloc ce qui facilite le mouillage et l'adhésion [MLHR97]. Reste l'inconvénient que le greffage n'est possible que sur certains types de surfaces, ce qui limite la versatilité de son usage. A noter que la réticulation thermique de PS-*r*-PMMA en film dense et insoluble a également été démontrée comme viable [RSDH05] grâce à l'utilisation d'un agent réticulant (type benzocyclobutène).

En ce qui concerne l'interface supérieure, le PS-*b*-PMMA possède l'avantage d'être composé de deux monomères dont l'énergie d'interaction avec l'air est pratiquement équivalente sur une gamme de température comprise entre 170 et 250°C [HaSi01, MoJa97], ce qui facilite grandement sa disposition dans des configurations non-préférentielles. Ceci est rarement le cas pour la plupart des matériaux « high χ » puisque tout leur intérêt repose sur des monomères possédant des énergies d'interactions les plus opposées possibles. Dans le cas d'un PDMS-*b*-PS par exemple, le bloc riche en silicium voudra toujours établir un mouillage préférentiel avec l'air [ATLA01]. Pour éviter ces problèmes d'interactions avec l'air, l'utilisation d'une couche de revêtement (TC, ou « top-coat » en anglais) déposée entre la surface supérieure du dibloc et l'air est communément utilisée. Plusieurs méthodes plus ou moins sophistiquées existent dans la littérature pour faire en sorte que cette TC assure la neutralisation de l'interface supérieure pendant la microséparation de phase du « high χ ». En 2012 le groupe de Grant Wilson a publié l'invention d'une TC à inversion de polarité [BTMD12] qui a permis l'orientation hors du plan de lamelles de PS-*b*-PTMSS-*b*-PS et PTMSS-*b*-PLA avec succès. Il n'existe pas aujourd'hui de solution TC universelle dont les propriétés de production, de répétabilité et d'uniformité auraient été démontrées viables à l'échelle des exigences industrielles.

122.C Cinétiques et défektivité : recuit thermique ou en vapeur de solvant

Pour réaliser des films minces d'épaisseur contrôlée, la méthode du dépôt par enduction centrifuge est la plus répandue. Le copolymère en solution est déposé en quantité fixée sur le substrat à recouvrir et, par rotation du support (à vitesse et accélération connue) un film uniforme est réalisé. L'épaisseur finale est donc dépendante de la concentration de la solution en matière polymère et des paramètres de rotation (plus de détails sont présentés dans le chapitre II.2). Lors de cette étape, de nombreux facteurs (choix du solvant, gonflement préférentiel des chaînes, vitesse d'évaporation du solvant, arrangement en micelles...) vont propager un ordre dans l'arrangement des chaînes [Morr15]. Bien qu'il ne soit pas à l'équilibre thermodynamique idéalement décrit plus tôt, cet ordre initial est piégé par la cinétique ralentie des chaînes entremêlées. Il est donc nécessaire d'effectuer un recuit du matériau après son dépôt en couche mince pour retourner à l'ordre dicté par la seule microséparation de phase thermodynamique.

Le recuit thermique propose simplement d'utiliser l'agitation thermique (augmentation de la température au-dessus de la température de transition vitreuse T_g du copolymère) afin de fournir la mobilité suffisante aux chaînes et accélérer la cinétique menant à la microséparation de phase.

Un recuit thermique participe grandement à l'élimination des défauts dans la morphologie du CPB. Plusieurs études de simulation ont en effet démontré que l'énergie libre ΔF associée à un défaut est d'un ordre de grandeur deux fois supérieur à $k_b T$, ce qui devrait empêcher leur formation spontanée. En revanche, dans le régime de forte ségrégation ($\chi N > 100$), la barrière d'énergie libre ΔF_b associée à la destruction de ces défauts est plus élevée que $k_b T$: les défauts sont métastables, ils ne peuvent pas être spontanément détruits par les fluctuations thermiques [LNPM14][LiMü16]. Ils sont piégés par les mêmes phénomènes à l'origine de la microséparation de phase (répulsion des blocs et entropie de conformation). L'augmentation de la température T diminue la valeur effective de χ en se rapprochant de la T_{ODT} (qu'elle ne doit pas dépasser pour conserver la microséparation

de phase). Les simulations montrent qu'à l'approche du régime de faible ségrégation (autour de $\chi N \approx 30$), la barrière d'énergie libre ΔF_b à franchir pour annihiler les défauts devient nulle : ils ne sont plus thermodynamiquement métastables (car $\Delta F \gg k_b T$). De plus, l'interface entre les phases devient floue, la possibilité pour les chaînes de se réarranger est plus grande, et donc la cinétique d'annihilation des défauts augmente [LiMü16]. Voilà pourquoi un recuit haute température, avoisinant T_{ODT} permet de réaliser des morphologies moins défectueuses plus rapidement.

Expérimentalement, ce n'est pas toujours réalisable puisqu'il ne faut pas dépasser la température de dégradation des matériaux qui est parfois inférieure à la T_{ODT} comme c'est le cas pour beaucoup de matériaux « high χ ». Dans ces conditions particulières, il faut donc compenser par de long temps de recuit (heures ou jours) pour atteindre de faibles taux de défauts et le recuit thermique n'est alors plus une solution adaptée.

Dans tous les cas, la morphologie alors obtenue est figée lors du refroidissement à une température très inférieure à la T_{ODT} puis T_g (retour à un régime de forte ségrégation puis perte de mobilité des chaînes). Cette méthode de recuit reste la plus compatible avec les équipements 300mm et les exigences de rendement de l'industrie microélectronique.

Le recuit sous vapeur de solvant (ou SVA pour solvant annealing) utilise la capacité des solvants en phase vapeur à faire augmenter le volume libre des chaînes du film copolymère, réduisant effectivement la T_g du système et augmentant leur mobilité [KAPL13]. Ainsi il est possible d'accélérer les cinétiques de séparation de phases pour $T < T_g$. Aussi, le choix du solvant peut permettre de gonfler préférentiellement un des blocs et ainsi favoriser une morphologie (modification des fractions volumiques)[JuRo09], déclencher une orientation préférentielle lors de son évaporation (mécanisme de front de propagation du gradient de solvant dans l'épaisseur) [KHLK02][PFCG14] ou même réduire le $\chi_{effectif}$ par écrantage des blocs [HaLH00][LHPA03]. Enfin, la saturation en solvant à l'interface supérieure du film (habituellement l'air) peut permettre de mitiger les différences d'énergies d'interaction des deux blocs et ainsi favoriser un mouillage non préférentiel même dans le cas des matériaux « high χ » [SGBA14][HTFC05]. La combinaison complexe de tous ces mécanismes permet à certains systèmes diblocs de tendre vers un degré d'ordre rarement accessible avec le recuit thermique. Aujourd'hui les promesses du SVA ne sont pas encore applicables à l'échelle industrielle en raison d'un temps de cycle trop long, du manque de stabilité du procédé, et de la nécessité d'équipements 300mm spécifiques. Des premiers essais associant recuit thermique et SVA ont vu le jour dans le but d'associer le meilleur de ces deux méthodes, mais ils restent au stade de développement [CMAS16].

D'autres méthodes de recuit ont été développées comme le recuit laser haute température [JPJL17] ou le recuit par micro-ondes [ZHWM10], mais elle restent encore marginales et loin d'une pleine compatibilité avec les exigences de la microélectronique.

I2.3 DSA : l'auto-assemblage dirigé pour la lithographie

I23.A Ordre à longue distance

La clé d'une lithographie réussie réside dans sa capacité à localiser précisément la position de chaque motif d'intérêt sur une plaque, et de s'aligner pour superposer le résultat de très nombreuses étapes de structuration. Pour être utilisées dans la conception de dispositifs de circuits intégrés, des structures régulières doivent donc pouvoir exister sur plusieurs micromètres de surface. Un film mince de copolymère à blocs seul ne peut pas y parvenir. Par analogie avec les matériaux métalliques, la structuration de la microséparation de phase se répand en grains de quelques centaines de nanomètres à partir de point de nucléation, avec chacun une direction d'alignement des blocs qui lui est propre. La pénalité énergétique de cette coexistence de grains est négligeable en termes d'énergie libre [Morr15]. La figure I-18 montre par exemple la surface d'un PS-*b*-PMMA cylindrique de 35nm de période assemblé hors du plan du substrat et pour lesquels différents grains de maille hexagonale sont visibles.

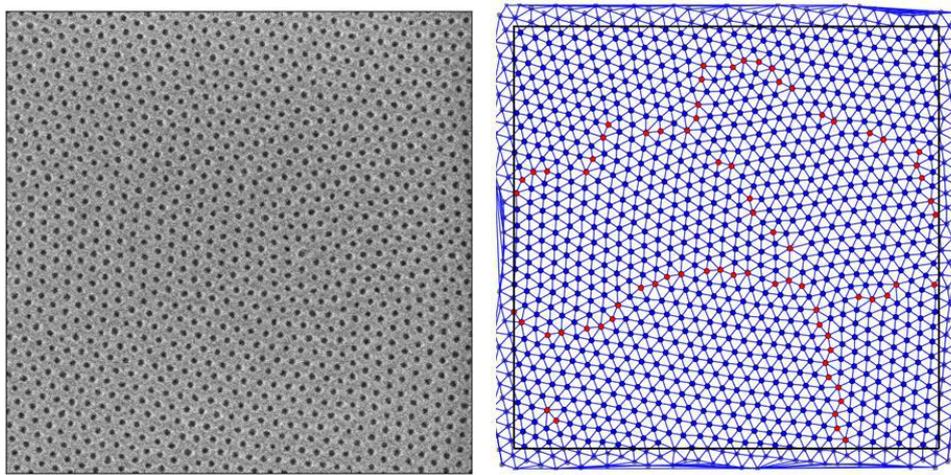


Figure I-18 Défaut de proche voisins 5-7 (en rouge) dans la maille hexagonale d'un PS-*b*-PMMA cylindrique à 35nm de période, dessinant le contour des différents grains qui la compose. L'image CDSEM vue de dessus à gauche est traitée par un logiciel propriétaire du Leti afin de localier tous les défauts (à droite).

Différentes méthodes ont donc été développées pour diriger l'alignement des morphologies sur de longues distances en fournissant un fort contraste d'énergie libre entre une zone alignée et une zone non-alignée. Ces méthodes sont regroupées sous l'appellation **d'auto-assemblage dirigé**, ou **DSA** (*Directed Self-Assembly*), et diffèrent dans leur façon d'imposer cette information d'orientation. Des méthodes d'alignement exotiques utilisent par exemple la pointe d'un équipement AFM pour structurer une surface attractive pour un bloc [FELF14], d'autres appliquent des forces de cisaillement [AWAD04, PKCR12], ou encore le recuit de zone inspiré des méthodes pour produire des métaux de grande pureté cristallographique [BBDJ07]. Cependant deux archétypes sont largement représentés dans la littérature de par leur fiabilité, leur maturité et leur utilisation compatible avec l'industrie déjà en place. Il s'agit de la **chemoépitaxie** et de la **graphoépitaxie**. Leur philosophie commune est d'utiliser l'alignement parfait d'une lithographie conventionnelle maîtrisée (approche *top-down*) pour que la microséparation de phase du copolymère à blocs (approche *bottom-up*) le reproduise à plus petite résolution et densité.

I23.B Auto-assemblage dirigé par contrainte chimique (chemoepitaxie)

En chémoepitaxie, l'information d'alignement est inscrite dans l'interface avec le substrat sur lequel le copolymère à blocs est déposé. Comme indiqué sur la figure I-19, des zones rectilignes sont créées sur un substrat dont la chimie d'interface est modifiée pour forcer le mouillage préférentiel d'un des blocs du copolymère dibloc (AB) utilisé. Ces bandes de guidage jouent alors le rôle d'ancrage, une condition limite à partir de laquelle un ordre et une orientation longue distance s'établissent. Dans le concept de base, toute la surface du substrat est modifiée. Les bandes attractives au bloc A s'alternent avec celles attractives au bloc B selon une période (P_s) égale à celle du CPB à organiser (P_{BCP} ou L_0). L'objectif est donc de produire sur le substrat l'orientation exacte des motifs, à l'échelle 1:1, que l'on souhaite voir reproduite par le CPB. Cette méthode offre un intérêt limité en lithographie puisque la résolution et la densité extrêmement agressive nécessaire pour créer ce contraste chimique sur le substrat nullifient les intérêts initiaux du DSA. En revanche, il est envisageable de choisir une approche où un seul type de bandes attractives (soit au bloc A ou au bloc B) est nécessaire. Celles-ci jouent toujours le rôle de condition limite pour l'orientation du CPB en contact. Pour propager l'orientation des motifs entre ces bandes, le reste du substrat est maintenu non préférentiel, ou neutre, pour les deux blocs. Ces zones libres, moins contraintes, permettent de propager l'orientation d'alignement par effet de proche en proche même si les bandes attractives sont espacées d'une période P_s égale à un nombre entier de fois la période intrinsèque P_{BCP} (pour respecter la commensurabilité).

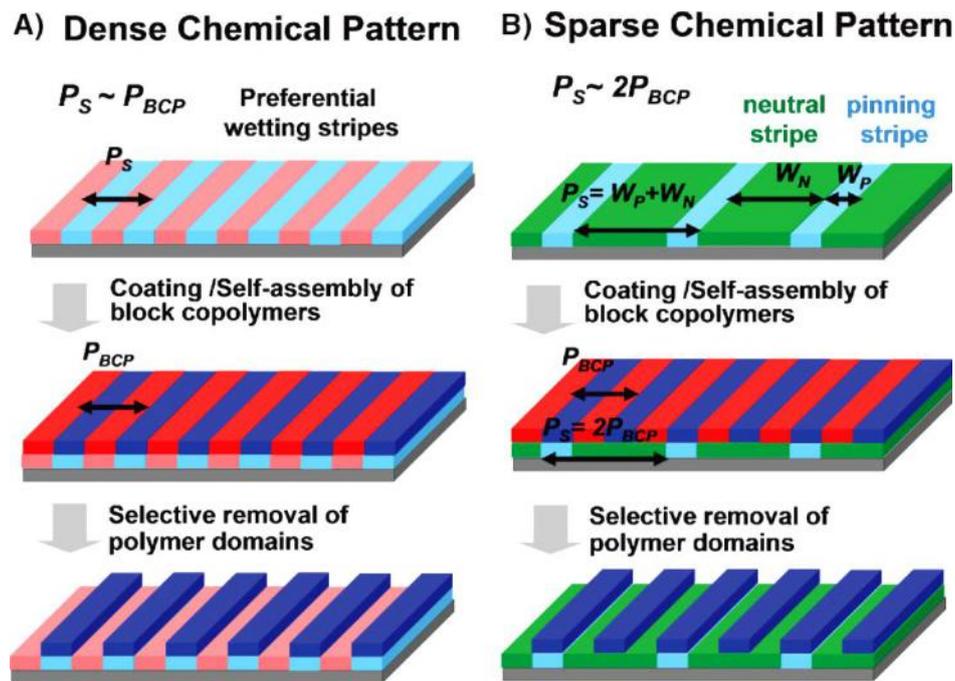


Figure I-19 Schéma de principe de la chemoepitaxie. A/ Le substrat est modifié de façon à reproduire de manière rectiligne les dimensions (à l'échelle 1:1) et les différences chimiques des deux phases (rouge et bleu) du dibloc, et ainsi forcer son orientation. Cette approche a peu d'intérêt en lithographie car les difficultés de résolution et de densité solutionnées par le DSA sont reportées sur la réalisation du substrat. B/ Le substrat majoritairement non préférentiel (vert) pour les deux blocs du CPB est structuré avec des bandes attractives pour un seul des blocs. Ces bandes peuvent être espacées d'une distance « P_s » égale à plusieurs fois la période « P_{BCP} » du polymère et continuer à propager l'orientation linéaire au-dessus des zones « neutres ». [CRSK08]

Des procédés permettant d'organiser des copolymères à blocs à partir d'une chemoépitaxie à $Ps = 2*L_0$ ou $3*L_0$ ont été développés. La méthode principalement étudiée dans le cas d'application ligne/espace (dispositifs et interconnexions) est basée sur le travail fondateur de *Nealey et al.* [RKDD08]. Sur une idée originale initialement étudiée à l'Université du Wisconsin [LNRH10], ce travail a donné lieu en 2011 au premier procédé d'intégration ligne/espace d'un matériau PS-*b*-PMMA lamellaire largement admis comme viable [LHOT11], appelé procédé « LiNe », par la suite développé puis amélioré en coopération avec l'Imec [RGTW12].

Brièvement, le principe du **procédé « LiNe »** en figure I-20 consiste à utiliser une lithographie 193nm immersion pour transférer des motifs ligne/espace (période autour de 75-80nm) de résine dans un film de polystyrène réticulé (XPS) sous-jacent (étapes A-B). Un plasma à base d'oxygène est utilisé pour réduire de manière contrôlée et uniforme les dimensions de la résine transférée (opération de « trimming ») et oxyder les flancs de matière XPS non protégée par la résine (étapes C-D). La résine est retirée lorsque les motifs ligne/espace transférés dans le XPS ont été réduits à un CD d'environ $0,5*L_0$, avec L_0 la période intrinsèque du copolymère à blocs utilisé (environ 24 nm dans ce travail). Entre les structures de XPS restantes est déposé et greffé un PS-*r*-PMMA conçu pour être non préférentiel aux deux blocs (étape E). La structure finale se compose donc d'une surface majoritairement non préférentielle (assemblage des lamelles hors du plan) parsemée régulièrement de bande XPS très hydrophobes fortement attractives pour le bloc PS qui est contraint à positionner une phase PS le long de ces bandes (information chimique de direction). Il est aussi démontré que l'espacement L_s de ces bandes XPS doit rester commensurable avec le L_0 du copolymère pour maintenir un ordre longue distance acceptable. La qualité de l'ordre diminue lorsque le ratio L_s/L_0 augmente et une marge de variabilité de 10% par rapport à la commensurabilité idéale est supportée pour un ratio de 1.

Comme représenté sur la figure I-20, les sociétés IBM et AZchemical ont chacune développé un procédé de chemoépitaxie, respectivement en rupture et en continuité avec le procédé LiNe, dans l'optique de relâcher la contrainte de résolution à l'étape de lithographie initiale :

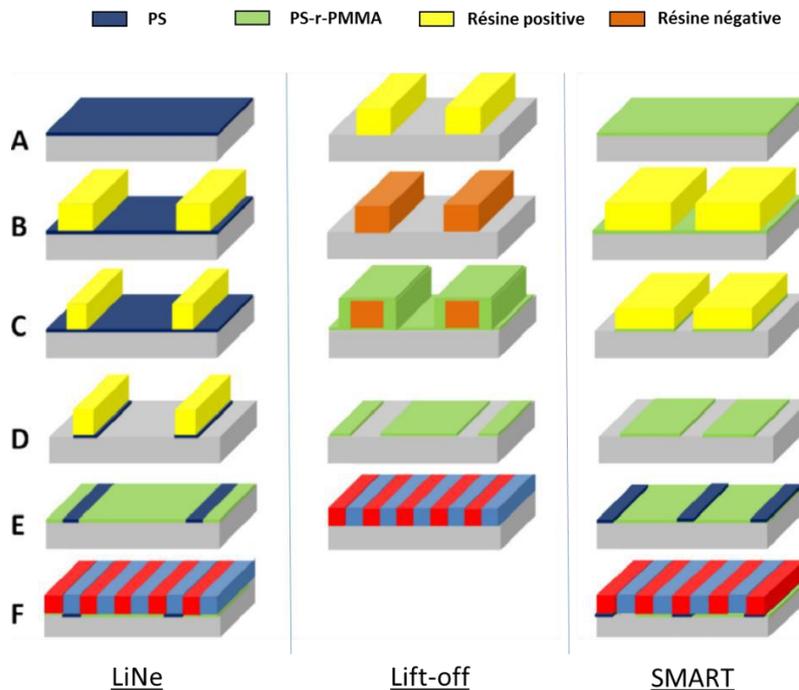


Figure I-20 Schémas simplifiés des étapes technologiques consistant trois procédés de chemoépitaxies : LiNe, IBM « lift-off » et SMART. Adapté de [Morr15].

Le procédé IBM, appelé procédé « lift-off », réalise une lithographie de résine positive plus relâchée à $L_s = 2*L_0$ ou $3*L_0$. Un PS-*r*-PMMA est ensuite greffé entre et sur les motifs de résine préalablement traités pour devenir insolubles au solvant de dépôt (inversion de tonalité)[CSTH10]. Les blocs de résine sont ensuite retirés et toute la matière greffée à leur surface disparaît également (principe du lift-off). Ne reste que des larges bandes non préférentielles entre lesquelles le substrat, généralement un oxyde hydrophile, peut attirer préférentiellement un des deux blocs du copolymère. Ce procédé a démontré être entièrement compatible avec les équipements 300mm de l'industrie sur la ligne pilote de l'Imec [Gron11].

Le procédé SMART d'AZ annoncé en 2013 [KWMY13] suit le même principe de lithographie relâché qu'IBM à la différence qu'il structure directement le PS-*b*-PMMA (réticulé pour supporter les différents traitements) à travers la résine. Aussi, un hPS est sélectivement greffé entre les bandes de brush pour réaliser un guidage complet (similaire LiNe) qui n'est pas dépendant de la nature du substrat (au contraire d'IBM).

Ces dernières années toute la littérature en chemoepitaxie s'est servie de ces trois bases de travail pour développer des preuves de transfert [CTPR14], effectuer des études de simulation et de caractérisation [StMM15], réaliser la lithographie de différents motifs utiles en circuit imprimé [WLCG14] ou encore corriger des structures EUV défectueuses [SCCL14].

Récemment, il a été démontré l'importance capitale des flancs de XPS oxydés pendant l'ouverture plasma du procédé LiNe [WSCS16]. Ces zones très hydrophiles (préférentielles PMMA) créent un fort contraste chimique supplémentaire et servent tout autant à l'information d'orientation que le XPS intact. Au contraire des procédés IBM ou AZ, cette chemoepitaxie LiNe n'est donc pas générée par une contrainte de seulement deux mais bien de trois zones de tonalités (préférentielle PS, préférentielle PMMA, et non préférentielle). Ce contraste chimique plus complexe, plus directif révèle toute son importance puisqu'il pourrait expliquer pourquoi, au-delà de la seule commensurabilité, la défektivité du LiNe reste aujourd'hui bien meilleure que celle des deux autres procédés [SGHN12].

I23.C Auto-assemblage dirigé par contrainte topologique (graphoepitaxie)

En graphoepitaxie, l'information d'alignement provient du confinement mécanique exercé par la topographie 3D du substrat. Le copolymère rempli une cavité dont les surfaces vont guider son orientation lors de sa microséparation de phase. Le travail initié par *Segalman et al.* a ainsi pu montrer dès 2001 la création (sur plusieurs microns) d'un unique grain de sphère PS-*b*-PVP en maille hexagonale par graphoepitaxie [SeHK01].

L'intérêt en microélectronique réside dans la possibilité de créer des structures topographiques localisées sur une plaque 300 mm possédant une forme et une orientation idéale qui, une fois remplies avec un copolymère à blocs, sont reproduites à **densité multipliée** grâce à la microséparation de phase. La réalisation des structures topographiques, ou structures guides, peut s'effectuer via n'importe quelle méthode de lithographie connue (optique, électronique, interférence...) selon les exigences de résolution et de rapidité d'écriture. Deux catégories de graphoepitaxie existent selon le type d'applications visé pour le circuit intégré : la réduction de contact ou « contact shrink » (pour les connexions verticales) et la multiplication de ligne (pour les interconnexions, grilles et zones actives de transistors). La figure I-21 montre un exemple de résultat en DSA obtenu pour chacune de ces deux configurations :

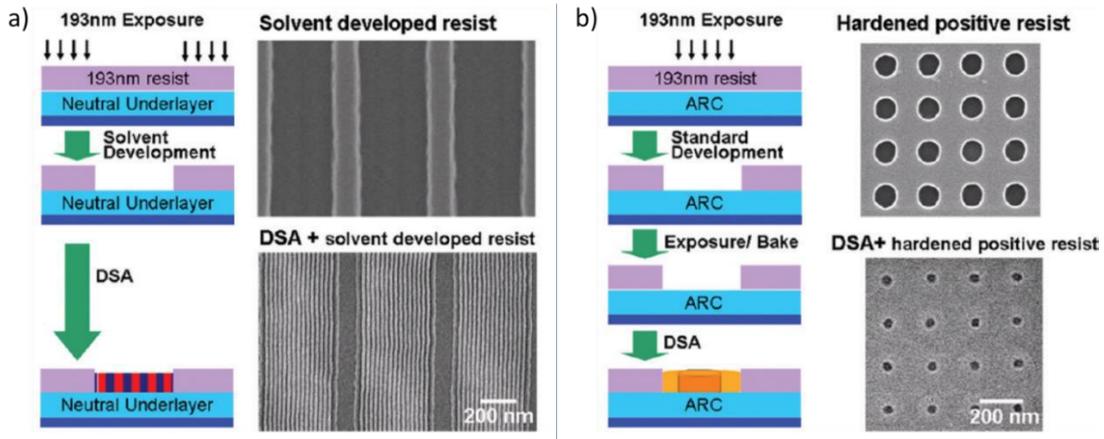


Figure I-21 Principe de la graphoépitaxie. Pour une application ligne/espace (a) ou contact (b), l'alignement d'une lithographie conventionnelle maîtrisée est reproduite à plus basse résolution et plus haute densité [CSTH10].

Contrairement à la chemoépitaxie, aucun procédé de graphoépitaxie ne fait aujourd'hui consensus ce qui multiplie le nombre d'études publiées sur des configurations de graphoépitaxie différentes. Plusieurs informations principales sont à retenir de ces études :

La commensurabilité entre la taille de la structure de guide et la période L_0 du copolymère utilisé doit être respectée le mieux possible. Le travail de Segalman [SeHK01] allait déjà dans ce sens mais ce sont les résultats de Ross et al. [ChMR04, CRTS03, CZCM06, CZSV06] qui ont permis de quantifier ce phénomène. En utilisant des motifs de tranchées (80nm de hauteur) à largeur W variable, ils démontrent grâce au diagramme reporté en figure I-22 que le nombre de microdomaines d'un PS-*b*-PFS cylindrique formés à l'intérieur peut être contrôlé avec précision. Leur modèle d'énergie libre montre que des minima d'équilibre locaux existent lorsque $W = n * L_0$ ce qui favorise l'apparition d'un nombre exact de « n » domaines. A l'inverse, à l'approche de $W = (n+0.5) * L_0$ une pénalité d'énergie existe et une coexistence entre deux états favorables (n et $n+1$) est préférée. Ces règles sont directement applicables au cas de la chemoépitaxie.

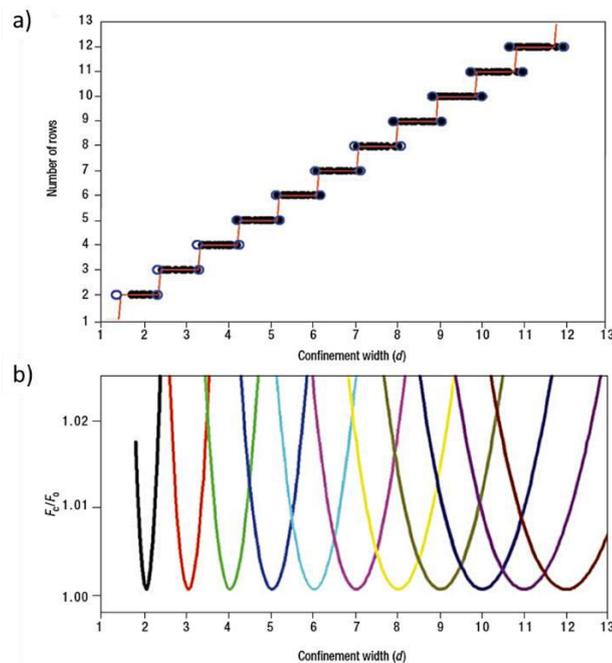


Figure I-22 Commensurabilité en graphoépitaxie. (a) Nombre de rangées de cylindre d'un PS-*b*-PFS observées en fonction de la largeur de tranchée. (b) Variation de l'énergie libre du système correspondant à l'écart à la commensurabilité idéale à $n * L_0$ (chaque couleur correspond à une valeur de n) [CZCM06].

Parce que **les surfaces du guide** déclenchent les premières structures ordonnées dans la microséparation de phase (de manière similaire à une nucléation), elles **propagent** ensuite ces informations d'orientation et de direction au reste du film par effet de proche en proche [KCYJ14] [SeHK01]. Il résulte donc que l'influence du confinement sur l'ordre s'estompe loin de ces surfaces et est le plus faible au centre des cavités (lorsque $W \gg 1 * L_0$, l'orientation préférentielle du guide est même perdue).

La hauteur des cavités est aussi un paramètre à prendre en compte lors d'une graphoépitaxie. Pour que le confinement de la topographie l'emporte sur les autres interfaces, il est admis que la hauteur de cavité (h) doit être au moins égale à la période intrinsèque L_0 du copolymère utilisé [SuDS04a, SuDS04b]. Plusieurs travaux ont montré que le ratio entre l'épaisseur du copolymère déposé (t) et la hauteur de la cavité à remplir (h) joue un rôle déterminant dans l'orientation et le niveau de défauts de l'assemblage final [YTYC09] [PRPK09]. Black et al. [BIBe04] ont par exemple observé (comme représenté figure I-23) comment les profils de remplissage d'un copolymère diblocs cylindrique à l'intérieur de cavités pouvaient affecter sa morphologie où son orientation.

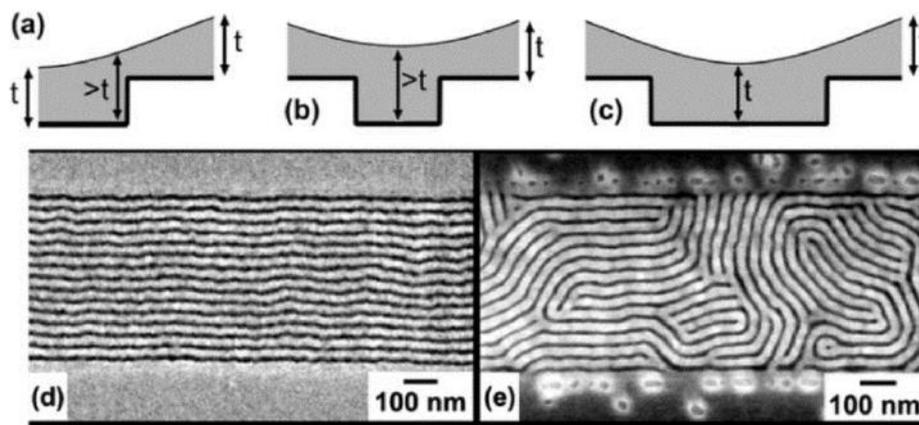


Figure I-23 Schéma et image MEB vue de dessus montrant comment, pour un même copolymère cylindrique, différents niveaux de remplissage déclenchent différents niveaux de confinement. (a) le remplissage d'une cavité par enduction centrifuge va toujours laisser plus d'épaisseur au bord de motif qu'au centre. (b-c) la dimension et la densité de la cavité impactent la quantité de matière contenue dans la cavité. (d) proche de $t/h=1$, le confinement est fort. (e) lorsque $t/h > 1$ le confinement est perdu. [BIBe04].

Aussi, les résultats de Park et al. [PBDK09] montrent clairement que pour un PS-*b*-PMMA lamellaire, lorsque le ratio $t/h > 1$, la matière présente au-dessus des cavités n'est plus confinée et adopte une structure semblable à celle observée sur une simple surface libre qui n'a alors plus d'intérêt en lithographie. Le même cas de figure avec un copolymère cylindrique permet néanmoins de maintenir l'alignement proposé par les guides même dans l'épaisseur excédentaire [SuDS04a].

Enfin, et contrairement à ce que son appellation pourrait laisser croire, la chimie des surfaces en graphoépitaxie doit être aussi bien maîtrisée que dans une chémoépitaxie. En effet des travaux expérimentaux [PSRZ07] (figure I-24) et de simulations [BGAR15] ont montré combien le mouillage préférentiel ou non des blocs du copolymère sur les surfaces topographiques peut impacter la morphologie adoptée ainsi que la force du confinement sur de longues distances (liées à la longueur de corrélation imposée aux chaînes polymères). La force de ces confinements peut-être contrôlée via le greffage de polymères astucieusement choisi pour établir l'état de surface désiré [HKLN10].

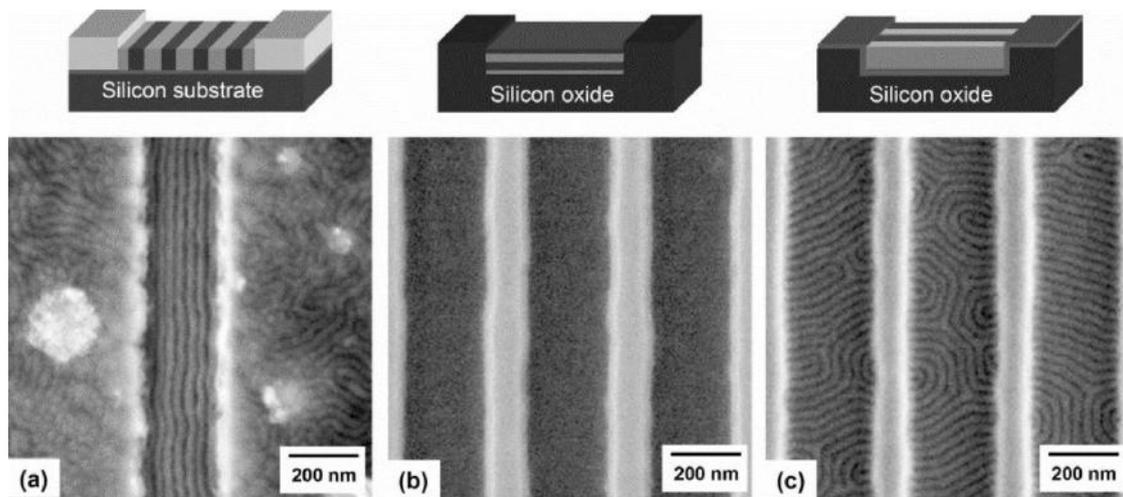


Figure I-24 Impact du mouillage préférentiel des surfaces sur la graphoépitaxie d'un PS-*b*-PMMA lamellaire. (a) les cloisons de tranchées (en or) sont préférentielles PS, le fond est neutre. (b) toutes les surfaces d'oxyde sont préférentielles PMMA. (c) toutes les surfaces recouvertes de PS-*r*-PMMA sont neutres. [PSRZ07]

Pour la lithographie, ces résultats sont d'autant plus importants puisqu'ils impliquent une différenciation entre une graphoépitaxie de cylindres et de lamelles selon l'application visée. Dans l'exemple d'une application ligne/espace, et dans l'hypothèse d'une commensurabilité adaptée, il faut couler des cylindres dans le plan ce qui demande des surfaces topographiques toutes préférentielles pour un des blocs. Pour un copolymère lamellaire, il faut en revanche proposer des surfaces latérales préférentielles et des interfaces supérieures et inférieures non préférentielles.

I.3 Le DSA et l'industrie CMOS: contexte et objectifs de thèse

I3.1 Applications DSA pour le CMOS

Parce qu'elle a la capacité de réaliser des structures à faible coût et haute résolution avec un rendement élevé, la technologie DSA est particulièrement attractive pour l'industrie de la microélectronique. Pour les dispositifs mémoire, la capacité à créer des structures périodiques sur de larges surfaces est par exemple un atout du DSA qui a été étudié dans la création de mémoire vive S-RAM et D-RAM (respectivement *Statistic* et *Dynamic Random Access Memory*) ou de mémoire dure type BPM (*Bit-Patterned Media*) [XCWG16]. Le domaine d'application le plus étudié reste cependant celui de la technologie CMOS, la plus demandeuse d'une lithographie résolvente, rapide et peu onéreuse. Etant donné que la DSA peut structurer aussi bien des morphologies cylindriques que lamellaires, deux champs d'applications sont possibles :

I3.1.A Applications contact

L'objectif est de venir relier électriquement les différents dispositifs logiques (*transistors*) et mémoire (*cellule*) grâce à des prises de contact appelé VIA (*Vertical Interconnexion Access*) représenté sur la figure I-25 dans le cas d'un transistor MOSFET. La dimension et la densité de ces VIA doivent donc suivre celles des dispositifs qu'ils relient.

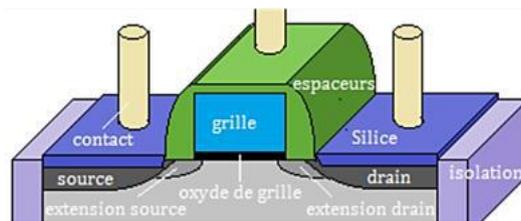


Figure I-25 Schéma de principe d'un transistor MOSFET plan montrant le besoin d'interconnexion de dimension critique sur la grille, la source et le drain (en jaune) [Béza16].

La majorité du travail réalisé pour la création de VIA est effectué en graphoépitaxie, même si la faisabilité en chémoépitaxie a bien été démontrée [RKDD08]. Un copolymère à blocs cylindrique peut réduire les dimensions (*contact shrink*) et augmenter la densité (*contact multiplication*) de contacts préalablement réalisés par lithographie optique dans un masque dur. En accommodant des guides mal définis par la lithographie initiale, le DSA est donc capable de réparer des contacts rugueux, mergés ou à CD trop large. Le travail de Yi et al. représenté en figure I-26 est l'exemple parfait de ces mécanismes et a montré la capacité du DSA à produire des contacts de résolution inférieure à 10nm [YBZB12]:

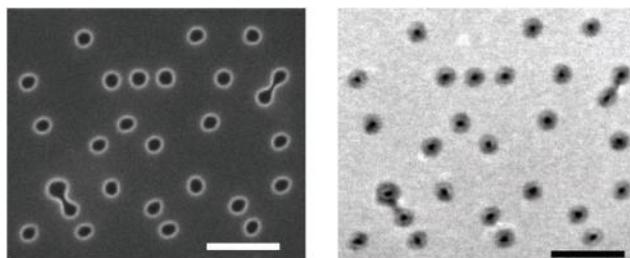


Figure I-26 Image CDSEM montrant comment l'utilisation d'un PS-b-PMMA cylindrique peut, par graphoépitaxie, corriger les défauts et réduire les dimensions de contacts réalisés par lithographie immersion.

Le travail de Tiron et al. au Leti a permis par exemple d'établir un procédé de graphoépitaxie PS-*b*-PMMA « contact shrink » compatible à 100% avec les équipements d'une ligne pilote 300mm [TCGP12, TGPB15]. Un procédé similaire a aussi été développé par les équipes de l'Imec [GDBC15]. Si les niveaux de fidélité, d'uniformité et de défektivité atteints sont encourageants dans le cas du *contact shrink* (un seul contact) [GTAC15], un travail supplémentaire reste à fournir quant à la maîtrise du *contact multiplication* (deux contacts ou plus). En effet, réaliser plusieurs contacts dans un seul guide topologique diminue la force du confinement et permet la stabilisation de morphologies indésirables dans l'épaisseur du film. Pour les maîtriser, un effort de simulation sur la forme du guide et sa réalisation pratique est nécessaire [BDMG14, LDKH15].

I31.B Applications ligne/espace

L'objectif est de réaliser les structures à dimensions critiques et fort facteur de forme qui composent les transistors de nouvelle génération comme ceux de l'architecture « finFET ». Un transistor de ce type est schématisé dans la figure I-27. Il est composé de deux « fins » que le DSA se propose de réaliser grâce à la microséparation de phase dirigée : soit d'un copolymère cylindrique couché dans le plan du substrat ; soit d'un copolymère lamellaire orienté perpendiculairement au plan du substrat.

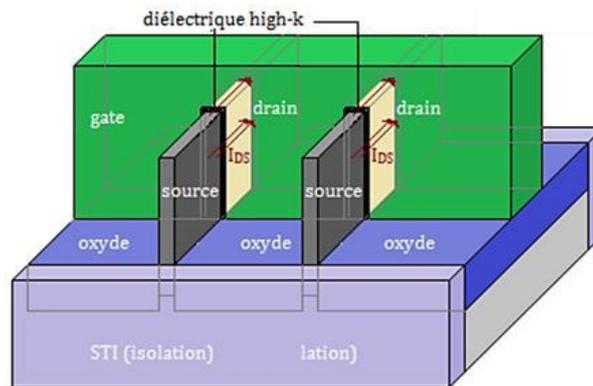


Figure I-27 Schéma simplifié d'un transistor « finFET » illustrant les différentes structures ligne/espace (source, drain, oxyde de grille) nécessaire à leur réalisation. [Béza16]

Choix de la morphologie adaptée aux motifs ligne/espace

Plusieurs études ont démontré la faisabilité d'une lithographie ligne/espace avec un copolymère à blocs **cylindrique**. C'est même l'une des solutions les plus simples pour réaliser de telles structures avec la plupart des matériaux « high χ » : en effet, dans cette configuration, l'interface supérieure généralement attractive pour l'un des deux blocs aide à forcer l'orientation des cylindriques de la phase minoritaire dans le plan. Cependant, des problématiques d'intégration empêchent les copolymères à blocs cylindriques d'être envisagés à long terme comme la solution pour la réalisation de transistor. Premièrement, cette configuration n'est viable que si un seul niveau de cylindres existe : plusieurs couches de cylindriques en maille hexagonale dans l'épaisseur du film empêchent le transfert de motif ligne/espace en gravure. Donc, il est nécessaire de contrôler avec une extrême précision l'épaisseur du CPB sur toute la surface de la plaque 300mm, ce qui de surcroît empêche totalement d'utiliser la graphoépitaxie à plusieurs densités de remplissage différentes. Enfin, puisque l'épaisseur du film est cantonnée à une valeur inférieure à quelques nanomètres, l'épaisseur de copolymère utilisable pour le transfert en gravure est limitée et entraîne des difficultés lorsqu'il est nécessaire de transférer les motifs dans les masques durs sous-jacents. Pour finir, il a été démontré que, dans un effort pour accommoder au mieux l'épaisseur du film disponible, les

cylindres de la phase minoritaire ont tendance à perdre leur section cylindrique au profit d'une section ovale, écrasée dans l'épaisseur, ce qui *in fine* impacte directement le CD des motifs ligne/espace transférés.

C'est donc vers un copolymère de type **lamellaire** que la majorité des études d'intégration et de transfert du DSA pour le ligne/espace se sont tournées. A l'inverse du cas précédent, c'est une difficulté supplémentaire pour les matériaux « high χ » qui doivent à présent atténuer la différence d'incompatibilité de leur bloc avec l'interface supérieure que représente l'atmosphère. C'est ce qui explique la quantité importante de travail réalisé dans l'obtention de système « top-coat » compatible à la fois avec le CPB à maîtriser et les équipements et procédés de lithographie.

Puisque le PS-*b*-PMMA est un système qui ne présente pas cette contrainte, c'est avec ce matériau que les résultats d'intégration sont les plus aboutis. Comme présenté dans la section I.2, trois procédés d'intégration en chemoepitaxie (LiNe, IBM Lift-off et SMART) ont été développés et extensivement étudiés au niveau de la lithographie DSA. Chacun présente l'avantage d'une défektivité relativement basse et contrôlée [BSMA16, PCBV15, RGTW12], fruit d'une solide base de compréhension et de caractérisation du niveau DSA menée par différents groupes à l'échelle d'une plaque 300mm au cours des cinq dernières années.

Problématique de sélection des lignes d'intérêts

En termes d'intégration, l'avantage de ces trois approches réside principalement dans leur surface uniforme, entièrement composée de matière polymère, qui facilite le travail en gravure et qui utilise 100% de l'espace disponible sur la plaque (contrairement à une graphoepitaxie qui n'utilise que les cavités présentes en surface et donc ne propose pas de lamelles sur toute sa surface). Cependant en lithographie seules quelques lignes localisées à des endroits précis sont nécessaires à la réalisation du dispositif final et donc, tous les autres doivent être éliminés. Les ingénieurs d'Intel et IBM ont mis en place deux méthodologies opposées envisagées pour sélectionner les lignes d'intérêt :

L'approche « **cut-first** » consiste, comme présenté figure I-28, à transférer les motifs DSA dans une couche sous-jacente non uniforme : seules certaines zones préalablement sélectionnées sont composées du masque dur (bleu) qui servira à créer la structure du transistor, aussi appelé zone active. Le reste des lamelles est transféré dans un autre matériau sacrificiel qui sera par la suite sélectivement retiré (type SOC). L'approche « **cut-last** » laisse le niveau structuré par DSA être entièrement transféré dans le matériau actif, cette fois-ci uniforme. Seulement après, une deuxième lithographie vient sélectivement protéger les zones actives et retirer tous les structures non désirées.

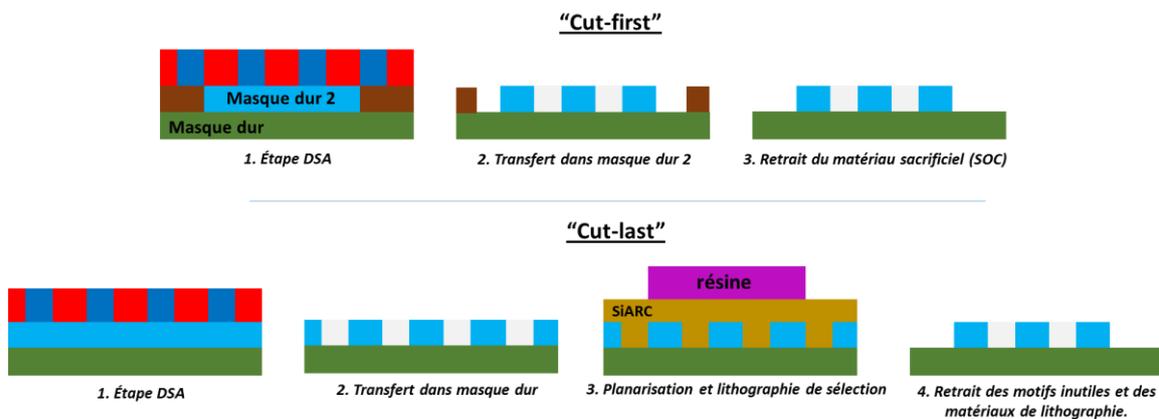


Figure I-28 Schématisation des approches « cut-first » et « cut-last » utilisées pour la sélection des zones actives de transistor finFET réalisés par lithographie DSA.

Revue des procédés ligne/espace existants

Malgré ces innovations, il existe peu de travaux concrets ayant porté ces procédés au-delà de l'étape DSA pour démontrer une preuve d'intégration et de transferts. C'est tout d'abord IBM en 2014 qui a décrit les propriétés électriques de quelques puces dont les « finFET » avaient été structurés par DSA [LEHC14]. Ce procédé par la suite nommé CHEETAH a permis de démontrer la création de groupes isolés et sélectionnés de lignes à partir d'un PS-*b*-PMMA de période 25nm [DCRB13, DCSR14]. Similaire aux autres procédés de chemoepitaxie, l'idée ici consiste à utiliser un matériau qui sert à la fois de guide pour l'étape DSA et de couche d'arrêt lors du transfert en gravure, comme représenté sur la figure I-29. Dans ce travail d'IBM ce matériau est de l'HSQ (*Hydrogen SilsesQuioxane*) de composition proche de l'oxyde de silicium, qui peut être directement structuré par lithographie électronique. Ce procédé reste donc une preuve de concept et n'est pas compatible avec le rendement voulu pour la lithographie à grand volume de production.

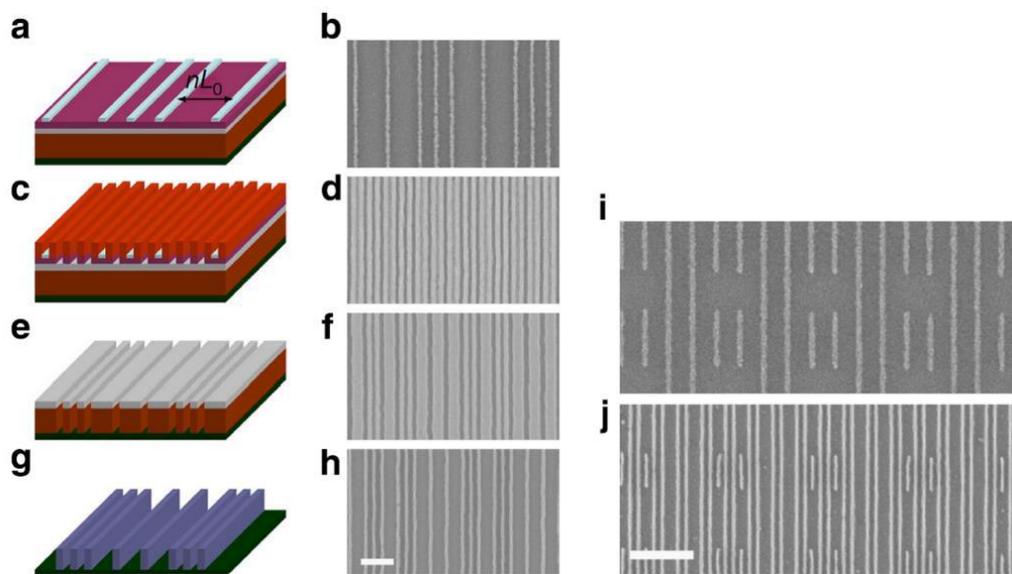


Figure I-29 Schéma (a,c,e,g) et image CDSEM (b,d,f,h,i,j) du procédé CHEETAH. (a,b) Selon le design souhaité, des lignes d'HSQ sont créées sur un PS-*r*-PMMA. (c,d) Elles permettent la chemoepitaxie d'un PS-*b*-PMMA. (e,f) Lors du transfert par gravure plasma, elles jouent également le rôle de couche d'arrêt qui sélectionne les lignes. (g,h) Une étape de lithographie d'inversion donne les lignes à la dimension voulue (échelle 100nm). (i,j) Exemple de design des lignes HSQ répercuté sur les motifs créés après DSA et transfert (échelle 200nm). [LEHC14]

Utilisés par l'Imec comme plateforme de démonstration et de tests, le procédé LiNe a aussi été utilisé pour transférer des motifs lamellaires PS-*b*-PMMA de période 28nm dans du silicium pour démontrer la capacité à réaliser des structures à fort facteur de forme nécessaires aux transistors finFET [CTPR14]. Des structures profondes de 30 et 60nm dans le silicium peuvent ainsi être gravées selon les paramètres plasma. Des lignes de 10nm de CD sont créées avec des rugosités LWR et LER minimales à 2,65nm et 3,61nm respectivement. L'auteur précise que ces performances sont acceptables mais qu'elles doivent être améliorées en gravure grâce au choix judicieux des matériaux de l'empilement et de leur épaisseur.

Plus récemment, les équipes de l'EIDEC ont réalisé le transfert et la caractérisation électrique d'un procédé appelé COOL inspiré de LiNe (trimming de résine) [KSSK16]. Comme le montre la figure I-30, leur approche « cut-last » a permis d'obtenir des blocs de lignes de silicium de période 30nm compatibles pour une utilisation en finFET. Les lignes font environ 15nm de large sur environ 100nm de haut et fonctionnent électriquement. Cependant leurs performances sont

fortement impactées par la présence de défauts (majoritairement créés pendant la gravure) et la rugosité finale des lignes. Leur travail montre que réduire l'épaisseur des couches à transférer augmente la fidélité des motifs ligne/espace créés par DSA (disparition d'effet de masquage en gravure dû à des rétrécissements de l'espace entre les lignes) et les performances électriques (une caractéristique de 30% du courant de passage est obtenue).

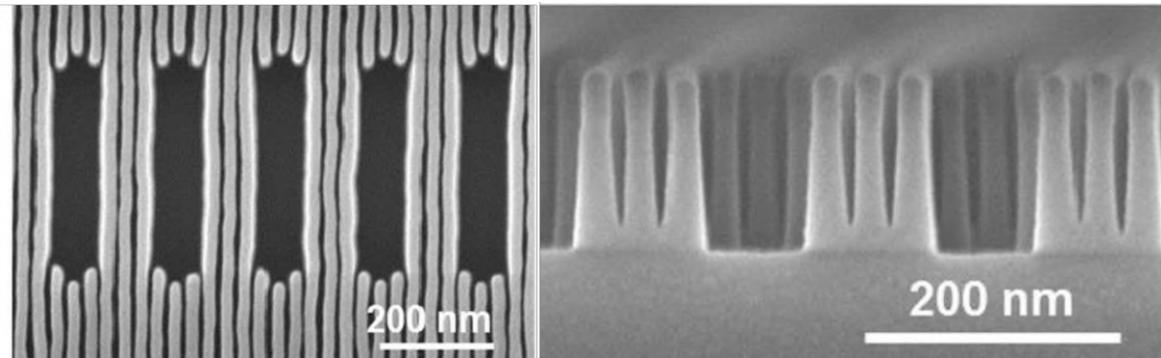


Figure I-30 Structure de type finFET réalisée par DSA selon le procédé COOL. Le facteur de forme important explique pourquoi la profondeur de gravure entre les « fins » n'est pas parfaitement uniforme [KSSK16].

La capacité à interrompre la continuité des lignes à volonté participe à rendre possible la création de formes complexes (jonction en T, angles de ligne, interruption de ligne) [RRZS07] qui font partie du répertoire attendu pour une lithographie de circuit logique.

En graphoépitaxie, plusieurs démonstrations de procédés développés jusqu'à la caractérisation électrique de « fins » ou de nanofils existent. Cependant, à la différence de la chémoépitaxie, il n'existe pas de procédé DSA de référence et chaque résultat utilise des matériaux et des étapes technologiques différentes pour créer les guides qui orientent la microséparation de phase. Ces procédés suffisamment matures pour permettre des caractérisations électriques peuvent être catégorisés en trois approches :

Une des approches consiste à utiliser la résine structurée d'une lithographie 193i comme guide. Dès 2009 le groupe de Kim démontre la possibilité d'aligner par recuit thermique des lamelles de PS-*b*-PMMA de 48nm de période le long des flancs d'une résine photosensible [JKMK09]. Le film polymère de 80nm d'épaisseur initiale est utilisé pour ouvrir 50nm de silicium qui sert à créer des nanofils en Aluminium caractérisés électriquement. Aucune information quantitative de défektivité ou de rugosité n'est mentionnée. Du point de vue procédé, cette approche « résine » offre deux avantages. Selon l'auteur, la polarité du matériau après son exposition aux UV de l'étape lithographique permet d'assurer un mouillage préférentiel du bloc PS. Plus important, un film de PS-*r*-PMMA peut être enterré sous la résine et servir de couche non préférentielle à l'interface inférieure. Ceci n'est possible que lorsque la résine photosensible se développe en tonalité négative (résine NTD), c'est-à-dire que sa partie non exposée aux UV est sélectivement retirée par utilisation d'un solvant adapté (voir chapitre I.1). Ainsi, comme représenté sur la figure I-31, en théorie les propriétés de surface du PS-*b*-PMMA en contact avec le CPB sont intactes (vert) alors qu'elles sont potentiellement dégradées sous les guides en résine (jaune). L'utilisation d'une résine comme matériau des guides DSA pose néanmoins un inconvénient majeur sur la plage de température accessible pour le recuit d'auto-assemblage. Les résines composées de matériaux organiques possèdent une faible tenue mécanique en température (fluage) et même si Kim *et al.* réticule la résine grâce aux expositions UV, la température maximale d'utilisation ne dépasse pas les 250°C et seulement pour des temps courts (non explicités). Cette restriction en température limite la possibilité d'optimiser le recuit thermique en termes de défektivité des lamelles.

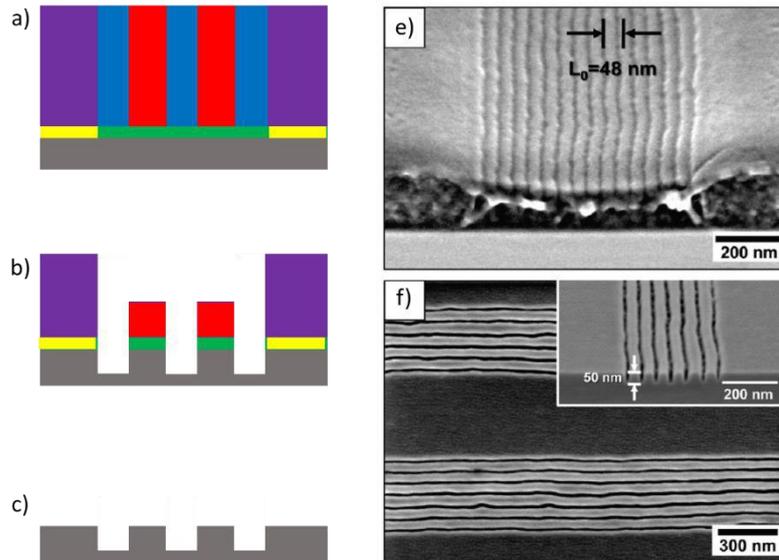


Figure I-31 Graphoépitaxie dans un niveau résine d'un PS-*b*-PMMA lamellaire. (a,e) Le copolymère aligne le bloc PS sur la résine et perpendiculaire au substrat grâce au PS-*r*-PMMA enterré. (b) Transfert des motifs ligne/espace par gravure plasma. (c,f) Les motifs transférés dans 50nm de Si peuvent servir à réaliser des nanofils.

Plus récemment, le travail de *Lin et Tsai* a perfectionné ce type d'approche résine [LLRF15]. La configuration des guides et des étapes DSA reste la même (résine NTD, PS-*r*-PMMA enterré). La démonstration utilise un PS-*b*-PMMA lamellaire de 27nm de période dont le recuit est limité à 200°C pendant 30min pour accommoder les guides en résine. La vraie différence de ce procédé est qu'il démontre une intégration complète basée sur l'inversion de tonalité des motifs lignes/espaces transférés dans un masque dur. Les stratégies « cut-last » demandant des précisions d'alignement critique (3nm d'overlay), ce nouveau procédé d'inversion dénommé TIGER permet de s'affranchir de cette contrainte [TMCP14, TMET12].

Une autre approche similaire de graphoépitaxie privilégiée par IBM dès 2012 consiste à réaliser le niveau DSA non pas dans une résine photosensible, mais dans une résine électrosensible de type HSQ (pour Hydrogen SilsesQuioxane) dont la composition, sous l'action des électrons, se rapproche de celle d'un oxyde de silicium et permet son développement par acide fluorhydrique [TMET12]. Ce matériau possède des propriétés de tenue mécanique largement supérieures en température. La contrainte précédente sur les températures de recuit thermique pour le DSA est ainsi supprimée. Ces guides de type oxyde engendrent un mouillage préférentiel du PMMA et permettent toujours d'enterrer une sous-couche PS-*r*-PMMA et de la révéler à l'air sans la détruire (le retrait HSQ s'effectue en rinçage par solvant). Des résultats convaincants d'alignement des lamelles représentés en figure I-32 sont obtenus (mais aucune quantité de défauts annoncés) et permettent la réalisation de multiples « fins » fonctionnels dont la caractéristique de courant est jugée acceptable pour une utilisation dans l'industrie [TPMB14]. L'utilisation d'HSQ, uniquement utilisable en lithographie électronique, reste toutefois un obstacle au rendement de ce procédé pour son implémentation dans des chaînes de production à grand volume.

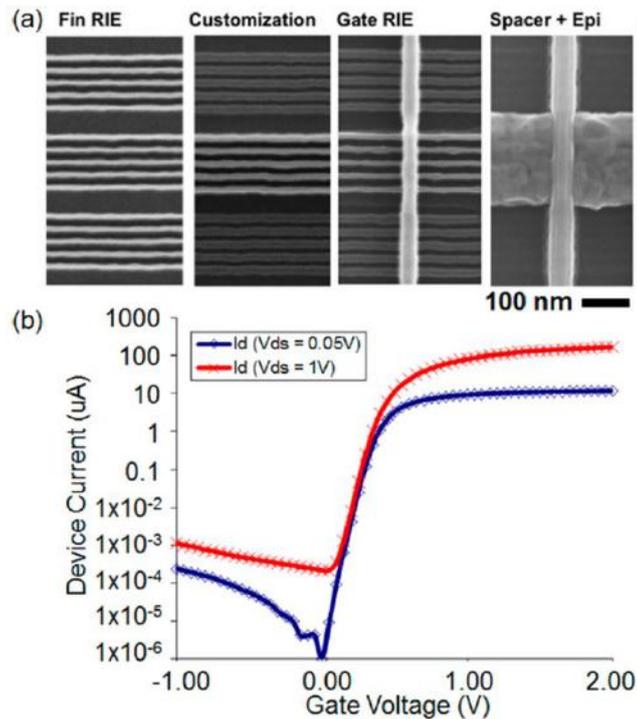


Figure I-32 Caractérisation électrique d'un transistor finFET réalisé par graphoépitaxie d'un PS-*b*-PMMA selon l'approche TIGER. (a) Images CDSEM des étapes du procédé : lamelles réalisées par DSA transférées dans un masque dur ; sélection de lignes par lithographie 193 nm ; croissance de l'oxyde de grille ; dépôt des isolants et croissance de Si par épitaxie. (b) La caractéristique électrique correspondante : le transistor est fonctionnel (coupure du signal en dessous d'une valeur de tension de grille seuil).

Enfin, une publication de 2015 montre qu'il est possible d'envisager une approche où les structures de guides sont directement conçues dans un masque dur en SiO₂ [QGLW15]. L'avantage principal serait que la technologie 193i actuelle peut réaliser la lithographie de ces guides sans compromettre leur compatibilité avec une production à grand volume.

13.2 Contexte de thèse : maturité industrielle du DSA

Une publication détaillée du rapport de l'ITRS en 2015, résumé par la figure I-33, rapporte que les différentes NGL ont chacune connu de nombreux progrès ces dernières années [NeWu15]. La **technologie EUV** était pressentie pour remplacer l'immersion dès 2011, et en dépit d'immenses progrès techniques sur la puissance source et des démonstrations en ligne pilote, sa capacité à assurer une production à grand volume n'est toujours pas assurée. En parallèle, la **nano-impimpression** a démontré sa capacité à créer des lignes pilotes pour l'industrie des mémoires, moins exigeantes en termes de défektivité, le point faible de cette technique. La **lithographie sans masque** à multi-faisceau électronique est encore aujourd'hui bloquée au stade de l'équipement de démonstration et sa variante mono-faisceau restera cantonnée à la personnalisation fine et à la réalisation rentable des puces et masques en faible quantité. Aucune de ces techniques ne semble répondre à courts termes aux exigences du monde de la logique, surtout lorsqu'elles sont mises en compétition avec la **lithographie à étapes multiples**. Malgré sa complexité, la variante à quatre étapes (« quadruple patterning ») a déjà démontré la possibilité de réaliser des structures ligne/espace proche de 10nm de demi-pas de répétition, avec les équipements et moyens déjà présent en salle blanche. Pour être implémentés, les NGL doivent donc au minimum égaler ces performances tout en apportant un attrait supplémentaire. C'est pour cette raison que l'EUV reste un des meilleurs candidats potentiels : il propose les mêmes résolutions avec moins d'étapes de lithographie.

Quels sont alors les attraits industriels du DSA ? Ils en existent deux principaux : le coût de production, moins élevé que toutes les autres techniques, et la possibilité de l'utiliser pour améliorer la densité et la résolution des lithographies industrielles d'aujourd'hui (l'immersion 193nm) et de demain (l'EUV).

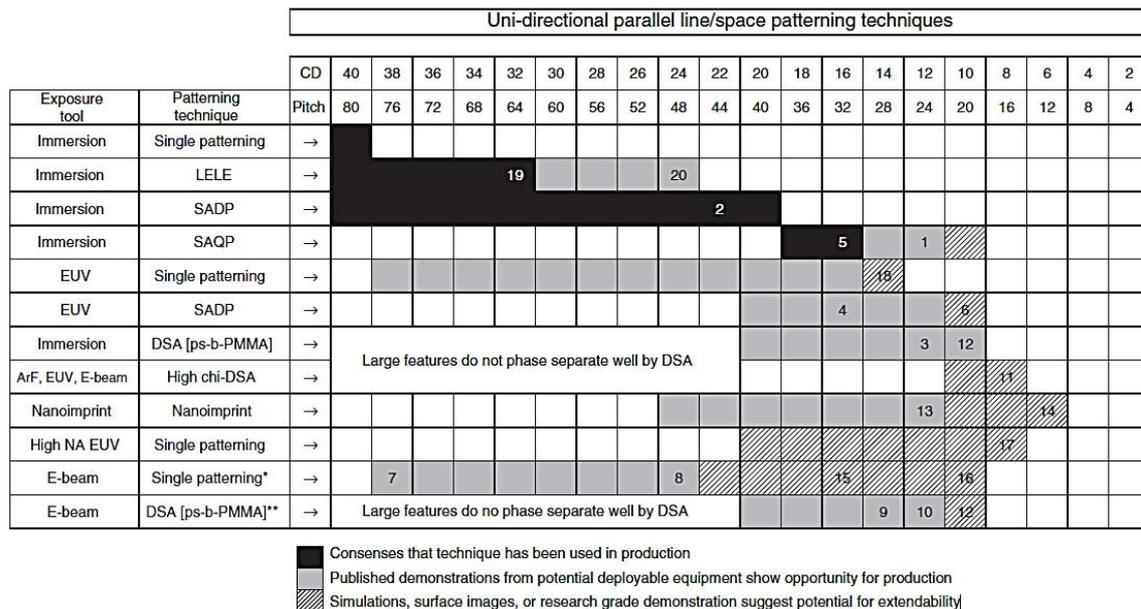


Figure I-33 Feuille de route de l'ITRS 2015 faisant l'état de l'art des dimensions en ligne/espace atteinte pour chacune des NGL dans l'optique d'une implémentation pour la réalisation des dispositifs logiques. [NeWu15]

Plusieurs progrès d'importance sont à noter dans l'historique récent du DSA. L'effort a majoritairement été placé dans la compréhension des causes des défauts dans les procédés, et le développement d'optimisation permettant leur suppression. Des études principalement menées sur le procédé LiNe ont permis de démontrer des niveaux de défektivité prometteurs qui ne sont plus jugés fatals pour l'intégration du DSA dans l'industrie [PCBV15, SYOT'15]. De nouveaux systèmes « high χ » repoussent les résolutions atteignables encore plus loin que le nœud 7nm, et des schémas d'intégration développés entre autres par la société IBM ont permis la réalisation et la caractérisation électrique initiale d'un dispositif généré à partir d'une lithographie DSA par graphoepitaxie.

Cinq problématiques se sont dégagées à l'horizon 2015, et expliquent le contexte du travail de cette thèse :

1. La **defectivité**, certes acceptable pour les dispositifs mémoire, est encore bien en deçà des attentes en logique. Aucune démonstration à 0.01 défauts/cm² n'a été publiée (en 2017).
2. De nombreux rapports s'inquiètent des performances du DSA en termes de **rugosité**. Dans le travail de Micron, des structures NAND flash au demi-pas de répétition 16nm réalisées en DSA donnent des résultats en deçà de ceux déjà accessibles avec la lithographie quadruple. [MLLN15]
3. Conservation du **dimensionnel DSA** pendant la **gravure**. C'est principalement ce qui est un frein à l'implémentation du procédé LiNe. Après assemblage et retrait du PMMA, le très faible budget du masque PS restant impacte fortement la conservation du CD ligne et son uniformité lors des transferts successifs dans les couches nitrures, oxydes ou silicium.
4. La **versatilité DSA** est pour Intel [Sarm16] un problème de taille. Parce qu'un matériau CPB génère des domaines de période et de taille intrinsèquement fixe, la lithographie DSA est peu compatible avec les designs actuels des dispositifs logique et mémoire qui demandent des pitches variables.
5. Une **métrologie** en retard : la résolution des structures devient inférieure à 10nm et les matériaux observés sont en général sensibles au faisceau électronique. Il n'existe pas de méthode mature non-destructrice pour suivre à grande échelle l'uniformité des morphologies dans l'épaisseur du film. Ce point s'applique pour la majorité des NGL.

Deux difficultés issues de ces problématiques persistent avec les procédés de chemoepitaxie pour l'intégration du DSA dans l'industrie du circuit intégré. Premièrement, l'épaisseur du film de copolymère capable d'être correctement assemblé par chemoepitaxie est limitée à environ $1 \cdot L_0$. Pour les systèmes PS-*b*-PMMA, étant donné que les plasmas connus de l'industrie n'offrent qu'une faible sélectivité de gravure entre ces deux blocs carbonés, ouvrir des épaisseurs de SiO₂ équivalentes devient très difficile. A ces étapes, le contrôle du dimensionnel CD et la rugosité est donc souvent affecté.

Une façon connue pour augmenter cette sélectivité consiste à infiltrer le bloc PMMA avec de l'alumine déposé par infiltration séquentielle (SIS) [CGHM16]. L'Imec contourne actuellement ce problème en protégeant le masque PS avec des « capots » de SiCl₄ créés par dépôt plasma [CTPR14]. Il s'agit d'une étape supplémentaire qui impacte l'uniformité de CDs transférés et parasite l'un des intérêts majeurs du DSA (rapidité, simplicité, uniformité). L'autre solution est bien évidemment de gagner en sélectivité grâce à l'utilisation de matériaux « high χ », mais le problème du contrôle des interfaces reste encore aujourd'hui problématique (utilisation de TC, absence de

couche neutre statistique pour beaucoup de systèmes, cinétique ralentie en recuit thermique, interrogation sur les performances en rugosité...).

Deuxièmement, le procédé de lithographie initial est critique car il doit être capable de réaliser des motifs guides de l'ordre de grandeur d'un domaine du CPB avec une extrême précision et une parfaite uniformité. Il doit également supporter des densités élevées, en général $2 \cdot L_0$, pour maintenir des fenêtres de procédés suffisamment larges. Sans cela, l'impact sur l'auto-assemblage, la défektivité, où même l'erreur de placement de ligne est immédiat [PCBV15]. La lithographie 193i associée au trimming résine suffit à peine à atteindre ces objectifs pour les systèmes PS-*b*-PMMA. Elle n'en sera probablement plus capable pour les systèmes « high χ » sub-10nm, et il faudra donc attendre l'arrivée d'une lithographie EUV ou multifaisceaux électroniques à la fois suffisamment résolutive et capable de conserver le rendement nécessaire.

Le DSA est toujours promis comme versatile, simple et adaptable, cependant les meilleurs résultats obtenus se font toujours au détriment soit de la compatibilité avec la production à grand volume, soit de la latitude laissée à l'auto-assemblage ou à l'intégration du CPB. La philosophie au cœur de ce travail de thèse sera donc de rester fidèle à ce principe premier du DSA, à savoir rester compatible avec les technologies de lithographie optique existantes lors du développement d'un procédé DSA adapté aux contraintes matériaux et procédé d'une application donnée.

I3.3 Objectifs de thèse

Dans le contexte établi plus tôt, le Leti a lancé en 2014 un projet visant à réaliser des transistors en architecture nanofils grâce au DSA. Les dispositifs avaient déjà été réalisés auparavant grâce à une lithographie initiale de type « multiple patterning ».

L'objectif de cette thèse aura donc été dans un premier temps de comprendre et d'étudier les multiples paramètres qui composent la graphoépitaxie d'un CPB. Grâce à l'environnement technologique et multidisciplinaire du Leti, ce travail de compréhension aura également pu être mis en pratique via la réalisation d'un procédé entièrement compatible avec une ligne pilote 300mm et intégrable dans le projet de réalisation de transistors en nanofils. Cette partie plus technologique permettra de résoudre des problématiques de répétabilité, de métrologie et de transfert de manière innovante et d'étudier la qualité des performances du procédé DSA jusqu'à la réalisation des dispositifs électriques.

Le cahier des charges est le suivant :

- Le procédé doit 100% compatible avec la lithographie dry 193nm disponible au Leti et les équipements de lithographie et de gravure disponibles
- Le procédé doit permettre de retrouver des structures lignes/espaces suffisamment similaires pour s'insérer dans le procédé total existant.
- Les structures de lignes sont créées dans un silicium monocristallin et doivent présenter un CDligne compris entre 11 et 15nm. Leur hauteur est fixée par l'empilement technologique à 12nm.
- Aucune spécification de rugosité n'est précisée. Le critère de l'TTRS est donc retenu.

A partir de ce cahier des charges, le choix d'un **procédé DSA de graphoépitaxie d'un PS-*b*-PMMA lamellaire** est retenu. La graphoépitaxie permet de mettre en place un procédé DSA et d'obtenir des résultats dans le cadre court des 3 ans offert par une thèse. En effet, au démarrage de ce travail en 2014 aucun procédé ligne/espace n'existait au Leti, autant en graphoépitaxie qu'en

chemoepitaxie. De plus, la graphoepitaxie offre l'opportunité d'utiliser une forte épaisseur de copolymère à blocs, ce qui permet de relâcher les contraintes sur les épaisseurs de l'empilement technologique et donc de conserver celui utilisé dans le procédé de création des nanofils déjà existant. Le PS-*b*-PMMA est un matériau compatible avec les procédures de décontamination et les équipements de salle blanche, ce qui facilite son utilisation rapide en environnement 300mm. De plus, dans le cadre d'un laboratoire commun avec le Leti, la société ARKEMA fournit les matériaux copolymère utilisés. Or, leur gamme la plus stable est celle des PS-*b*-PMMA. La maturité de leur système de synthèse R&D, conçu comme un démonstrateur industriel, permet de s'assurer de la reproductibilité des résultats tout au long de la thèse. Le choix d'un **système lamellaire de période intermédiaire à 38nm** (L38) est retenu pour à la fois respecter les exigences de CDs sur les lignes finales et rester sur des dimensions en limite de résolution raisonnable des équipements de métrologie disponibles au Leti.

Axes de travail principaux :

La revue des différents procédés de graphoepitaxie existants est mise en perspective par rapport aux objectifs et au cahier des charges exposé plus tôt. Plusieurs conclusions sont tirées :

- Dans une volonté de promouvoir une interface inférieure non préférentielle pour les deux blocs du PS-*b*-PMMA, les procédés existants sacrifient une certaine forme de simplicité ou de compatibilité avec la lithographie conventionnelle. Ainsi, l'utilisation de guide HSQ pour enterrer la couche neutre force à l'utilisation d'une lithographie électronique lente ; l'utilisation de guide en résine NTD dans le même but empêche de travailler à des températures élevées qui favorisent pourtant des assemblages plus rapides et moins défectueux (voir section I.2). Le premier axe de travail de cette thèse sera de réussir à optimiser l'assemblage avec la contrainte d'utiliser exclusivement des guides en masque dur réalisés par lithographie dry 193nm.
- Tous les procédés étudiés se focalisent sur le contrôle de l'interface inférieure au détriment des surfaces latérales des guides. Or, les études de compréhension poussées en chemoepitaxie ont montré qu'un maximum de contrôle et d'uniformité sur toutes les interfaces en contact avec le CPB se traduisent par de meilleures performances générales [CWBM15] [TGPB15]. Le second axe de travail de cette thèse consistera à contrôler séparément le mouillage préférentiel ou non de chacune des interfaces en contact avec le copolymère à blocs.
- Les niveaux de défektivité atteints par les procédés de graphoepitaxie explicités précédemment sont peu ou pas communiqués. En effet, même si d'excellents résultats de transfert et de tests électriques sont communiqués comme preuve de faisabilité, peu de résultats s'attardent sur l'uniformité à travers la plaque 300mm. La défektivité restant un des points critiques du DSA, le troisième axe de cette thèse sera de mettre en place une méthode pour suivre l'évolution de la défektivité. Ce travail de thèse n'a pas la pertinence d'une étude complète de défektivité (qui ne peut être effectué qu'à grande échelle, sur des plaques spécifiques avec un procédé mature en industrie) mais il s'attardera à minimiser au maximum la défektivité en isolant les paramètres qui l'influencent.
- La rugosité de ligne reste aujourd'hui le paramètre primordial pour juger de la qualité d'une ligne puisqu'il influe directement sur ses propriétés électriques. Bien que tous les procédés

étudiés affichent des résultats numériques de rugosité, il est complexe de déterminer la méthodologie qui amène chacun des groupes différents à ces résultats. Il n'y a aujourd'hui aucun consensus sur la manière d'évaluer la rugosité de structure aussi résolue et aussi dense. Le quatrième axe de travail de cette thèse sera de mettre un place une méthodologie robuste de mesure de la rugosité inspirée de littérature. Notamment, le travail d'IBM montre l'utilisation de méthode d'analyse fréquentielle de la rugosité dont cette thèse va s'inspirer pour être cohérente et pertinente avec l'industrie.

Le **chapitre II** présentera entre autres les méthodes expérimentales permettant de créer une graphoépitaxie compatible avec la lithographie 193nm et de caractériser les performances du copolymère PS-*b*-PMMA étudié.

Le **chapitre III** traitera de la compréhension et de l'optimisation préalable des paramètres d'assemblage du copolymère à blocs non dirigé (dit en surface libre) qui permettra ensuite de travailler à l'échelle d'une plaque 300mm avec un minimum de défauts. Trois variations dans le contrôle des surfaces des guides de graphoépitaxie seront étudiées. Une étude morphologique élucidera leur impact sur l'assemblage des lamelles de PS-*b*-PMMA. La méthode de graphoépitaxie retenue sera ensuite utilisée pour effectuer une analyse statistique de la défektivité et de la rugosité en vue de valider son implémentation dans le projet de l'intégration nanofils.

Le **chapitre IV** expliquera dans un premier temps l'empilement technologique et les spécificités de l'intégration choisie. Après avoir implémenté le procédé élaboré dans le chapitre III, des premières étapes de gravures révéleront de nouvelles problématiques jusqu'alors masquées par l'extrême surface. Un travail de compréhension et de recherche supplémentaire basé sur la modification des énergies de surface par insolation UV apportera une solution compatible qui permettra finalement de pousser les étapes de transfert jusqu'à la réalisation des nanofils

Chapitre II- Protocoles expérimentaux pour l'évaluation pertinente des copolymères à blocs.

Dans ce chapitre sont détaillés des moyens utilisés pour réaliser et caractériser l'auto-assemblage du PS-*b*-PMMA en film mince ou dans le procédé de graphoépitaxie. La première partie s'attachera à décrire la lithographie dry 193nm et les gravures plasma qui permettent d'obtenir les motifs ligne/espace qui guideront l'orientation du CPB. Dans une seconde partie, la composition de tous les matériaux copolymères à blocs utilisés dans cette thèse sera détaillée. Leur protocole de dépôt et d'activation thermique sera précisé en fonction de la surface (soit plane, soit structurée avec des tranchées de guides), en précisant les méthodes de caractérisation accessibles dans chaque cas. Enfin, après avoir donné une définition précise de la défektivité et la rugosité, une dernière partie expliquera les méthodologies de mesure statistique 300mm spécifiquement mises en œuvre dans le cadre de la graphoépitaxie développée dans ce travail de thèse.

II.1 Réalisation des films minces de copolymère à blocs

Dans cette section le détail des matériaux et de leur mise en forme est détaillé. Un bref descriptif de la composition des CPB est tout d'abord donné, puis les méthodes de dépôt et de contrôle d'épaisseur sont explicitées. Les méthodes de recuit thermique et de fonctionnalisation des surfaces de guides décrites ensuite permettront l'obtention de lamelles orientées qui seront révélées ou transférées grâce à différentes méthodes de retrait de matière présentées en fin de section.

II.1.1 Systèmes polymères utilisés

L'intégralité des matériaux copolymères à blocs, des homopolymères et des matériaux de greffage est développée et synthétisée par la société ARKEMA sous la gamme Nanostrength®EO et utilisés au Leti dans le cadre du laboratoire commun. Tous les matériaux de cette gamme sont strictement décontaminés par ARKEMA des espèces métalliques parasites ou issues des méthodes de synthèse afin de satisfaire aux exigences de l'environnement salle blanche du Leti. En effet, la plupart des équipements 300mm utilisés pour le procédé de graphoépitaxie (pistes, chambre de gravure, outils de caractérisation) sont aussi utilisés pour traiter des plaques au niveau « Front-End », *i.e* sur lesquelles les transistors à nu sont très sensibles aux contaminants métalliques (qui peuvent alors modifier drastiquement leurs propriétés électriques).

Dans ce travail de thèse, l'ensemble des matériaux polymères utilisés s'articulent autour du polystyrène (PS) et du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). La mise en solution de ces différents produits s'effectue soit par ARKEMA (pour les grosses quantités) soit au Leti lors de la préparation de concentrations spécifiques. Dans les deux cas le solvant utilisé est l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol, abrégé PGMEA, car c'est un bon solvant des deux blocs qui est communément utilisé dans l'industrie microélectronique et compatible avec les pistes 300mm [NACT00].

Le PS-*b*-PMMA est le matériau central de cette étude. Au démarrage de ce travail de thèse, une gamme mature de ce matériau proposant une structure lamellaire de période 38nm (résumée par l'appellation **L38**) était disponible. La répétabilité de la morphologie de l'assemblage est assurée par ARKEMA, ainsi que sa capacité à synthétiser ce matériau en grande quantité à travers plusieurs lots de produits réalisés sur plusieurs dates. Aussi, la période de 38nm s'accorde parfaitement avec les résolutions de structures de guides accessibles au Leti pour structurer un grand nombre de lamelles par graphoépitaxie. Pour toutes ces raisons, ce matériau L38 est choisi pour démontrer les performances industrielles du DSA pour les applications ligne/espace dans l'environnement du Leti.

La synthèse du L38 est effectuée par ARKEMA grâce à la polymérisation anionique séquencée du styrène puis du méthacrylate de méthyle. Les données de composition du produit fourni par l'entreprise sont reportées dans la figure II-1.

Masse molaire moyenne en masse			Composition				
Mw PS (kg/mol)	Mw PMMA (kg/mol)	Mw total (kg/mol)	PDI	%w PS	%w PMMA	%w hPS	%w hPMMA
39.5	39.7	79.2	1.09	49.9	50.1	<1	<1

Figure II-1 Tableau de composition du matériau PS-*b*-PMMA lamellaire de période 38nm (L38) (données ARKEMA).

Comme expliqué dans le chapitre I, une façon simple de propager un assemblage des lamelles du PS-*b*-PMMA perpendiculaire au plan du substrat est de promouvoir un mouillage non-préférentiel des deux blocs grâce à l'utilisation d'une couche mince de PS-*r*-PMMA greffé. Un tel matériau est spécifiquement développé pour le cas du L38 par ARKEMA sous l'appellation **UL1304**. Le mécanisme précis du greffage employé n'est pas communiqué par l'entreprise. Le phénomène est auto-saturé en surface et permet d'obtenir expérimentalement des films d'épaisseur fixe annoncée par ARKEMA à environ 7nm. Un résumé de la composition disponible pour ce produit est présenté dans la figure II-2 :

<i>Composition approximative</i>		<i>Paramètres annoncés</i>	
w% PS	w% PMMA	Température de greffage	Epaisseur
≈60	≈40	250°C	Entre 5 et 7nm

Figure II-2 Tableau de composition du matériau greffable PS-*r*-PMMA développé pour assurer une non-préférentialité avec le L38 (données ARKEMA)

Des homopolymères pouvant être greffés sont également fournis par ARKEMA avec les spécificités indiquées dans le tableau de la figure II-3. Ces matériaux hPS et hPMMA seront utilisés notamment pour fonctionnaliser des surfaces et modifier le mouillage du L38 à leur contact, mais également pour étudier le comportement séparé des blocs du L38 à différents facteurs (gravures plasma, interaction de surface, oxydation à l'air...).

	<i>Ratio PS/PMMA</i>	<i>Paramètres annoncés</i>	
		Température de greffage	Epaisseur
<i>hPS</i>	100 : 0	250°C	Entre 5 et 7nm
<i>hPMMA</i>	0 : 100		

Figure II-3 Tableau de composition des matériaux greffables homopolymère (PS et PMMA) (données ARKEMA)

II.2 Dépôt des CPB en film mince

II.2.A Configuration surface libre

La plupart des études de compréhension matériaux n'ont pas besoin de s'effectuer dans un environnement de graphoépitaxie. L'utilisation du matériau déposé directement sur la surface plane d'une plaque 300mm dans une configuration appelée ici « surface libre » est réalisable à la place. Le dépôt est effectué par enduction centrifuge d'une quantité de CPB en solution PGMEA dispensée manuellement (pour les échantillons) ou automatiquement sur piste (pour les plaques 300mm). La dispense sur piste assure un film uniforme et reproductible sur la surface de la plaque. Comme l'indique l'équation II-1, la concentration de la solution fait partie des paramètres qui déterminent l'épaisseur exacte « e » du film avec la vitesse de rotation et l'accélération du dépôt. Pour tous les dépôts effectués dans cette thèse, l'accélération est laissée constante à 1000 rotations par minute. Ainsi, seule la concentration et la vitesse de rotation sont modifiées.

$$e = a * v^{-1/2} \quad \text{Équation II-1}$$

avec « v » la vitesse de rotation du dépôt (en rotation par minute, rpm) et « a » une constante liée à la concentration du matériau et le taux d'évaporation du solvant (en nm.rpm⁻¹).

Le copolymère est déposé selon plusieurs combinaisons de ces paramètres pour obtenir des courbes de calibration d'épaisseur du L38 (appelé « spin-curve ») qui serviront d'abaques. La figure II-4 montre les courbes obtenues pour le CPB L38 aux concentrations à 1 et 2% massique (ou 1w% et 2w%). A noter que les épaisseurs répertoriées incluent celle du PS-*r*-PMMA greffée en surface entre le CPB et le silicium, déposé selon le protocole décrit dans la section II.2.3 suivante. Cette couche est nécessaire pour assurer l'orientation des lamelles hors du plan comme illustré dans la figure II-5. Les épaisseurs des films minces en surface libre sont mesurées sur un équipement d'ellipsométrie spectroscopique du Leti de la gamme WOOLLAM.

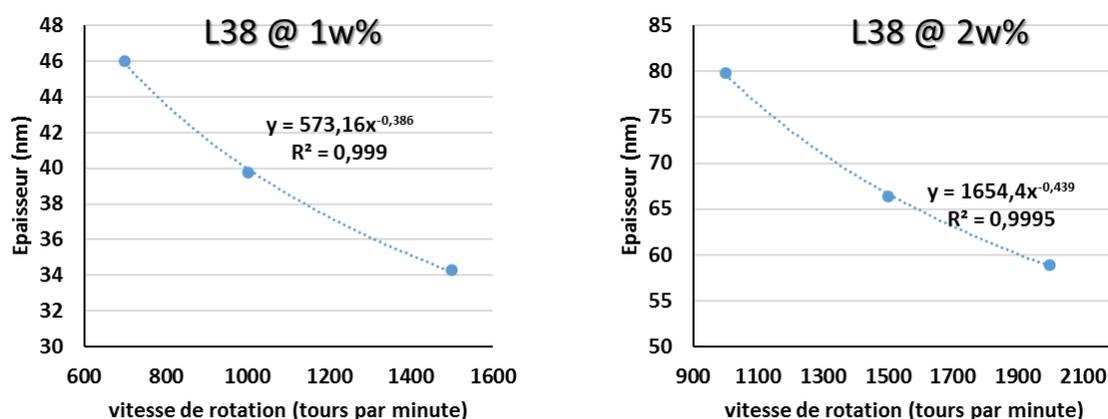


Figure II-4 Courbe de calibration épaisseur du matériau L38 déposé (à deux concentrations dans le PGMEA) par enduction centrifuge sur un échantillon de silicium (2,5 cm²) préalablement fonctionnalisé par le greffage d'UL1304.

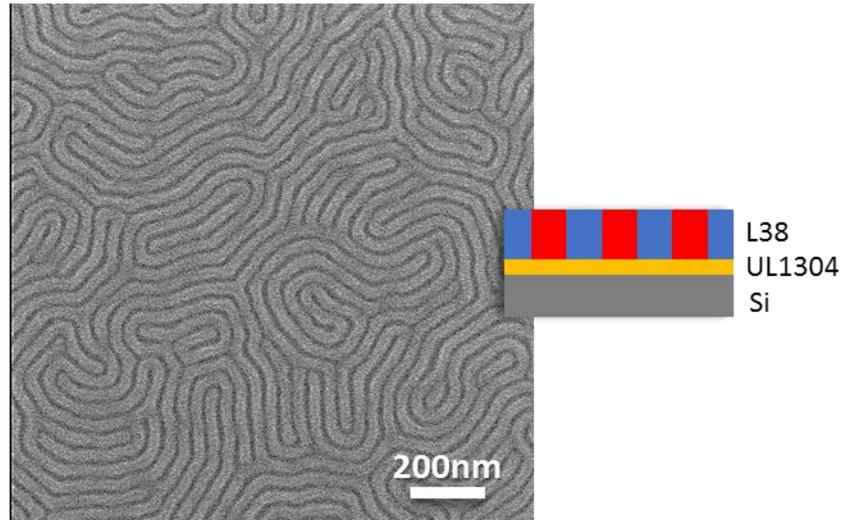


Figure II-5 Image CDSEM en vue de dessus et schéma en coupe du matériau L38 déposé et auto-assemblé en surface libre sur un substrat de UL1304 greffé sur silicium. Le dépôt du L38 est effectué à 1500rpm à partir d'une solution à 2w%, soit une épaisseur équivalente d'environ 60nm.

L'**ellipsométrie spectroscopique** est une méthode non destructrice (pour ces matériaux) d'analyse optique de surface qui donne accès aux propriétés morphologiques (notamment l'épaisseur) et optiques d'un matériau CPB sur échantillon silicium. La technique repose sur le principe de la mesure du changement de l'état de polarisation d'un faisceau lumineux incident après réflexion sur une surface. En effet, la polarisation initialement rectangulaire devient elliptique après réflexion qu'il est possible de quantifier selon l'équation :

$$\rho = \tan(\Psi) * e^{j\Delta} \quad \text{Équation II-2}$$

Où Ψ et Δ , appelés angles ellipsométriques, représentent respectivement l'amplitude et le déphasage de cette polarisation après réflexion sur la surface. Sur l'équipement WOOLLAM utilisé, ces angles sont mesurés pour un faisceau balayant un spectre de longueur d'onde allant de 250nm à 1000nm. La mesure est effectuée trois fois pour un angle du faisceau incident fixé à 55°, 65° et 75°, successivement. Cette triple mesure permet d'augmenter la fiabilité des résultats.

Seuls ces deux angles ellipsométriques sont physiquement mesurés par l'appareil : l'information d'épaisseur est donc indirecte. Sa détermination passe par des méthodes de régression itératives qui nécessitent la connaissance des indices optiques de réfraction « n » et d'absorption « k » à toutes les longueurs d'ondes sondées.

Plusieurs modèles du comportement optique d'un échantillon existent selon leurs spécificités. Pour l'obtention des épaisseurs de films minces de matériaux transparents dans le visible ($k=0$), le modèle de Cauchy est le plus largement utilisé en microélectronique et celui utilisé dans cette thèse. Il traduit l'indice n comme le développement limité des longueurs d'ondes sondées :

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \dots \quad \text{Équation II-3}$$

Au final, l'échantillon est modélisé selon un empilement de couches pour lesquelles le modèle et les valeurs de n , k et d'épaisseur initiaux sont arbitrairement fixés. Un logiciel informatique réalise ensuite un processus d'itération simultanée de tous ces paramètres. Son but est de déterminer leurs valeurs numériques donnant une réponse optique simulée ($\Psi_{\text{modèle}}$ et $\Delta_{\text{modèle}}$) la plus proche

possible des valeurs réellement mesurées par l'ellipsomètre ($\Psi_{\text{réel}}$ et $\Delta_{\text{réel}}$). Les paramètres n , k et épaisseur sont préalablement contenus dans des intervalles de vraisemblance, renseignés par l'utilisateur, ce qui permet de contenir le processus d'itération à des valeurs réelles et physiques.

En fin d'itération, un indice de confiance permet d'évaluer la qualité du modèle envisagé. Dans le cas de l'équipement WOOLLAM utilisé, cet indice doit être le plus proche de 1. Des valeurs très supérieures à 1 indiquent que le modèle ne correspond pas à la réalité de l'échantillon : l'épaisseur calculée n'est pas utilisable. Lorsque cette valeur est proche de 1, comme c'est le cas pour l'exemple représenté en figure II-6, le modèle est considéré adéquat et les valeurs d'épaisseur et d'indices optiques obtenues par itération sont considérées comme la réalité de l'échantillon. Dans le cas de couche ultra-fine (inférieure à 10nm), les indices optiques sont retirés de l'itération et laissés fixes. Leurs valeurs sont déterminées au préalable par la mesure ellipsométrique d'un film plus épais.

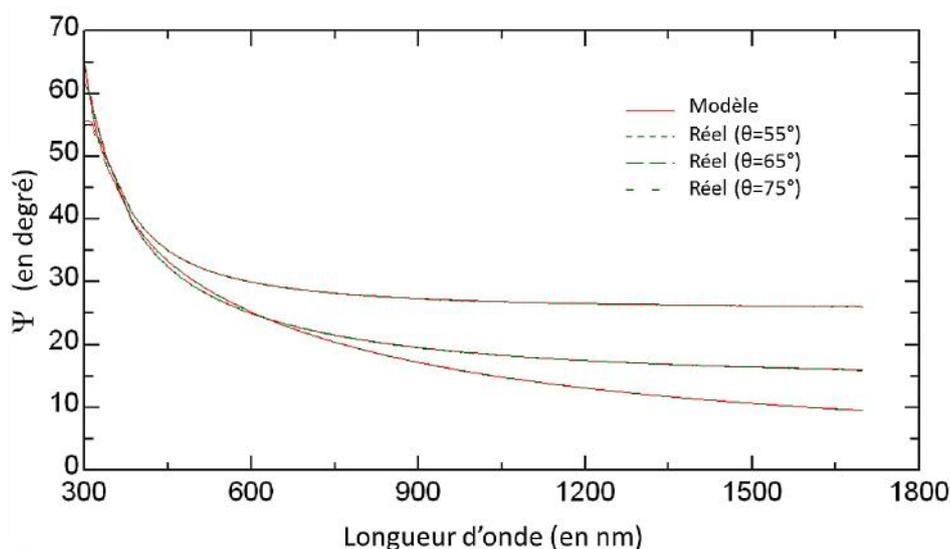


Figure II-6 Spectre superposant l'évolution de l'amplitude de déphasage réelle mesurée sur une surface de PS-*r*-PMMA greffé sur silicium (pour trois angles d'incidence θ) avec celle de l'amplitude calculée par l'itération du modèle optique utilisé (indice de confiance à 5). L'épaisseur calculée est ici de 53,2 nm.

III.2.B Configuration en graphoépitaxie

Les dépôts sur les surfaces structurées avec les motifs de graphoépitaxie sont également réalisés par enduction centrifuge de manière identique à la configuration en surface libre. Pour la calibration épaisseur, il n'est pas possible d'utiliser simplement l'ellipsométrie dans cette configuration étant donné que les matériaux ne sont pas distribués en couches planes, uniformes et distinctes dans l'épaisseur. Deux méthodes sont alors utilisées pour évaluer les épaisseurs déposées dans les guides : l'observation d'une coupe transversale par microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie à force atomique (AFM).

Le **MEB** est une technique de microscopie qui permet d'obtenir des images haute résolution d'une surface grâce à l'interaction entre les électrons d'un faisceau incident et le matériau. La collecte et la mesure des électrons secondaires émis par l'extrême surface (jusqu'à environ 10nm de profondeur) permettent de reconstituer la topographie de la surface en niveaux de gris. En effet, la moindre variation de la surface entraîne une modification de la quantité et de l'énergie des électrons collectés. Ainsi, les fortes variations de topographie sont associées à des démarcations très lumineuses alors qu'une surface plane apparaîtra dans des nuances sombres et uniformes. En revanche, les électrons secondaires ne sont pas porteurs d'information sur la composition des matériaux. Le contraste qui existe entre les lamelles de PS et de PMMA, et qui sera constaté dans

cette thèse, provient en réalité d'une très faible topographie ($<1\text{nm}$) créée entre les deux blocs par la gravure du PMMA sous les électrons du faisceau lors de l'observation. Il faut donc garder à l'esprit que l'observation de ces structures au MEB impacte leur dimension critique, mais pas leur période de répétition [MoJa97].

Pour obtenir des informations d'épaisseur, la surface observée au MEB doit donc être celle d'une section transverse de la structure. Cette caractérisation destructrice nécessite un équipement de microclivage qui utilise la propriété du silicium de la plaque 300mm à être clivée de manière rectiligne selon son plan de fragilité cristallographique. Au Leti, l'équipement SELA 600i permet à partir d'une plaque de cliver avec précision un échantillon au milieu d'un motif de graphoépitaxie (environ $5\mu\text{m}$ de taille minimale). Le bord de l'échantillon révèle alors sa section qui est observée par microscopie électronique à balayage à l'aide d'un équipement HITACHI 5000 de laboratoire. Des traitements de métallisation peuvent être nécessaires pour augmenter le contraste électronique.

L'AFM se base sur l'interaction entre les atomes d'un matériau et ceux d'une pointe de mesure qui balaie sa surface. Cette pointe est reliée à un levier mobile dont la mesure des déviations déclenchées par les interactions atomiques sous la pointe permet notamment de définir la topologie de surface. En salle blanche, un équipement AFM compatible avec les plaques 300mm permet d'effectuer des mesures sur des zones précises de la cartographie du wafer. Parce que l'information obtenue est un profil d'extrême surface, sans information de profondeur, l'AFM a été principalement utilisé pour estimer le taux de remplissage des structures de guides lors de différentes optimisations des procédés en conjonction avec les coupes transverses MEB.

II.1.3 Protocole expérimental pour le recuit thermique

Pour effectuer le recuit thermique nécessaire à l'activation du greffage ou à la microséparation de phase, une plaque chauffante est utilisée. Dans le cas de recuit de plaque sur piste 300mm, des modules dédiés existent pour établir un gradient de température uniforme et reproductible à travers toute la plaque. Dans ces modules, la composition de l'atmosphère est contrôlée par un flux d'azote destiné à réduire l'humidité et les phénomènes de condensation. Un bras automatisé dépose la plaque lorsque la température du module est stabilisée, et la récupère instantanément lorsque la consigne de temps est atteinte. Le retour à température s'effectue sur un module spécifique de refroidissement, où les plaques sont maintenues quelques dizaines de secondes sur un support à 22°C .

Un module de recuit à extraction d'oxygène (appelé LOH) est également disponible sur la même piste 300mm. Fonctionnant sur le même modèle que les autres modules, celui-ci possède la particularité de contrôler avec précision la concentration de dioxygène mise en jeu. Cette extraction est réalisée par une mise sous vide de la chambre. Cette opération prend plusieurs dizaines de secondes à s'effectuer et à se stabiliser, ce qui rajoute un délai au traitement thermique d'une plaque. Ce module permettra d'apporter des résultats supplémentaires dans l'étude du chapitre III.

Dans le cas d'échantillon, des plaques chauffantes STUART de laboratoire sont utilisées. Les recuits sont effectués à l'atmosphère. La température de ces plaques est calibrée pour correspondre à celle des modules de recuit utilisés sur piste 300mm. Le temps de recuit est chronométré par l'utilisateur.

II.1.4 Fonctionnalisation de surface par greffage de CPB

Pour mitiger l'interface avec la surface Si sur laquelle le L38 est déposé et contrôler le mouillage préférentiel d'une phase par rapport à une autre, la méthode du greffage de polymère est utilisée [Stam08]. Pour mettre en œuvre ces films greffés, la méthode la plus utilisée consiste à synthétiser des CPB possédant des terminaisons de chaîne hydroxyl. Ce matériau est déposé en solution PGMEA par enduction centrifuge sur la surface à fonctionnaliser. Comme le représente la figure II-7, l'application d'un recuit thermique active une réaction de déshydratation qui permet de lier de manière covalente les chaînes polymères au substrat silicium grâce aux liaisons silanols présentes avec son oxyde natif en surface (quelques angströms d'épaisseur). Les chaînes ainsi adsorbées vont adopter une conformation repliée en pelote ou en brosse selon l'interaction du polymère avec le solvant [Mink08]. La quantité de chaînes adsorbées en surface est auto-limitée par le nombre fixe de site réactif disponible en surface et la taille des chaînes (degré de polymérisation N), ce qui garantit une épaisseur de film greffé constante et reproductible. Après ce recuit d'activation, l'application du solvant PGMEA permet de retirer toutes les chaînes non liées à la surface, ce qui réduit l'épaisseur du film initial à celle correspondant aux seules chaînes greffées.

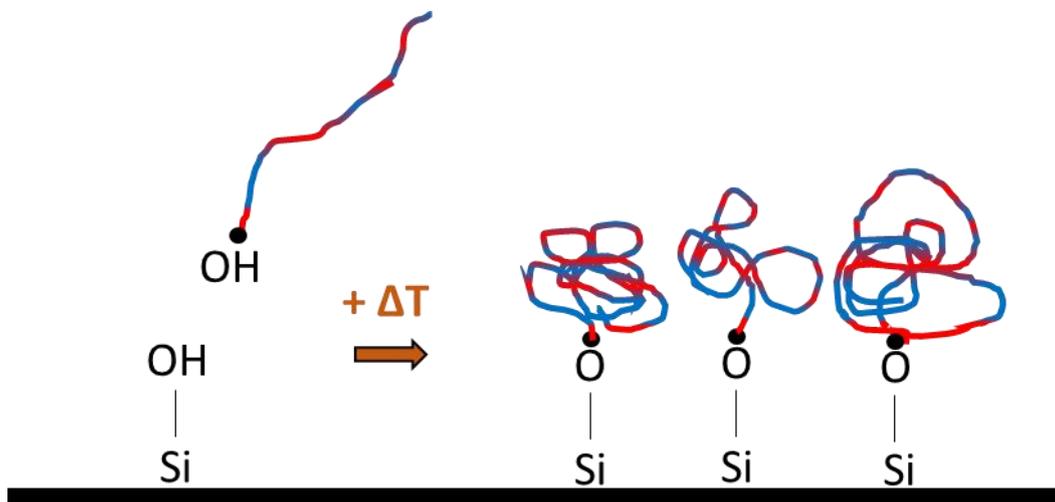


Figure II-7 Schéma de fonctionnement du greffage de copolymère PS-*r*-PMMA dont les terminaisons hydroxyles permettent la création (activée thermiquement) de liaisons covalentes avec les sites silanols réactifs en surface oxydé du silicium.

Le film initial doit impérativement mouiller toute la surface disponible de manière à permettre un greffage et un contrôle de surface le plus uniforme et reproductible possible. L'oxyde natif du silicium ou les oxydes de silicium sont des surfaces naturellement adaptées au greffage. En graphoépitaxie, les surfaces de SiARC et de SOC sont fonctionnalisées par les plasmas à base d'oxygène et d'hydrogène et permettent également le greffage.

Lorsqu'elle supérieure à 1w%, la concentration du polymère en solution n'impacte pas l'épaisseur du film greffé. En revanche, elle peut être modifiée pour adapter différents besoins dans le remplissage de structure 3D comme c'est le cas en graphoépitaxie. Ainsi, si le film greffé doit être uniforme sur toutes les surfaces quelles que soient la forme et la densité des cavités, des concentrations élevées (autour de 2w%) sont utilisées pour assurer que toutes les surfaces soient mouillées par les chaînes réactives. En revanche, si l'objectif est de greffer seulement une surface en profondeur, la concentration peut être fortement diminuée (<0.5w%) pour seulement mouiller les fonds de cavités selon les profils de remplissage atteignables. Dans le chapitre III.3, un tel procédé de greffage localisé est envisagé, et les problématiques de remplissage seront présentées plus en détails.

Caractérisation de l'énergie de surface

L'élaboration d'une configuration de graphoépitaxie spécifique requiert la possibilité de mesurer précisément l'énergie d'interaction des surfaces mises en jeu. La méthode du calcul d'énergie d'interface d'une surface par mesure d'angle de goutte est la plus répandue dans l'environnement salle blanche.

La méthode consiste à déposer une goutte (à volume fixé) de trois liquides (eau, diodométhane et éthylène glycol) dont les tensions de surfaces liquides sont connues (via la littérature). En utilisant un équipement DSA100 de la marque KRUSS, les angles de contact entre ces gouttes et la surface peuvent être mesurés avec précision. A partir de ces données, le modèle Owens, Wendt, Rabel et Kaeble (OWRK) est utilisé pour calculer une valeur d'énergie d'interface pour le matériau en surface. Dans ce modèle, l'énergie d'interface entre le matériau de surface solide et la goutte liquide est envisagée comme la moyenne géométrique entre les tensions de surface des liquides utilisés et l'énergie d'interaction d'interface solide [KaUy70, OwWe69]. Cette définition permet d'obtenir une relation de linéarité (équation II-4) entre :

- les angles de contact des liquides mesurés expérimentalement, θ
- les valeurs de tensions de surfaces liquides totales γ_L , dispersives γ_L^d et polaires γ_L^p issues de la littérature
- les valeurs de tensions de surfaces solides dispersives γ_S^d et polaires γ_S^p recherchées.

$$\frac{\gamma_L * (1 + \cos\theta)}{2 * \sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} * \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad \text{Équation II-4}$$

Le logiciel effectue une régression linéaire de ces points qui permet d'extraire une composante polaire (la pente, en rouge) et dispersive (l'ordonnée à l'origine, en vert) pour l'énergie d'interaction de la surface solide. L'énergie d'interaction totale γ_S (en mN/m) correspond simplement à la somme de ces deux composantes tel que $\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$. Ce modèle de la moyenne géométrique est d'autant plus précis que le nombre d'angles de goutte mesuré augmente. Ainsi, pour chaque liquide, un minimum de cinq gouttes sont déposées à chaque fois et l'angle moyen est utilisé dans le calcul du modèle OWRK.

Grâce à ces mesures, les paramètres de recuit d'activation du greffage ont par exemple pu être optimisés en surface libre. La figure II-8 montre l'évolution de l'énergie de surface (et de ses deux composantes polaires et dispersives) d'un film de PS-*r*-PMMA (UL1304), greffé sur une surface de SiARC (bleu) ou de SOC (rouge), en fonction du temps de recuit appliqué. La température, fixée à 250°C, est celle recommandée par ARKEMA. A partir de 2min de recuit, l'énergie de surface du film sur les deux matériaux tend à s'uniformiser vers des valeurs stables autour de 40mN/m. Cette stabilisation peut être interprétée comme la saturation du greffage et sera retenue pour la suite comme l'incateur d'un greffage optimisé. Le recuit de greffage optimisé pour les matériaux PS-*r*-PMMA, hPS et hPMMA est ainsi fixé à 250°C pendant 2min.

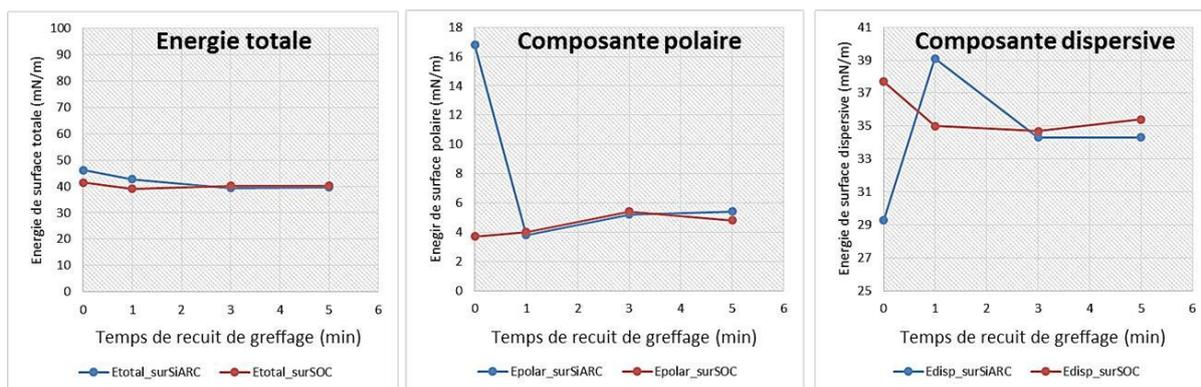


Figure II-8 Evolution de l'énergie de surface (et ses composantes polaire et dispersive) d'un film de PS-*r*-PMMA greffé sur une surface de SiARC (en bleu) et de SOC (en rouge). Les énergies sont calculées par la méthode des angles de contacts liquides.

II.1.5 Méthodes de retrait du bloc PMMA

La microséparation de phase d'un CPB permet de réaliser des structures biphasées différenciées par leur composition chimique. Dans le cas du PS-*b*-PMMA, la différence de solubilité entre les deux blocs permet de retirer l'un sélectivement à l'autre par application de solvant (voie humide). La relative stabilité électronique du PS (grâce à son cycle aromatique) permet de le conserver sélectivement au PMMA par application d'un traitement par voie sèche (gravure plasma). Dans les deux cas, le retrait superficiel ou total du PMMA permet notamment d'augmenter le contraste au microscope électronique à balayage. Le retrait total du PMMA permet aussi de transformer les motifs auto-assemblés en masque pour le transfert dans des matériaux d'intérêt.

II.15.A Retrait par voie humide :

Puisqu'un solvant n'est pas capable de briser les liaisons covalentes entre le bloc PMMA et le bloc PS, son application seule ne permet pas de séparer les chaînes de PMMA de la surface. Comme le montre le schéma de la figure II-9, une insolation du film par une faible dose (environ 30mJ/cm²) de lumière ultra-violette (UV) permet d'amorcer la dépolymérisation des chaînes PMMA. L'application d'un solvant du PMMA permet alors le retrait complet de ces morceaux de chaînes non liées. L'insolation UV se fait dans un module dédié de la piste 300mm qui utilise une lampe au xénon émettant un rayonnement à une longueur d'onde de 172nm. La dose à appliquer est un paramètre que l'utilisateur doit indiquer : le module calcule automatiquement la durée de l'exposition à partir du suivi de l'illuminance de la lampe. Cela assure l'uniformité des résultats sur une plaque 300mm et leur reproductibilité même avec le vieillissement de la lampe.

L'isopropanol (IPA), faiblement protique et polaire, est un bon solvant du bloc PMMA qui ne solubilise pas le PS et ne l'attaque pas chimiquement lorsque celui-ci est préalablement insolé aux UV [NACT00]. Ainsi, ce solvant ne perturbe pas la dimension des lamelles de PS restantes. Comme le montre l'exemple de la figure II-9, aucune caractéristique de déformation, de chute ou de gonflement des lignes PS n'est observée.

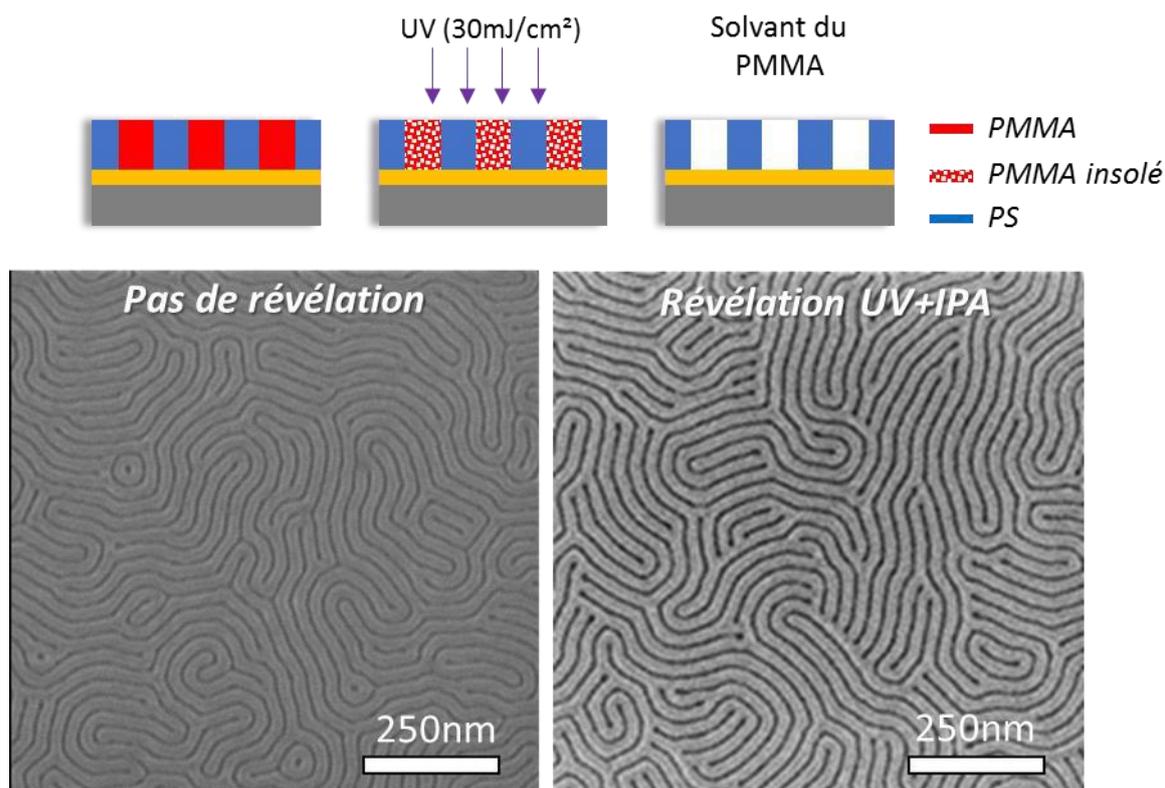


Figure II-9 Schématisation de la méthode permettant d'améliorer le contraste obtenu sur des images CDSEM du matériau L38 observé après exposition aux UV ($30\text{mJ}/\text{cm}^2$) et retrait total du bloc PMMA par utilisation d'un solvant (IPA).

Enfin, le retrait par voie humide sera exclusivement réservé aux structures en surfaces libres. Etant donné les facteurs de formes importants mis en jeu dans la graphoépitaxie développée dans cette thèse, comme le montre la figure II-10, les effets de capillarité lors de l'application du solvant entraînent systématiquement l'effondrement des motifs de PS.

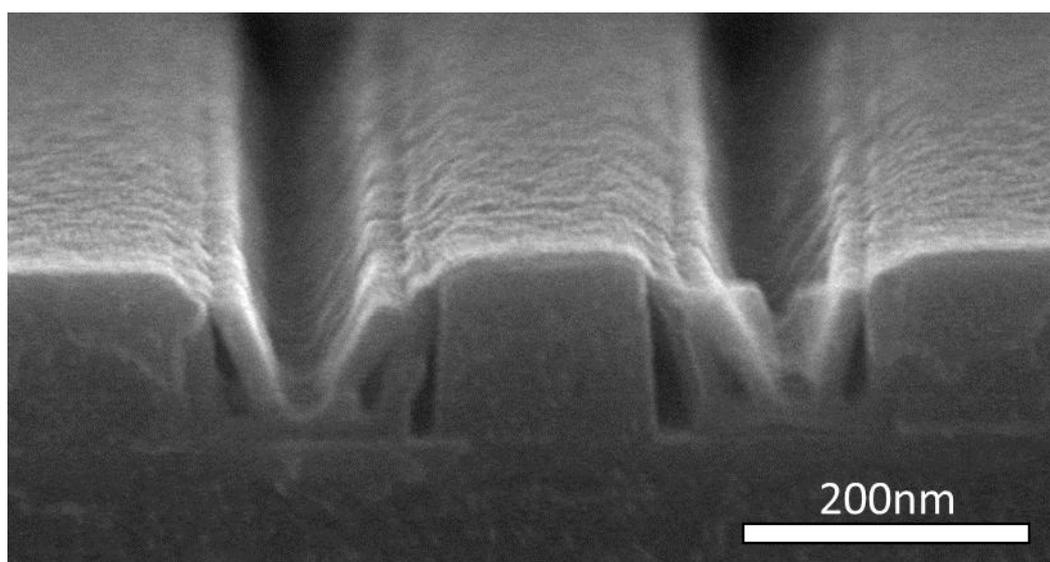


Figure II-10 Image de microscopie électronique à balayage en coupe transverse du L38 en graphoépitaxie après retrait total du bloc PMMA par application d'une exposition UV et d'un solvant IPA. Les lamelles de PS à fort facteur de forme (1:5) s'effondrent par effet de capillarité.

II15.B Retrait par voie sèche

Les plasmas à base d'oxygène sont largement utilisés dans la littérature pour retirer le matériau PMMA. Contrairement au solvant, la sélectivité de gravure, c'est-à-dire le ratio entre la vitesse de retrait du PMMA par rapport au bloc PS, est rarement infini.

Dans le cas d'un traitement de révélation de contraste, seule la consommation de quelques nanomètres de matière est nécessaire et peut être réalisée en quelques secondes d'exposition au plasma. Les exigences sur sa sélectivité au PS sont faibles. L'équipement PLASSYS est utilisé au Leti pour réaliser un plasma à base d'oxygène pur sur les échantillons. La vitesse de gravure du PMMA est évaluée à environ 10nm/min sur cet équipement, et donc des temps de 10sec sont généralement utilisés pour assurer un contraste suffisant pour l'observation de l'échantillon. Dans le cas de plaque 300mm, un plasma de révélation en Ar/O₂ a été développé par le laboratoire de gravure du Leti. Le détail des équipements de gravure 300mm utilisés et des paramètres plasma disponibles sont détaillés dans la section II.2 suivante. La présence d'argon améliore la sélectivité au PS, mais les paramètres sont choisis de manière à permettre une gravure la plus lente possible. Sur plaque 300mm recouverte de *h*PMMA, la vitesse de gravure est évaluée à environ 1,4nm/s. La contrainte de reproductibilité et de stabilité du plasma en 300 mm oblige un temps d'application minimal de 5sec, ce qui sur l'exemple de la figure II-11 équivaut à une consommation d'une dizaine de nanomètre de PMMA lors de l'utilisation de ce plasma de révélation.

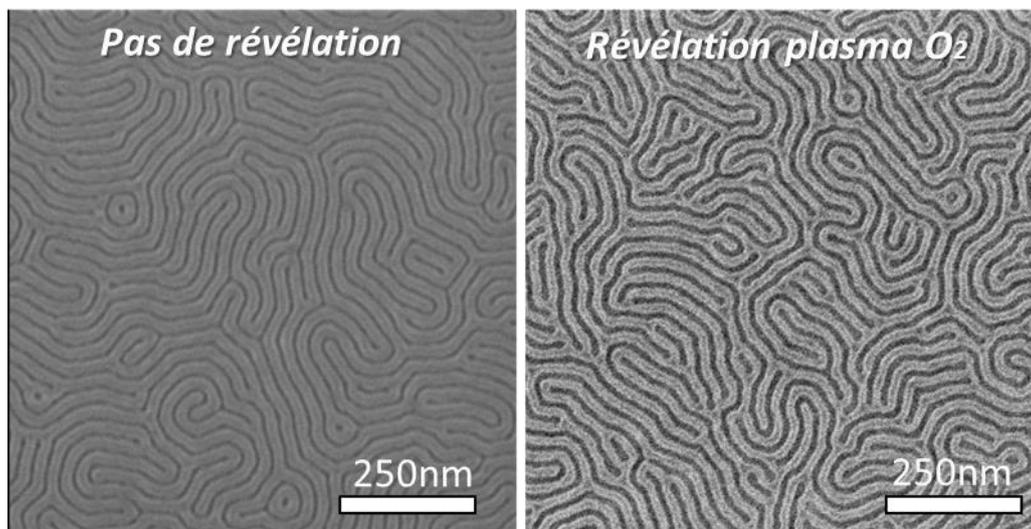


Figure II-11 Amélioration du contraste obtenu sur des images CDSEM du matériau L38 observé après retrait partiel du bloc PMMA par application d'un plasma O₂ sur plaque 300mm. Barre d'échelle = 250nm

Dans le cas d'un retrait total du bloc PMMA dans l'optique d'un transfert de motif, plusieurs stratégies de gravure plasma ont été étudiées dans la littérature. Une courte introduction à la physique des plasmas est disponible en annexe 1. Le détail du plasma utilisé pour le transfert des motifs ligne/espace réalisés par graphoépitaxie dans ce travail de thèse sera présenté dans une section dédiée du chapitre IV.

II.2 Réalisation des guides de graphoépitaxie

Cette section traite de la lithographie et de la gravure réalisée dans ce travail de thèse permettant l'obtention des structures ligne/espace qui serviront de **véhicules de tests** pour étudier la graphoépitaxie du L38 dans le chapitre III. Les résultats d'intégration menant à la réalisation de nanofils de silicium dans le chapitre IV se basent sur une lithographie identique (nature et épaisseurs des matériaux, équipements) mais possédant son propre jeu de masques et réalisée par les équipes du Leti.

II.2.1 Lithographie des motifs du guide

II.2.1.A Matériaux de l'empilement pour la lithographie

Les structures ligne/espace qui doivent servir de guides pour réaliser la graphoépitaxie du PS-*r*-PMMA sont entièrement réalisées avec les équipements disponibles en salle blanche au Leti. L'équipement de lithographie utilisé est un scanner du constructeur NIKON de la génération NSR-S307E précédant la technologie à immersion mais fonctionnant déjà à la longueur d'onde 193nm. Sa capacité à créer des motifs ligne/espace dense est limitée à une résolution d'environ 100nm « half-pitch », soit des espaces de 100nm séparés par des lignes de 100nm.

Pour permettre des résolutions plus importantes, la **résine photosensible** utilisée en conjonction avec cet équipement est un matériau du groupe JSR, dite à tonalité de développement négative (ou NTD, de l'anglais *Negative Tone Development*). Etant donné que la partie insolée de la résine est celle qui est conservée après son développement, les masques de lithographie peuvent être utilisés en champ clair ce qui permet un meilleur contraste à l'insolation et une meilleure qualité d'image [LaPi11]. Cette résine possède aussi l'avantage d'utiliser la technologie de l'amplification chimique pour augmenter le contraste au développement par solvant et ainsi permettre une meilleure fidélité entre le motif voulu et celui effectivement imprimé (meilleure uniformité des CDs, meilleures rugosités de ligne).

Cette résine est généralement utilisée à des épaisseurs standard d'environ 80nm en lithographie. Etant donné les propriétés mécaniques de la résine et sa sensibilité aux gravures plasma, cette épaisseur n'est pas suffisante pour ensuite transférer directement les motifs dans de fortes épaisseurs de matériaux utiles. Il faut alors avoir recours à des couches de matériaux intermédiaires capables d'assurer ce rôle, appelés « masques durs ». Un tel matériau doit remplir plusieurs critères :

- Il doit permettre la lithographie de la résine à sa surface. Pour cela, il doit résister au solvant organique avec lequel la résine est déposée, puis celui avec lequel la résine est développée, et aussi celui avec lequel le PS-*b*-PMMA sera déposé pour l'étape DSA.
- Pour empêcher des phénomènes optiques indésirables pendant l'insolation de la résine, ce matériau doit également posséder des propriétés anti-réfléctives à la longueur d'onde de fonctionnement.
- Surtout, ses propriétés mécaniques doivent lui permettre de maintenir sa structure même sous un grand facteur de forme.

Pour satisfaire ces critères, un empilement de deux matériaux, SiARC et SOC, est couramment utilisé au Leti.

Le **SiARC**, de l'anglais *Silicon containing Anti-Reflective Coating*, est un matériau de composition proche d'un oxyde riche en silicium. Cela lui confère des propriétés optiques qui limitent les réflexions multiples des faisceaux lumineux à son interface avec la résine, ce qui minimise l'apparition d'images rémanentes qui impactent en particulier la rugosité des motifs finaux. Les

solvants organiques de la résine interagissent peu avec ce matériau, et les gravures plasma permettant l'ouverture du SiARC consomment peu les motifs de résine.

Le **SOC**, de l'anglais Spin-On Carbon, est un matériau polymère dont la matrice carbonée est durcie par réticulation de chaîne. Son objectif est de fournir la tenue mécanique désirée. Par le jeu des sélectivités, cette différence de structure chimique permet également d'ouvrir le SOC par gravure plasma en laissant le SiARC quasiment intact [WGYL11].

Ces deux matériaux sont en solution dans du PGMEA (acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol) et déposés en film mince par enduction centrifuge. Un recuit thermique permet d'évaporer le solvant et de réticuler ces matériaux pour les rendre insolubles lors des autres dépôts des couches de l'empilement. À noter que l'empilement technologique de l'intégration « nanofils » proposé en ouverture du Chapitre IV utilise un oxyde de silicium, un nitrure de silicium, et un silicium monocristallin tous réalisés selon les protocoles standard disponibles au Leti et non indiqués ici. Cette complexité supplémentaire dans la conception des plaques de tests n'est pas nécessaire pour l'étude des premières étapes du procédé DSA qui n'interagissent jamais avec ces couches enterrées sous le guide. Donc, pour les tests préliminaires du chapitre III s'arrêtant à l'étape DSA, un double empilement de SiARC/SOC est utilisé en remplacement car plus simple et rapide à mettre en œuvre. Avant la mise en place du projet « nanofils », ce double empilement était destiné à transférer le niveau DSA dans le second SiARC/SOC. Les épaisseurs des différents empilements sont résumées dans le tableau ci-dessous (cf. figure II-12) et seront rappelées ultérieurement.

<i>Empilement technologique</i>		Empilement litho. des guides			Empilement sous-jacent	
Véhicules Tests (chap.III)	<i>Composition</i>	Résine	SiARC	SOC	SiARC	SOC
	<i>Épaisseur (nm)</i>	100	30	95	30	95
Nanofils (chap.IV)	<i>Composition</i>	Résine	SiARC	SOC	SiO ₂	SiN/Si
	<i>Épaisseur (nm)</i>	120	30	95	20	17/12

Figure II-12 Détail des empilements technologiques utilisés pour la réalisation des graphoépitaxies de tests et d'intégration des nanofils.

II21.B Choix du masque et dimensionnement des structures de guides tests.

La lithographie optique utilise un masque pour imprimer dans la résine photosensible des structures prédéterminées. Le masque considéré doit permettre d'obtenir des motifs guide ligne/espace avec de multiples combinaisons de CD et de pitch afin d'étudier l'influence de la taille et de la densité sur la graphoépitaxie du matériau L38 (commensurabilité, remplissage, facteur de forme). Un masque adapté et existant au Leti (nommé OCHA2) correspond à ces conditions. Il propose des motifs dont le CD ciblé varie entre 70 et 190nm avec un incrément de 5nm. Chaque valeur de CD est représentée par un bloc de 11 motifs de 10µm de long chacun, et chaque bloc est aligné sur un axe numéroté pour faciliter leur localisation. Le ratio CD/pitch, ou **taux d'ouverture**, est différent pour chaque axe. Un axe en particulier (numéro 147, dont les caractéristiques sont indiquées en figure II-13) est choisi comme axe de référence sur lequel la calibration de la lithographie sera effectuée. Son taux d'ouverture au ratio 1:1 favorise une épaisseur de remplissage du CPB uniforme quel que soit le CD du motif de guide, ce qui en fait l'axe d'étude principal.

Ligne 147	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
CDmasque (nm)	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190
Pitch (nm)	140	150	160	170	180	190	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320	330	340	350	360	370	380

Figure II-13 Dimensions ciblées des structures ligne/espace de guide après lithographie pour la ligne référence 147 du masque des véhicules de tests (OCHA2).

Comme représenté sur la figure II-14, le masque dessine des puces en deux tonalités : une partie en champ sombre, une partie en champ clair. Parce que la résine utilisée est NTD, les motifs en champ clair dessinent des structures ligne/espace dans un environnement de type « tranchées » ; ceux en champ sombre dans un environnement de type « murs ».

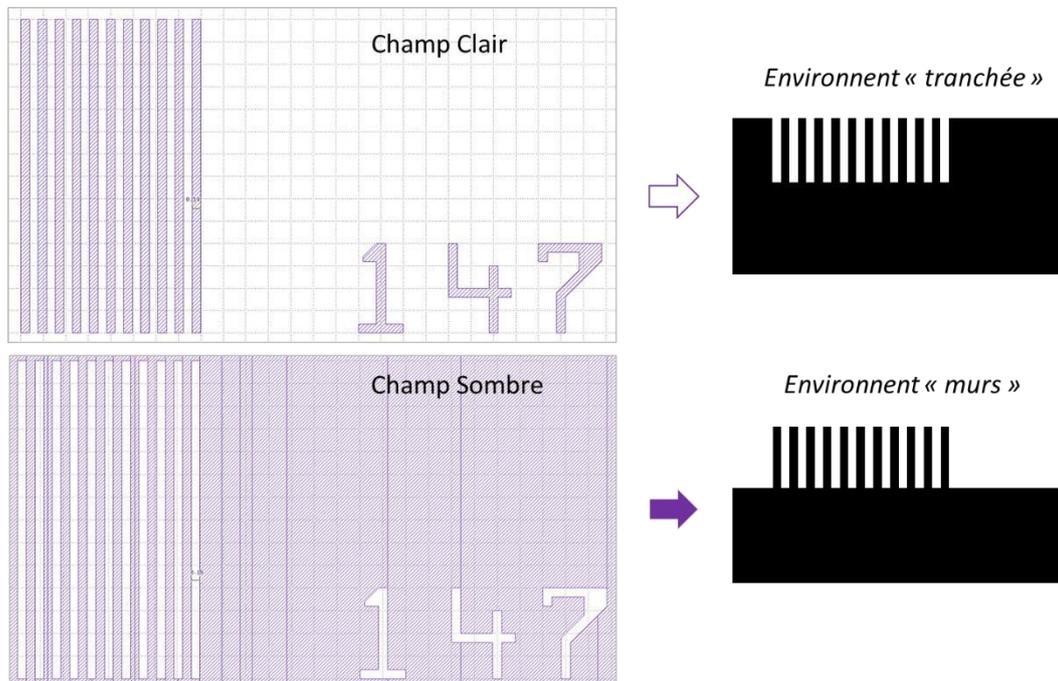


Figure II-14 Impact de la tonalité du champ du masque de lithographie sur l'environnement proche des structures ligne/espace de guide.

II21.C Protocole expérimental

Sur piste 300mm, un dépôt de 95nm de SOC est effectué par enduction centrifuge sur une plaque de silicium et recuit à 250°C sur plaque chauffante à atmosphère contrôlée (flux d'azote). Après chaque recuit, le retour à la température ambiante est effectué sur support maintenu à 22°C. Par-dessus le SOC, un dépôt de 30nm de SiARC est effectué par enduction centrifuge et recuit à 215°C sur la même plaque chauffante. Enfin, la résine NTD est déposée à environ 100nm sur la surface du SiARC. Un recuit à 85°C pendant 60sec supprime la concentration résiduelle de solvant PGMEA piégée dans la résine. A ce stade, l'empilement technologie est appelé « trilayer » et est prêt pour l'exposition en lithographie.

La résine photosensible est insolée par une source 193nm à travers le masque choisi dans un équipement NIKON NSR-S307E de type scanner, c'est-à-dire que l'insolation n'est pas pleine plaque mais plutôt maîtrisée sur une petite surface (une puce) et répétée sur toute la surface de la plaque selon un quadrillage défini par l'utilisateur.

Après exposition, la résine est de nouveau recuite (à 80°C pendant 60sec) dans une étape appelée PEB (Post-Exposure Bake) nécessaire à la diffusion des acides carboxyliques qu'elle a générés lors de son insolation. Les réactions de déprotection qu'ils déclenchent fournissent à cette résine à amplification chimique son contraste de dissolution. La lithographie se termine par le développement de la résine par application d'un solvant acetate de n-butyl, qui vient retirer la résine non-insolée.

II21.D Détermination des conditions d'exposition et contrôle de l'uniformité

Deux paramètres principaux lors de l'exposition déterminent la dimension et la fidélité des motifs imprimés dans la résine : la dose (intensité de lumière perçue par unité de surface) et le focus (position de la focale de la lentille optique par rapport au masque). L'effet de ces deux paramètres est conjoint et donc, pour trouver la combinaison optimale, il est nécessaire de les faire varier de manière contrôlée sur une plaque test dédiée. La méthode FEM (Focus Exposure Matrix) consiste à introduire un incrément dans la dose et le focus répété par le scanner sur cette plaque. La réponse du procédé (en termes de CD de ligne par exemple) peut être tracée en fonction des combinaisons (dose, focus) testées dans ce qui s'appelle un diagramme de Bossung. Le comportement dégagé à partir de celui-ci permet de choisir les combinaisons de paramètres donnant la réponse en CD la moins dépendante possible de la dose et du focus. Le logiciel DGmage utilisé pour traiter ces données permet d'extrapoler les résultats dans le cas où la réponse souhaitée n'a pas été atteinte avec les paramètres (dose, focus) utilisés.

La figure II-15 montre un exemple de diagramme expérimental obtenu après les étapes de lithographie décrites en section II.1.C pour une FEM variant la dose d'un incrément de $0.4\text{mJ}/\text{cm}^2$ (à partir de $42\text{mJ}/\text{cm}^2$) et le focus de 50nm (à partir de -200nm). Les CD reportés sont ceux des motifs ligne/espace 147G (bloc G de l'axe 147 sur le masque OCHA2) dont le CD cible est à 100nm . Par extrapolation quadratique, les **paramètres optimisés** pour imprimer ces motifs à 100nm dans la résine sont déterminés à $52.3\text{mJ}/\text{cm}^2$ (dose) et -10nm (focus).

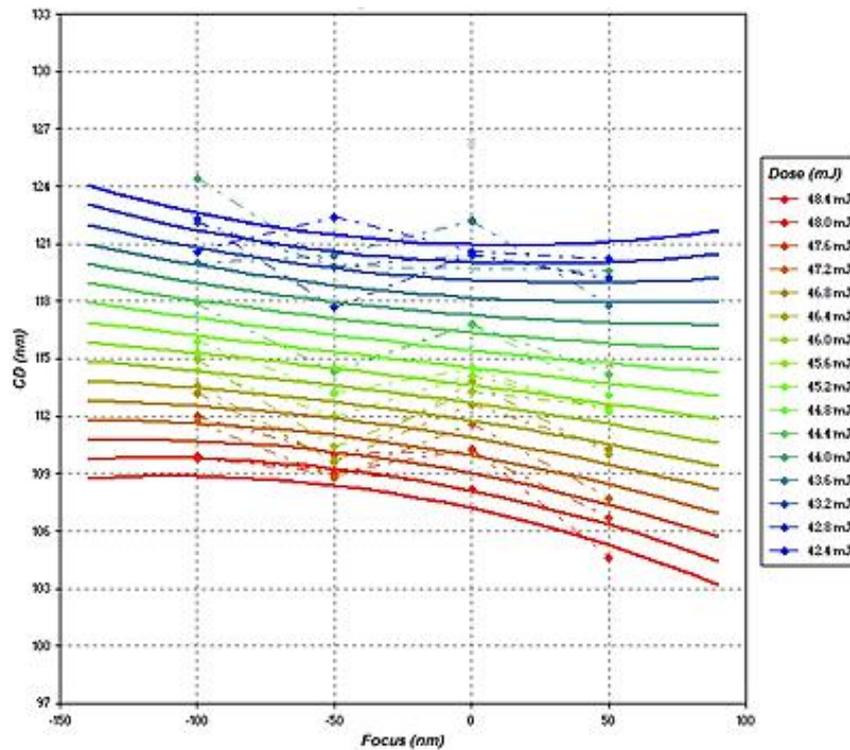


Figure II-15 Exemple de mesures CDguide (points) obtenues en fonction des doses et focus testés sur une plaque FEM. L'extrapolation (trait plein) permet d'obtenir des paramètres optimisés selon la valeur de CDguide recherché (paramètre à renseigner par l'utilisateur).

En utilisant ces paramètres optimisés, une lithographie standard (à paramètre de dose et de focus fixé) est réalisée. Tous les motifs 147G présents sur la plaque sont observés au CDSEM et le CD_{guide} est extrait des clichés obtenus grâce à l'utilisation du logiciel interne de l'équipement (TerminalPC). Ces données sont utilisées pour s'assurer de l'uniformité des dimensions critiques (CDU) obtenues à travers la plaque. La figure II-16 donne l'exemple d'une de ces images et la cartographie de la plaque. Chaque puce colorée en vert correspond à un CD mesuré à +/- 4% de la valeur cible (100nm). Sur cette plaque la moyenne du CD mesuré est de 101.3nm pour une variation 3σ à 2.3nm, ce qui valide les paramètres d'exposition.

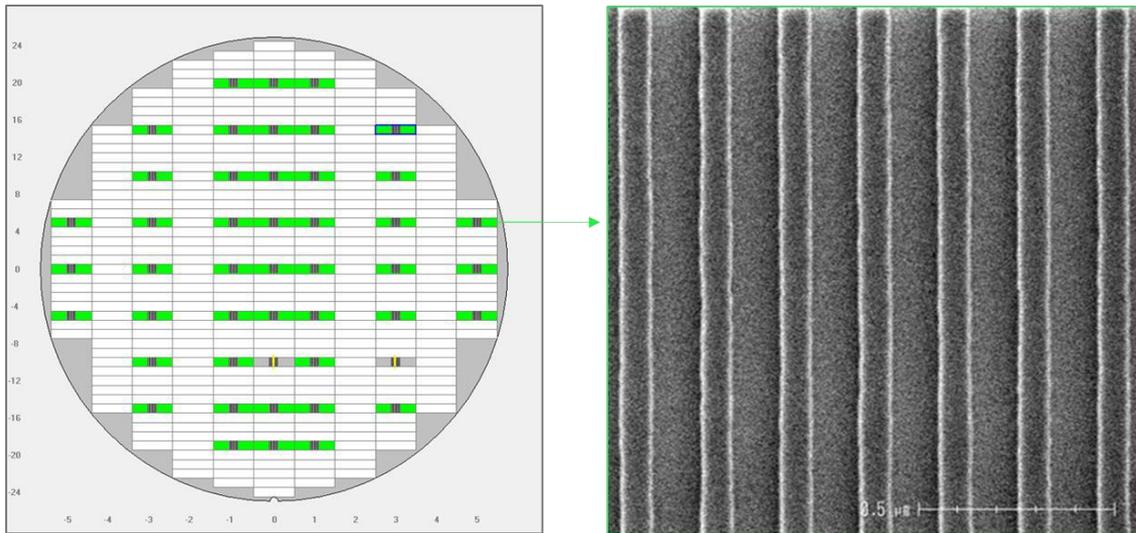


Figure II-16 Exemple de cartographie de mesure CD_{guide} sur une plaque à lithographie uniforme (CDU). L'image CDSEM est représentative de toutes celles enregistrées sur la plaque pour effectuer les mesures. Les puces vertes possèdent un CD_{guide} égal à la cible (100nm) à 8% près.

A noter cependant que, pour les motifs de fortes résolutions (pour une lithographie dry 193nm), les facteurs de formes imposés à la résine sont trop grands et entraînent la chute des motifs ligne/espace. Systématiquement, dans l'axe de référence 147, les motifs A à E ne sont pas suffisamment uniformes pour être utilisés. Le CD_{guide} minimal atteignable est donc limité à environ 95nm. La figure II-17 montre l'exemple d'un motif 147B après développement de la résine.

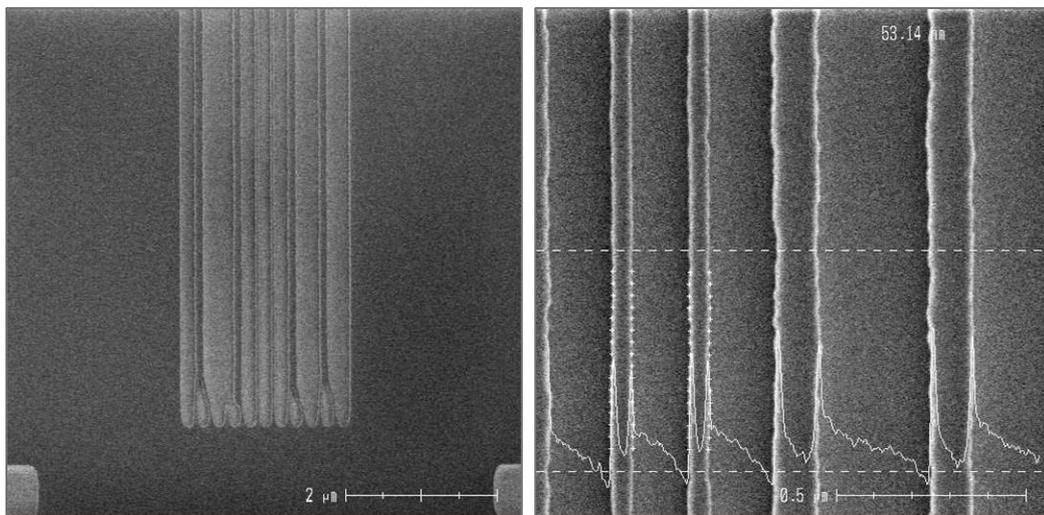


Figure II-17 Images CDSEM montrant l'exemple d'un motif guide 147B que l'équipement de lithographie ne parvient pas à correctement structurer dans la résine en raison de ses limites de résolution.

II.2 Transfert des guides résine dans un masque dur

II.2.A Equipements de gravure plasma

La gravure plasma est la méthode la plus répandue en microélectronique aujourd'hui pour transférer les motifs réalisés par lithographie dans un matériau actif ou un masque dur. Dans le cadre de cette thèse, deux chambres plasma radiofréquence (RF) du Leti fabriquées par la société LAM Research ont été utilisées. Dédiées à la gravure de plaques 300mm, elles sont équipées d'un spectromètre optique qui analyse le spectre d'émission du plasma, permettant ainsi de suivre l'évolution des espèces *in situ* et de détecter la fin d'attaque des matériaux gravés. La chambre LAM Versys Kyo, de type ICP utilisée ici est conçue pour la gravure des grilles en poly-silicium.

Le plasma est ici créé par des électrons générés à partir d'un champ électromagnétique induit par la circulation d'un courant RF dans une antenne (ou bobine) extérieure à la chambre. Comme représenté sur la figure II-18, ce champ électrique induit est provoqué loin de la plaque : contrairement à une chambre capacitive, ici la densité de plasma et l'énergie des ions sont découplées. Le contrôle de l'énergie des ions bombardant le substrat se fait via une source RF supplémentaire connectée au substrat par couplage capacitif, alors que le contrôle du flux ionique se fait via la source RF connectée à la bobine, qui crée le plasma par couplage inductif.

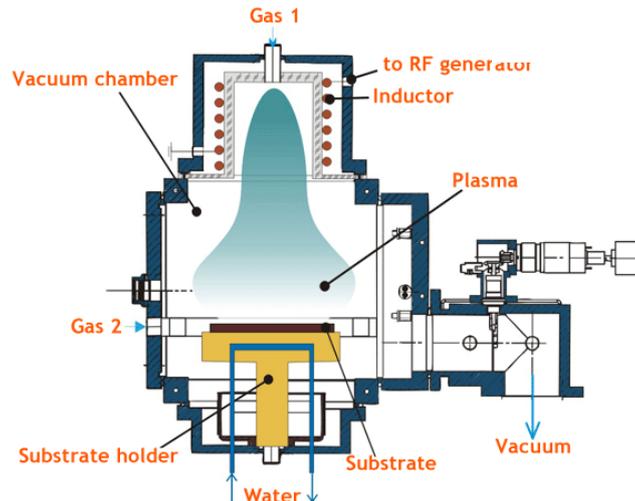


Figure II-18 Schéma d'une chambre plasma inductive (ICP). Le générateur RF, découplé de la chambre plasma, permet un contrôle de la densité électronique indépendant de l'énergie. [Chen05]

Puisque les électrons sont piégés par les lignes de champs magnétiques, la durée de vie des électrons est virtuellement plus longue. En conséquence, le taux de dissociation est très élevé et la densité plasma est importante. L'ICP a pour la même raison généralement besoin d'une pression moins importante qu'une chambre capacitive [Chen05].

Quatre paramètres sont disponibles pour optimiser les procédés de gravure sur cette chambre :

- La **puissance source** injectée dans l'antenne qui contrôle la densité des ions (0 à 1900W)
- La **tension « bias »** appliquée au substrat et qui contrôle l'énergie des ions (0 à 800 V)
- La **pression** de travail (4 à 100mtorr)
- Les **gaz injectés et leur débit**. Les principaux gaz disponibles sont : Cl_2 / HBr / O_2 / N_2 / CH_2F_2 / CF_4 / SF_6 et Ar. Leur injection dans le réacteur est assurée par des contrôleurs de débit massique. Les débits des gaz sont exprimés en sccm. Pour des raisons de reproductibilité plaque à plaque, un plasma de nettoyage et un dépôt de protection des parois sont régulièrement appliqués au réacteur.

II2.2.B Transfert des motifs de résine dans l'empilement SiARC/SOC

La chambre ICP est utilisée pour effectuer la gravure successive des 30nm de SiARC et des 95nm de SOC à travers le masque de résine. Le tableau de la figure II-19 donne le détail des paramètres de chaque étape. La première étape appelée « cure » n'est pas une étape de gravure. Elle consiste à renforcer la tenue mécanique de la résine et à lisser les flancs de ses motifs grâce au rayonnement des photons émis par un plasma de HBr [PMMB09]. La rugosité de la résine ainsi que la fidélité du dimensionnel transféré sont ainsi améliorées à cette étape. Les gravures du SiARC et du SOC utilisent des paramètres standards développés et utilisés quotidiennement au Leti pour ce genre d'empilement (seuls les temps de gravure sont à adapter en fonction des épaisseurs).

	Gaz	Temps (s)	Pression (mTorr)	Puissance de la source (W)	DC bias (V)
Cure	HBr	30	5	1320	0
Gravure du SiARC	CH ₂ F ₂ / CF ₄ / He	18	7	200	600
Gravure du SOC	HBr / O ₂	22	5	533	450

Figure II-19 Détail des paramètres plasma utilisés pour le transfert des motifs de guide en résine dans les masques durs SiARC/SOC.

Après transfert, une mesure CDU est de nouveau effectuée sur la plaque pour contrôler le dimensionnel des motifs 147G de référence. La moyenne du CD de ligne est décalée à 114.3nm (le 3 σ reste similaire à 2.2nm) contre 101.3nm après lithographie. Cet élargissement des CD par la gravure est un phénomène connu, abrégé CDbias, et doit être pris en compte et anticipé au niveau des paramètres d'exposition en lithographie. Ainsi, pour que les motifs 147G soit effectivement à 100nm de CD après gravure, il faut donc recalculer les paramètres (dose, focus) pour réaliser une lithographie de lignes à 90nm de CD. Cette compensation est effectuée sur toutes les plaques utilisées.

L'observation des lignes en vue de dessus ne permet pas de s'assurer de la forme des profils et de l'uniformité des CD dans la profondeur. Pour s'en assurer, l'observation d'une section transverse de ligne est effectuée. Il est à noter que le logiciel de l'équipement permet de mesurer des cotes sur les images enregistrées, mais il ne prend pas en compte l'impact de l'angle de vue d'observation (de 0 à 20°). Les valeurs obtenues sont donc des dimensions relatives. Dans le cas des structures ligne/espace discutées précédemment qui serviront de guide à l'étape DSA, la figure II-20 montre des clichés MEB en coupe à différents angles de vue. Le profil vertical et le CD constant dans la profondeur valident les étapes de lithographies et de gravure détaillées jusqu'ici.

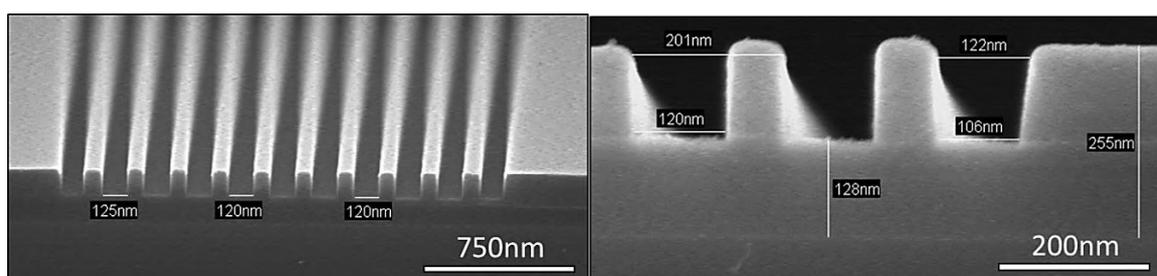


Figure II-20 Image de microscopie à balayage en coupe transverse permettant d'évaluer le profil et la dimension des guides transférés dans l'empilement SiARC/SOC par plasma.

II.3 Métrologie d'évaluation des performances DSA

Pour un procédé DSA considéré pour des applications de type ligne/espace, les exigences des prochains nœuds technologiques selon l'ITRS (en 2015) sont rappelés :

- Une uniformité des dimensions critiques (CDU) de ligne inférieure à 10% du CD de ligne.
- Une défektivité de 0.01 défaut/cm² (logique) ou 1 défaut/cm² (mémoire)
- Une rugosité de ligne inférieure à 2nm

Cette section s'attache à détailler les moyens et méthodes mis en place pour mesurer et contrôler ces différents paramètres (CD, défauts et rugosité) indiquant la performance de la lithographie DSA réalisée dans ce travail de thèse.

II.3.1 Evaluation des dimensions critiques au CD-SEM

La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir des images haute résolution de surface, utile en lithographie pour évaluer la morphologie et le dimensionnel des structures réalisées. Un MEB de laboratoire n'est cependant pas adapté pour la revue rapide de centaines de motifs (réglages optiques, localisation manuelle des motifs, acquisition...). L'industrie s'est donc dotée d'équipements MEB de haute résolution adaptée au format 300mm et appuyés par une suite logicielle qui permet l'automatisation des observations et des mesures. Ils sont appelés MEB aux dimensions critiques ou CD-SEM, pour *Critical Dimension Scanning Electron Microscopy*.

Un appareil de l'équipementier HITACHI (gamme CG4000) est utilisé au Leti pour effectuer l'acquisition d'images des structures lamellaires en surface libre ou en graphoépitaxie. A partir des images la mesure des dimensions critiques (CD) de ligne est possible. Elle peut être effectuée via une interface logicielle propriétaire appelé TerminalPC qui extrait le contour de ligne selon un seuillage du niveau de gris de l'image.

Les paramètres d'acquisition d'images par le CDSEM et de mesure sur TerminalPC sont tous laissés à la discrétion de l'utilisateur. Des paramètres optimisés pour les PS-*b*-PMMA utilisé par le laboratoire de lithographie du Leti ont été utilisés comme base de travail et sont indiqués dans le tableau de la figure II-21. Ces paramètres sont ceux utilisés pour toutes les images en surfaces libres et en graphoépitaxie présentées dans ce travail de thèse. En ce qui concerne la défektivité et de la rugosité, des optimisations (discutées dans les sections suivantes) à partir de ces paramètres ont été réalisées pour prendre en compte les spécificités propres à chaque mesure.

	Guide (CD)	Post DSA (Observation)	PostDSA (CD et défauts)	PostDSA (Rugosité)
Tension d'accélération	500 V	800 V	800 V	500 V
Intégration	32	32	64	32
Scan	Carré	Carré	Carré	Rectangulaire
Grossissement	100K	Autour de 100K	100K	300K (x) / 49K (y)
Nombre de pixel	512	512	1024	1024
Taille du pixel	2,66 nm	Autour de 1,33 nm	1,33 nm	0.45nm (x) / 2,75nm (y)

Figure II-21 Paramètres d'acquisition des images CDSEM en fonction de la nature des matériaux observés et de la mesure à effectuer.

II.3.2 Méthodes d'évaluation de la défektivité

Pour évaluer la qualité de l'assemblage d'un copolymère, une façon répandue consiste à mesurer un taux de défektivité à partir d'un échantillonnage en vue de dessus de la structure. Pour des lamelles, on considérerait qu'un assemblage « parfait » consisterait en une succession de lignes parallèles entre elles, avec une longueur de corrélation suffisante pour que la dimension d'un grain soit bien supérieure à une centaine de fois la période L_0 du polymère. La conséquence d'un écart à cette idéalité, est l'apparition de « défauts » d'intersection et de dédoublement dans la structure lamellaire. C'est cette définition qui a été utilisée pour développer un logiciel de détection de défauts.

Ce travail a été réalisé sur la base d'un logiciel propriétaire du Leti conçu pour identifier et comptabiliser trois catégories de défauts, représentés sur la figure II-22, sur des images CDSEM en vue de dessus de copolymère lamellaire : les interruptions de lignes, les divisions de lignes en plusieurs autres, et les structures isolées (de taille inférieure à $0.1 \cdot L_0$).

La méthode d'analyse suit le protocole suivant : l'image subit avant tout une transformée de Fourier pour extraire les informations de périodicité depuis l'espace réciproque. Cette étape se suffit à elle-même et peut être effectuée indépendamment de la détection des défauts. Ensuite, l'image est binarisée selon un seuil de niveau de gris arbitraire laissé à la discrétion de l'utilisateur (mais ensuite laissé fixe pour une même série de données). A partir de cette nouvelle image binaire (lamelle de PS en blanc, PMMA en noir) chaque ligne est sectionnée en tronçons dans lesquels le barycentre de la largeur de ligne est déterminé. Tous les barycentres d'une même ligne sont reliés entre eux pour former le « squelette » de la ligne. Toutes les intersections et interruptions de ces squelettes sont alors comptabilisées comme un défaut. Le logiciel retourne ensuite les valeurs détaillées pour chacune des populations de défauts, image par image ou moyennées sur la série de données.

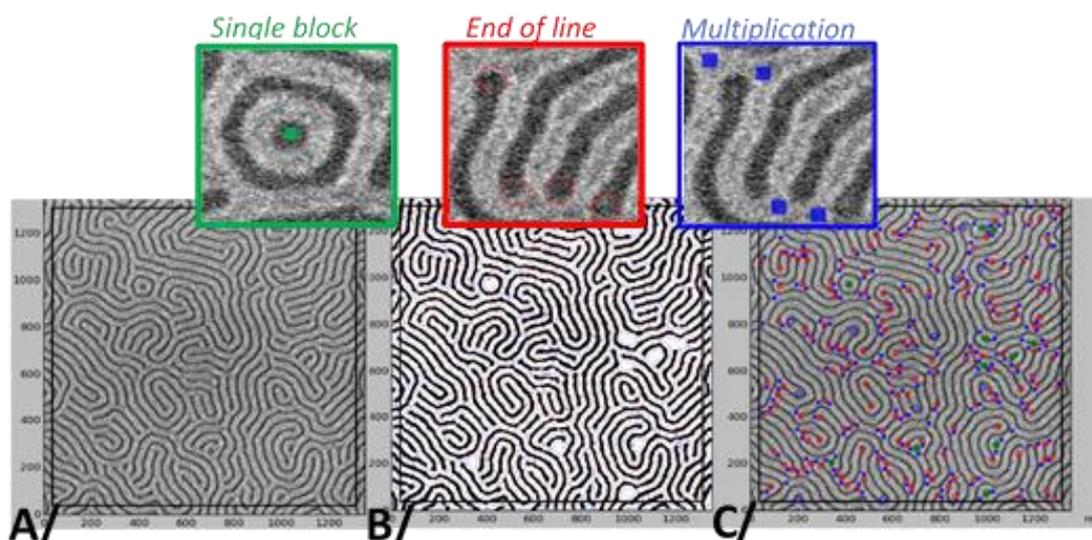


Figure II-22 Images CDSEM en vue de dessus pour la détermination d'un niveau de défaut DSA. L'image initiale (A) est traitée par le logiciel DeBOARa pour être binarisée (B), ce qui permet ensuite la création du squelette de chaque ligne et la localisation des défauts (vert, un bloc taille inférieure à $0.1 \cdot L_0$; rouge, une ligne interrompue ; bleu, la fusion de lignes).

Avant d'utiliser cet outil pour générer des statistiques, sa stabilité de mesure a été évaluée sur un procédé d'assemblage standard et maîtrisé du L38 couché à 40nm d'épaisseur sur un film greffé de PS-*r*-PMMA (UL1304) en surface libre (recuit à 230°C pendant 5min). Premièrement, pour une

unique plaque 300mm, l'impact du nombre d'images mesurées sur la statistique finale est représenté figure II-23. Aucune variation significative n'est démontrée sur le taux de défauts global ou détaillé quand l'échantillonnage augmente de 10 à 40 images. Cette évaluation indique que la dimension des images CDSEM choisie est cohérente et suffisante pour apporter une statistique stable et fiable dès 10 images. Par la suite, la règle générale de 25 images est appliquée à toute mesure sur une plaque (cohérent avec une cartographie 300mm de mesure nord/sud/est/ouest à 5 images).

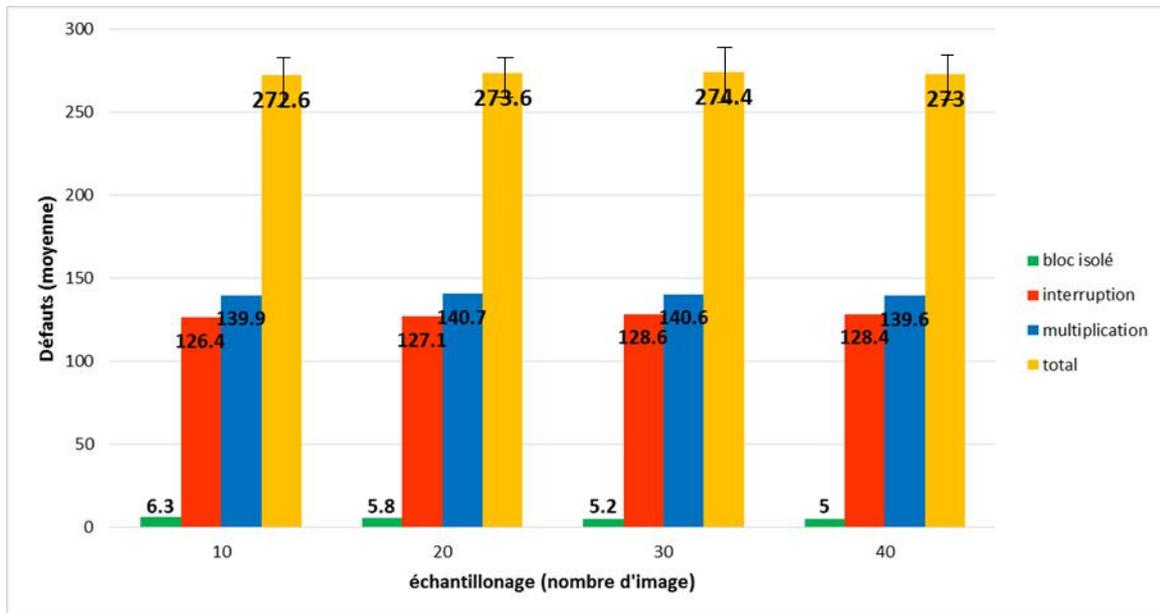


Figure II-23 Impact de la quantité d'images CDSEM utilisées pour la mesure du nombre de défauts moyens sur la plaque (images à 100K)

Dans un second temps, pour écarter l'éventualité d'une influence de l'équipement, la figure II-24 montre les niveaux de défektivité sur une même plaque selon trois variations l'emplacement sur la plaque des images mesurées au CDSEM. Les résultats montrent une variation négligeable des taux de défauts globaux ($3\sigma < 3\%$). La répétabilité dite « intra-plaque » est assurée.

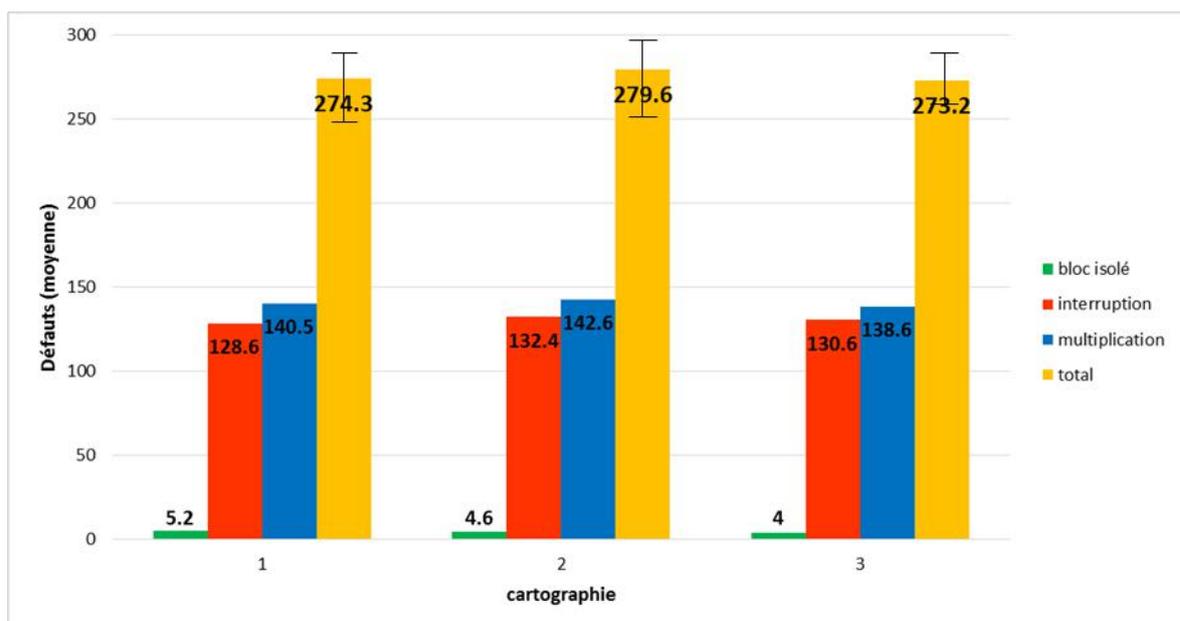


Figure II-24 Impact de la position sur la plaque 300mm des images CDSEM utilisées pour la mesure du nombre de défauts moyens sur la plaque (images à 100K)

Enfin, trois plaques sont réalisées à l'identique (L38 sur sous-couche 1304 recuit à 230°C pendant 5min) sur trois dates différentes et mesurées dans la foulée avec une cartographie de mesure, une condition de prise d'images et des paramètres de seuillage fixée. Comme observé figure II-25, des variations plus notables apparaissent, mais restent dans la limite des 3.9% (3σ) et sont probablement imputables à des variations procédés (batch de matériaux et/ou stabilité épaisseur du film déposé) que la mesure elle-même.

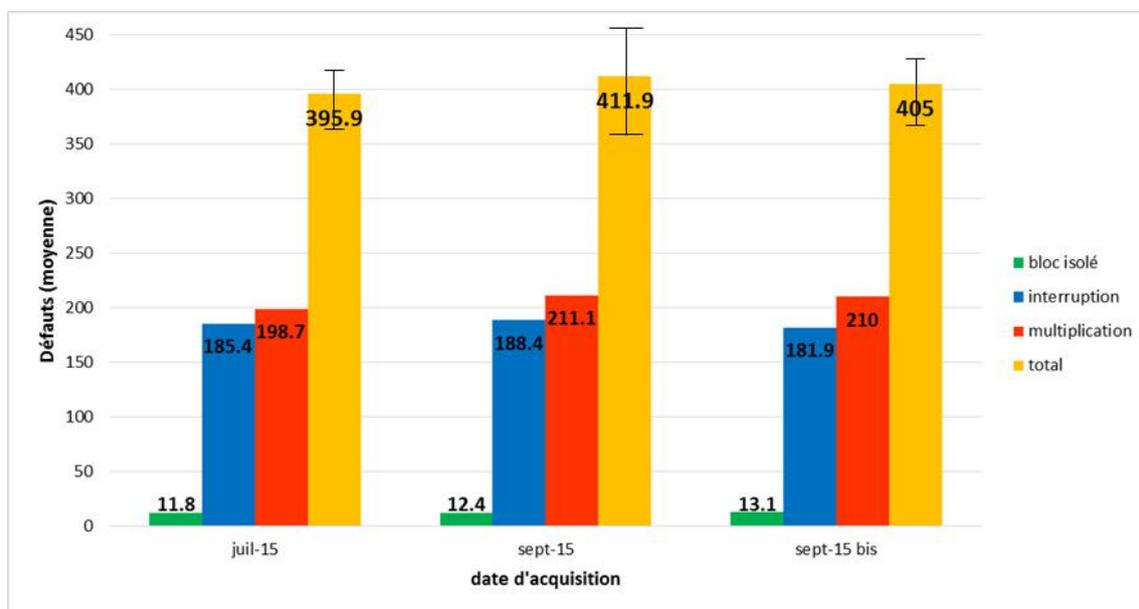


Figure II-25 Evaluation de la stabilité dans le temps des niveaux de défauts moyens enregistrés par l'acquisition d'un assemblage de L38 réalisé à l'identique (images à 200K).

Enfin, comme démontré en figure II-26, ce module de détection a également été adapté à la mesure de copolymères organisés par graphoépitaxie. Effectivement, la présence des structures de guides demande des algorithmes supplémentaires pour soustraire leur impact pendant les étapes de binarisation et de transformée de Fourier : sans cela, des défauts supplémentaires peuvent apparaître, et la périodicité du guide peut fausser la mesure de la périodicité du copolymère. Cette fonctionnalité est devenue utilisable dans les derniers mois de ce travail de thèse. Son développement sur les niveaux DSA aura permis l'élaboration d'une étude statistique présentée dans le chapitre III.

Malheureusement cette fonctionnalité n'est pas utilisable une fois que les motifs DSA sont transférés dans les différentes couches de l'empilement technologique décrit dans le chapitre IV. En effet, chaque matériau de l'empilement possède un contraste différent au CDSEM (oxyde, résine, silicium) qui nécessite de réadapter les algorithmes de retrait des structures de guide pendant la binarisation. Par manque de temps, cette étude n'aura pas pu être reproduite pour les différents niveaux de l'empilement technologique présenté dans le chapitre IV.

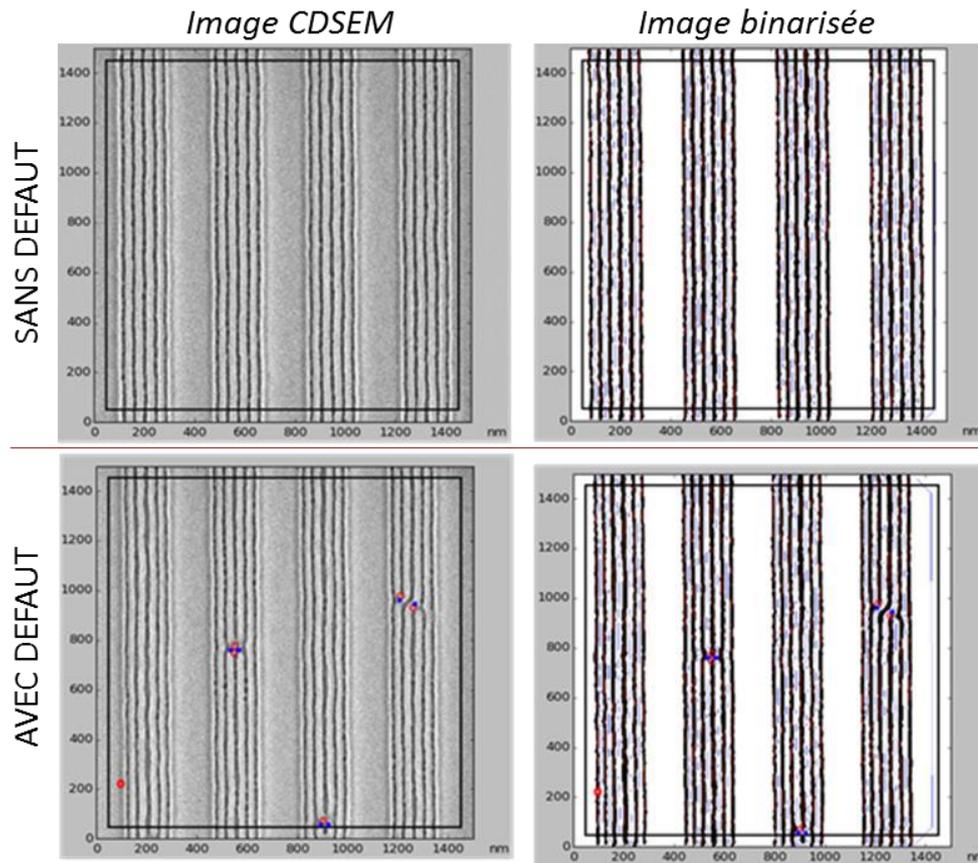


Figure II-26 Image CDSEM en vue de dessus de L38 organisé en graphoépitaxie sans défaut (A) et avec défaut (B). Les images d'origine (à gauche) peuvent être traitées par le logiciel DeBOARa pour isoler la présence des défauts existants (et sans créer des défauts virtuels lors du traitement des images).

II.3.3 Méthodes d'évaluation de la rugosité de lignes

Comme évoqué dans le chapitre I, la mesure de la rugosité reste primordiale pour positionner la lithographie DSA pour une insertion dans l'industrie. De nombreuses études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, ont démontré que la rugosité de lignes impacte les performances finales des transistors. Le travail de simulation réalisé par *Oldiges et al.* fait référence : il démontre comment l'augmentation de rugosité dégrade fortement les courants de fuite et la tension de seuil d'un dispositif [OQPS00]. Ces diminutions des performances sont validées par le travail expérimental du groupe de *Kim*, et sont d'autant plus importantes à prendre en compte pour le DSA qu'elles s'amplifient pour des structures de faible résolution (inférieure à 85nm) [LSKW04].

La rugosité de bord de ligne se définit en deux paramètres explicités en détail dans la figure II-27 : la *Line Width Roughness* (LWR) et la *Line Edge Roughness* (LER) :

- La LWR représente mathématiquement l'écart-type (à 3σ) de la largeur de la ligne « w », ce qui permet de prendre en compte 99.7% de la distribution normale des CDs de cette ligne mesurée expérimentalement en vue de dessus avec un équipement de type CD-SEM.
- La LER, de manière analogue, correspond à l'écart-type (à 3σ) de la distance entre le bord de ligne (à gauche ou à droite) et une droite référence (figurée en rouge) marquant la position moyenne du bord de ligne (*i.e.*, un bord de ligne idéal).

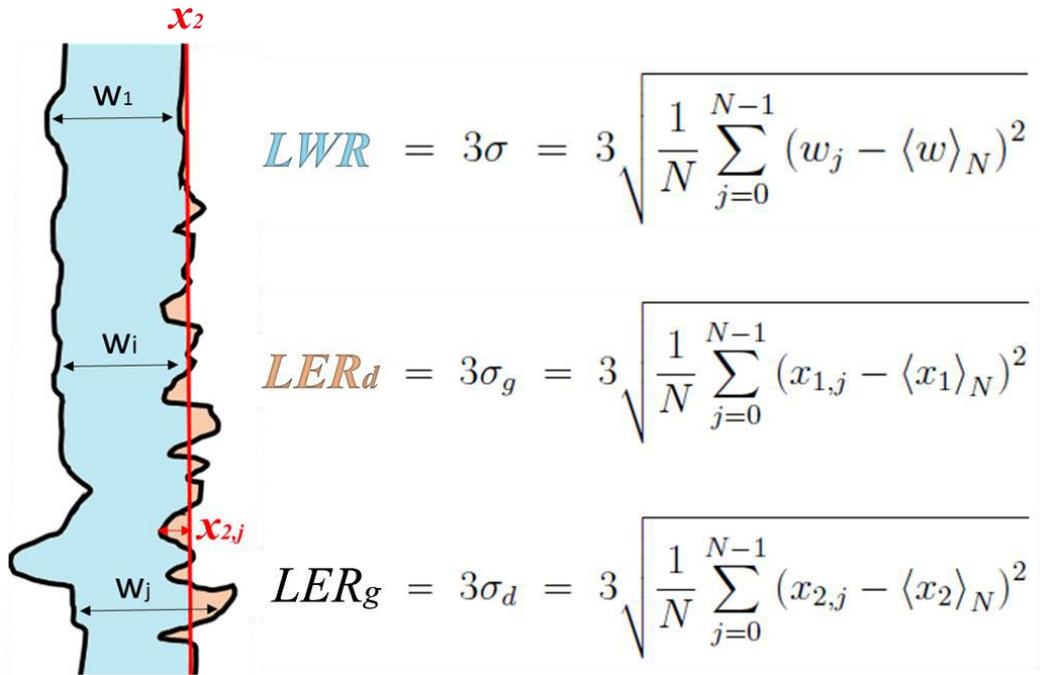


Figure II-27 Schéma définissant les notions de rugosité de largeur de ligne (LWR) et de bord (gauche et droit) de ligne (LERg et LERd).

La mesure de multiples points le long des bords d'une ligne permet donc en théorie de calculer ces deux informations de rugosité. Cependant, il est généralement admis que ces seules mesures d'écart-types ne traduisent que l'amplitude d'une rugosité en réalité plus complexe, et que des analyses spectrales sont nécessaires pour prendre un compte des facteurs fréquentiels comme la longueur de corrélation et l'exposant de rugosité [APMF12].

Le détail de la réalité d'une rugosité est complexe, sa compréhension nécessite une théorie et des compétences non abordées ici. Le modèle d'analyse spectrale de la rugosité utilisé dans ce travail de thèse sera seulement résumé ici en des termes simplifiés adaptés de la littérature. Il est entièrement basé sur le travail de *Laurent Azarnouche*, qui a développé une méthode de calcul non biaisé de la rugosité spécifiquement pour les lignes de résine 193nm de taille inférieure à 100nm. C'est un travail qui fait référence au sein du Leti et déjà très proche des structures étudiées dans la thématique du DSA. Pour résumer ce travail, la rugosité, vue comme une irrégularité de surface, peut être représentée par des modèles de fractales qui font intervenir un **exposant de rugosité α** dont la diminution traduit un profil irrégulier. Aussi, **la longueur de corrélation ξ** définit une distance limite entre deux points d'un bord de ligne au-delà de laquelle ils peuvent être considérés comme indépendants dans leur apport à la rugosité. La modélisation poussée de la rugosité doit prendre en compte ces deux facteurs en plus de l'écart-type σ des **CDs**, et de nombreux auteurs modélisent ces paramètres en se basant sur une fonction d'autocorrélation simplifiée décrite par la physique statistique :

$$Rm = \sigma^2 * e^{(-\frac{\Delta y}{\xi})^{2\alpha}} \quad \text{Équation II-5}$$

Pour extraire tous ces facteurs d'une mesure et retourner à une valeur de la rugosité σ , on utilise la méthode de régression de la densité spectrale de puissance, ou PSD (de l'anglais *Power Spectral Density*). C'est une fonction communément admise comme primordiale pour évaluer le poids des différentes fréquences spatiales qui composent une rugosité et pour s'affranchir des variations du bruit d'équipement d'une mesure à l'autre.

Premièrement, si l'on imagine une série de points de mesures CD le long d'une ligne de résine acquise par une image CD-SEM en vue de dessus, une « PSD expérimentale » notée P_n peut être tracé comme la transformée de Fourier de sa fonction d'onde « K_n » grâce aux définitions suivantes :

$$P_n = \left\langle \frac{\Delta y}{2\pi N} \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{N-1} (w_j - \langle w \rangle_N) (w_l - \langle w \rangle_N) e^{ik_n(j-l)\Delta y} \right\rangle_{N^*} \quad \text{Équation II-6}$$

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n \quad n = 0, 1, 2, \dots, N-1$$

Où « N » est le nombre de point de mesure, « w_j » le CD de la ligne à la position y_j , « L » la taille de la fenêtre d'observation (le FOV) et « Δy » est l'intervalle de mesure, c'est-à-dire ici la résolution de la prise d'image. On obtient alors un spectre symétrique autour de $\Delta y/2\pi N$ dont l'intervalle de fréquence « utile » est borné par la résolution « Δy » dans les hautes fréquences et la fenêtre d'observation « L » dans les basses fréquences.

Dans un second temps, grâce à la modélisation développée dans le travail d'*Azarnouche*, une expression simplifiée de la PSD faisant apparaître la fonction d'autocorrélation et les contributions réelles et bruitées de l'écart-type est possible :

$$P_n = \frac{\Delta y}{2\pi N} \sigma_{\text{réel}}^2 \left[\sum_{m=0}^{N-1} 2e^{-\left|\frac{m\Delta y}{\xi}\right|^{2\alpha}} \cos(k_n m \Delta y) (N-m) \right] + \frac{\Delta y}{2\pi} \sigma_{\text{bruit}}^2 \quad \text{Équation II-7}$$

$$\text{Avec la définition : } \sigma_0^2 = \sigma_{\text{réel}}^2 + \sigma_{\text{bruit}}^2$$

La méthodologie consiste alors à ajuster le modèle à l'expérimental en faisant varier les paramètres ξ , α et σ_{bruit} . Il est alors possible d'estimer une valeur réelle de l'amplitude de rugosité décorrélée du bruit équipement.

Comme l'équation II-7 le montre, l'obtention d'une PSD expérimentale à partir d'une série de points de mesures de CDs est extrêmement dépendante des paramètres de prise d'image. Idéalement, pour un ajustement parfait entre l'information expérimentale et le modèle, il faudrait réaliser l'acquisition de points le long d'une ligne de longueur « N » tendant vers l'infini tout en conservant la meilleure résolution possible sur l'équipement. Logistiquement, le CDSEM utilisé au Leti permet de faire un compromis : la prise d'image peut être faite avec un pixel rectangulaire. Dans la direction « x », perpendiculaire à la ligne, le grossissement est fixé à 300K (grossissement) pour maintenir une résolution maximale dans l'évaluation du CD (pixel à 0.45nm). Dans la direction « y » parallèle à la ligne, le grossissement est fixé à 49K (grossissement), ce qui permet de prendre en compte 2.8 μm de longueur de ligne dans une seule image. L'obtention de plusieurs de ses images rectangulaires sur une même plaque permet de se rapprocher de l'idéalité tout en conservant une méthode de prise d'image rapide et simple.

Une fois la série d'images obtenue, l'interface logicielle propriétaire du Leti, « DGmage », adaptée de l'interface HITACHI propre au CDSEM est utilisée pour effectuer les mesures. Ce logiciel permet de détecter le bord de ligne dans une image selon un jeu de trois paramètres fixés par l'utilisateur. Le paramètre « *Inspect Area* », IA, représente la taille de la boîte de mesure ; le paramètre N représente le nombre de points de mesure « w » présents dans cette boîte ; le paramètre de « *sum line* », S, va quant à lui moyenner les pixels selon la direction y . Les valeurs

choisies pour ces trois paramètres sont primordiales dans la création de la PSD expérimentale : elles doivent optimiser la quantité d'informations fournies, sans pour autant lisser la rugosité, chevaucher des pixels entre eux ou encore affaiblir les composantes hautes fréquences du spectre. Pour les images à 1024 pixels réalisées dans le cadre de cette thèse, les paramètres recommandés sont fixés à $IA=800$, $N=400$ et $S=2$ comme représentés figure II-28.

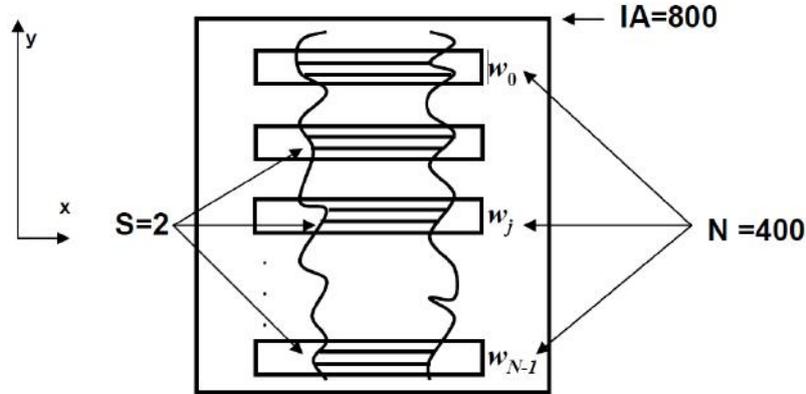


Figure II-28 Schéma du protocole de mesure de rugosité d'une ligne en fonction des paramètres de la boîte de mesure définissant sa taille (IA), son nombre d'éléments finis (N) et la quantité de points de mesures dans chacun de ces N éléments finis (S) [Azar06].

Pour limiter l'impact du faisceau d'électron sur le polymère tout en gardant une bonne résolution, des images à 1024 pixels sont acquises avec une intégration de 32 frames sous un faisceau généré à 500V. Le choix du nombre de frames reste arbitraire : une étude de son impact sur les valeurs réelles et bruitées de la rugosité de ligne de résine PMMA à 70nm de CD est présentée figure II-29. Quelle que soit la valeur du nombre de frames, l'impact des électrons est immédiat et lisse les flancs de ligne. Cependant, ne pas suffisamment intégrer l'image revient à conserver énormément de bruit électronique. Le compromis de 32frames est donc choisi comme le meilleur compromis car il correspond à la zone où le bruit électronique chute fortement.

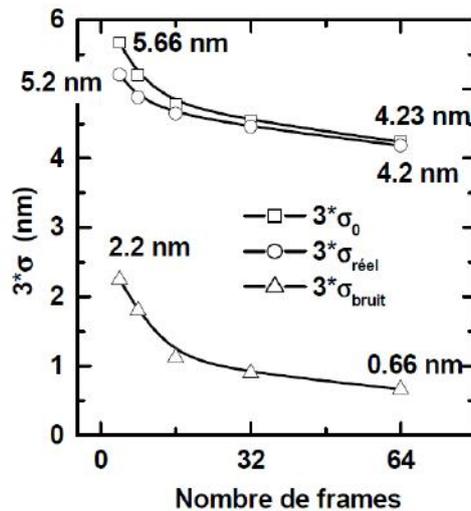


Figure II-29 Influence de l'intégration de l'image CDSEM sur la rugosité (total, réelle et bruité) mesurée [Azar06].

Il est impossible d'être catégorique sur l'obtention d'une valeur réelle de rugosité tant elle est impactée par l'observation et la résolution accessible. De plus, dans la littérature DSA, ces

informations d'acquisition et de traitement sont très partiellement communiquées, ce qui rend peu aisée une comparaison fiable des résultats. Cependant, avec le jeu de paramètres ici utilisé dans tous les résultats à suivre, une méthode robuste et rigoureuse d'extraction d'une valeur non-biaisée, non-bruitée de la rugosité est fournie comme système de référence au sein duquel des comparaisons fondées peuvent être faites. L'utilisation concrète du logiciel est présentée en annexe 2.

Pour terminer, et bien que ce ne soit pas le cadre de ce travail de thèse, il est à noter le fort intérêt de tout ce travail de modélisation par PSD de la rugosité des copolymères à blocs. Une véritable étude approfondie de métrologie pourrait par exemple permettre de déterminer la nature de la rugosité propre au polymère (phénomène stochastique ou non, type de corrélation entre les bords droits et gauches de la ligne, fréquences caractéristiques de rugosité).

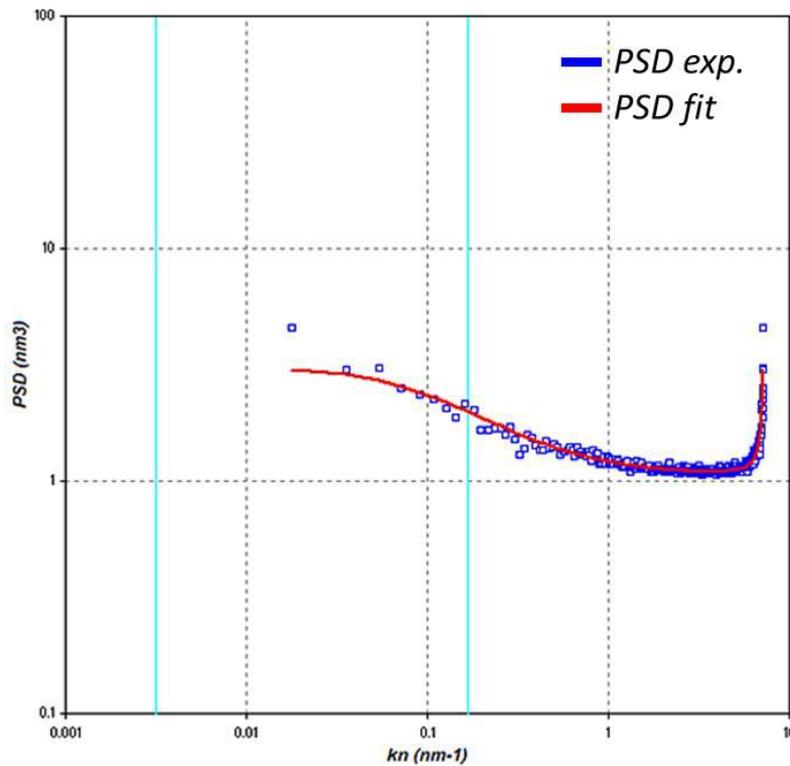


Figure II-30 Exemple d'une PSD expérimentale (points bleus) obtenue par la mesure de 52 images CDSEM aux dimensions spécifiques (scan rectangulaire, 300K(x) / 49K(y)). La PSD théorique (rouge) calculée à partir des informations de l'image et celles renseignées par l'utilisateur (S, N et IA) permet d'obtenir une valeur non bruitée de la rugosité.

II.3.4 Mise en place d'une routine de métrologie

Le CDSEM est capable de suivre des automatisations de mesure qui lui permettent de réaliser les clichés aux multiples paramètres adaptés à chaque catégorie de mesure (présentés dans le tableau de la figure II-21). Cependant, après chaque déplacement à la surface de la plaque, l'équipement est contraint de réaliser une routine rapide d'alignement et de réglages des paramètres d'acquisition. Cela implique que le faisceau électronique de l'équipement balaie plusieurs fois les structures DSA avant leur acquisition. La sensibilité des matériaux polymère aux électrons nécessite donc d'utiliser un schéma de mesure intelligent qui réduit au maximum les risques de surexposition.

Par exemple, avant les étapes DSA, la mesure initiale des CDguides implique forcément que les structures de guides observées soient impactées par le faisceau électronique. Même si l'impact sur le dimensionnel est minime, l'état de surface peut être modifié et impacter le greffage. Pour

s'affranchir au mieux de l'impact des électrons, une routine spécifique de mesure à l'échelle des structures guides a été développée. Elle consiste à tirer profit des 10 micromètres de long de ces structures. Comme résumé par la figure II-31, sur un même champ de structures identiques, la mesure initiale (étape 1 en bleu) des CDguides est effectuée dans la partie supérieure du champ. Après les étapes DSA, l'échantillonnage rectangulaire nécessaire à la mesure de la rugosité (voir chapitre II.3.3) est lui effectué dans la partie inférieure du champ (étape 2 en vert). Enfin, l'échantillonnage à plus faible grossissement pour l'analyse des défauts (étape 3 en rouge) est effectué en chevauchement de l'étape précédente : le faisceau électronique impacte le dimensionnel mais pas la morphologie des défauts déjà présents.

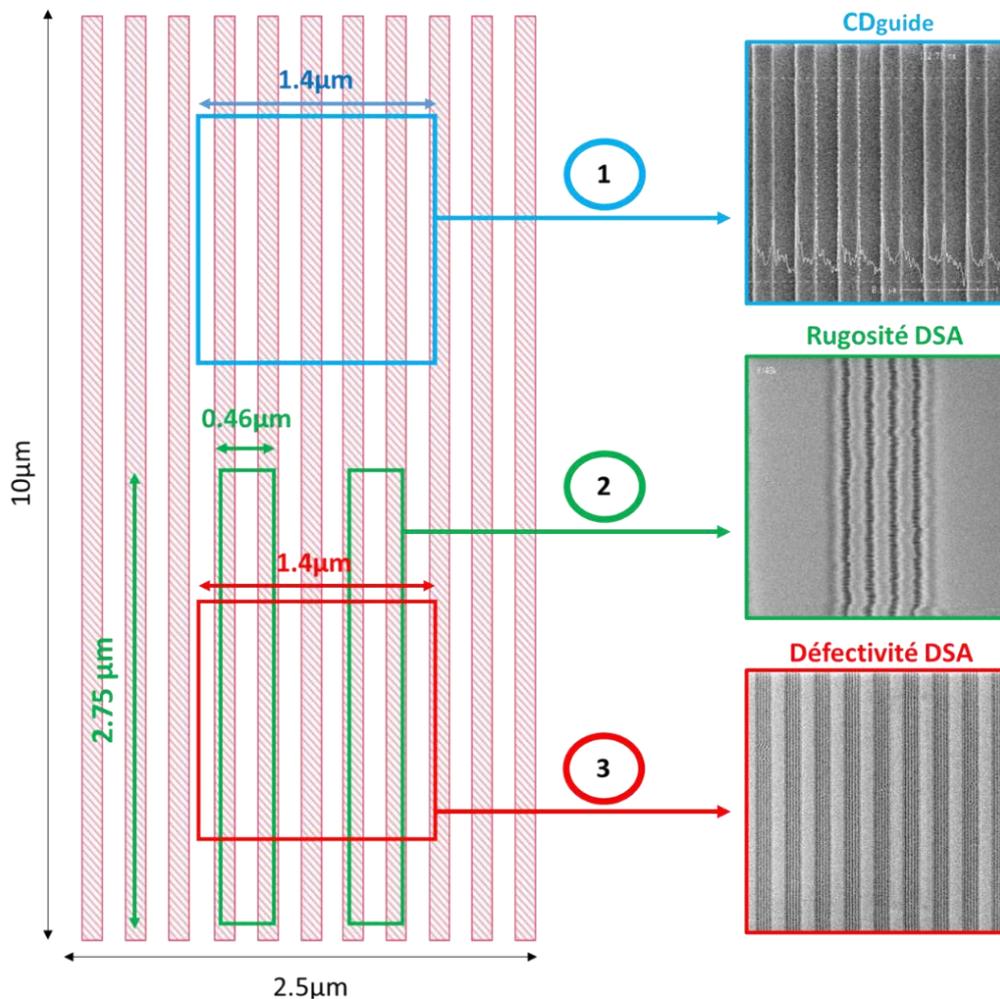


Figure II-31 Schéma expliquant la méthodologie de prise d'image sur un champ de tranchées (rose) optimisé de manière à pouvoir associer la mesure du CDguide avec les performances DSA au même endroit, tout en réduisant au minimum l'impact du faisceau électronique sur les structures polymères. La mesure du CDguide dans le champ (bleu) est effectuée avant les étapes DSA. Après assemblage du L38, les méthodes de cartographie du CDSEM permettent de retrouver le même emplacement, mais d'effectuer une prise d'image sans chevauchement pour la rugosité (vert). Les images pour la défectivité, peu impactées par le faisceau, se superposent aux précédentes (rouge).

Les différentes méthodes de réalisation et de caractérisation des lamelles de PS-*b*-PMMA en couche mince peuvent à présent être mises en pratique dans les études des chapitres restants. Des rappels au présent chapitre seront faits lorsque les détails expérimentaux sont d'importance dans l'effort de compréhension.

Chapitre III- Lithographie DSA par graphoépitaxie : évaluation initiale des performances sur ligne pilote 300mm

Dans ce chapitre, il est question du travail réalisé sur échantillon et plaque 300mm pour déterminer et optimiser différents paramètres d'assemblage qui permettront de réaliser la meilleure lithographie possible avec le matériau L38, en termes d'uniformité CD, de défektivité et de rugosité, en vue de son intégration dans le projet « nanofils » développé dans le chapitre IV.

III.1 Introduction

La philosophie de ce chapitre consiste dans un premier temps à utiliser le copolymère assemblé en surface libre sur une plaque de 300mm pour accéder à des données statistiques sur de grands échantillonnages et ainsi tirer des tendances sur le comportement intrinsèque du copolymère L38, c'est-à-dire non soumis à la contrainte d'un confinement topologique. Les données accumulées permettront ainsi d'optimiser les paramètres d'assemblages en termes de qualité de la morphologie des lignes obtenues, et de leur proportion à maintenir un ordre à grande distance. Une fois ces optimisations acquises, le matériau L38 peut être utilisé pour des premiers tests en graphoépitaxie sur échantillon : son assemblage préalablement optimisé permet de rapidement identifier l'influence propre à la contrainte topologique sur les lamelles. Trois véhicules de test en graphoépitaxie sont élaborés pour étudier l'influence de l'état des surfaces en contact avec le copolymère sur sa morphologie. Ce critère morphologique est utilisé pour identifier les mécanismes d'influences propres à la graphoépitaxie et ainsi tracer grossièrement les zones où commensurabilité, confinement et épaisseur du polymère permettent les assemblages les plus uniformes.

Ces premières zones de confiance, appelées fenêtres de procédés, permettent de tester la graphoépitaxie à l'échelle d'une plaque 300mm et d'accéder à l'échantillonnage nécessaire pour que des données numériques statistiques de CD, de défektivité et de rugosité viennent affiner les contours des fenêtres de procédés. Ce chapitre se conclut alors par l'établissement d'un procédé optimisé pour l'obtention d'un assemblage dans la morphologie lamellaire voulue, uniforme sur une plaque 300mm et dans l'épaisseur du film, avec les différentes spécificités et limitations matériaux et procédés à respecter.

Enfin, il faut garder à l'esprit que chronologiquement le travail de ce chapitre précède l'élaboration d'une gravure plasma spécifique et sélective pour le matériau L38, qui ne sera élaboré qu'à partir de l'intégration dans le masque du projet « nanofils » présenté dans le chapitre IV. Sans cette gravure, la caractérisation du procédé en graphoépitaxie dans ce chapitre III reste donc limitée aux lamelles de PS et de PMMA en vue de dessus ou en coupe. Pour les observer correctement, le contraste entre ces lamelles doit être augmenté soit en retirant entièrement la phase PMMA par voie de solvant, soit en retirant seulement quelques nanomètres par un plasma d'O₂ avec une faible vitesse de gravure. Dans les deux cas, la question demeure de savoir la pertinence des mesures et observations effectuées après ces traitements de révélation.

De manière générale, le traitement par solvant conserve la morphologie fidèle de la phase restante (mis à part les effets de capillarité possible) mais perturbe les dimensions par absorption de solvant dans la phase PS (augmentation du volume libre des chaînes polymère). Le traitement par plasma non sélectif ne conserve pas le dimensionnel et peut faire disparaître des défauts de structures : cependant, étant donné le temps court d'exposition, l'impact du plasma O₂ utilisé ici est considéré comme faible et conserve les ordres de grandeur des tailles de domaines PS et PMMA. Il est donc admis que ces traitements n'empêchent pas d'observer des tendances propres au matériau en valeur relative. Cependant, il est évident que la mesure des dimensions absolues des lamelles n'est jamais vraiment réalisable. L'intérêt final des lamelles étant la réalisation des structures nanofils aux dimensions spécifiées par les règles de dessins des circuits logiques, les seules valeurs absolues qui comptent seront donc celles obtenues après transfert des lamelles dans le chapitre IV.

III.2 Optimisation des paramètres de l'auto-assemblage du L38

III.2.1 Optimisation du couple temps (t) et température (T)

Plusieurs plaques 300mm sont réalisées avec le copolymère L38 déposé à une épaisseur de 40nm sur la sous-couche PS-*r*-PMMA dédié (UL1304) selon la procédure expérimentale décrite dans le Chapitre II.1. La température du recuit d'assemblage varie pour chaque plaque et est comprise entre 180°C et 250°C. Dans cette première étude, le temps de recuit est fixé à 5min pour étudier individuellement l'influence de la température. Le choix de démarrer cette étude à 180°C n'est pas arbitraire, il repose sur l'idée de travailler bien au-dessus des transitions vitreuses des deux blocs pour atteindre des cinétiques d'organisation qui permettent l'assemblage des lamelles en moins de 5min. La borne supérieure de 250°C est quant à elle fixée par les habitudes en lithographie 193nm : les matériaux SiARC et SOC (utilisés pour la réalisation des guides) sont rarement utilisés au-delà de cette température. Les résultats sont présentés figure III-1. Pour chaque condition, et en utilisant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.3, la période moyenne calculée par transformée de Fourier est indiquée en violet, ainsi que le nombre total moyen de défauts enregistrés en jaune avec à côté le détail des trois types de défauts. Il est intéressant de noter que des différences quantifiables apparaissent entre deux conditions de température là où l'inspection visuelle seule n'aurait pu les différencier. Dans cet intervalle de température, la tendance est que la quantité de défauts à l'interface avec l'air diminue avec une augmentation de la température de recuit. Dépasser les 200°C semble crucial tant le gain en défektivité entre les conditions 180°C et 215°C est important (70% de défauts en moins).

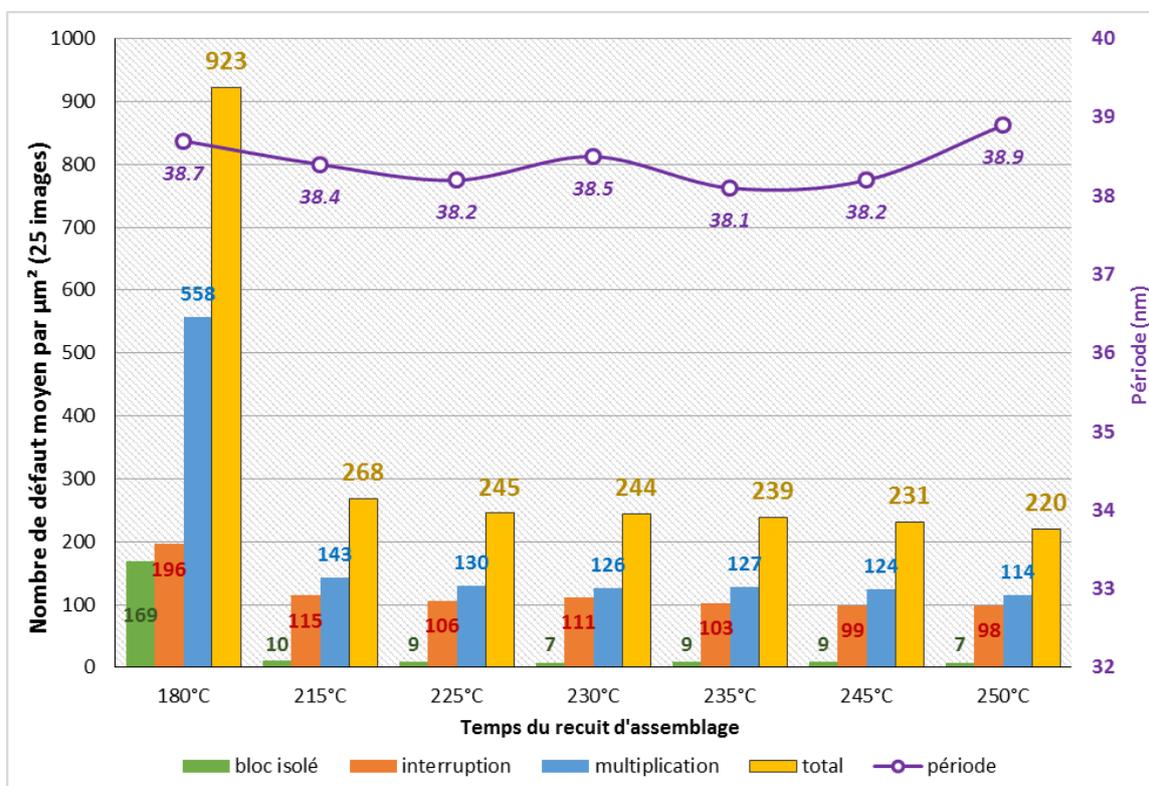


Figure III-1 Evolution de la défektivité et de la période intrinsèque (L₀) du film de 40nm du copolymère L38 en fonction de la température de son recuit d'assemblage en surface libre pour un temps de 5min.

La quantité de défauts totale (jaune) et ses composantes sont extraites d'image CDSEM en vue de dessus (100K) via l'analyse du logiciel propriétaire Leti. La période est calculée à partir des mêmes images par transformée de Fourier.

On considérera par la suite que cet intervalle de 5min recuit autour de 200°C correspond au budget thermique minimal qu'il faut appliquer à ce copolymère L38 pour qu'il s'asemble dans un régime de forte ségrégation où la mobilité est suffisante pour que l'assemblage ne reste pas bloqué dans des états indéterminés (la fraction volumique des blocs, le χ du système polymère et le confinement dans l'épaisseur auquel il est soumis sont alors les facteurs qui gouvernent majoritairement la morphologie finale). En effet, à partir de ce point, la défektivité décroît progressivement dans une pente beaucoup moins marquée jusqu'à 250°C. Il est intéressant de noter que ce comportement global est parfaitement suivi pour chacune des trois catégories de défauts : ce n'est donc pas une unique catégorie de défaut qui disparaît au profit d'une autre, mais bien une amélioration globale de l'assemblage.

La température d'assemblage donnant le moins de défauts est à présent fixée (250°C) et une nouvelle série de plaques est réalisée, avec cette fois-ci des temps de recuit de plus en plus longs. Les résultats présentés figure III-2 montrent bien que laisser au système plus de temps à 250°C pour s'organiser n'améliore pas la qualité de l'assemblage. Au contraire, le taux de défauts et la période mesurée augmentent de façon significative avec le temps de recuit. Il est aussi intéressant de juxtaposer ces résultats de la figure III-2 avec ceux d'une même série de plaques mais cette fois à 230°C présentés figure III-3.

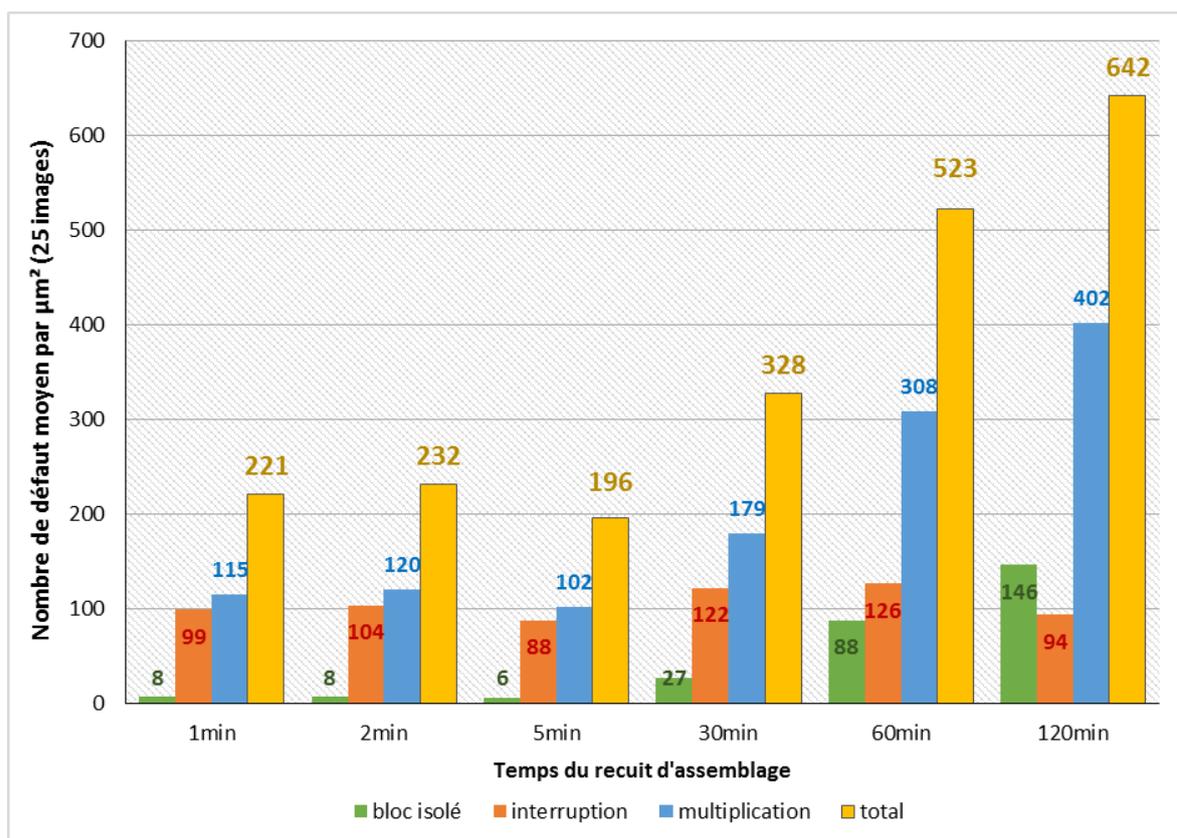


Figure III-2 Evolution de la défektivité du film de 40nm d'épaisseur du copolymère L38 en fonction du temps d'exposition à un recuit thermique de 250°C. La quantité de défauts totale (jaune) et ses composantes sont extraites d'image CDSEM en vue de dessus (100K) via l'analyse du logiciel propriétaire Leti.

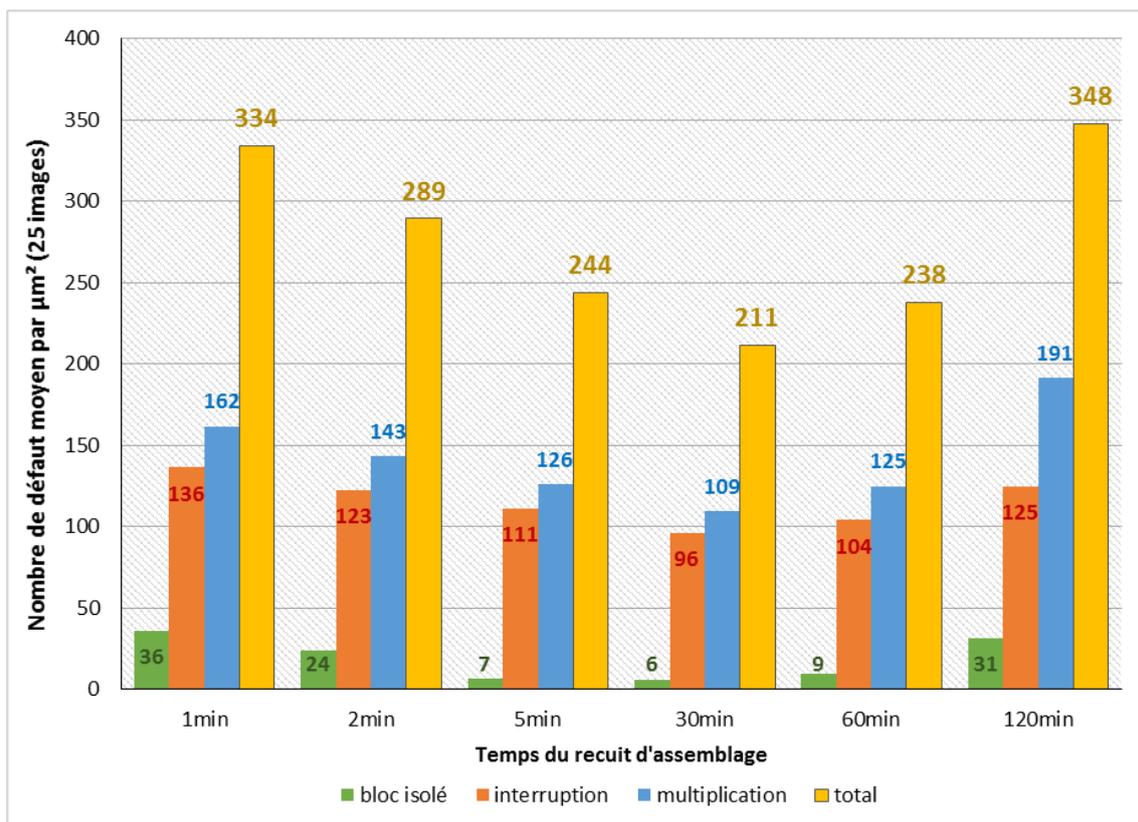


Figure III-3 Evolution de la défektivité du film de 40nm d'épaisseur du copolymère L38 en fonction du temps d'exposition à un recuit thermique de 230°C. La quantité de défauts totale (jaune) et ses composantes sont extraites d'image CDSEM en vue de dessus (100K) via l'analyse du logiciel propriétaire Leti.

On remarque que la défektivité s'améliore à 30 minutes de recuit pour atteindre un niveau de défaut proche de l'optimum trouvé à 250°C pour 5 minutes de recuit, ce qui pourrait s'apparenter à une équivalence en termes de budget thermique, *i.e* d'énergie apporté au système. Au-delà de 30 minutes à 230°C, le nombre de défauts repart à la hausse pour atteindre à 120min un taux de défauts comparable à celui trouvé à 30min à 250°C. Ces résultats indiquent donc qu'il existe un optimum dans le budget thermique à fournir au système : suffisamment élevé pour assurer la mobilité des chaînes ($T_g < T$) et obtenir un assemblage stable (5 minutes à 250°C), mais inférieur à une limite au-delà de laquelle l'assemblage se détériore (30 minutes à 250°C ou 60min à 230°C). Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cette perte d'organisation liée à un budget thermique trop élevé. Une première hypothèse serait l'approche de la température de dégradation des blocs PS et PMMA au-delà de laquelle la microségration de phase ne peut plus exister. Une seconde hypothèse complémentaire serait une chute importante de la valeur du χ du système polymère PS-*b*-PMMA (qui est fonction de la température), rapporté dans la littérature comme stable entre 170°C et 250°C [MoJa97]. Cependant, la qualité de l'assemblage diminue aussi pour de longs recuits à des températures inférieures à 250°C (et donc aussi la T_{ODT}), comme par exemple à 230°C pendant 60 minutes.

Cela laisse à penser que ce phénomène n'est pas lié à la transition ordre-désordre du système polymère, ni même à un seuil de température, mais plus à un mécanisme cinétique, activé par un apport d'énergie suffisant, un budget (temps, température), et qui contrecarrerait la faculté d'assemblage. Le soupçon se porte alors sur des mécanismes de dégradation de la structure polymère. Une oxydation thermique du bloc PS (par exposition prolongée à l'oxygène dans l'atmosphère) pourrait nuire au mécanisme de la micro-ségration de phase (modification de la

chimie du bloc PS ? Dépolymérisation du bloc PMMA ?). Aussi, avec la dégradation accrue du polymère, un dégazage de CO₂ est possible : or, il est connu que le CO₂ joue le rôle de plastifiant pour le PS et le PMMA, ce qui peut alors produire une diminution de la T_{ODT} et faire tendre le système vers le désordre à plus basse température [ArGr05].

Pour avancer une première preuve de ces phénomènes, le comportement de l'assemblage a été étudié à des température extrêmes, supérieures à 250°C, et dans deux atmosphères différentes : l'atmosphère contrôlée « standard » (présentée dans le chapitre II) de la piste de lithographie utilisée jusqu'à présent ; et une atmosphère sous vide à extraction d'oxygène (inférieur à 30ppm) rendue possible grâce à un module spécifique développé par l'équipementier SCREEN appelé LOH (Low Oxygen Hotplate). Pour ces deux environnements, le L38 est déposé sur sa sous-couche UL1304 (greffage à 250°C pendant 2 minutes) pour des températures allant de 230°C à 350°C et des temps allant de 30sec à 30 minutes. Un résumé du plan d'expériences est présenté dans les deux tableaux de la figure III-4.

STD	230°C	250°C	270°C	300°C	320°C	330°C	340°C	350°C	400°C
30sec	X	X	X	X					
60sec									
120sec									
300sec									
600sec									
1800sec									

LOH	230°C	250°C	270°C	300°C	320°C	330°C	340°C	350°C	400°C
30sec									
60sec									
120sec									
300sec									
600sec									
1800sec									

Figure III-4 Tableaux récapitulatifs des paramètres d'assemblage (temps, température) du L38 testés sous atmosphère contrôlée « standard » (STD, haut) et à extraction d'oxygène (LOH, bas). Les croix indiquent un assemblage de morphologie non investigué ; les cases vertes indiquent un assemblage de morphologie lamellaire identifiable par la suite logicielle ; les cases rouges indiquent un assemblage lamellaire détérioré non identifiable par la suite logicielle. Les conditions non testées sont laissées grises.

Dans ces tableaux, les paramètres qui offrent un assemblage correct, *i.e* suffisamment uniforme et continu pour permettre la mesure de la quantité de défauts sont indiqués en vert. A l'inverse, les paramètres en rouge fournissent un assemblage détérioré ou inexistant qui ne permet pas la mesure des défauts. Un exemple d'image correspondant à ces deux catégories est présenté à la figure III-5. Il apparaît qu'effectivement, l'atmosphère appauvri en oxygène du module LOH permet d'obtenir un assemblage du copolymère pour des budgets thermiques (c'est-à-dire couple temps/température) inaccessibles avec l'atmosphère standard. Cette première approche visuelle prouve déjà que c'est bien la présence d'oxygène qui participe, au moins en partie, à la disparition de l'ordre à haute température.

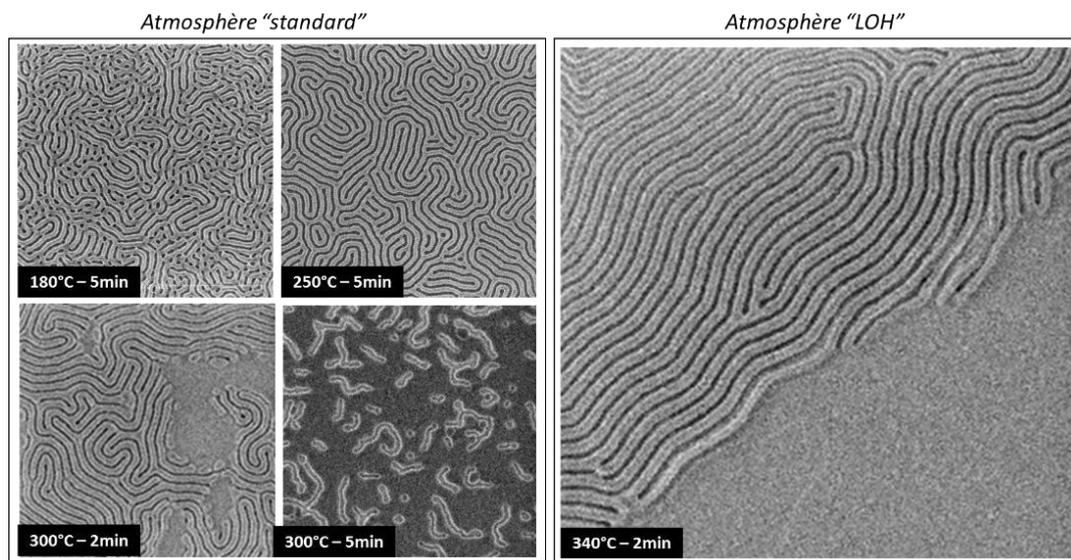


Figure III-5 Images de l'assemblage du matériau L38 observé en vue de dessus par microscopie à balayage électronique, en fonction de l'atmosphère, du temps et de la température de son recuit d'assemblage.

Pour suivre le détail de la défektivité des conditions représentées dans ces deux tableaux, chaque plaque est mesurée par CDSEM en suivant le même protocole standard énoncé dans le chapitre II, et le nombre de défauts moyen total est reporté dans la figure III-6 (pour l'atmosphère standard) et la figure III-7 (pour l'atmosphère à extraction d'oxygène) lorsqu'il est disponible (les conditions « rouges » n'offrant pas un assemblage d'une qualité suffisante pour permettre la mesure).

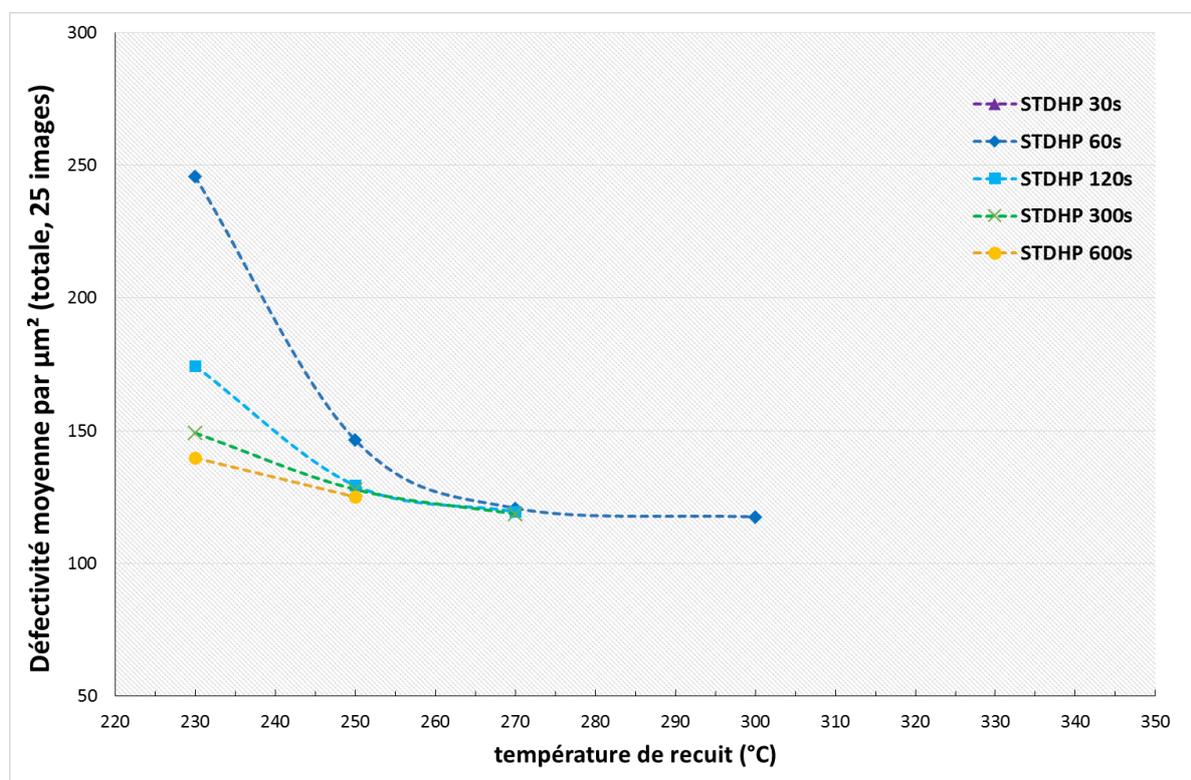


Figure III-6 Evolution de la défektivité totale moyenne du L38 en fonction de la température et du temps de recuit d'assemblage en atmosphère contrôlée « standard ». Toutes les séries de données s'interrompent lorsque la température augmente parce que la morphologie lamellaire est perdue.

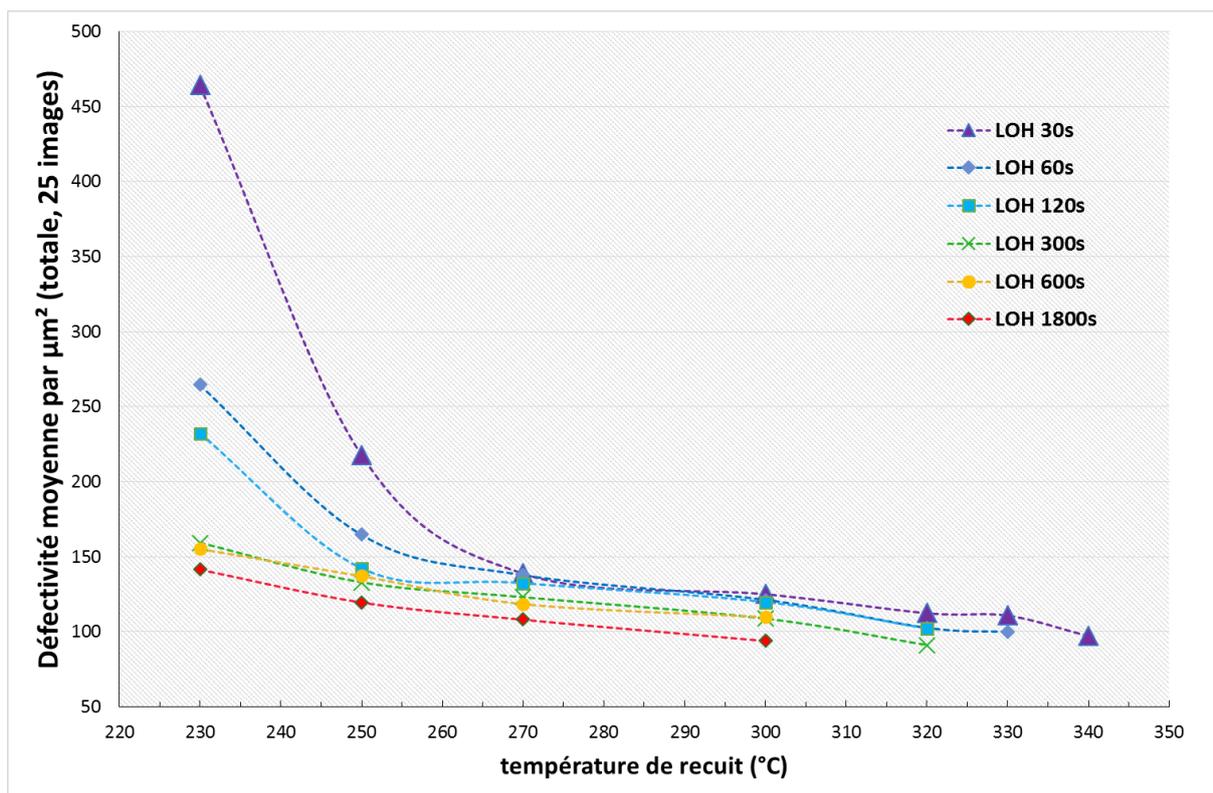


Figure III-7 Evolution de la défektivité totale moyenne du L38 en fonction de la température et du temps de recuit d'assemblage en atmosphère avec extraction d'oxygène « LOH ». Comparé au cas « standard », plus de données sont accumulées car la morphologie lamellaire est perdue à des budgets thermiques plus élevés.

Bien évidemment, la diminution des défauts avec l'augmentation de la température jusqu'à ce que l'assemblage ne puisse plus être maintenu est observée dans les deux cas. Pour le cas en atmosphère standard, les tendances résumées plus tôt se retrouvent mais un plateau de défektivité minimale semble apparaître autour de la valeur de 200 défauts. Toutes les combinaisons (temps, température) qui dépassent ce seuil déclenchent une perte d'assemblage du copolymère. Il est donc impossible de statuer si ce plateau marque un véritable état d'énergie de défaut piégé, intrinsèque au système, qu'il n'est pas possible de franchir ; ou alors si un mécanisme hypothétique de dégradation du matériau empêcherait d'enregistrer les données d'une baisse continue de la défektivité. Avec le dispositif expérimental du module LOH, les données montrent que le niveau de défauts continue en réalité à diminuer avec de longs temps de recuit et de hautes températures, ce qui était impossible en atmosphère standard. Surtout, tous les couples (temps, températures) qui marquaient une forte perte de qualité d'assemblage en atmosphère standard permettent un assemblage normal et moins défectueux en environnement pauvre en oxygène.

Ces pertes d'assemblage finissent finalement par réapparaître avec des couples (temps, températures) bien plus élevés. Ce que ces résultats démontrent, c'est que la quantité d'oxygène a un impact direct sur la capacité du système copolymère à s'organiser. Du point de vue du procédé, il est donc possible d'étendre la fenêtre (temps, température) de fonctionnement optimum du copolymère grâce à cet environnement pauvre en oxygène, et surtout d'accéder à des temps de recuits industriels (inférieurs à la minute) sans compromis sur la défektivité. Un assemblage à moins de 200 défauts peut par exemple être atteint en moins de 30 secondes de recuit à 340°C dans ce module LOH. Il faut aussi noter que pour les temps courts de recuit aux températures comprises

entre 230 et 250°C, le niveau de défaut est légèrement meilleur en atmosphère standard. La perte d'oxygène pourrait engendrer une légère modification de l'énergie interfaciale entre le copolymère et l'air, qui peut avoir un impact sur le χ effectif et donc l'assemblage.

Pour élucider comment l'oxygène agit sur les propriétés d'assemblage, la figure III-8 présente l'évolution de la période intrinsèque mesurée du copolymère en fonction de la température et du temps de recuit d'assemblage. La figure III-9 présente quant à elle les données similaires dans le cas de l'atmosphère à extraction d'oxygène. Pour rappel, cette période est calculée à partir des prises de vue CDSEM selon le protocole expérimental développé dans le chapitre II.3. Dans le cas de l'atmosphère standard, on remarque que la période (intrinsèquement de 38.5nm) augmente fortement avec la température et le temps de recuit juste avant d'atteindre les conditions qui ne permettent plus l'assemblage. A l'inverse, avec une plus faible quantité d'oxygène présente, l'évolution de la période est stable autour de 38.5nm quels que soient les couples (temps, températures) testés. La période intrinsèque dans le régime de forte ségrégation a été définie dans le chapitre I.2 par l'équation I-3 :

$$L_0 \propto a * N^{2/3} * \chi^{1/6} \qquad \text{Équation III-1}$$

Or dans cette série d'expériences, le degré de polymérisation N est constant (le copolymère est toujours issu de la même synthèse) et le paramètre χ est fixé par la chimie du copolymère, il est lui aussi constant. Donc, la présence d'oxygène à haute température déclenche une augmentation de la longueur statistique du segment de répétition « a ». Une thermo-oxydation des chaînes polymères dans le PS et le PMMA semble l'explication la plus logique pour expliquer l'impact observé de la quantité d'oxygène à la fois sur la période du copolymère et la perte d'assemblage. Un tel phénomène peut en effet expliquer comment le rajout progressif de groupement carbonyle dans l'unité de répétition du PS et du PMMA va augmenter la taille des domaines lors de la séparation de phases. Si le budget thermique fourni au système est assez élevé, l'ampleur de cette modification sur la chimie des deux blocs devient trop grande pour maintenir le mécanisme de ségrégation de phase. En complément de ce mécanisme thermo-oxydatif, la quantité d'oxygène peut aussi être suspectée d'avoir un impact sur l'énergie d'interface polymère/air, et donc la faculté du PS-*b*-PMMA à conserver ou non une interface non-préférentielle à son interface supérieure [MoJa97][Wu70]. Aucun travail dans la littérature n'a à ce jour pu démontrer l'impact de l'oxygène sur cette propriété.

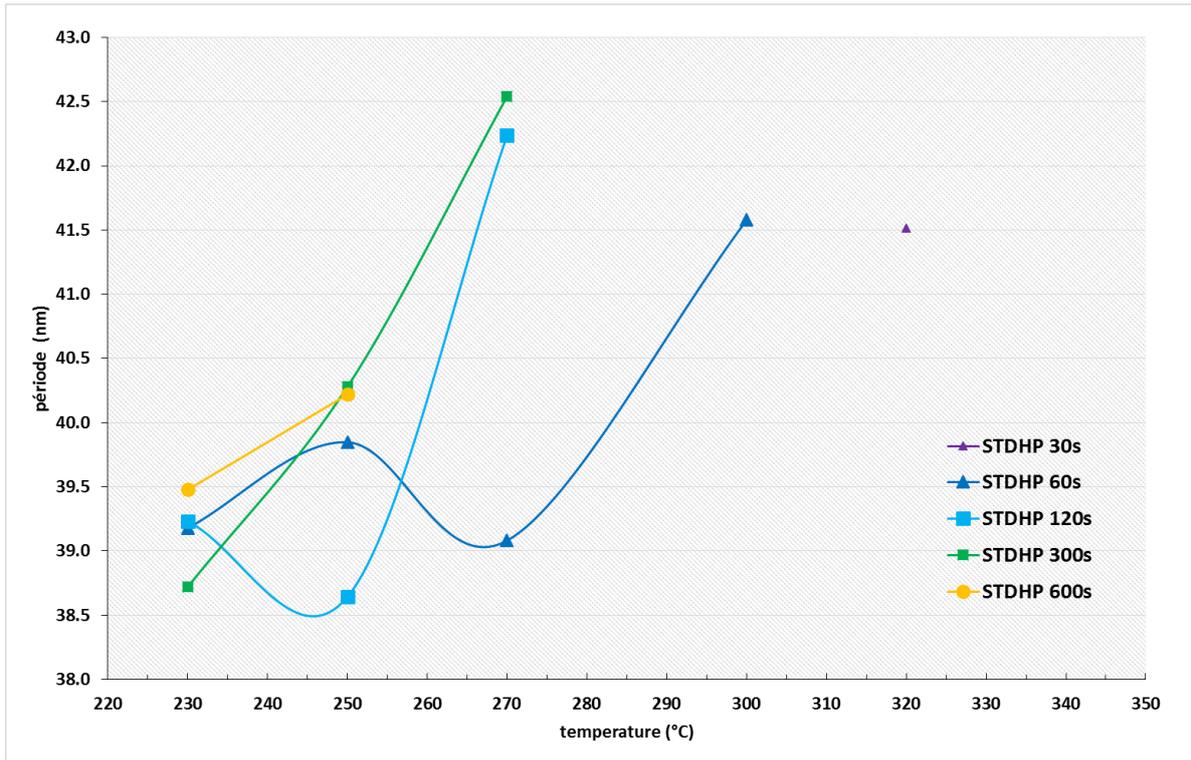


Figure III-8 Evolution de période moyenne déterminée par transformée de Fourier du L38 en fonction de la température et du temps de recuit d'assemblage en atmosphère contrôlée « standard ». Toutes les combinaisons de budget thermique croissant voient la période à l'interface supérieure augmenter. La valeur maximale atteinte par la période pour chaque série de données précède toujours la perte de la morphologie lamellaire.

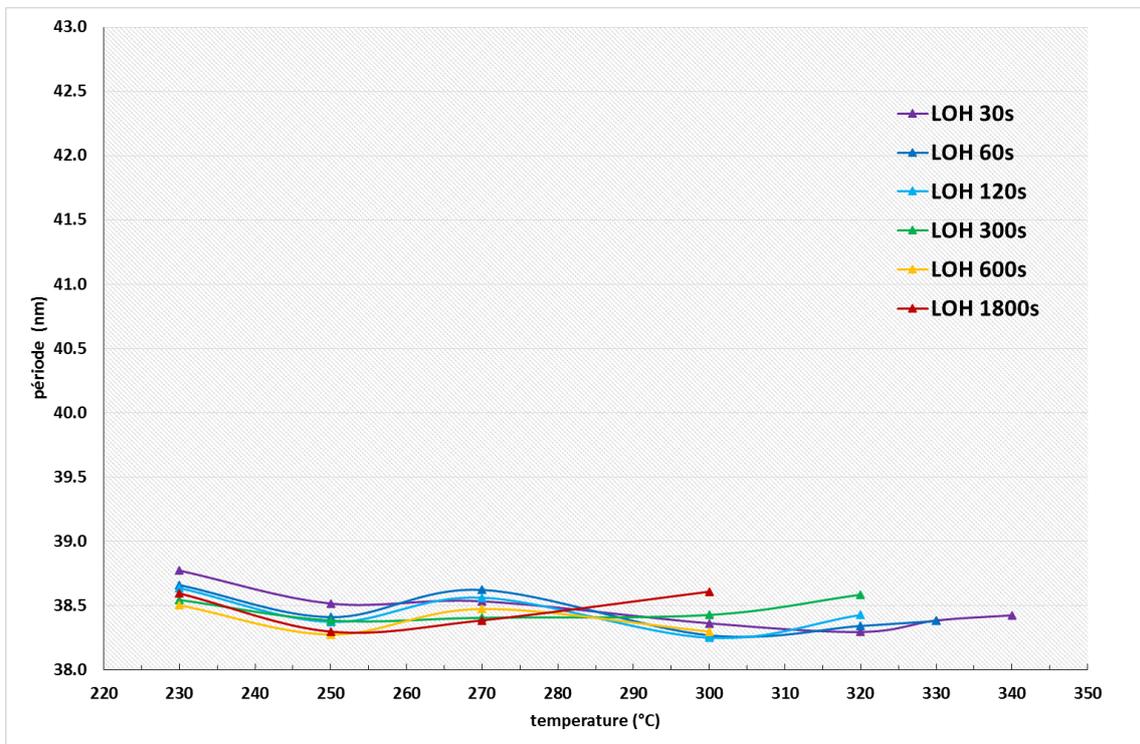


Figure III-9 Evolution de période moyenne déterminée par transformée de Fourier du L38 en fonction de la température et du temps de recuit d'assemblage en atmosphère avec extraction d'oxygène « LOH ». Aucune combinaison de budget thermique ne déclenche l'augmentation de la période à l'interface supérieure. Les valeurs de période qui précèdent les pertes de morphologies lamellaires (croix rouges) sont stables et dans la continuité de celles qui les précèdent.

Puisque l'absence d'oxygène permet d'obtenir des données de défektivité hautes températures décorréliées de l'oxydation, elles traduisent simplement les états d'équilibres des structures lamellaires atteintes selon les propriétés de diffusion par recuit thermique, normalement « masqués » dans cette gamme de températures. Sur la figure III-7 qui traduit la défektivité en fonction du temps et de la température de recuit (dans le cas LOH), le tracé de droites iso-défektivité permet d'obtenir en figure III-10 le tracé des courbes d'équivalence temps-températures. Ces trois courbes sont associées à trois valeurs figées de défauts (choisies arbitrairement), qui peuvent être assimilées à trois « niveaux d'équilibre » différents pour la morphologie du système copolymère L38. Le graphe en semi-log du temps de recuit en fonction de l'inverse de la température appliquée présente effectivement une dépendance linéaire en loi d'Arrhénius à la température qui correspond à la définition d'un mécanisme dirigé par la diffusion :

$$D = D_0 * e^{-\frac{E}{k*T}} \quad \text{Équation III-2}$$

Où « k » est la constante de Boltzman, « T » la température et E l'énergie d'activation, la barrière énergétique que les chaînes doivent franchir pour s'assembler.

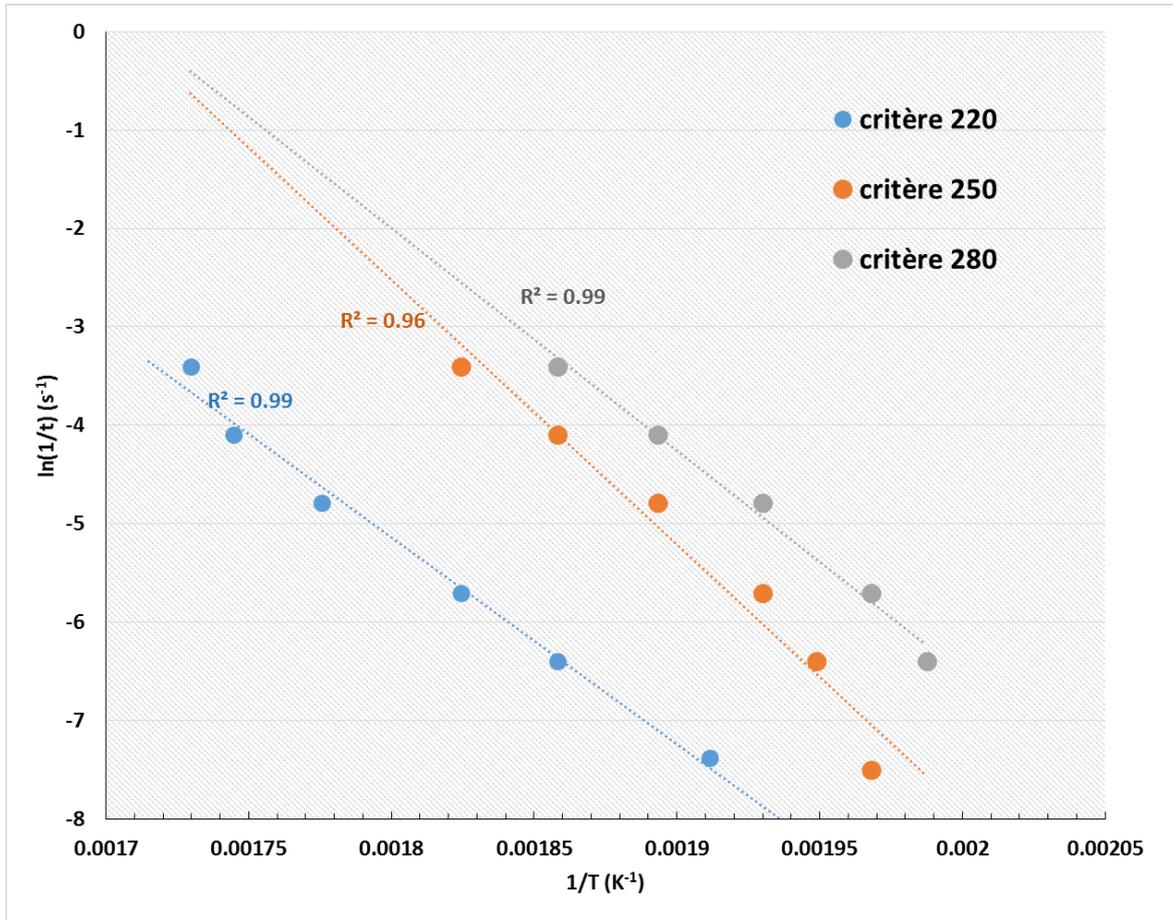


Figure III-10 Tracé des droites d'équivalence temps-températures à iso-défektivité extraites des données haute température accessibles grâce à l'atmosphère à extraction d'oxygène (LOH). Pour trois niveaux de défauts arbitrairement choisis (critère à 280, 250 et 220 défauts), le tracé du logarithme du temps de recuit en fonction de l'inverse de la température de recuit associée donne l'allure de droites (coefficient de régression linéaire égal ou proche de 0.99). Une dépendance en loi d'Arrhenius des niveaux de défauts à la diffusion est révélée.

III.2 Optimisation matériaux : mélange de copolymères à blocs

Comme discuté dans le chapitre I.2, pour un système copolymère assemblé par recuit thermique, la défektivité peut être réduite via l'optimisation des paramètres d'assemblage (contrôle des interfaces, choix de l'épaisseur, du temps et température de recuit). Même une fois tous ces paramètres optimisés, la formation des structures d'encore moindre défaut reste un mécanisme gouverné par la diffusion. Les caractéristiques intrinsèques au système (N , χ) peuvent le laisser figé dans un état défektivueux que même le recuit thermique ne peut débloquent dans une échelle de temps observable.

Le mélange binaire ou pluriel de copolymères à blocs, appelé « mélange », de même nature chimique mais de masses molaires différentes s'avère être une façon simple et performante de modifier les mécanismes de diffusion de l'assemblage. Initialement, cette méthode des « mélanges » a été imaginée car elle permet de choisir à volonté la période d'une structure lamellaire ou cylindrique à partir d'une combinaison de copolymère à blocs de période stable déjà synthétisés en forte quantité. Le travail de *E. Sivaniab et al* a permis d'obtenir les lois qui régissent l'assemblage d'un « mélange » de copolymère lamellaire et les ratios à respecter entre les masses molaires des composants pour éviter leur macroséparation de phase. Plusieurs travaux théoriques et expérimentaux supplémentaires [HaTH90] permettent d'établir que dans un mélange de copolymères de chimie identique, le copolymère de plus faible masse va permettre d'abaisser le niveau d'énergie des barrières de ségrégation du copolymère de plus forte masse pendant l'assemblage en réduisant l'occurrence des contacts AB, pénalisant du point de vue de l'énergie libre du système. Les cinétiques d'assemblage sont par conséquent réduites et donc que des niveaux de défektivité bas peuvent être atteints plus rapidement. La société ARKEMA s'est intéressée à cette méthode et a développé sa propre gamme de matériaux « mélanges ». Une première évaluation de *X. Chevalier* [CNGP15, CNTG14] montre des assemblages cylindriques moins défektivueux dans leur version « mélanges » que dans leur version « pure ». Le même travail a donc été effectué sur des « mélanges » de PS-*b*-PMMA lamellaire préparés de façon à obtenir une période finale proche de 38,5nm, ce qui permet de mieux comparer leur comportement vis-à-vis de la version « standard » étudiée jusqu'ici. Deux « mélanges » ont été étudiés initialement : le B15035 et le B15036, leurs compositions sont indiquées dans le tableau de la figure III-11 :

	Composant #1		Composant #2	
	Nom	w%	Nom	w%
B15035	Nanostrength EO L22	8	Nanostrength EO L42	92
B15036	Nanostrength EO L37	37.5	Nanostrength EO L42	62.5

Figure III-11 Tableau récapitulatif de la composition des deux mélanges à l'étude. Le détail de la composition des copolymères diblocs L22, L37 et L42 est la propriété d'ARKEMA.

Une étude en fonction de la température d'assemblage analogue à celle réalisée pour le L38 « standard » dans le chapitre III.2 est réalisée. Les différents « mélanges » sont couchés sur la sous-couche UL1304 greffée à l'identique à chaque fois via un recuit thermique à 250°C pendant 2 minutes. L'épaisseur des différents « mélanges » est fixée à environ 40nm pour rester le plus fidèle possible aux conditions d'assemblage du L38 « standard », et les différents recuits thermiques sont réalisés selon le protocole standard. L'exploitation des images CDSEM de la surface a fourni les résultats de défektivité reportés figure III-12 (par souci de clarté, seul le niveau total de défauts est représenté) :

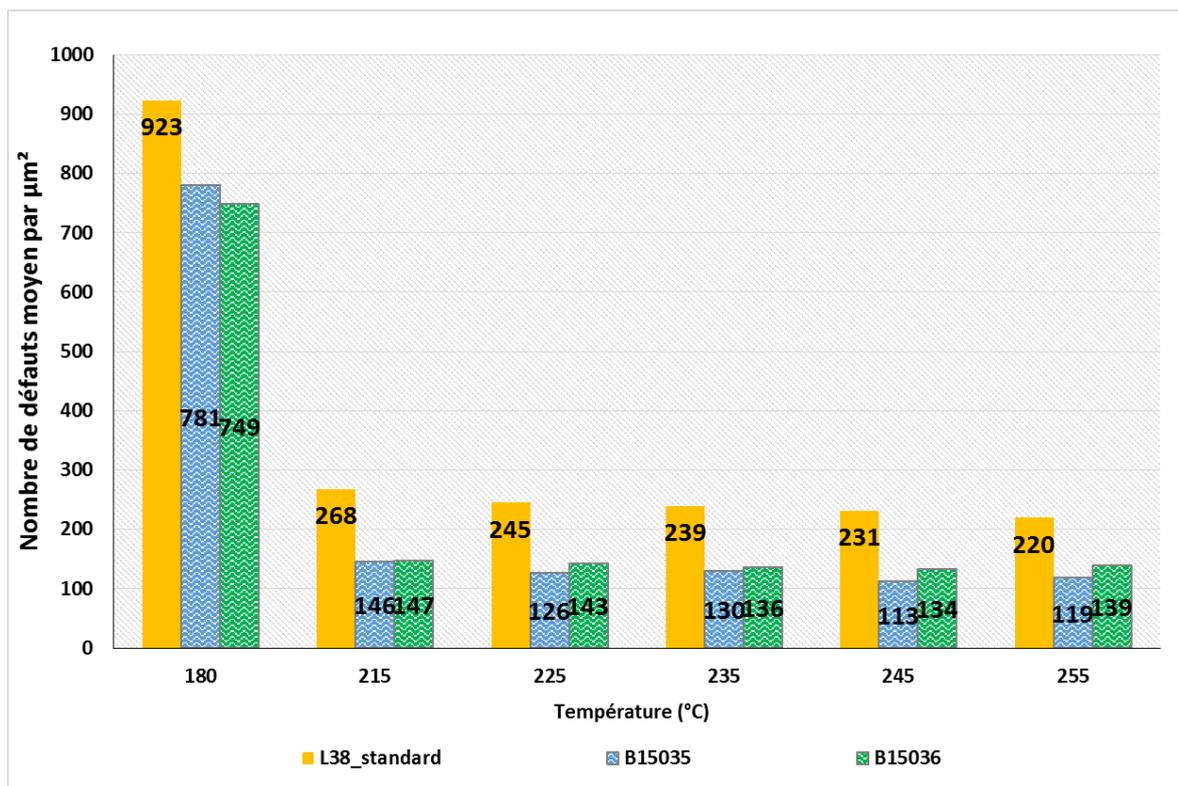


Figure III-12 Evolution comparée de la défectivité moyenne totale en fonction de la température d'assemblage, évaluée en surface libre par analyse d'image CDSEM (100K), entre le copolymère « standard » L38 et deux variations de « mélanges » B15035 et B15036 de période identique. Toutes les mesures sont réalisées après un assemblage de 5min et pour des films d'épaisseurs identiques (40nm) couchés sur la couche greffée de UL1304.

On retrouve une tendance globale identique au L38 « standard » : une fois dépassé les 200°C, le niveau de défauts chute fortement et diminue beaucoup plus lentement avec l'augmentation de la température. Cependant il apparaît qu'avec toutes les conditions reportées ici, les deux « mélanges » offrent à chaque fois un niveau de défauts bien inférieur au L38 « standard ». Au maximum, le « mélange » B15035 (resp. B15036) produit environ 40% (resp. 52%) de défauts en moins que le « standard ». Ces résultats vont effectivement dans le sens d'une cinétique d'assemblage des « mélanges » plus rapide qui permet d'atteindre des niveaux de défauts moindres pour des paramètres (temps, température) équivalents. Le comportement des « mélanges » avec le temps de recuit est également comparé avec le L38 « standard » et présenté figure III-13 :

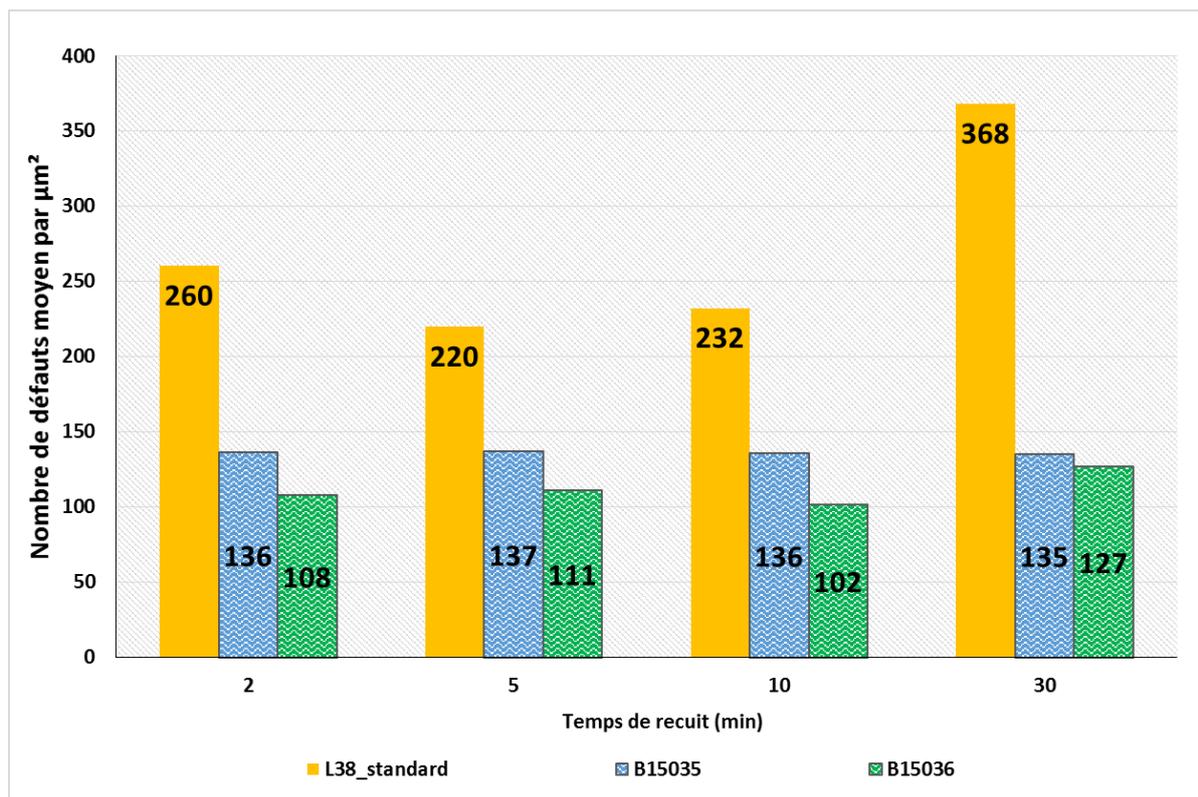


Figure III-13 Evolution comparée de la défectivité moyenne totale en fonction du temps d'assemblage, évalué en surface libre par analyse d'image CDSEM (100K), entre le copolymère « standard » L38 et deux variations de « mélanges » B15035 et B15036 de période identique. Toutes les mesures sont réalisées après un assemblage à 250°C et pour des films d'épaisseurs identiques (40nm) couchés sur la couche greffée de UL1304.

Là encore, le niveau de défaut des deux « mélanges » reste inférieur au « standard » après 2, 5, 10 et 30 minutes de recuit. Plus intéressant, le niveau de défaut des deux « mélanges » reste aussi très stable pour toutes ces conditions, au contraire du « standard » qui diminue progressivement jusqu'à un optimum pour 5 minutes au-delà duquel une forte augmentation apparaît à cause du mécanisme de thermo-oxydation explicité dans la section précédente. Visuellement, aucune image CDSEM de l'assemblage des « mélanges » dans les conditions testées ne montre une dégradation de l'assemblage comme c'était le cas avec L38 « simple ». Ces résultats laissent penser qu'un « mélange », par sa mécanique d'assemblage plus complexe, est moins sensible au phénomène de gonflement des chaînes polymères par oxydation (ce qui voudrait dire que, mathématiquement, la période est moins fortement régie par le paramètre de la longueur statistique du segment « a »).

Pour s'assurer que les résultats CDSEM en vue de dessus ne masquent pas la réalité d'une structure plus complexe cachée en profondeur, comme on peut l'imaginer d'un système de deux copolymères de périodes différentes, une étude du niveau de défaut dans l'épaisseur a été réalisée par tomographie. La manipulation consiste à graver en plusieurs étapes successives la surface du copolymère une fois assemblé. Pour se faire, un plasma d'oxygène très peu sélectif est utilisé afin de conserver la planéité de la surface et révéler la structure enfouie. La perte d'épaisseur, contrôlée par le temps d'exposition au plasma, est mesurée par ellipsométrie. Pour chacune de ces étapes intermédiaires, le protocole standard de mesure des défauts est appliqué : la figure III-14 montre ainsi le niveau de défauts associé à chacune des épaisseurs progressivement atteintes.

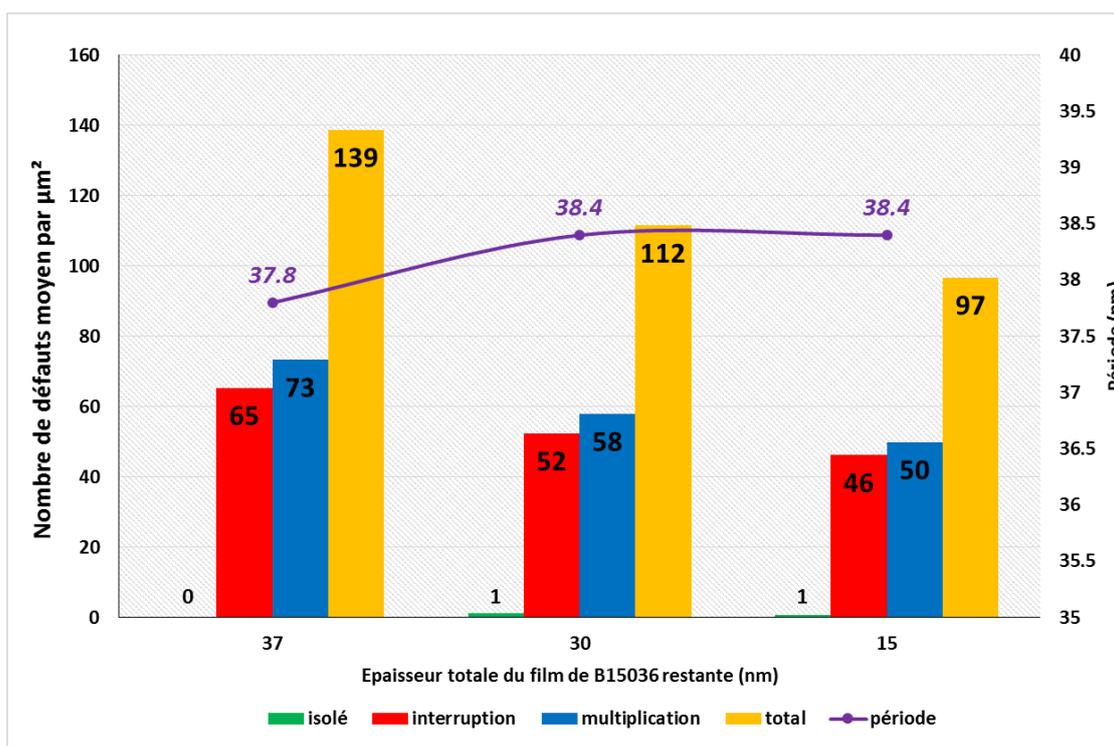


Figure III-14 Evolution de la défektivité détaillée et de la période en surface libre du « mélange » B15036 suivie dans l'épaisseur du film par tomographie. Les données sont obtenues par analyse d'image CDSEM (100K, trois exemples sont présents dans la figure) enregistrées après recuit d'assemblage, après retrait de 7nm du film, et après retrait de 15nm supplémentaires. La tomographie est réalisée par un plasma d'oxygène.

La morphologie révélée par les images CDSEM montre bien que la structure des matériaux « mélanges » est stable dans l'épaisseur du film et fidèle à celle visible en extrême surface. L'analyse des niveaux de défauts montre qu'à l'approche de l'interface inférieure, le niveau de défaut diminue de manière significative. Il est possible que la gravure plasma supprime des défauts de type « pontage » ou « bloc isolé » entre les lignes. Cependant, et même si cette seule expérience est insuffisante pour en apporter la preuve, ces résultats sont également cohérents avec une cinétique d'assemblage qui serait plus rapide à proximité de la couche inférieure non-préférentielle, zone de confinement plus fort.

Dans le but d'étudier l'impact des masses molaires, *i.e* les périodes, des constituants sur les propriétés d'assemblage du mélange, quatre nouveaux systèmes « mélanges » ont été réalisés par ARKEMA. Deux sont conçus avec des périodes intrinsèques proches l'une de l'autre (référence B16056B1 et B16057B1) et deux avec des périodes plus éloignées (référence B16055B1 et B16058B1). Un récapitulatif de la composition, des épaisseurs des films investigués et des périodes réelles calculées par transformée de Fourier de ces « mélanges » est répertorié dans le tableau de la figure III-15 :

BCP @ 2w%	Noms des composants	Epaisseur (nm)		Période (nm)	
		Moyenne	3σ	Moyenne	3σ
"Standard" L38	L38.5	67.5	0.7	39.8	0.4
		59.8	0.9	39.5	0.4
B16056B1	L37 + L42	62.2	0.9	38.8	0.3
		51.9	3.8	38.6	0.3
B16057B1	L30 + L42	62.0	0.8	38.1	0.3
		51.5	2.5	38.0	0.4
B16055B1	L22 + L42	62.4	0.8	37.1	0.3
		52.1	3.5	36.9	0.3
B16058B1	L19 + L42	60.8	1.3	37.8	0.3
		50.7	3.6	37.5	0.2

Figure III-15 Tableau récapitulatif de la composition des quatre mélanges à l'étude. Le détail de la composition des copolymères L19, L22, L30, L37 et L42 est la propriété d'ARKEMA.

Chacun de ces « mélanges » a été étudié dans les conditions d'assemblage suivantes : sous-couche UL1304 greffée à 250°C pendant 2 minutes, étalement du copolymère à blocs à deux épaisseurs (environ 60 et 50nm, sous-couche UL1304 comprise) et recuit d'assemblage à 230°C pendant 5 minutes. Les résultats de défektivités sont reportés figure III-16 :

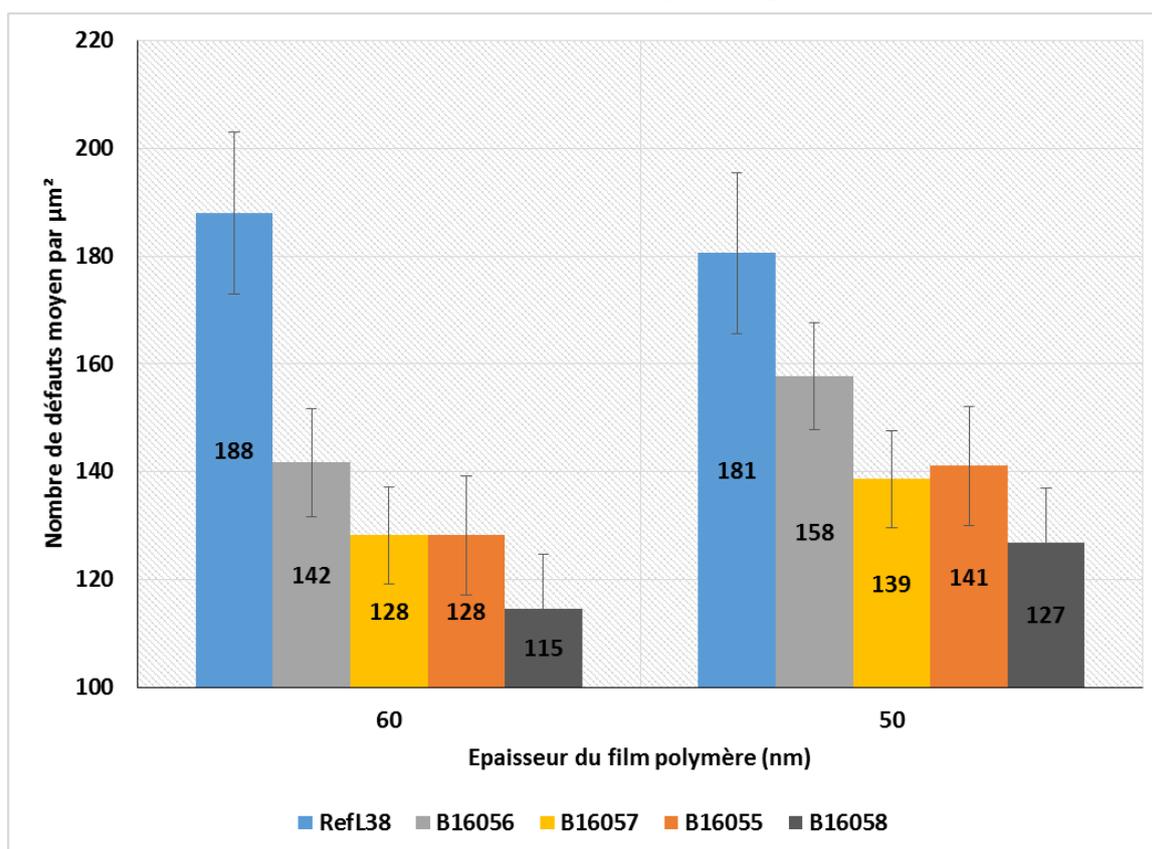


Figure III-16 Evolution de la défektivité moyenne totale de quatre « mélanges » pour deux épaisseurs de film différentes. Toutes les mesures obtenues en surface libre par analyse d'image CDSEM (100K) sont réalisées après un assemblage à 250°C pendant 5min et pour des films d'épaisseurs identiques (40nm) déposés sur la couche greffée de UL1304. Les résultats sont comparés au matériau « standard » L38 dans les mêmes configurations d'assemblage.

Plus la période du copolymère mélangé avec le copolymère L42 est faible, plus le mélange est composé de copolymères de masses molaires éloignées, et plus la défektivité s'en retrouve améliorée. Puisque le résultat est le même pour des épaisseurs différentes, ces résultats semblent imputables à la seule composition du mélange, et n'ont pas à des effets de confinements et d'arrangement des chaînes polymères dans l'épaisseur. Ce résultat rejoint la théorie communément admise pour laquelle des chaînes de faibles masses permettent une meilleure diffusion de chaînes de forte masse, comparé à un système monodisperse de masses intermédiaires. Ces différents résultats indiquent que la méthode de mélange de copolymères de même nature chimique mais de masses molaires différentes, appelées « mélanges », permet une cinétique d'assemblage plus performante. Des niveaux de défektivités plus bas qu'avec un système « standard » sont alors accessibles, pour des temps et des températures compatibles avec un procédé industriel. De plus, la nature même des mélanges semble permettre une meilleure résistance du dimensionnel avec la température. Pour toutes ces raisons, les « mélanges » semblent des candidats prometteurs pour repousser les capacités des systèmes PS-*b*-PMMA, mais leur compatibilité avec un environnement de graphoépitaxie reste à démontrer.

III.3 Procédé de graphoépitaxie initial en 300mm

III.3.1 Etudes morphologiques

III.3.1.A Réalisation de véhicules de tests fonctionnalisés par greffage

Dans ce travail de thèse, la graphoépitaxie est la méthode utilisée pour diriger l'alignement des lamelles de PS-*b*-PMMA, pour les raisons déjà énoncées dans le chapitre I. En plus de l'information d'alignement, la contrainte exercée par la topographie rajoute un confinement supplémentaire à l'environnement du copolymère à blocs qui participe à accélérer les cinétiques d'assemblage. Cependant, la chimie de ces surfaces mises en contact avec le copolymère gouverne en grande partie de la qualité de l'assemblage. Le jeu des énergies entre ces surfaces et les blocs des copolymères va en effet déterminer les conditions aux limites du volume dans lequel se déroule l'auto-assemblage. Quel bloc va préférentiellement mouiller les cloisons du guide ? La structure sera-t-elle uniforme dans l'épaisseur du film ? Pour répondre à ces questions et éviter la formation de structure 3D complexe indésirable, il est impératif de contrôler l'état et la chimie des trois surfaces en contact avec le copolymère : les deux cloisons et le fond de tranchée.

Afin de déterminer le meilleur environnement chimique pour diriger l'alignement du L38, trois véhicules de tests, ayant chacun une énergie de surface différente, sont réalisés en s'inspirant du travail déjà effectué au Leti pour la graphoépitaxie des contacts [TCGP12, TGPB15]. Il s'agit de modifier les structures de guidage ligne/espace réalisées en SiARC/SOC (décrites dans le **chapitre II.1**) par utilisation de la méthode de greffage de couche polymère. Cette méthode est sélectionnée pour plusieurs raisons : elle est simple à mettre en œuvre, s'adapte à n'importe quelle forme et densité de structure et assure une modification homogène sur toute la surface d'une plaque 300mm. Surtout, cette étape doit être effectuée juste avant l'auto-assemblage du copolymère à blocs : on s'assure ainsi qu'aucune interaction supplémentaire ne puisse venir modifier l'état de surface désiré pour l'assemblage.

Trois configurations extrêmes sont donc imaginées pour ces véhicules de tests : une configuration entièrement préférentielle au bloc PS (guide α PS) ; une configuration entièrement préférentielle au bloc PMMA (guide α PMMA) ; et une configuration intermédiaire où seul le fond est modifié pour être non-préférentiel aux deux blocs (guide « neutre »), les cloisons étant laissées

dans leur état de surface initial. Un résumé de ces trois véhicules de tests est représenté sur la figure III-17 :

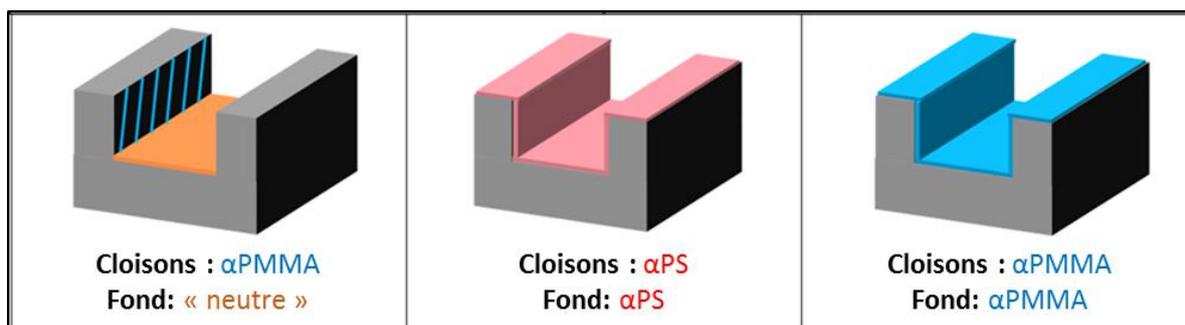


Figure III-17 Schéma représentatif des trois configurations de surface idéales des véhicules de test de graphoépitaxie en SiARC/SOC. A gauche, la configuration est non-préférentielle en fond de cavité et attractive pour le bloc PMMA sur les cloisons étant donné l'énergie de surface du matériau SOC. Au centre et à droite, les configurations sont entièrement préférentielles pour respectivement le bloc PS et le bloc PMMA.

Pour réaliser les configurations α PS et α PMMA, le greffage d'un film d'environ 7nm de hPS (resp. hPMMA) est effectué sur toute la surface accessible du guide selon le protocole énoncé dans la section III.2.1 de ce chapitre. Pour s'assurer que ces configurations possèdent bien les énergies de surface voulues, la méthode de mesure des angles de contact de mouillage est couramment utilisée (voir chapitre II). Dans une configuration 3D telle qu'étudiée ici, et étant donné l'écart des ordres de grandeurs entre la taille de la goutte de mesure (plusieurs millimètres) et l'ouverture des structures de guides (entre 100 et 200nm), cette méthode n'est pas directement applicable. Il est cohérent de supposer que les surfaces des cloisons sont équivalentes à ces mêmes matériaux simplement déposés en surfaces libres. Enfin, il sera considéré par la suite que le greffage n'est pas impacté par l'environnement 3D étant donné que le copolymère est déposé en très forte épaisseur, ce qui lui permet d'enrober toutes les surfaces présentes sans devoir prendre en compte les possibles effets de démouillage d'une couche mince. Donc, des énergies de surfaces planes de SiARC et de SOC sont mesurées, avant et après greffage des matériaux hPS et hPMMA réalisés avec le même protocole que pour les structures de guides. Les résultats, qui traduisent aussi bien l'impact du greffage en surface libre comme en structure 3D, sont résumés dans le tableau III-18 :

Matériaux	eau (°)	éthylène glycol (°)	diodo méthane (°)	γ (mN/m)	γ_{disperse}	γ_{polaire}
SiARC seul	60.7	36.2	43.3	44.2	27.8	16.4
SOC seul	49.8	37.1	25.3	50.9	29.6	21.2
hPS greffé	94.6	55	31.7	42.6	42.3	0.3
hPMMA greffé	64.1	49.1	39.6	41.4	27.6	13.8
PS-r-PMMA greffé	78.8	54.8	37.9	37.8	32.6	5.2

Figure III-18 Tableau répertoriant les angles de gouttes (trois liquides) permettant le calcul des énergies de surfaces associées (selon le modèle OWRK) pour les matériaux SiARC et SOC et les trois systèmes polymères hPS, hPMMA et PS-r-PMMA greffés sur une surface de SiARC (résultats équivalents sur SOC non indiqués ici).

Cette étude permet d'obtenir plusieurs informations initiales d'importance. Premièrement, les matériaux SiARC et SOC forment avec l'eau des angles de contacts inférieurs ou égaux à environ 60°, ce qui les places beaucoup plus proches de l'énergie d'une surface PMMA (64.1°) que PS (94.6°). L'hypothèse est donc faite que ces matériaux des « cloisons » sont naturellement attractifs pour le bloc PMMA. De plus, il apparaît que les valeurs d'angle de goutte de la couche de PS-r-PMMA sont à mi-chemin entre celles des couches hPS et hPMMA, ce qui correspond bien à son

rôle de couche « non-préférentielle ». Etrangement, on remarque que les fortes tendances dégagées par l'angle de l'eau ne se retrouvent pas forcément dans le calcul de l'énergie totale de surface. En revanche, elles semblent trouver écho dans l'évolution de la composante polaire de l'énergie de surface, comme la figure III-19 le montre plus simplement :

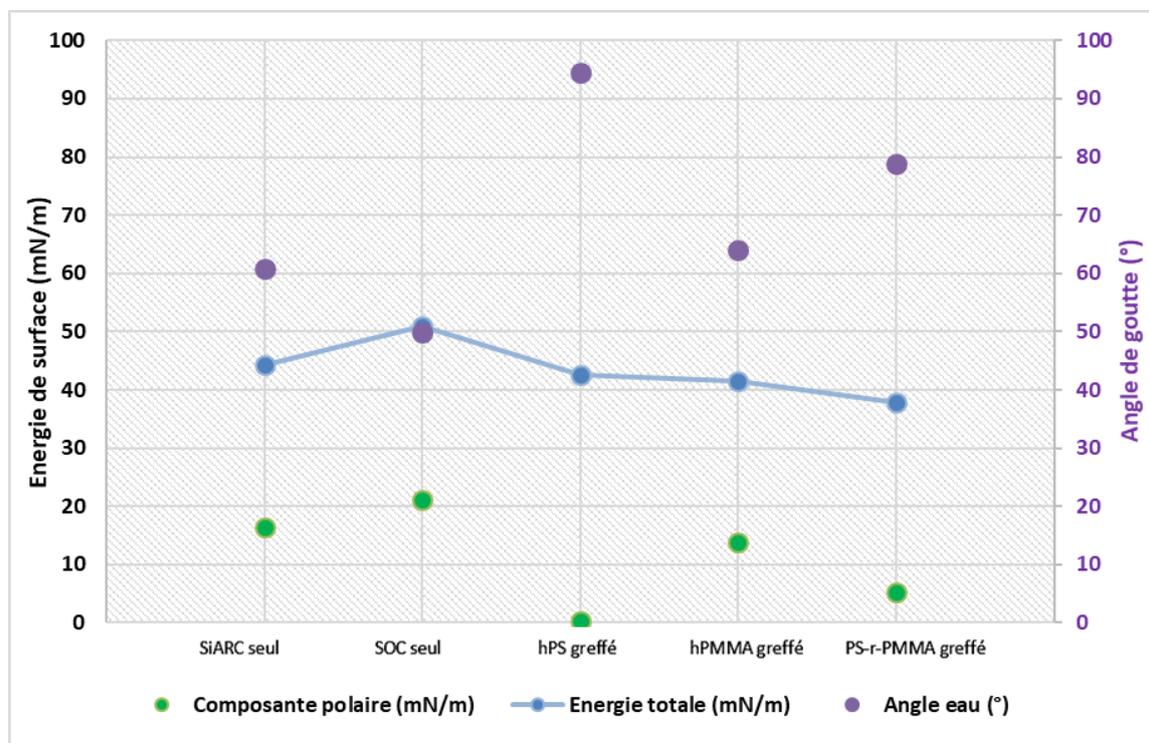


Figure III-19 Représentation graphique de l'énergie de surface totale (trait bleu) des matériaux SiARC et SOC et des trois systèmes polymères hPS, hPMMA et PS-*r*-PMMA greffés sur une surface de SiARC. L'énergie de surface totale ne montre pas de différence notable entre les sous-couches. Sa composante polaire (et par symétrie, l'angle de l'eau) fait apparaître des nuances plus marquées qui peuvent expliquer les différentes influences observées sur l'assemblage d'un copolymère à blocs.

Avec ce graphique, une symétrie apparaît : plus l'angle de l'eau est élevé, et plus la composante polaire du matériau de surface est faible. Cette tendance est atténuée lorsque l'on observe seulement l'énergie totale de surface. Donc, la mesure de l'angle de goutte de l'eau est une bonne approximation du niveau de polarité, qui elle-même apparaît comme le paramètre le plus adéquat pour identifier le caractère attractif d'une surface pour l'un des deux blocs. En effet, comme le montre le tableau III-20, les valeurs d'énergie de surface polaire entre la couche greffée PMMA et l'homopolymère correspondant au bloc PMMA du matériau L38 sont du même ordre de grandeur et sont caractéristiques comparées à de la couche PS. Grâce à ces trois matériaux de greffage, il est donc possible d'obtenir une configuration très attractive pour le PS ($\gamma_{\text{polaire}} \approx 0 \text{ mN/m}$), très attractive pour le PMMA ($\gamma_{\text{polaire}} \approx 10 \text{ mN/m}$) ou non-préférentielle ($\gamma_{\text{polaire}} \approx 5 \text{ mN/m}$). Les configurations des véhicules de tests sont validées pour être testées en plaque de 300mm.

Matériaux	eau (°)	éthylène glycol (°)	diodo méthane (°)	γ (mN/m)	γ_{disperse}	γ_{polaire}
hPS greffé	94.6	55	31.7	42.6	42.3	0.3
hPMMA greffé	64.1	49.1	39.6	41.4	27.6	13.8
hPMMA (bloc)	70.3	54.3	37.1	39.1	29.5	9.6

Figure III-20 Comparaison des données d'angle de goutte et d'énergie de surface entre les matériaux hPS et hPMMA greffés et un matériau hPMMA simplement déposé et recuit sur Si. A la différence de l'énergie totale, la composante polaire révèle les matériaux qui sont plus attractifs au PMMA.

La réalisation de la configuration « neutre » est plus complexe. En effet, pour réaliser l'environnement imaginé dans la figure III-17, il est nécessaire d'effectuer le greffage du PS-*r*-PMMA seulement en fond de cavité et pas sur les cloisons. Une solution possible consiste à structurer les cloisons avec des matériaux conçus pour ne pas offrir de site silanol nécessaire aux réactions de greffage. Or, la création des structures de guides se termine par une gravure plasma à base d'oxygène qui va fortement oxyder les matériaux SiARC et SOC et laisse des sites réactifs pour le greffage. Des post-traitements de surface réducteurs (inhibiteur de site silanol) sont envisageables, mais leur nature isotrope entraînerait la même modification sur le fond de cavité, ce qui empêcherait complètement le greffage du PS-*r*-PMMA.

Des solutions existent et ont fait l'objet d'études au Leti pendant cette thèse [DGPC17], mais elles demandent toutes un développement spécifique et une complexité d'intégration qui dépassent les objectifs et contextes de ce travail de thèse. Pour les besoins de cette étude, une solution alternative a été envisagée : le dépôt en film mince du PS-*r*-PMMA à greffer. En effet, si le dépôt est effectué à faible épaisseur, les effets de remplissage de la cavité permettent de déposer le film mince majoritairement sur le fond de cavité et l'extrême surface, et très peu sur les parois. Pour les dimensions des véhicules de tests (détaillés dans le chapitre II.2), la concentration de la solution et la vitesse de rotation peuvent être optimisées pour réaliser une telle couche fine. Des observations par vue en coupe au microscope à balayage électronique comme avec la figure III-21 permettent d'avoir une idée de la configuration du dépôt (avant le recuit de greffage et rinçage de l'excédent) et de sélectionner des paramètres de dépôt adaptés (voir section III.3.1.B suivante).

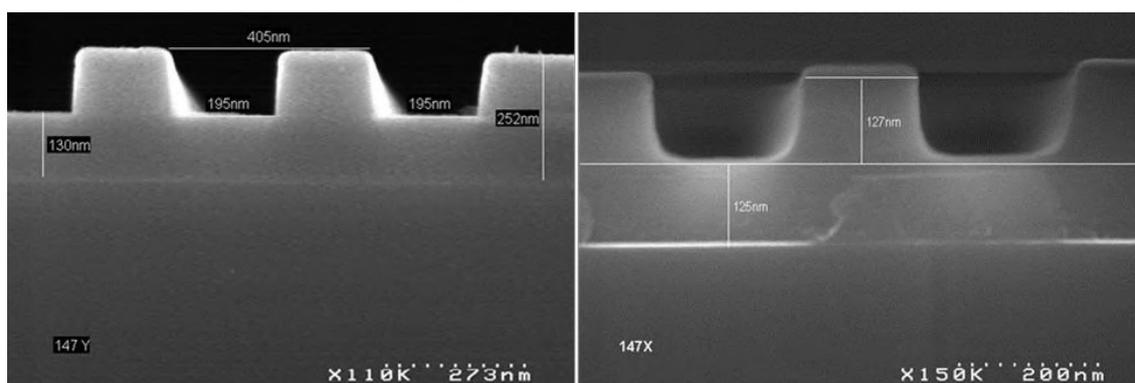


Figure III-21 Images MEB en vue en coupe de guidage OCHA2. A gauche, structure seule après ouverture des guides par plasma. Les angles sont droits et nets. A droite, les structures sont remplies par un dépôt fin d'UL1304 déposé à 0.25w% à 2500rpm. Le relief du fond des tranchées est adouci par le dépôt.

Dans la section suivante, le copolymère L38 est assemblé dans ces structures. En observant la morphologie adoptée par les lamelles dans cette configuration, il est alors possible d'effectuer une évaluation indirecte de l'état de greffage des surfaces du guide.

III.3.1.B Etude morphologique des trois configurations de graphoépitaxie

Cette section utilise la morphologie de l'assemblage du L38 comme outil pour comprendre l'influence des trois configurations de surface des guides. Sur toutes les microscopies à balayage électronique utilisées ci-après, et comme discuté dans la section III.1, l'épaisseur du copolymère L38 observé est calibrée pour remplir environ à 100% la hauteur totale des tranchées de guidage. Pour être certain de mettre en évidence l'impact lié aux configurations des guides sur la morphologie des lignes, le recuit d'assemblage est fixé à 230°C pendant 5 minutes. L'assemblage peut ainsi correctement se produire, mais le système est suffisamment loin de l'équilibre thermodynamique (voir chapitre III.2) pour que les défauts ne soient pas masqués.

Configuration « neutre »

Trois concentrations de PS-*r*-PMMA sont testées (0.25, 0.15 et 0.10w%) pour parvenir à une configuration où le fond est non-préférentiel et les cloisons attractives pour le PMMA lors de l'assemblage du L38 (car non recouvert par le film mince PS-*r*-PMMA). Pour une concentration à 0.25w%, après application d'un plasma d'O₂ de révélation, la morphologie dans les guides est observée avec deux appareils de microscopie à balayage, un en vue de dessus (CDSEM de revue) et un en coupe (MEB de laboratoire). Les observations de la figure III-22 sont représentatives de l'assemblage du L38 quelle que soit la taille de l'ouverture des tranchées du guide.

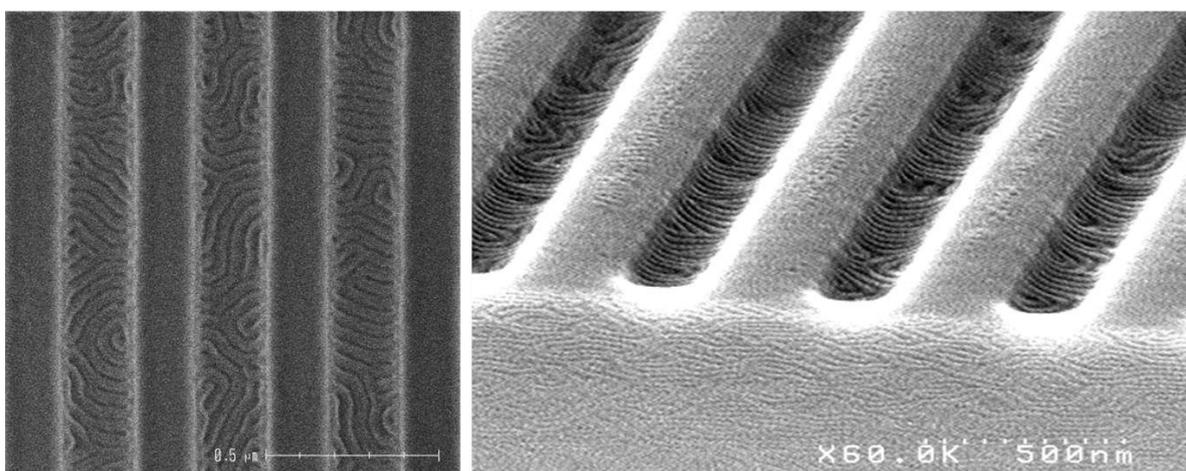


Figure III-22 Images de microscopie électronique à balayage obtenues en vue de dessus (CDSEM) et en coupe (MEB de laboratoire) de l'assemblage du L38 dans une configuration de tranchée « neutre » (UL1304 à 0.25w%).

La morphologie observée est similaire à celle constatée pour ce même copolymère L38 en surface libre. En vue de dessus, l'orientation des lamelles est majoritairement perpendiculaire aux cloisons, voire non dirigée (type surface libre). Dans ces deux zones, absolument tous les domaines PS et PMMA débutent perpendiculairement aux cloisons du guide avant d'adopter une orientation peu dirigée au centre. Ces observations vont toutes dans le sens que les cloisons sont non préférentielles pour les deux blocs (voir chapitre I.3). Pour s'assurer que la morphologie observée n'est pas qu'un effet d'extrême surface, le retrait total du bloc PMMA par gravure en voie humide (protocole présent dans le chapitre II.1) est réalisé sur ces échantillons. Sans le bloc PMMA, les images obtenues montrent par effet de transparence que les domaines orientés perpendiculaires aux cloisons sont uniformes dans l'épaisseur alors que les zones orientées parallèles débouchent toujours sur des zones perpendiculaires en profondeur. Un exemple d'une de ces images est donné en figure III-23 :

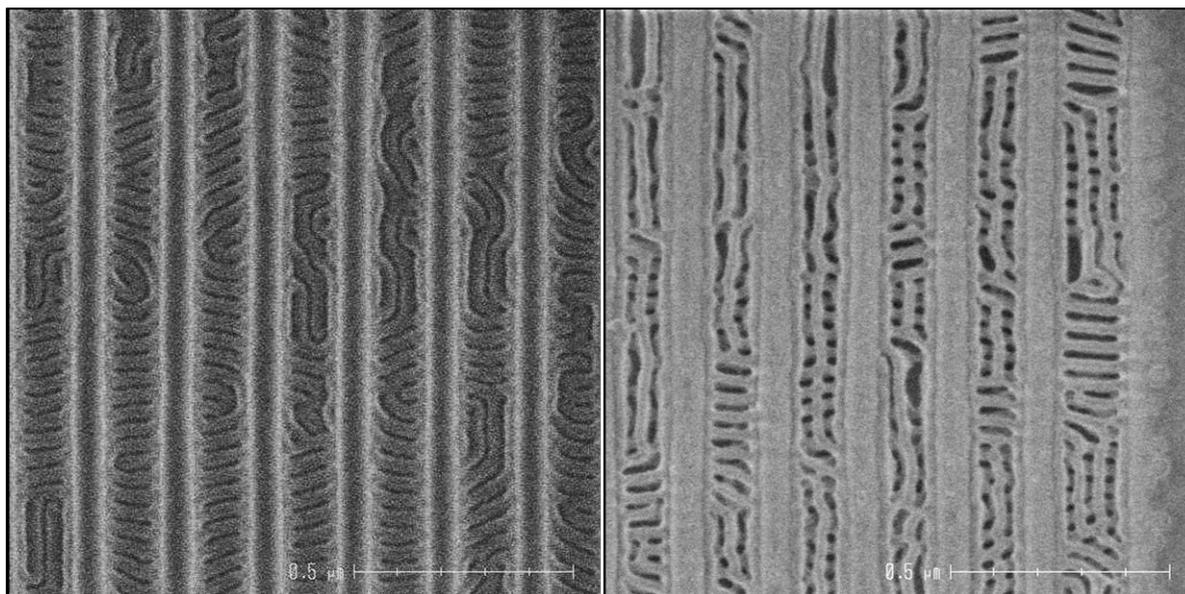


Figure III-23 Images de microscopie électronique à balayage obtenues en vue de dessus (CDSEM) de l'assemblage du L38 dans une configuration de tranchée « neutre » (UL1304 à 0.25w%). A gauche, la morphologie observable en vue de dessus après l'assemblage. A droite, la même structure après retrait du PMMA par traitement à l'acide acétique. Par transparence, la structure complexe en profondeur est révélée.

Ces résultats prouvent que le greffage du PS-*r*-PMMA se produit sur la hauteur des cloisons de manière non-uniforme pour une solution à 0.25w% étalée par rotation à 2500rpm. Le véhicule de test n'est donc pas adapté à la configuration voulue. Des résultats similaires sont obtenus avec la dilution à 0.15w%.

La dilution la plus faible à 0.10w% permet de retrouver des résultats morphologiques cohérents avec la configuration souhaitée. Ici, seuls les meilleurs résultats à ouverture de tranchées identiques (environ 160nm) sont discutés pour éviter l'influence du mécanisme de commensurabilité (évoqué dans le chapitre I.2 et étudié en détail dans la suite de cette section). Avec cette configuration « neutre » correcte, l'alignement parallèle des blocs PS et PMMA est nettement renforcée. Les cloisons sont mouillées par un seul des deux blocs en continu, ce qui indique que le greffage du PS-*r*-PMMA ne s'est pas effectué. Comme présenté sur la figure III-24 le retrait par voie humide du bloc PMMA ne montre plus aucune structure perpendiculaire enterrée sous l'extrême surface, et ce malgré la chute des structures PS à cause du facteur de forme élevé (environ 12).

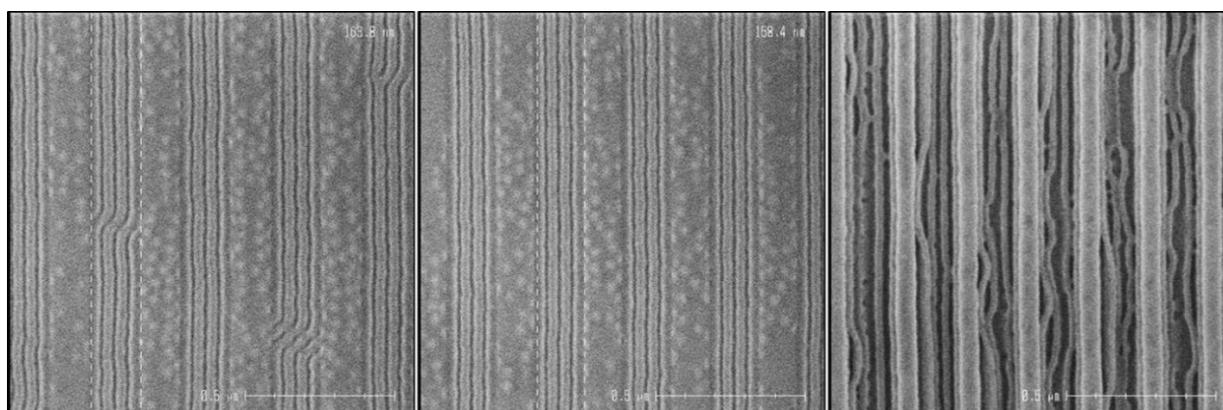


Figure III-24 Images de microscopie électronique à balayage obtenues en vue de dessus (CDSEM) de l'assemblage parallèle du L38 dans une configuration de tranchée « neutre » (UL1304 à 0.10w%). Gauche et centre : deux exemples d'assemblage parallèle avec peu ou pas de défauts. Droite : ces mêmes structures après traitement à l'acide acétique, qui ne montrent pas de structure enfouie.

Cependant, une forte variabilité persiste : la figure III-24 montre deux images vue de dessus de zones distantes de moins de 3 micromètres de CDguide identique ou très proche. Certaines zones d'une unique structure de guidage possèdent encore des motifs PS/PMMA à tendance perpendiculaire.

Ce greffage du film fin de PS- r -PMMA est peu conventionnel : le matériau est dilué jusqu'à 0.10% en masse et la vitesse de rotation à 2500rpm est déjà dans la limite haute de ce qui est considéré reproductible en lithographie. Il n'existe pas de moyen fiable de s'assurer du profil de remplissage ni de son uniformité. Pour toutes ces raisons, et malgré des résultats initiaux encourageants, cette configuration n'est pas retenue comme viable pour une mise à l'échelle en 300mm.

Configuration α PS et α PMMA

Le même travail est effectué pour des structures de type ligne / espace fonctionnalisées avec du PS ou du PMMA greffable, comme discuté dans la section III22.B. Les cloisons et fond de tranchées sont donc supposées fortement attractives pour un seul des deux blocs du copolymère L38. Après application d'un plasma O₂ de révélation, la morphologie est observée avec deux appareils de microscopie à balayage, en vue de dessus (CDSEM de revue) et en coupe (MEB de laboratoire). Pour ces deux configurations, l'assemblage du L38 permet d'obtenir directement des lignes de PS et de PMMA alignés parallèlement aux cloisons des tranchées. Plusieurs dizaines d'échantillons, chacun ayant environ 100 microns de longueurs de lignes équivalentes de CDguide identiques, ont été observés. Aucune orientation perpendiculaire des lamelles aux cloisons n'a été détectée et les résultats de la figure III-25 sont représentatifs de la qualité de l'alignement dans les deux configurations.

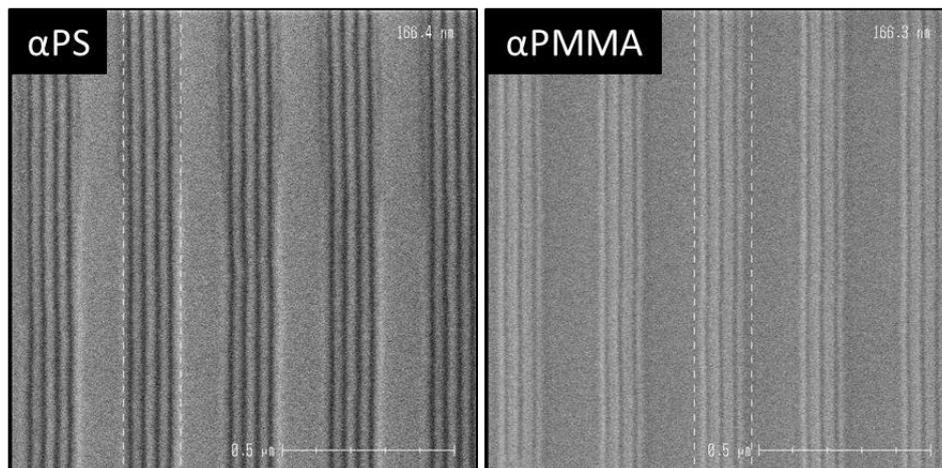


Figure III-25 Images de microscopie électronique à balayage obtenues en vue de dessus (CDSEM) de l'assemblage parallèle du L38 dans une configuration de tranchée « α PS » (à gauche) et « α PMMA » (à droite).

Sur ces clichés pour lesquels l'ouverture du guide est de taille identique, on remarque que le nombre et l'alternance des lamelles de PMMA (en noir) sont différents selon l'état de surface du guide. Dans la configuration α PS, quatre lamelles PMMA sont visibles et une lamelle de PS est présente au centre du guide. Dans la configuration α PMMA, trois lamelles PMMA sont visibles et une lamelle de PMMA est présente au centre du guide. Cette observation est une preuve indirecte de l'identité du bloc qui mouille préférentiellement les cloisons fonctionnalisées par le copolymère greffé en surface. La figure III-26 schématise comment, pour une ouverture égale à deux fois la

période L_0 du copolymère à blocs L38, l'arrangement des chaînes selon la nature des cloisons explique cette observation visuelle. Pour un guide d'ouverture $n \cdot L_0$, où « n » est un chiffre pair, « n » lamelles de PMMA se positionnent périodiquement à partir d'une ligne PS au centre de la tranchée α PS ; « n-1 » lamelles de PMMA se positionnent périodiquement à partir d'une ligne PMMA au centre de la tranchée α PMMA. Pour un guide d'ouverture $(n+1) \cdot L_0$, ces règles de positionnement sont inversées par rapport au cas $n \cdot L_0$.

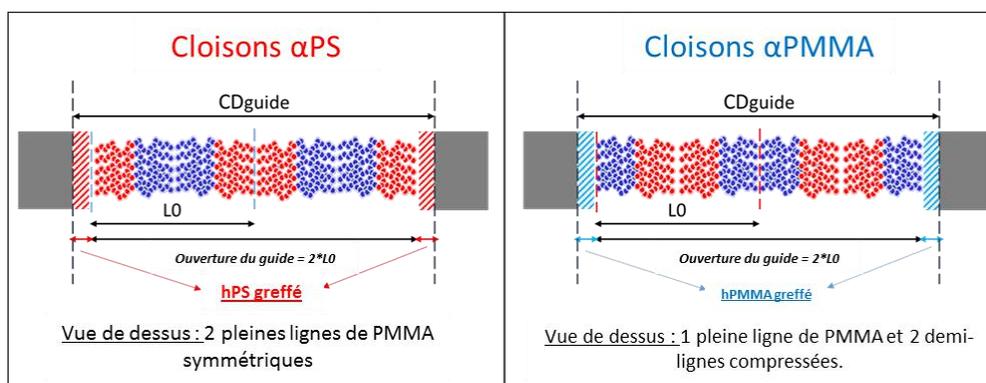


Figure III-26 Schéma de principe de l'arrangement des chaînes du L38 à l'intérieur des tranchées de $CD_{guide} = 2 \cdot L_0$, pour la configuration « α PS » (à gauche) et la configuration « α PMMA » (à droite).

A cette nuance près, les deux configurations se comportent de la même façon en vue de dessus. Les résultats suivants seront donc centrés autour de la configuration α PS sauf si une différence notable avec la configuration α PMMA existe.

Comment se positionnent les lamelles lorsque le CD_{guide} n'est pas strictement égal à $n \cdot L_0$? Des images vues de dessus sont acquises pour toutes les structures test disponibles sur la ligne 147 de la cartographie OCHA2. En rappel du chapitre II.1, cette zone des véhicules de test possède des structures lignes/espaces dont l'ouverture est comprise entre 100 et 200nm avec entre elles un pas d'environ 5nm. En observant cette série de structures, on peut donc suivre le comportement de l'assemblage en fonction de la dimension latérale du confinement auquel il est soumis. La figure III-27 montre un résumé de cette série d'acquisitions :

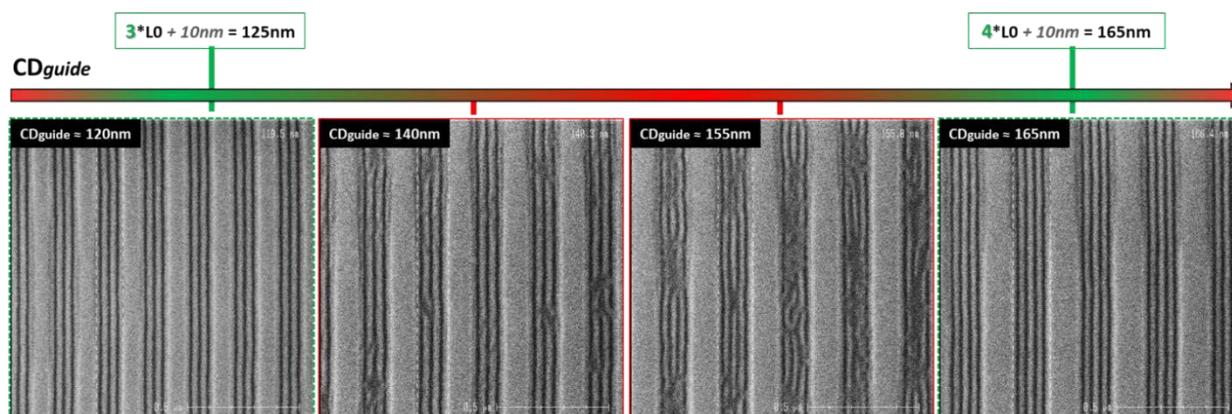


Figure III-27 Images de microscopie électronique à balayage obtenues en vue de dessus (CDSEM) du L38 assemblé pour une taille croissante d'ouverture de tranchées « α PS ». Ces images reconstituent une première visualisation du phénomène de commensurabilité.

Il apparaît que la qualité de l'assemblage s'améliore puis se dégrade en cycle répété avec des tailles d'ouverture de guide croissantes. Chaque zone d'assemblage de bonne qualité correspond à un nombre de lamelles PS/PMMA spécifique, et il faut traverser une zone de morphologie transitoire pour passer au nombre supérieur ou inférieur. Ce comportement reflète parfaitement le principe de commensurabilité discuté dans le chapitre I.2. En effet, les meilleurs assemblages se produisent pour des ouvertures proches d'un nombre entier de fois la période de répétition L_0 , et ce nombre entier correspond au nombre de lamelles observables (selon les règles de positionnement discuté sur la page précédente). Au-delà d'une commensurabilité à $n \cdot L_0$, il existe une zone de transition où le nombre de défauts observables augmente progressivement avec le CD du guide, puis diminue ensuite à l'approche de la commensurabilité suivante. Les défauts sont principalement des dislocations, caractéristiques du copolymère dont les chaînes accommodent l'espace disponible avec une combinaison de « n » et « n+1 » lamelles [CZSV06].

Il existe aussi des zones « indéterminées » qui apparaissent sombres sur l'image, dans lesquelles aucune structure lamellaire n'est observée. Le contraste sur ces échantillons n'est pas suffisant pour effectuer sur une image une mesure exacte de l'ouverture du guide. Aussi, pour chaque condition d'assemblage optimal observée, le CD du guide est toujours centré sur une valeur plus grande d'environ 10nm par rapport à ce que le calcul de l'ouverture de commensurabilité idéale exige. Par exemple, sur la figure III-28, un assemblage à quatre lamelles de PMMA semble optimum pour un guide d'environ 165nm. Or, à cette commensurabilité, le guide parfait devrait mesurer quatre fois les 38.5nm de la période L_0 , soit environ 154nm. L'explication proposée est qu'il faut prendre en compte dans ce calcul l'épaisseur de copolymère greffé sur les surfaces de la structure de guide. L'épaisseur du hPS greffée étant évaluée à environ 7nm en surface libre, et dans l'hypothèse que cette épaisseur est la même pour les surfaces des tranchées 3D, alors l'ouverture idéale doit être majorée d'environ 14nm supplémentaires pour compenser l'espace perdu. Cette information observée visuellement, est en réalité très importante lors de la préparation du dimensionnement de l'intégration du L38 dans les dispositifs du projet « nanofils ». Elle sera vérifiée et validée par des données statistiques avancées dans la section III.3 de ce chapitre.

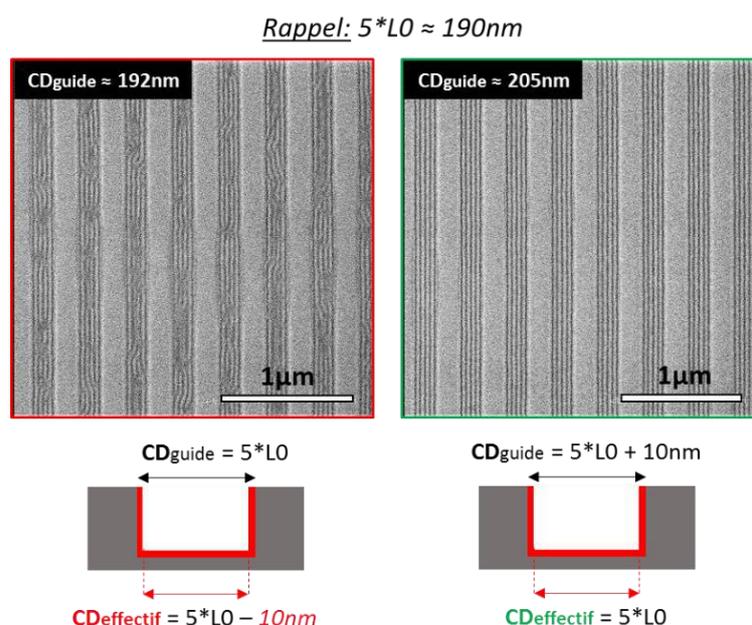


Figure III-28 Schéma explicatif du décalage dans la commensurabilité théorique induit par l'épaisseur de copolymère greffé en surface des tranchées. En s'appuyant sur des images en vue de dessus (CDSEM), la majoration des tailles de tranchées qui offrent un assemblage optimal est évaluée à environ 10nm. Les tailles de CD_{guides} indiquées sont mesurées manuellement avec l'interface logicielle de l'équipement.

Dans les zones commensurables identifiées, l'alignement longue distance des lamelles est observé. Sur la reconstruction d'une structure entière présentée figure III-29, aucun défaut n'est observé, et l'alignement reste parfaitement parallèle au guide sur les 10 microns de long des structures de tests. Malgré cette qualité uniforme, des effets de bords sont visibles. En extrémité des tranchées de guidage, l'épaisseur du L38 change brutalement et cette variation du confinement semble impacter la morphologie des lamelles. Pour un procédé industriel, il faut donc prendre en compte ce phénomène et prévoir des méthodes pour supprimer ou masquer les extrémités des structures.

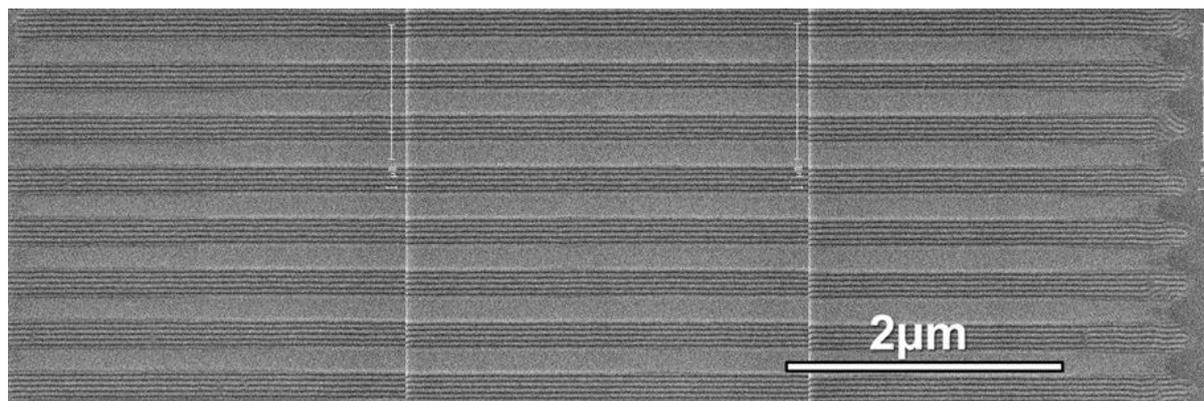


Figure III-29 Reconstruction d'images de microscopie électronique à balayage vue de dessus (CDSEM) montrant la structuration longue distance du L38 assemblé dans des tranchées type « α PS ».

Pour approfondir l'impact de l'épaisseur mis en évidence ici, une série d'échantillons est préparée à différentes épaisseurs en jouant sur le paramètre de vitesse de dépôt. Après une étape de révélation par plasma d'oxygène, les mêmes structures sont dans un premier temps observées en vue de dessus pour comparer le mouillage et la morphologie obtenue. Ces résultats sont présentés dans la figure III-30 et trouvent écho avec les problématiques de taux de remplissage (rapport en l'épaisseur déposée « t » et la hauteur des structures topographiques « h ») évoquées dans l'état de l'art de la graphoépitaxie (voir chapitre I.2).

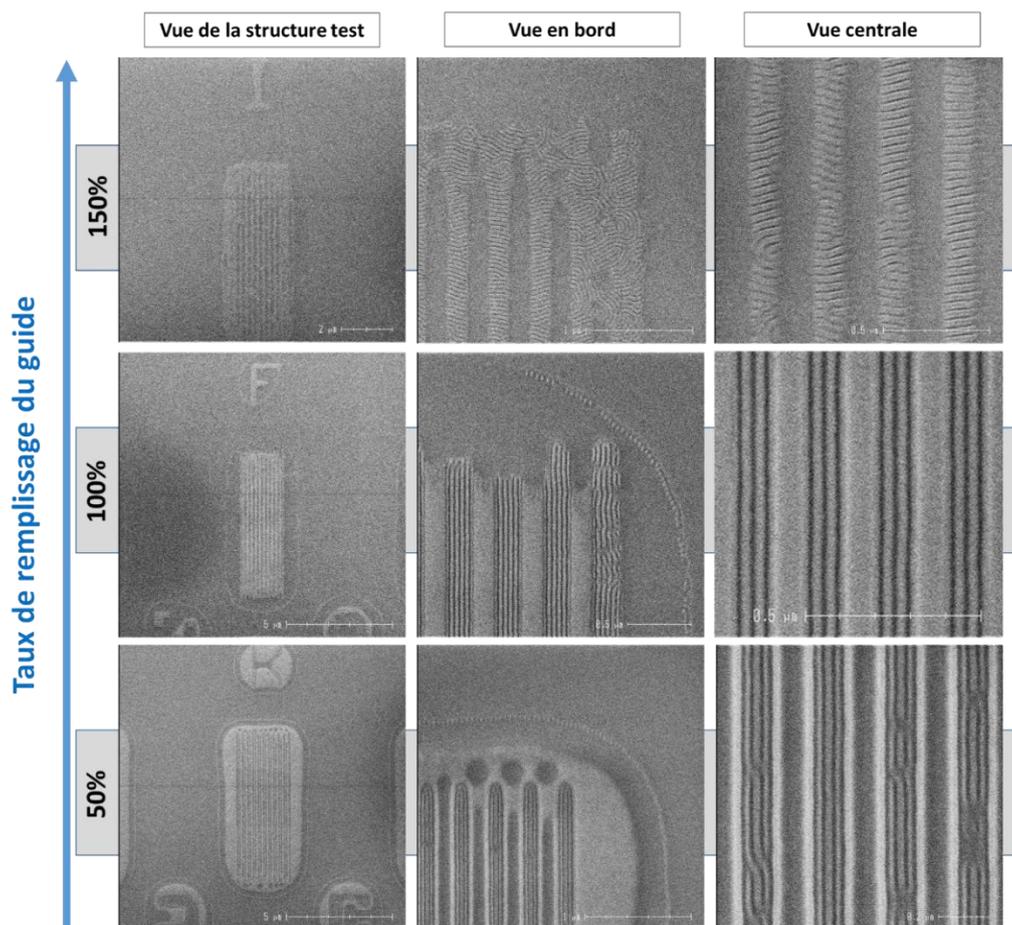


Figure III-30 Images de microscopie électronique à balayage vues de dessus (CDSEM) montrant à trois échelles d'observation différentes l'aspect du film copolymère L38 à l'intérieur et en dehors des tranchées, pour trois jeux de paramètres de spin-coating équivalent à trois niveaux de remplissage des cavités (50% = 1w% à 1000rpm ; 100% = 2w% à 2000rpm ; 150% = 2w% à 700rpm). Ces niveaux de remplissage approximatifs sont évalués par des observations en coupe.

Pour les taux de remplissage 50 et 100%, le mouillage du copolymère L38 se comporte de la même façon. A grande distance des structures guides, l'imagerie CDSEM montre un film uniforme et sans aucun assemblage perpendiculaire du L38, preuve supplémentaire que le greffage du hPS s'est bien effectué sur toute la surface SiARC accessible et induit un assemblage en feuillets PS/PMMA parallèles à la surface. Lorsque la distance avec les tranchées de guide n'est plus que de quelques centaines de nanomètres, l'épaisseur du copolymère semble varier. Ceci est surtout révélé par le cas du remplissage à 50% : le contraste électronique est très marqué entre l'environnement éloigné, assez sombre, et l'environnement proche plus clair, qui enrobe et délimite les tranchées. Une hypothèse vraisemblable est que le film uniforme déposé initialement est déformé par la quantité de matière consommée par les tranchées. Cet effet entonnoir fait graduellement diminuer l'épaisseur du film copolymère à l'approche des tranchées, ce qui lui donne un aspect de terrasses concentriques. L'interface entre deux de ces terrasses présente un gradient d'épaisseur qui crée une auréole de quelques nanomètres structurée par des courtes lamelles tronquées. Visible autour de l'intégralité des structures observées, elle correspond sans doute à une épaisseur précise pour laquelle le copolymère retrouve une valeur commensurable de sa période et favorise un assemblage perpendiculaire. Enfin, le recuit d'assemblage et le plasma de révélation accentuent certainement toutes ces différences d'épaisseurs : la zone claire correspondrait ainsi à la surface de SiARC mise à nue après le retrait par le plasma O₂ d'une épaisseur faible de copolymère restant en surface.

Dans le cas du remplissage à 50%, ces effets de remplissage ont clairement un impact sur la morphologie finale des lamelles. Les guides commensurables déterminés dans le cas d'un remplissage 100% ne donnent plus d'assemblages sans défauts ici. Pour des ouvertures de guides supérieures à environ 180nm, certaines structures ne possèdent plus de lamelles perpendiculaires visibles. Le fort gradient de contraste entre les cloisons et le centre des tranchées de guides laisse penser que le copolymère à blocs n'est pas à épaisseur constante dans son guide comme représenté sur la figure III-31.

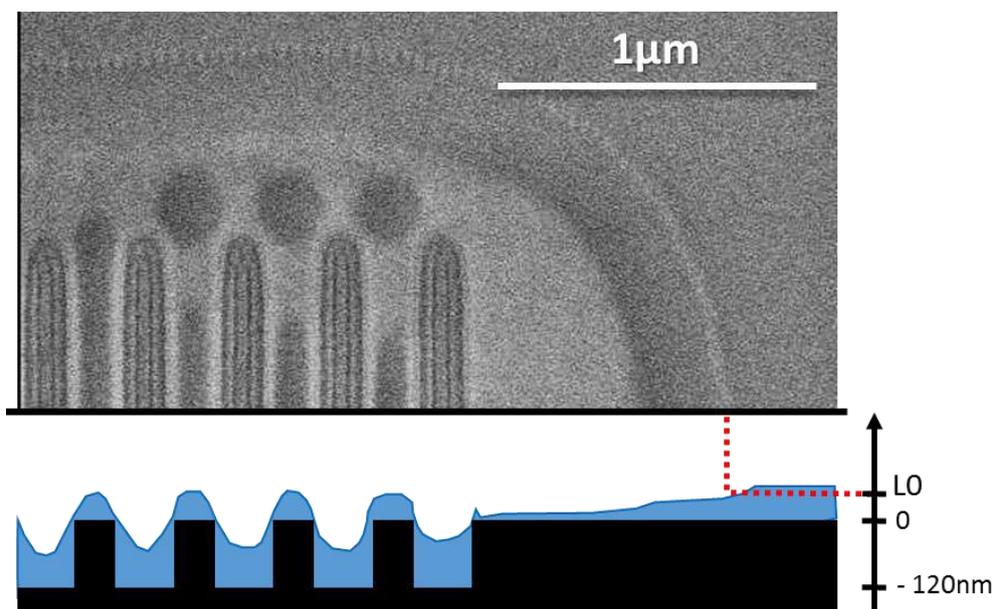


Figure III-31 Schéma d'interprétation des variations de contraste observées sur les images de microscopie électronique à balayage vue de dessus (CDSEM) du L38 à faible taux de remplissage des cavités de guides. L'épaisseur déposée décroît fortement à l'approche des cavités (ce qui crée une petite zone commensurable dans l'épaisseur engendrant une auréole organisée perpendiculaire en dehors des guides) et un ménisque important se forme dans les cavités.

Pour vérifier ce comportement, le profil de remplissage dans les guides est exploré par des analyses en AFM et présenté figure III-32. Les mesures de hauteur relative sont effectuées le long d'un axe de mesure perpendiculaire aux tranchées. Elles montrent que dans une même tranchée il existe une différence d'épaisseur du copolymère significative entre son centre (Δ de -60nm par rapport au sommet de la cloison de gauche) et son bord (Δ de -20nm par rapport au même sommet). Cela représente un manque d'uniformité de 40nm que le copolymère doit adapter lors de son assemblage. Le travail de l'imec sur l'impact du remplissage d'une cavité cylindrique par un copolymère de morphologie cylindrique a déjà démontré les effets néfastes sur la défektivité d'une graphoépitaxie qui forcerait le copolymère dans une configuration en ménisque [DBCH16]. Pour l'assemblage à remplissage 100%, la figure III-33 montre que le différentiel d'épaisseur dans une tranchée individuelle est bien plus faible (Δ de -10nm entre le centre du motif et le sommet de la cloison la plus proche).

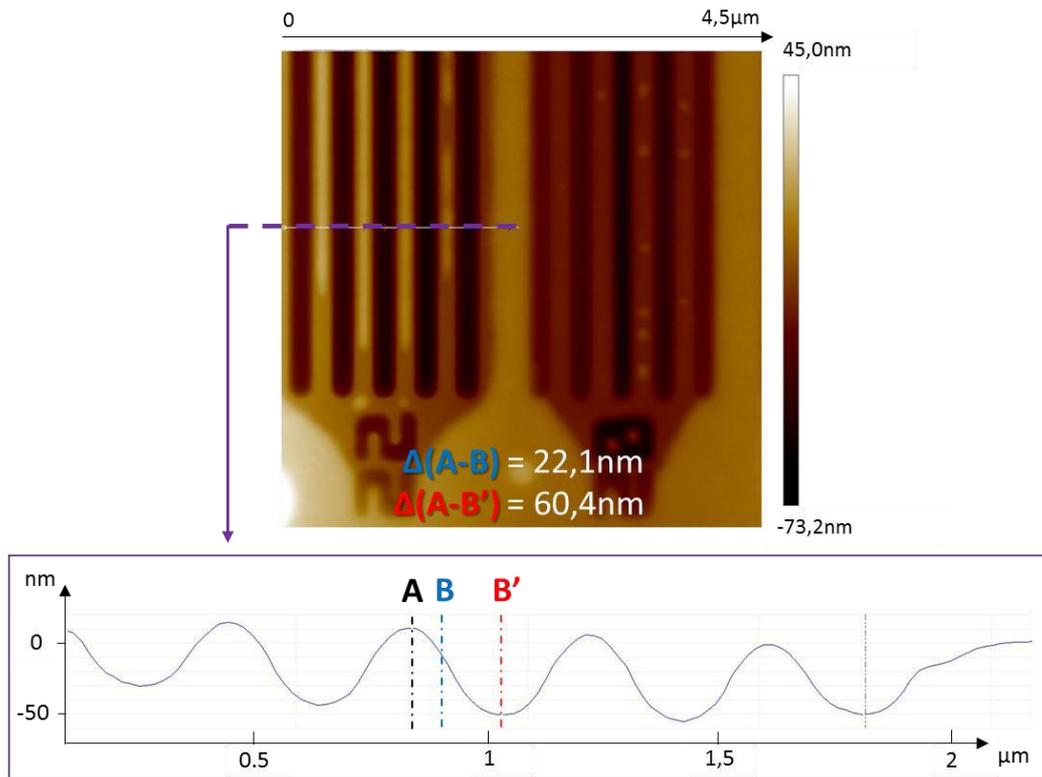


Figure III-32 Cliché et tracé AFM du profil du copolymère organisé dans les tranchées de guides correspondant à un taux de remplissage de 50%.

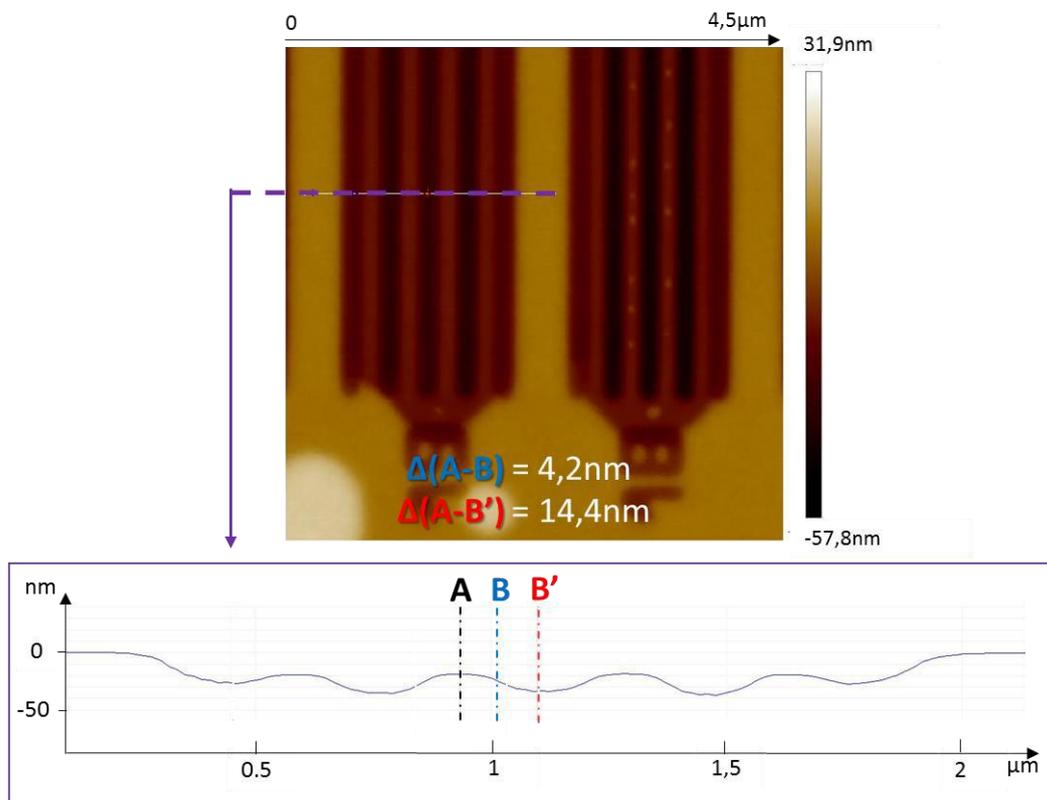


Figure III-33 Cliché et tracé AFM du profil du copolymère organisé dans les tranchées de guides correspondant à un taux de remplissage de 100%.

Dans le cas d'un remplissage à 100%, un dernier phénomène peut être mis en évidence par l'observation de structures de CD_{guide} supérieur à 200nm et avec des taux d'ouvertures de ratio 3 :1 ($CD_{\text{guide}}=3/4$ du pas de répétition). Ces conditions permettent d'étudier comment le copolymère s'assemble à distance du confinement des cloisons. La figure III-34 donne trois exemples d'images CDSEM vues de dessus de ces tests, pour un CD d'ouverture 350, 470 et 570nm. On retrouve bien que l'assemblage parallèle persiste le long des cloisons car l'épaisseur est suffisamment élevée ; en revanche, le centre des tranchées possède des lamelles peu orientées (semblables à une surface libre) voire même assemblées dans le plan (feuillet de lamelles parallèles au fond de tranchée). Ces résultats concordent avec plusieurs études par simulation des cinétiques d'assemblage en graphoépitaxie [KCY]14, SeHK01] qui prédisent que l'assemblage est généré par nucléation et croît le long des conditions aux limites fixées par les cloisons et le fond des tranchées. Au centre de ces larges guides, la distance aux cloisons et l'épaisseur plus faible font que le mouillage préférentiel PS du substrat l'emporte sur l'information des cloisons et les lamelles s'organisent dans le plan (contraste gris uniforme). Ce comportement fixe des limites à la multiplication de densité que peuvent offrir ces structures de graphoépitaxie. Donc dans ces configurations α PS et α PMMA, il faut maintenir un confinement suffisamment élevé pour que l'orientation propagée par les cloisons persiste à travers toute la largeur du guide. Expérimentalement, des multiplications de densité par cinq à six semblent être les valeurs maximales atteignables dans ces configurations avant d'obtenir les morphologies visibles dans la figure III-34.

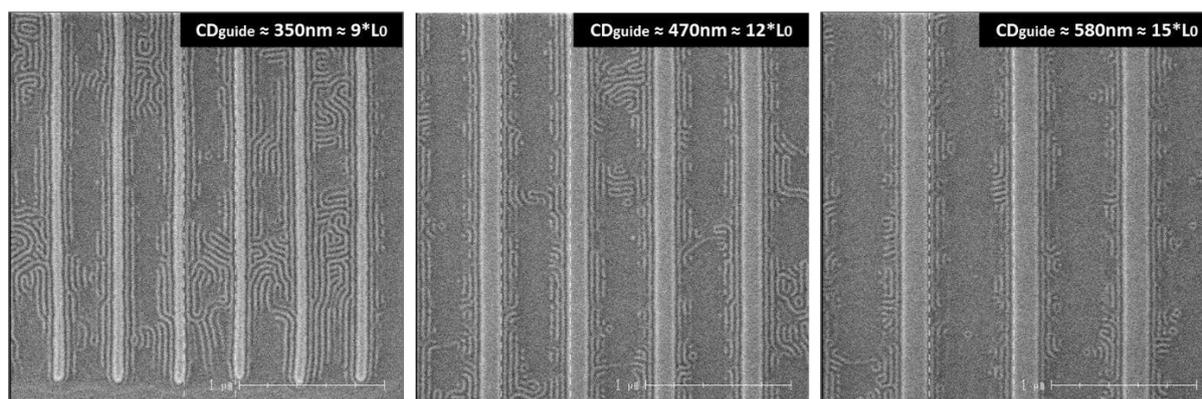


Figure III-34 Images de microscopie électronique à balayage vues de dessus (CDSEM) montrant comment, même pour un taux de remplissage des guides de 100%, l'alignement parallèle des lamelles de PS et de PMMA s'estompe lorsque le CD_{guide} augmente (confinement topologique affaiblit). Les zones de contraste uniforme indiquent une orientation dans le plan du substrat.

Pour des taux de remplissage supérieur à 100%, un tout autre comportement est observé. L'épaisseur est suffisante pour remplir les cavités et estomper les effets de terrassement présentés plus tôt. Le contraste est uniforme tout autour des structures guides, et aucune auréole organisée en courtes lamelles perpendiculaires n'est visible. En revanche, l'assemblage des lamelles est fortement impacté. L'alignement parallèle des lamelles disparaît au profit d'un alignement perpendiculaire aux cloisons, ressemblant à ce qui est obtenu avec les premiers essais de la configuration « neutre ». Ces conditions expérimentales ont été répétées et présentent à chaque fois le même comportement. Or, la propriété préférentielle des cloisons pour un des blocs a été démontrée et s'est avérée efficace dans toutes les séries d'échantillons présentées jusqu'ici, sans exception. L'hypothèse est donc que, enterrées sous cette surface visible, les lamelles sont bien alignées parallèlement. Seule la matière copolymère excédentaire adopterait cette morphologie. Dans le but d'observer le comportement à l'interface entre les guides et la matière excédentaire, le remplissage est réduit de 150 à 120%, et le temps d'exposition au plasma de révélation est doublé.

Les structures obtenues en figure III-35 sont observées en vue de dessus au CDSEM, et en vue en coupe avec le MEB de laboratoire.

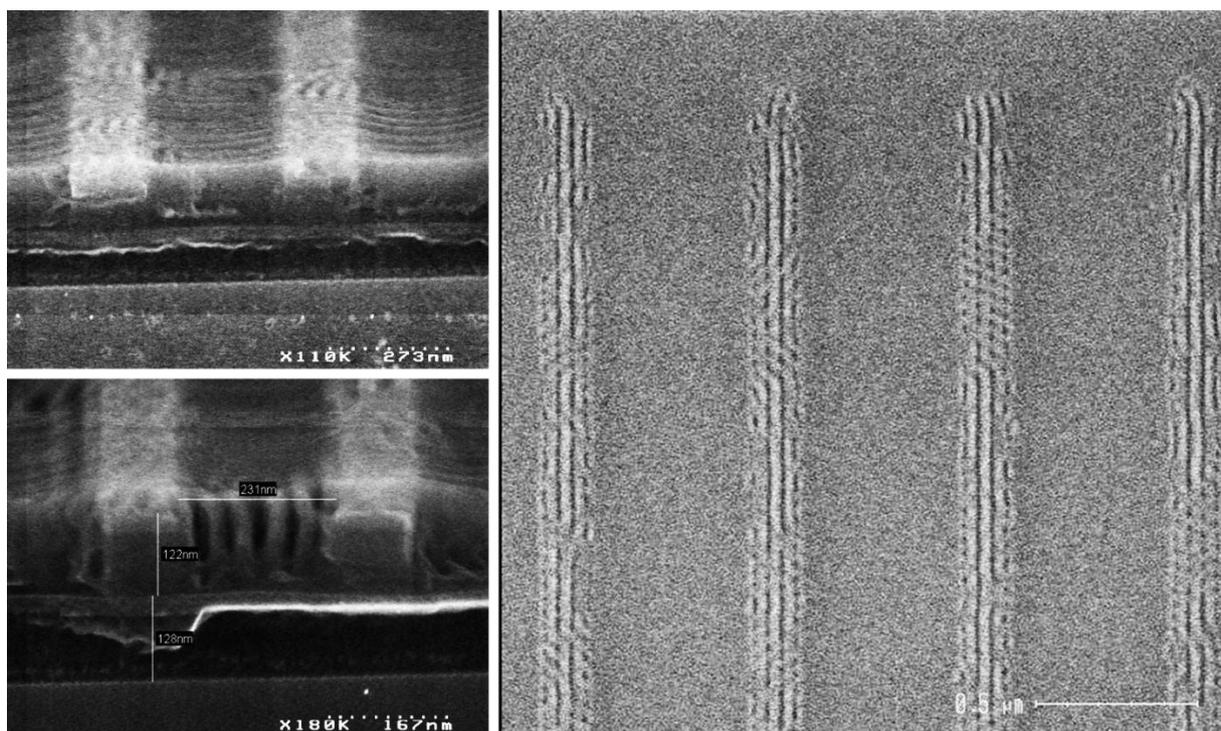


Figure III-35 Images de microscopie électronique à balayage vues de dessus (après une légère gravure par plasma O₂, à droite) et en coupe (à gauche) montrant que sous l'épaisseur excédentaire, le copolymère L38 s'organise encore parallèlement dans les structures de guides. Pour les vues en coupes, les structures de guides observées sont plus denses et proches l'une de l'autre, ce qui permet à l'épaisseur excédentaire de s'organiser au-dessus mais aussi entre les guides enfouis (semblable à une chemoépitaxie).

Dans cet état de remplissage intermédiaire, les structures lamellaires parallèles sont de nouveau présentes dans toutes les structures de guides. Certaines sont recouvertes par des lamelles perpendiculaires que le plasma O₂ n'a pas complètement retirées. Par transparence, il est donc possible d'observer que ces lamelles perpendiculaires sont toujours recouvrantes et jamais enterrées. Les vues en coupe permettent de confirmer que dans l'épaisseur du guide les lamelles sont bien hors du plan. Elles permettent aussi de voir que pour des fortes densités de structures de guides l'épaisseur excédentaire est organisée hors du plan sur toute la surface ; pour des structures plus isolées l'épaisseur excédentaire n'est organisée hors du plan qu'au-dessus de lamelles déjà alignées dans le guide.

La conclusion est donc que les lamelles alternées dans le guide se comportent comme une interface inférieure non préférentielle pour le copolymère en surépaisseur. Du moins, elles n'empêchent pas l'épaisseur excédentaire de s'organiser hors du plan en accord avec l'interface non préférentielle formée avec l'air. Puisque cette surépaisseur n'est plus maintenue dans le confinement des guides, elle s'assemble de manière similaire à une surface libre. Lorsque les structures de guides sont très denses, ces interfaces inférieures répétées de manière périodique permettent l'assemblage hors du plan sur toute la surface en surépaisseur, à la manière d'une « mauvaise » chemoépitaxie. Ce phénomène peut s'apparenter à de l'« assemblage orthogonal » présent dans la littérature principalement avec le travail de Caroline Ross [TNGA16].

III.2 Morphologie dans l'épaisseur

Pour terminer cette étude morphologique, il est nécessaire de s'assurer que les zones commensurables présentant un alignement prometteur en vue de dessus le propagent bien dans toute l'épaisseur du film. Plusieurs travaux font en effet état de structures 3D complexes qui ne sont pas forcément fidèles à ce qui est visible en vue de dessus [BGAR15, BGSC14, RMDB16]. A l'heure actuelle, il n'existe pas de méthode statistique mature qui permette d'atteindre la morphologie enfouie dans des structures de graphoépitaxie. Les méthodes d'analyses optiques comme le SAXS ou la scatérométrie demandent un effort considérable de modélisation pour chaque échantillon. Les méthodes d'analyses chimiques comme le SIMS qui permettent de savoir si une structure est dans le plan ou hors du plan se prêtent mal à l'environnement des guides.

Des travaux novateurs comme celui de Segal-Perez [SRXK17] (associant l'imagerie STEM à la simulation de croissance de grain) promettent une métrologie spécifique au DSA pour le futur. En attendant, les méthodes d'analyses destructives comme la découpe d'échantillon et l'analyse locale des sections par imagerie MEB restent les plus pratiques. La difficulté réside dans le faible contraste électronique entre le PS et le PMMA, encore plus en vue en coupe qu'en vue de dessus (voir chapitre II.2). Tout comme l'imagerie CDSEM en vue de dessus qui demande un traitement de révélation, les sections des échantillons observés doivent être traitées pour partiellement retirer le bloc PMMA et ainsi augmenter le contraste. La figure III-36 rappelle que le retrait par solvant du bloc PMMA entraîne la chute des motifs PS par effet de capillarité et n'est pas adapté aux observations en coupe (une idée générale de la morphologie d'origine peut être observée).

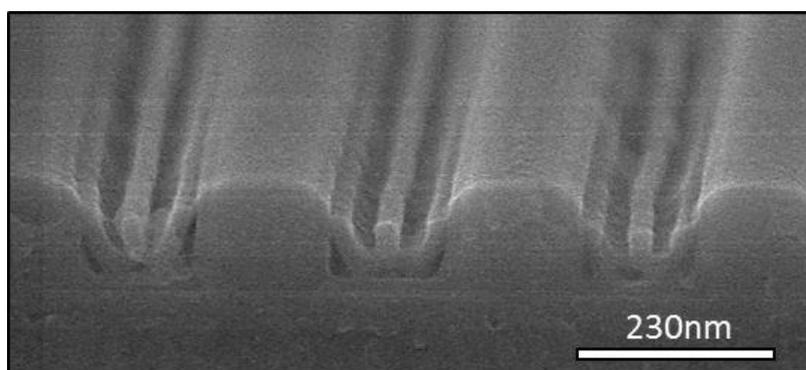


Figure III-36 Pour les observations en coupe, le retrait du bloc PMMA est nécessaire au contraste. Ici, une image par microscopie électronique d'un échantillon après retrait du PMMA par traitement UV et IPA (voir chapitre 2). Malgré la chute des motifs, la morphologie dans l'épaisseur est identifiable.

Un échantillon des structures α PS est préparé pour une observation sur le côté. La surface de l'échantillon est métallisée par une couche de 5nm d'AuPd. Le clivage est effectué à travers toutes les structures de la ligne 147 à la fois. Après découpe à la microcliveuse (protocole en chapitre II.1), un plasma d'O₂ de 10sec est appliqué seulement sur la tranche de l'échantillon pour créer du contraste topographique. L'intégralité des structures est observée le long de la ligne 147 au MEB. Pour les guides d'ouverture de bonne commensurabilité, la structure dans l'épaisseur est celle attendue présentée figure III-37 : des lamelles de PS (clair) et PMMA (sombre) sont organisées perpendiculairement au fond de cavité. Les cloisons et le fond de tranchées sont mouillés par le domaine PS. L'évaluation approximative de cette couche de mouillage est réalisée sur les meilleures images obtenues pour une multiplication de quatre lamelles (CDguide à environ 170nm) : elle indique une épaisseur d'environ 10nm. Sur cette même image, si on compare les épaisseurs relatives des domaines PS, on observe que la couche de mouillage est plus fine que les deux domaines PS

de bords, eux même plus fins que les trois domaines PS centraux. Ces observations vont dans le sens des règles de commensurabilité énoncées avec la figure III-26 : les domaines PS sur les cloisons et le fond de tranchée sont plus petits car composés de moins de chaînes polymères. Ces structures sont considérées comme appropriées pour tester les étapes de transferts en gravure plasma. La couche de mouillage est une structure supplémentaire non-prévue qu'il faut transpercer en gravure ; cependant, sa faible épaisseur comparée à la hauteur totale des domaines de PS doit pouvoir permettre le transfert des motifs même avec une gravure peu sélective.

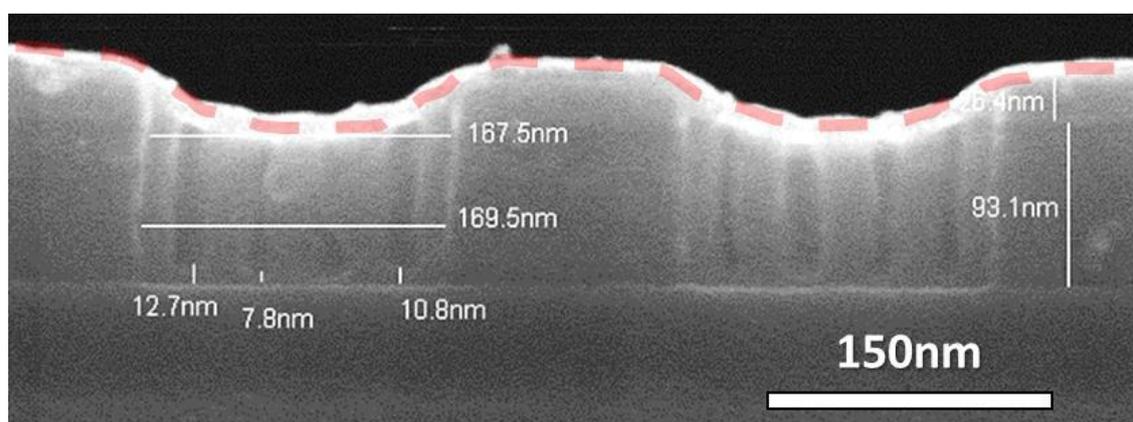


Figure III-37 Image en coupe par microscopie électronique d'une zone de bonne commensurabilité après retrait du PMMA par un plasma d'oxygène (PLASSYS). L'angle de vue est de 90° ce qui permet la mesure approximative des dimensions. Il apparaît que les lamelles de PS se propagent bien de la surface vers le fond où elles rejoignent une fine couche de mouillage PS évalué à environ 10nm. Le dépôt métallique déposé pendant la préparation est indiqué par des pointillés.

La vraie problématique reste de s'assurer que ces structures « valides » sont uniformes dans l'épaisseur pour les guides commensurables. En effet, comme le montre la figure III-38, des lamelles alignées correctement en vue de dessus peuvent en réalité cacher des structures non-transférables. Ces variabilités 3D sont d'autant plus visibles pour les CDguide élevés (multiplication à $5 \cdot L_0$) où le confinement plus faible autorise la formation de structures complexes dans l'épaisseur. Une méthode de préparation des échantillons plus aboutie permet d'obtenir des images de qualité sur plusieurs dizaines de microns, ce qui permet une visualisation plus représentative des défauts 3D. A partir des images obtenues, similaires à la figure III-39, un comptage manuel des défauts 3D est effectué pour chacune des tranchées de chacune des zones de CDguide comprises entre 150 et 180nm observées sur l'échantillon (séparées par un pas de 5nm, soit 7 zones de 11 lignes chacune) et reporté en figure III-40.

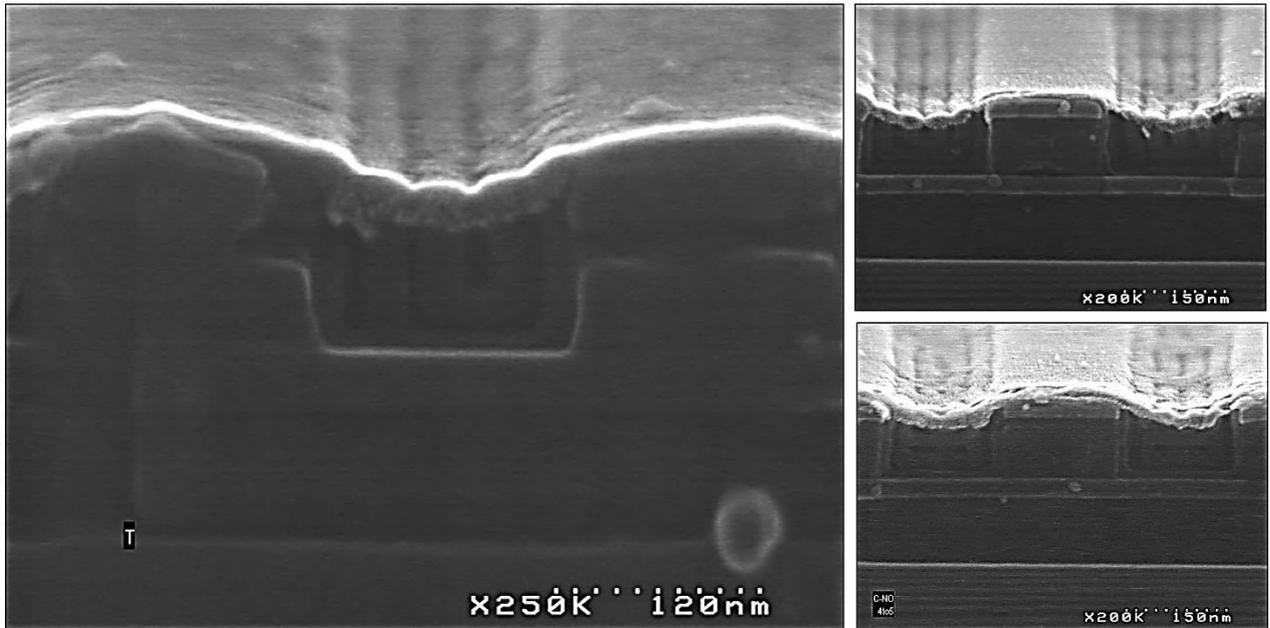


Figure III-38 Images en coupe par microscopie électronique d'une zone commensurable à quatre (gauche) et cinq (droite, en haut) lamelles après retrait du PMMA par un plasma d'oxygène (PLASSYS). Il apparaît que même pour des structures bien alignées en vue de dessus, l'arrangement parfaitement alterné et uniforme peut se perdre dans l'épaisseur. Des structures concentriques ou coudées sont observées. Enfin, pour des commensurabilités mauvaises en vue de dessus (droite, en bas), les structures 3D dans l'épaisseur deviennent très exotiques et variables d'une tranchée à l'autre.

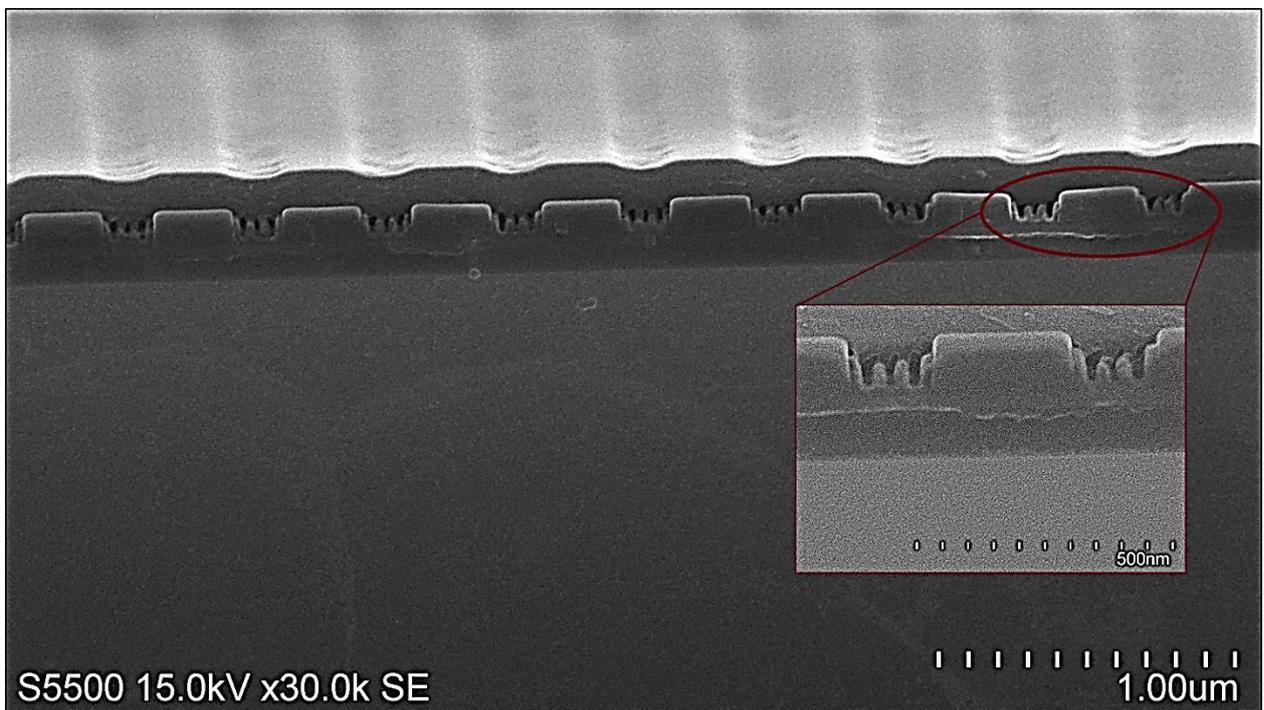


Figure III-39 Image en coupe par microscopie électronique d'une zone commensurable à $4*L_0$ après retrait du PMMA. La préparation de l'échantillon (encapsulation par dépôt silicium avant la découpe, puis retrait du PMMA par acide acétique seulement sur la tranche révélée) permet une révélation uniforme sur toute la tranche. Il est alors possible d'observer l'intégralité d'un champ de tranchée et de s'assurer de la stabilité de la morphologie des lamelles dans l'épaisseur pour les meilleures commensurabilités.

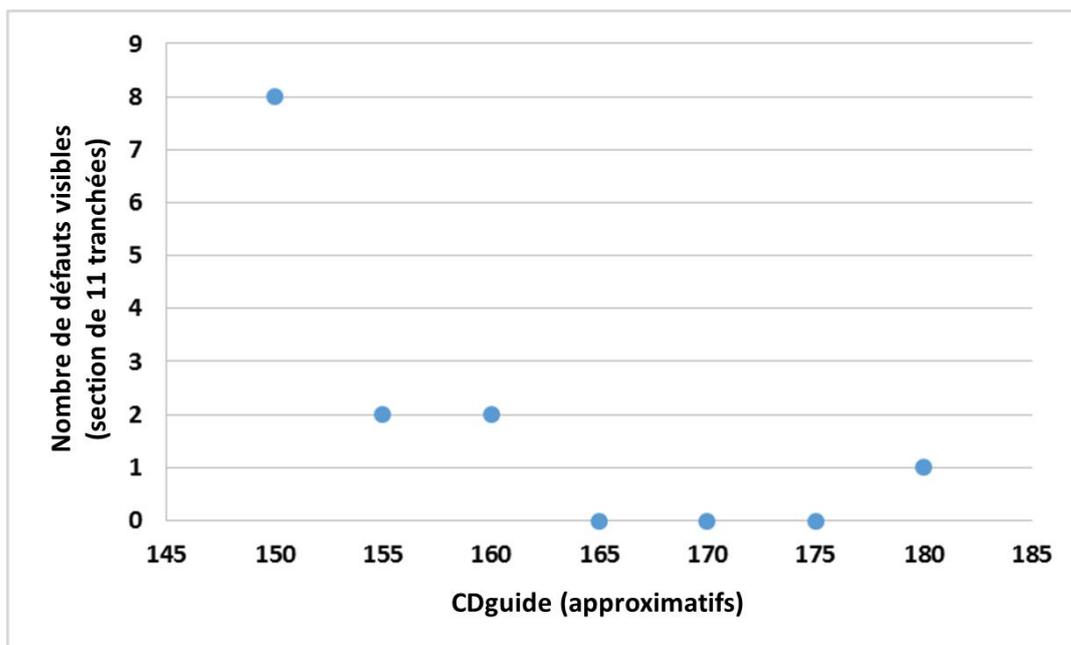


Figure III-40 Graphique répertoriant les défauts dans l'épaisseur observés sur un échantillon préparé selon la méthode d'encapsulation par Si amorphe. Sur cet échantillon, chaque valeur de CD_{guide} est représentée par un champ de 11 tranchées identiques.

Il apparaît que pour le taux de multiplication quatre, les défauts dans l'épaisseur apparaissent instantanément en dehors d'une zone de CD_{guide} étroite d'environ 10nm centrée sur 170nm. Non statistique, cette information reste néanmoins primordiale pour le succès du procédé en 300mm et la compréhension des phénomènes qui apparaîtront pendant les étapes de gravures du **chapitre IV**. Ainsi, cette étude en coupe sera réalisée une seconde fois lorsque le copolymère L38 sera intégré dans sa structure de guide finale pour valider la stabilité de sa structure 3D dans ce nouvel environnement.

Conclusion générale de cette étude : cette section aura permis de mettre en évidence les règles de base à respecter pour pouvoir atteindre les objectifs de performances fixés pour l'intégration du matériau L38 par le procédé de graphoépitaxie 300mm. Pour favoriser l'alignement parallèle aux cloisons du guide nécessaire pour créer les structures cibles, il est impératif d'assurer un taux de remplissage des cavités d'environ 100%. Les variations d'épaisseur induites par le ménisque du film pendant le remplissage sont ainsi évitées. Bien évidemment, la taille des structures de guides doit être commensurable avec la période du copolymère. De plus, l'épaisseur de la sous-couche greffée dans ces structures doit être prise en compte dans le calcul des tailles d'ouverture optimale. L'analyse visuelle en vue de dessus laisse à penser que le copolymère peut s'accommoder d'une variation d'environ 10nm de chaque côté des valeurs de commensurabilité parfaite. En revanche, l'analyse plus poussée de la morphologie dans l'épaisseur diminuerait cette marge d'erreur à environ 5nm. Lorsque ces règles sont respectées, des taux de multiplication compris entre trois et six fois le CD_{guide} sont observés. D'après ces critères visuels, les taux de multiplication $4 \cdot L_0$ et $5 \cdot L_0$ sont retenus comme les plus intéressants en termes de stabilité des morphologies de surface et en profondeur. Enfin, et bien qu'ils soient entièrement équivalents en termes de comportement, la configuration α PMMA n'est pas retenue pour la suite de ce travail d'intégration. En cause, d'une part le placement des domaines PMMA à retirer. Dans cette configuration, deux des domaines sont collés le long des parois et plus petits en taille que les domaines centraux. En gravure, cela se traduira par un manque d'uniformité bord/centre et de répétabilité des CD transférés (l'expérience montre qu'en réalité ces domaines ne se transfèrent pas, probablement à cause d'un effet de

« micoloading »). D'autre part, en profondeur la couche de mouillage PMMA avec l'interface inférieure n'est pas continue avec les domaines PMMA à graver, au contraire de la configuration α PS. Pour ces raisons pratiques, schématisée avec la figure III-41, cette discontinuité pourrait endommager la tenue mécanique des domaines PS.

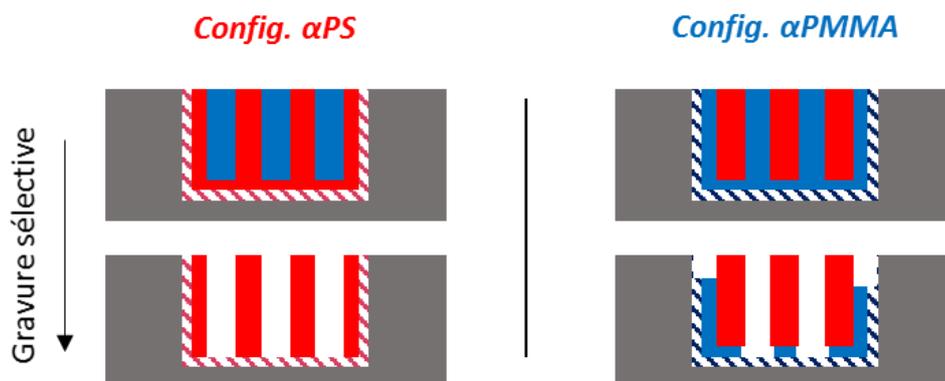


Figure III-41 Schémas expliquant pourquoi la configuration α PS est celle retenue pour la suite des travaux. Puisque la stratégie de gravure consiste à retirer le PMMA, la configuration α PMMA pose le risque d'une gravure non uniforme des lamelles dans les tranchées et de structure PS mécaniquement instable.

III.4 Passage à la lithographie 300mm : étude des caractéristiques du procédé α PS

Les conditions d'assemblage sont maintenant fixées. Le matériau L38 peut donc être testé avec tous ces paramètres à l'échelle de la plaque de silicium 300mm. Cela permet dans un premier temps de valider les observations morphologiques à grande échelle et d'observer par ailleurs si l'épaisseur de copolymère déposée est suffisamment uniforme pour promouvoir un assemblage identique au centre comme au bord de plaque. Surtout, travailler en plaque 300mm donne accès aux équipements industriels qui utilisent des méthodes de cartographie et d'acquisition automatisée pour acquérir de grandes quantités de données rapidement. Dans cette partie, de grands échantillonnages en vue de dessus des structures cibles sont acquis et traités par une suite logicielle pour extraire des informations statistiques sur la dimension et la rugosité du copolymère L38 une fois assemblé. A partir de ces données, des tendances sur les performances du copolymère en fonction de ces facteurs d'influences seront dégagées (ouverture du guide, rugosité du guide) et utilisées pour établir la fenêtre du procédé graphoépitaxie étudié.

III.4.1 Structures de guides adaptées à l'étude de commensurabilité

Les véhicules de tests utilisés jusqu'ici sont réalisés comme indiqué dans le chapitre II.2. Les structures lignes / espaces définies par le masque OCHA2 possèdent un incrément théorique du CDguide de 5nm en lithographie étant donné les limitations inhérentes à la technologie optique disponible au CEA-Leti. Cet incrément est trop élevé pour une étude fine de la commensurabilité : en effet, à la lumière des résultats de l'étude morphologique, l'assemblage optimum se situe dans une courte fenêtre CDguide d'environ 10nm. Avec l'incrément actuel, l'échantillonnage dans cette fenêtre serait, au mieux, discrétisé sur seulement trois valeurs de CDguide, ce qui ne permet pas d'en définir précisément les contours. Il est donc nécessaire de réduire cet incrément pour obtenir un échantillonnage plus continu.

Pour ce faire, l'étape de lithographie des structures de guides est légèrement remaniée de manière à diminuer cet incrément, mais sans aucun impact sur les étapes de gravure des structures. En utilisant la relation de sensibilité de la résine à la dose d'insolation de la lumière UV (obtenue dans le chapitre II par utilisation de la méthode Bossung), il est possible de faire varier la dimension du motif imprimé autour de sa valeur cible. Le tableau de la figure III-42 montre comment en théorie un motif référence 147G de 100nm d'ouverture peut être agrandi ou réduit avec un simple incrément de la dose appliquée. La méthode développée ici consiste donc à appliquer différents incréments de la dose initiale sur une seule et même plaque, pendant une unique étape d'exposition complexe. C'est ce que permet l'équipement de lithographie NIKON : à chaque puce de la cartographie plaque délimitée par la recette d'insolation, il est possible d'associer un jeu de paramètres d'exposition individuelle. Pour les structures développées ici, la cartographie est définie comme le montre la figure III-42 :

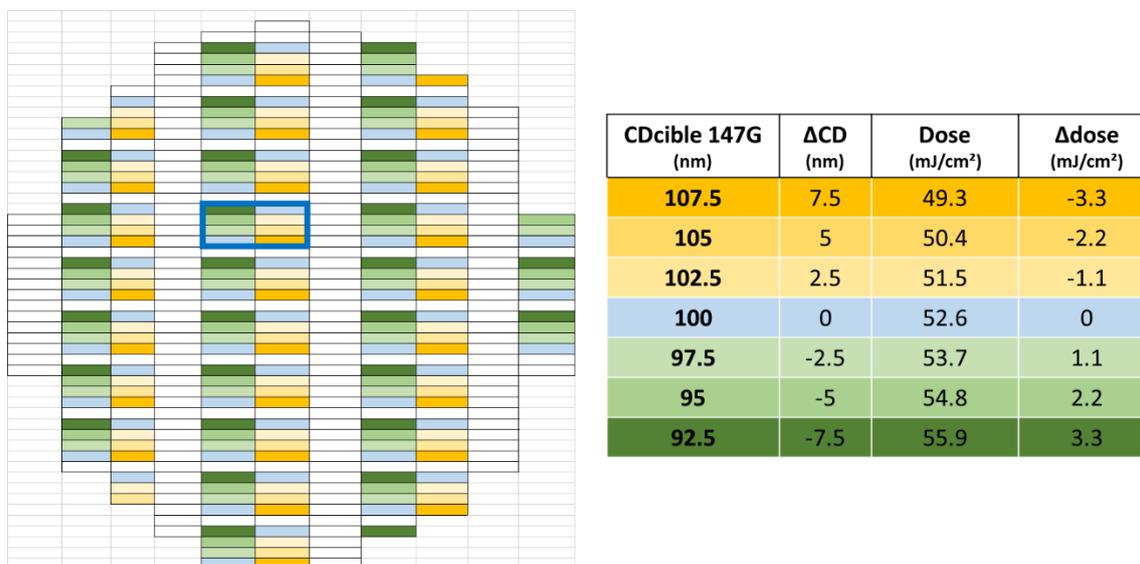


Figure III-42 Schéma de la stratégie d'incrément de doses appliqué à l'étape de lithographie optique qui génère les motifs de guides selon le masque OCHA2. Le rectangle bleu indique un bloc de puce modifié qui est répété à travers toute la plaque. Dans ce bloc, chaque puce est insolée à la dose optimum de 52.6mJ/cm² (voir chapitre II) majoré d'un incrément selon le code couleur du tableau de gauche.

Autour de deux puces « standard » (bleues sur la figure III-42) utilisant la dose optimale d'exposition obtenue dans le chapitre II (52.6mJ/cm²), six autres puces sont exposées avec des incréments positifs ou négatifs d'environ 1, 2 et 3 mJ/cm² (resp. en nuances de jaunes et verts sur la figure III-42). Ces huit puces forment un bloc qui est répété de nombreuses fois sur la plaque, à chaque fois séparé par des puces vierges ou aucunes structures ne seront imprimées. Cette séparation a été jugée nécessaire pour faciliter le repérage de ces structures pour les créations des recettes automatiques au CDSEM et permettre d'identifier visuellement les structures dans le cas d'un clivage manuel ou d'un équipement sans cartographie de plaque (AFM).

L'uniformité de cette lithographie est volontairement diminuée : elle permet d'obtenir six CDguides cible différents, chacun avec leur variabilité 3σ propre, ce qui *in fine* permet de réduire le pas de 5nm à moins de 1nm. La figure III-43 montre que sur l'intervalle de CDguide compris entre 150 et 200nm, cette méthode permet d'obtenir des plaques pour lesquelles il est possible de mesurer des guides avec un incrément d'environ 0.20nm. Chaque valeur de CDguide n'est représentée qu'un de nombre de fois limité mais le nombre de valeurs discrètes atteignable est bien plus grand.

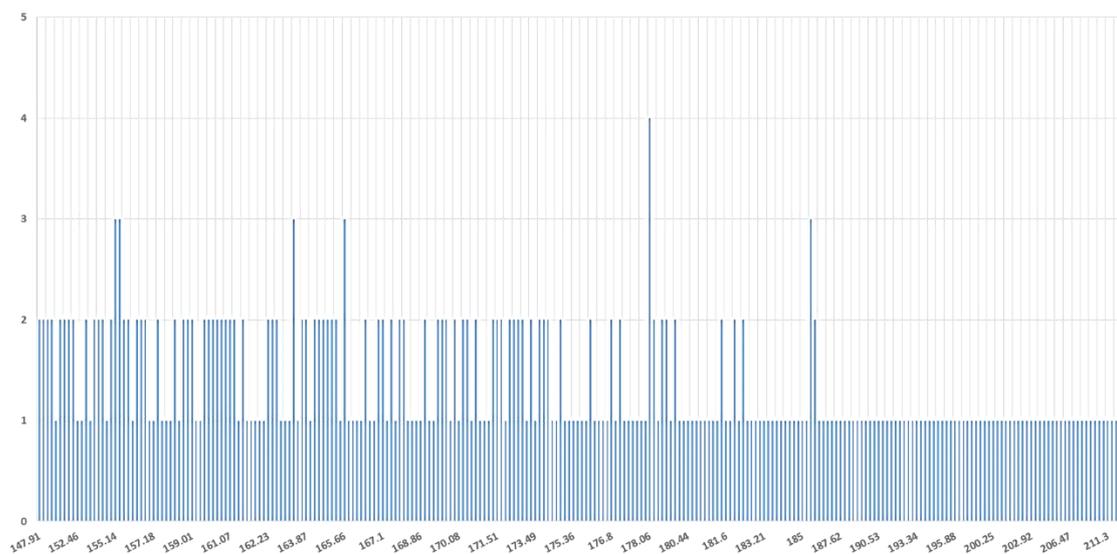


Figure III-43 Graphique représentant l'effet de la stratégie d'incrément de doses. Il existe au moins une valeur de CD_{guide} tous les 0.2nm entre 145 et 210nm effectivement mesurés par CDSEM après les étapes de lithographie et d'ouverture des guides.

A partir de ce type de plaque, l'étude de commensurabilité suit la méthode expérimentale suivante :

1. Dans un premier temps, une recette automatisée du CDSEM CG4000 va mesurer les CD_{guides} en associant à chacun sa puce sur la plaque.
2. Ensuite, les étapes de la lithographie DSA sont réalisées. La sous-couche hPS est greffée selon le protocole standard (voir chapitre II). Le copolymère L38 dilué à 2w% dans le PGMEA est déposé par spin-coating à 1600rpm de manière à assurer un remplissage d'environ 100% de la hauteur des tranchées de guide. Contrairement aux études morphologiques, le recuit d'assemblage est à présent optimal et fixé à 250°C pendant 5min en atmosphère sous flux de N₂ : les plus bas niveaux de défektivité sont en effet souhaités pour cette étude (voir chapitre III.1).
3. Avant toute analyse, la surface est traitée par un plasma oxygène de révélation (il consomme environ 5nm de PMMA en surface). Pour rappel ce traitement est nécessaire pour pouvoir utiliser correctement les logiciels de mesures.
4. Enfin, la plaque est de nouveau analysée au CDSEM pour extraire des images en vue de dessus de l'assemblage. Pour associer aux résultats DSA la véritable valeur CD_{guide} associée, les puces observées sont donc celles déjà mesurées à l'étape 1. La suite logicielle DGmage permet ensuite de réattribuer à chaque CD_{guide} les images d'assemblages DSA correspondantes.

Rappel chapitre II : La mesure initiale des CD_{guides} implique forcément que les structures de guides observées sont impactées par le faisceau électronique. Même si l'impact sur le dimensionnel est minime, l'état de surface peut être modifié et impacter le greffage. Pour s'affranchir au mieux de l'impact des électrons, une routine spécifique de mesure à l'échelle des structures guides a été développée. Elle consiste à tirer profit des 10 micromètres de long de ces structures. Comme résumé par la figure III-44, sur un même champ de structures identiques, la mesure initiale (étape1 en bleu) des CD_{guides} est effectuée dans la partie supérieure du champ. Après les étapes DSA, l'échantillonnage rectangulaire nécessaire à la mesure de la rugosité (voir chapitre II.2) est lui effectué dans la partie inférieure du champ (étape 2 en vert). Enfin, l'échantillonnage à plus faible

grossissement pour l'analyse des défauts (étape 3 en rouge) est effectué en chevauchement de l'étape précédente : le faisceau électronique impacte le dimensionnel mais pas les défauts.

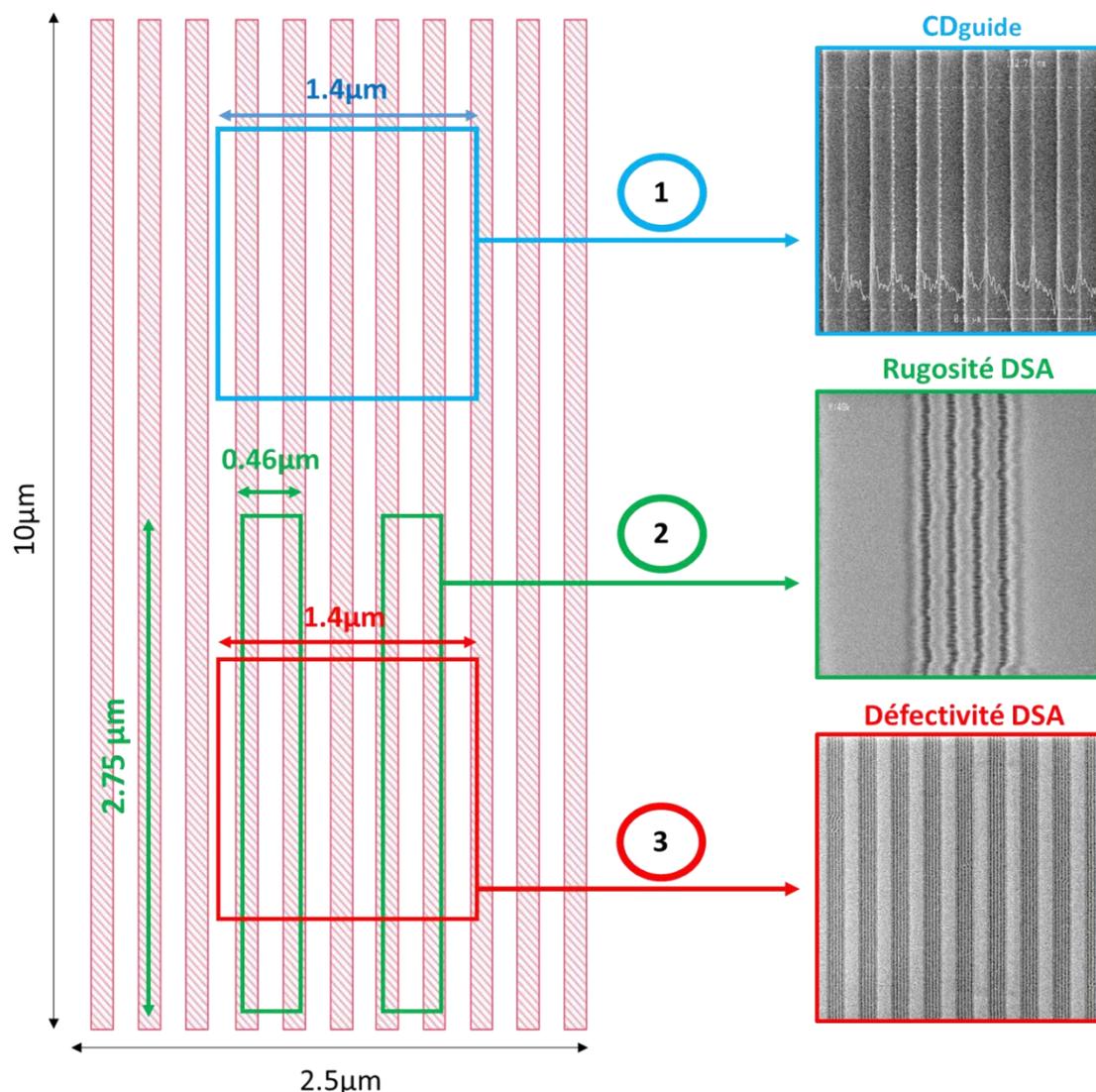


Figure III-44 Schéma expliquant la méthodologie de prise d'image sur un champ de tranchées (rose) optimisé de manière à pouvoir associer la mesure du CDguide avec les performances DSA au même endroit, tout en réduisant au minimum l'impact du faisceau électronique sur les structures polymères. La mesure du CDguide dans le champ (bleu) est effectué avant les étapes DSA. Après assemblage du L38, les méthodes de cartographie du CDSEM permettent de retrouver le même emplacement, mais d'effectuer une prise d'image sans chevauchement pour la rugosité (vert). Les images pour la défectivité, peu impactées par le faisceau, se superposent aux précédentes (rouge).

III.4.2 Fenêtre de procédé délimité par les défauts

Les défauts sont le premier critère pour déterminer la zone de fonctionnement optimale du procédé, appelée fenêtre de procédé (ou PW, Process Window). Le procédé doit être calibré pour fonctionner dans cette zone minimale de défauts, à l'intérieur de laquelle la disposition des lamelles de PS et PMMA sera alors suffisamment uniforme pour assurer un transfert des motifs ligne/espace. De plus, l'obtention d'informations de rugosités utiles n'a de sens que dans cette fenêtre. Pour chacune des tranchées répertoriées et dont le CDguide est mesuré par la méthodologie expliquée dans la section précédente, et en prenant en compte tous les paramètres

d'acquisition image et traitement logiciel détaillés dans le chapitre II, l'évolution du taux de défaut du PS-*b*-PMMA est tracé sur la figure III-45 en fonction du CD des tranchées de guide dans lesquelles le L38 s'organise. Une valeur de CDguide peut être représentée par plusieurs tranchées sur la plaque 300mm. Le choix est fait de ne pas moyenner les données de défektivité associées à chaque CDguide, ce qui explique pourquoi sur le graphique de la figure III-45 une même abscisse peut avoir plusieurs valeurs en ordonnée. Ce choix est justifié par la volonté de ne pas masquer l'apparition d'un défaut et ainsi être plus critique sur la détermination des plages « zéro-défauts ».

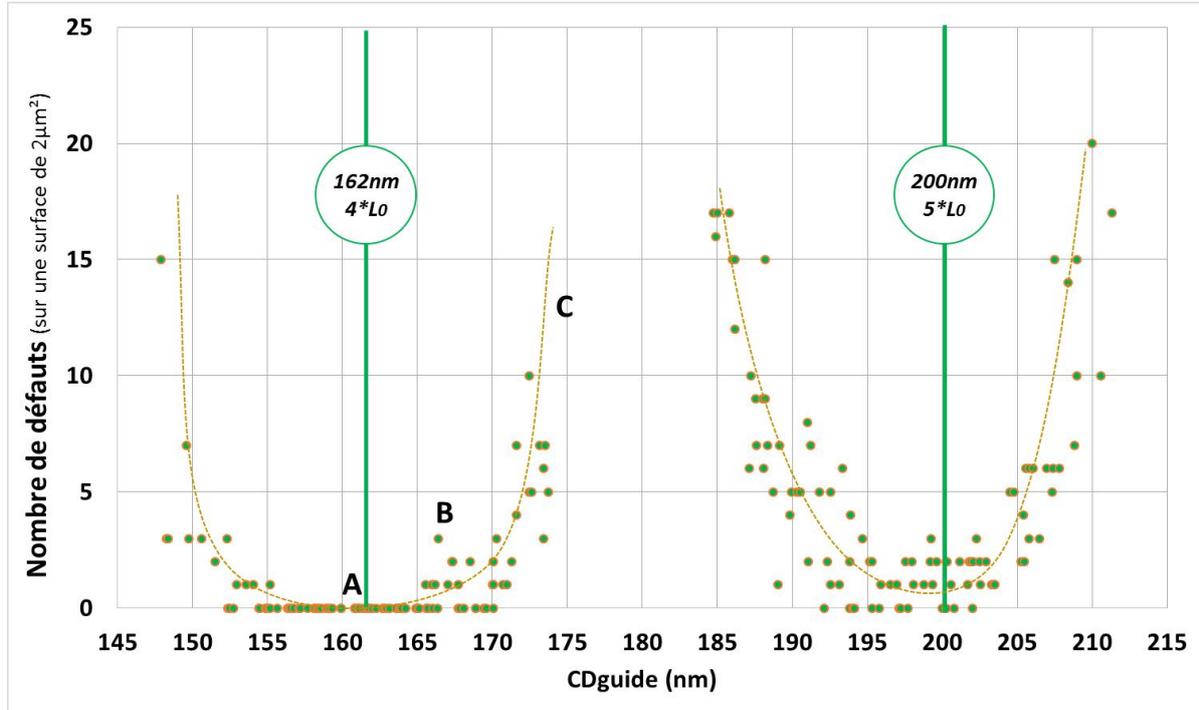


Figure III-45 Evolution de la quantité de défauts répertoriés sur des images CDSEM vue de dessus (100K) en fonction de la taille des tranchées au même emplacement et dans lesquelles le L38 est organisé (CDguide, aussi mesuré sur des images CDSEM à 100K). Deux traits pointillés vertes marquent les CDguide théoriquement commensurables pour une multiplication à respectivement 4 et 5*L0.

Dans l'intervalle de guide étudié (entre 145 et 215nm, comme présenté par la figure III-43), les données de défektivités collectées délimitent deux zones en « puits de potentiel ». Deux minimums locaux de défauts existent au-delà desquels la quantité de défauts augmente rapidement. La commensurabilité idéale corrigée, *i.e* qui prend en compte l'épaisseur de copolymère greffé sur les cloisons du guide, est d'environ 162nm pour une multiplication de quatre lamelles et de 200nm pour cinq lamelles. Le tracé de ces deux grandeurs (traits verts sur la figure III-45) montre qu'elles sont confondues avec le minimum local de défauts (commensurabilité x4) ou proches de l'être (commensurabilité x5). A mi-chemin entre ces deux bornes (soit un CDguide \approx 180nm), aucune donnée de défektivité n'est reportée car la piètre qualité d'assemblage ne permet plus au logiciel d'isoler les blocs PS et PMMA. Ce comportement, représenté par la figure III-46, observé visuellement lors de l'étude morphologique se retrouve donc dans ces données statistiques : la qualité de l'assemblage s'améliore à l'approche d'une configuration commensurable « $n*L0$ » et se détériore au maximum de la transition vers la prochaine à « $(n+1)*L0$ ». Ici il est intéressant de constater la différence notable des performances recensées entre les deux zones commensurables. Pour un assemblage à quatre lamelles, le zéro défaut est atteint à 100% sur une plage de CDguide comprise entre 155 et 165nm. Environ 96 images enregistrées correspondent à cet intervalle, soit une surface totale sans défauts d'environ 200µm². Ensuite, quelques défauts apparaissent au-delà

de ces bornes, mais coexistent avec des structures identiques et sans défauts. C'est seulement en dehors de l'intervalle [153nm ; 170nm] qu'il n'existe plus de structure parfaite sur $2\mu\text{m}^2$.

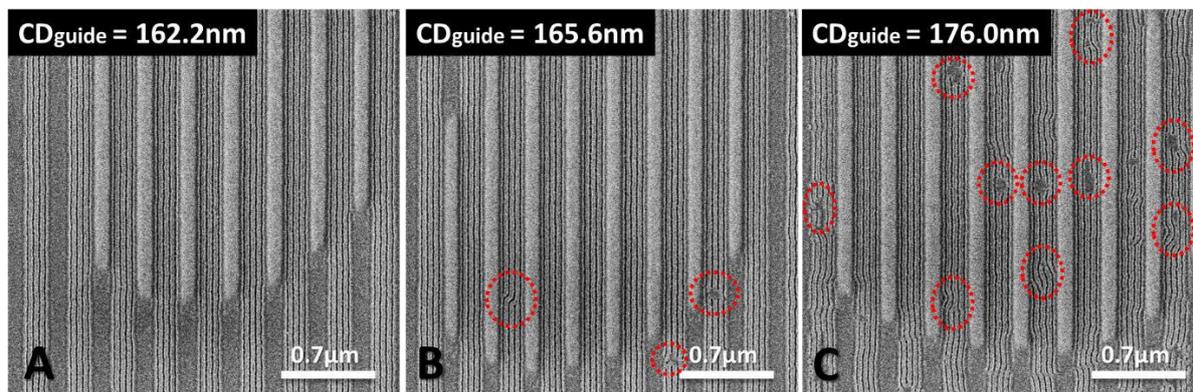


Figure III-46 Exemple d'images CDSEM vues de dessus caractéristiques de l'état de défauts de l'assemblage pour des tranchées parfaitement commensurables (A), commensurables (B) et peu commensurables (C) comme définie avec la figure III-45.

Ce comportement ne s'applique pas aux configurations à cinq lamelles. Bien que l'intervalle de CD_{guide} [192nm ; 202nm] offre des structures sans défauts, elles coexistent toutes avec des structures de taille de guide identique qui elles présentent jusqu'à cinq et six défauts. Le zéro défaut n'est donc jamais observé sur plus de $2\mu\text{m}^2$ dans cette étude. Comparativement au cas à quatre lamelles, les quantités de défauts sont globalement plus élevées même dans un intervalle réduit à moins de 5nm autour du minimum du nuage de point. Ce résultat à grand échantillonnage démontre la plus grande variabilité dans l'assemblage du copolymère à blocs lorsque le confinement topographique s'affaiblit, phénomène déjà évoqué dans la section II.2.2 de ce chapitre pour des cas extrêmes d'assemblages d'une dizaine de lamelles ($10 \times L_0$). Cette étude sur plaque 300mm permet d'accumuler suffisamment de données pour définir un premier intervalle de travail dans lequel l'assemblage est optimisé. Pour un assemblage à quatre lamelles sans défaut, le CD_{guide} effectif doit être compris entre 155 et 166nm, soit une fenêtre de procédé d'environ 10nm, ce qui représente une contrainte que l'uniformité de la lithographie des guides peut respecter. Pour un assemblage à cinq lamelles, il n'existe pas de CD_{guide} effectif à zéro défaut, mais un intervalle d'environ 3nm autour d'un CD_{guide} de 197nm permet de limiter au mieux le taux de défaut. Des premières réserves quant à l'utilisation de la multiplicité par $5 \times L_0$ dans le projet « nanofils » apparaissent tant il est compliqué d'assurer une lithographie 300mm des CD_{guide} avec une si faible marge d'erreur.

III.4.3 Fenêtre de procédé délimitée par la rugosité

Les intervalles de CD_{guide} délimités par la défektivité permettent aussi de déterminer les zones dans lesquelles l'assemblage est suffisamment uniforme pour justifier l'étude statistique de la rugosité. En effet, pour respecter les spécificités ITRS énoncées dans le chapitre I, les lignes de copolymère sans défauts doivent aussi maintenir une rugosité inférieure à 10% de leurs CD. Pour explorer la capacité du L38 à tenir cette exigence, le protocole de la section III.3.1 est utilisé pour étudier la rugosité de ligne en fonction de l'ouverture du guide de manière analogue à ce qui a été fait pour la défektivité. L'objectif est de déterminer le comportement de la rugosité et ses performances vis-à-vis des critères ITRS à l'intérieur des zones de défektivité minimales et/ou nulles, pour adapter si besoin les bornes des fenêtres de procédé déterminées dans la section précédente.

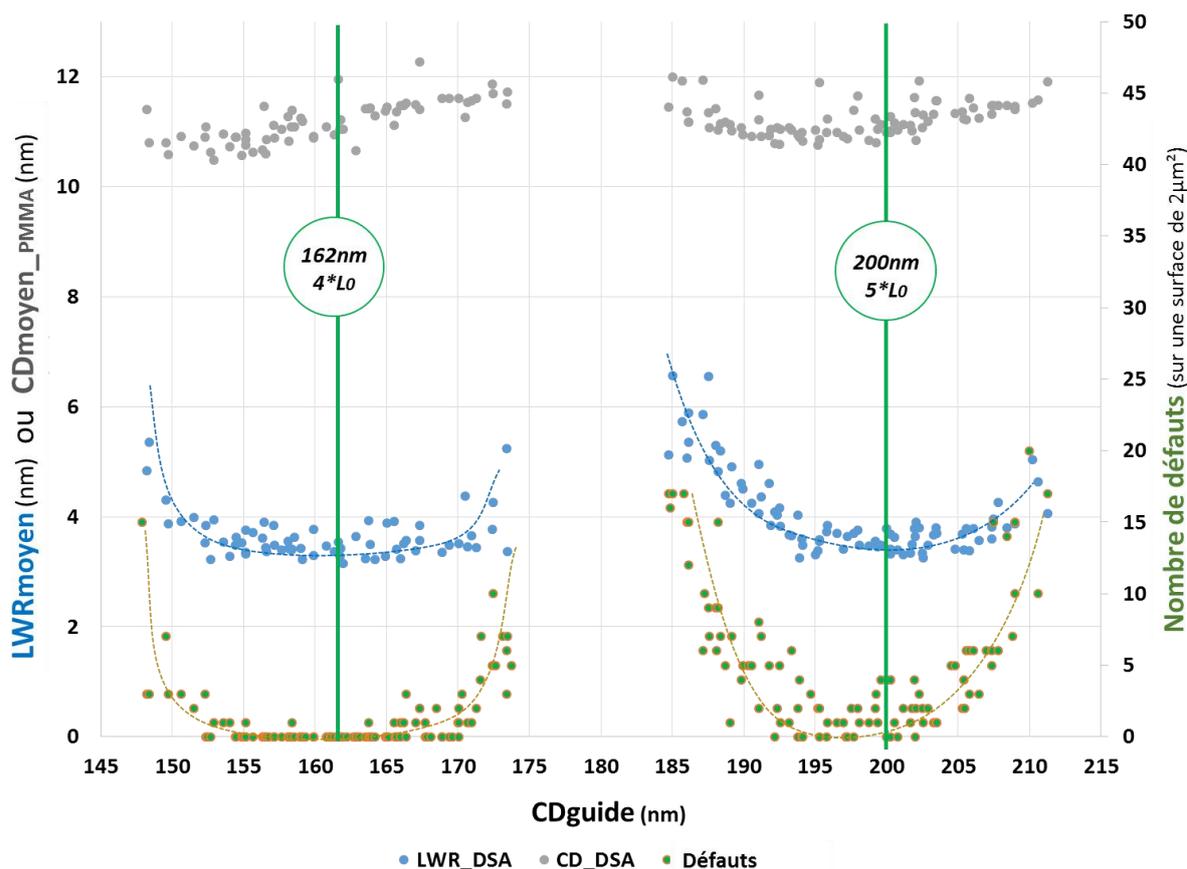


Figure III-47 Evolution comparée de la quantité de défauts, de la rugosité moyenne (LWR) et du CD moyen des lignes de PMMA répertorié sur des images CDSEM vues de dessus (100K) en fonction de la taille des tranchées au même emplacement et dans lesquelles le L38 est organisé (CDguide, aussi mesuré sur des images CDSEM à 100K). Deux traits pointillés verts marquent les CDguide idéalement commensurables pour une multiplication à respectivement 4 et 5*L0.

La figure III-47 montre que le comportement global de la rugosité est similaire à celui de la défektivité observée précédemment : une allure en « puits de potentiel » centré sur une valeur de CDguide proche d'une valeur commensurable par rapport à la période du copolymère à blocs. Aussi, de manière similaire la rugosité montre une différence notable de comportement selon la commensurabilité observée : proche de $4*L0$, elle possède un large plateau (compris entre 155 et 170nm) de valeurs minimales délimité de chaque côté par une forte pente (elle passe de 5.7 à 4.0nm sur un intervalle de 2nm) ; proche de $5*L0$, le plateau des minima de rugosité est plus resserré (entre 195 et 205nm) et délimité par des pentes plus faibles (elle passent de 5.7 à 4nm sur un intervalle de 7nm). Il est intéressant de noter que le minimum de rugosité atteint dans les deux intervalles de commensurabilité identifiés est identique et environ de 3.6nm. Cela pourrait s'apparenter au fait que dans un confinement commensurable, le système copolymère adapte parfaitement la dimension et ces chaînes ne subissent ni extension ni compression, ce qui limite au minimum l'impact sur la rugosité [CLSL14]. Rugosité et défektivité sont des paramètres généralement étudiés séparément en surface libre car perçus comme décorrélés (le premier lié à la structure chimique du matériau, le second à ses cinétiques d'assemblage). Cette similarité de comportement en graphoépitaxie montre que le confinement exercé n'est pas qu'un paramètre supplémentaire à prendre en compte pour ces deux grandeurs caractéristiques. On confirme ici que c'est le paramètre primordial à contrôler tant il délimite la zone de fonctionnement des deux paramètres. En dehors de cette fenêtre de procédé leur performance décroît malgré le travail d'optimisation (temps, température de recuit) réalisé en surface libre. La figure III-48 montre le

même résultat de rugosité mais en faisant la distinction entre rugosité 3σ et rugosité par traitement du signal par PSD, *i.e.* une rugosité 3σ décorrélée du bruit équipement (voir chapitre II.2). Il apparaît effectivement qu'un décalage en valeur absolue existe entre ces deux calculs de la rugosité (le minimum de rugosité passe de 3.5 à 0.7nm en moyenne). En revanche dans les deux cas, la tendance des courbes et les fenêtres procédés CDguide qu'elles délimitent restent identiques. Donc le comportement global décrit plus tôt n'est pas masqué ou impacté par le bruit extrait par PSD.

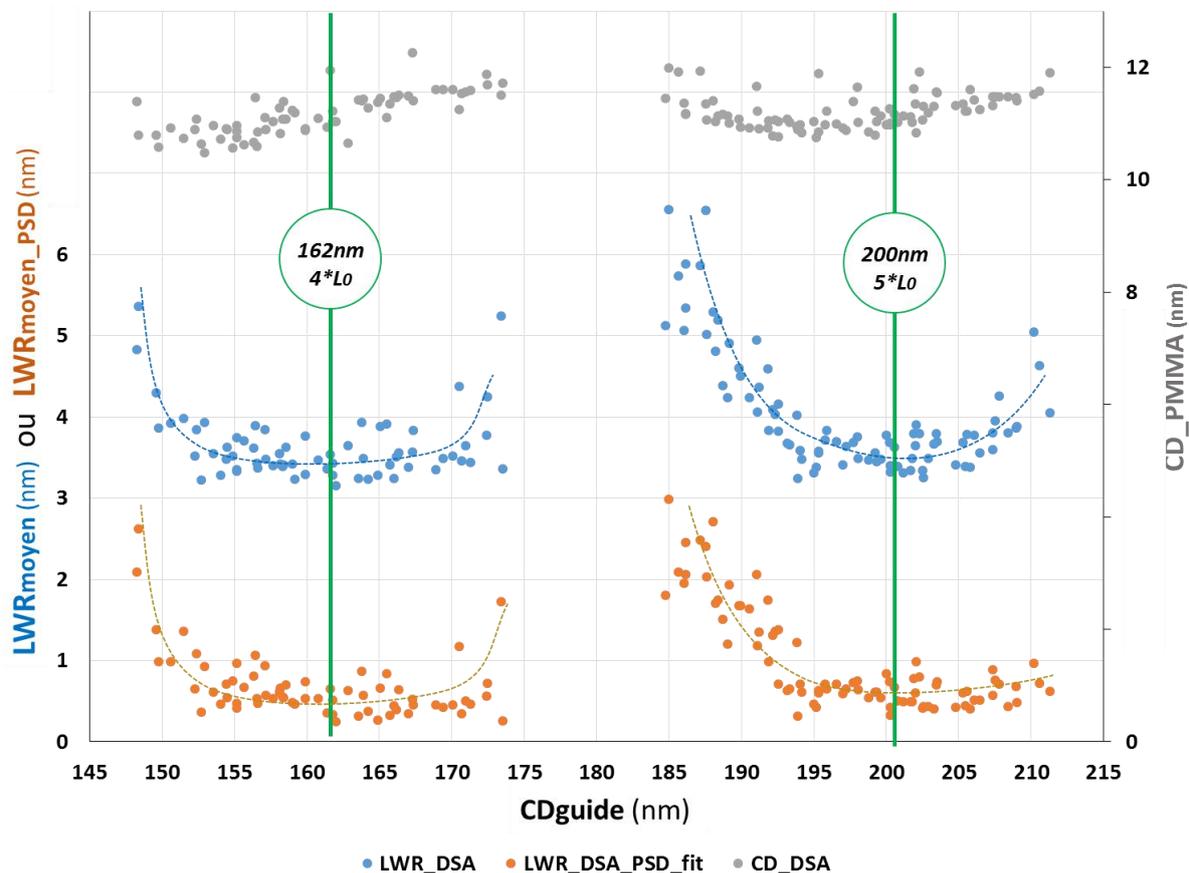


Figure III-48 Evolution comparée de la rugosité moyenne (LWR) et extraite par PSD (LWR-PSD-fit), ainsi que du CD moyen des lignes de PMMA répertorié sur des images CDSEM vues de dessus (100K) en fonction de la taille des tranchées au même emplacement et dans lesquelles le L38 est organisé (CDguide, aussi mesuré sur des images CDSEM à 100K). Deux traits verts marquent les CDguide idéalement commensurables pour une multiplication à respectivement 4 et 5*L0.

L'évolution des CDs des lignes de PMMA révèle une dernière information. Sur le tracé de la figure III-48, il apparaît que les CDs des lignes augmentent avec le CDguide à l'intérieur des deux intervalles commensurables délimités par les plateaux de rugosité. Dans ces deux zones, l'augmentation du CD est linéaire (avec une faible pente évaluée à environ 0.2nm par décade) et coupe l'axe de commensurabilité parfaite pour une valeur de CDligne d'environ 11.2nm. La taille d'un domaine de PMMA (et de PS) est fixée par la taille des chaînes du copolymère et le paramètre χ , et il est donc étrange de pouvoir mesurer une variation significative et cohérente du CD à travers toute une plaque 300mm. Cependant, chacun des points de mesure rapportés dans la figure III-48 est en réalité la moyenne des CDs des quatre ou cinq lignes présentes dans une unique image CDSEM et ne reflète peut-être pas l'évolution de chaque ligne individuelle.

Le logiciel DGmage permet aussi de séparer les valeurs de CD et de rugosité de chaque ligne présente dans une même image et de les associer à un numéro de position. Dans un intervalle de rugosité, l'étude des paramètres en fonction de la position de la ligne dans le guide est donc réalisée

sur des groupes de 5 images d'assemblage de confinement similaire, *i.e* associé à un CDguide proche. Trois zones de l'intervalle sont ainsi étudiées et représentées sur la figure III-49 : une zone « A » située à plus ou moins 2nm du centre de l'intervalle, une zone « B » entre plus ou moins 2 et 5nm du centre, et une dernière zone « C » entre plus ou moins 5 et 10nm du centre. Les résultats obtenus pour l'intervalle de commensurabilité à $5*L_0$, plus représentatifs, sont présentés dans la figure III-50 :

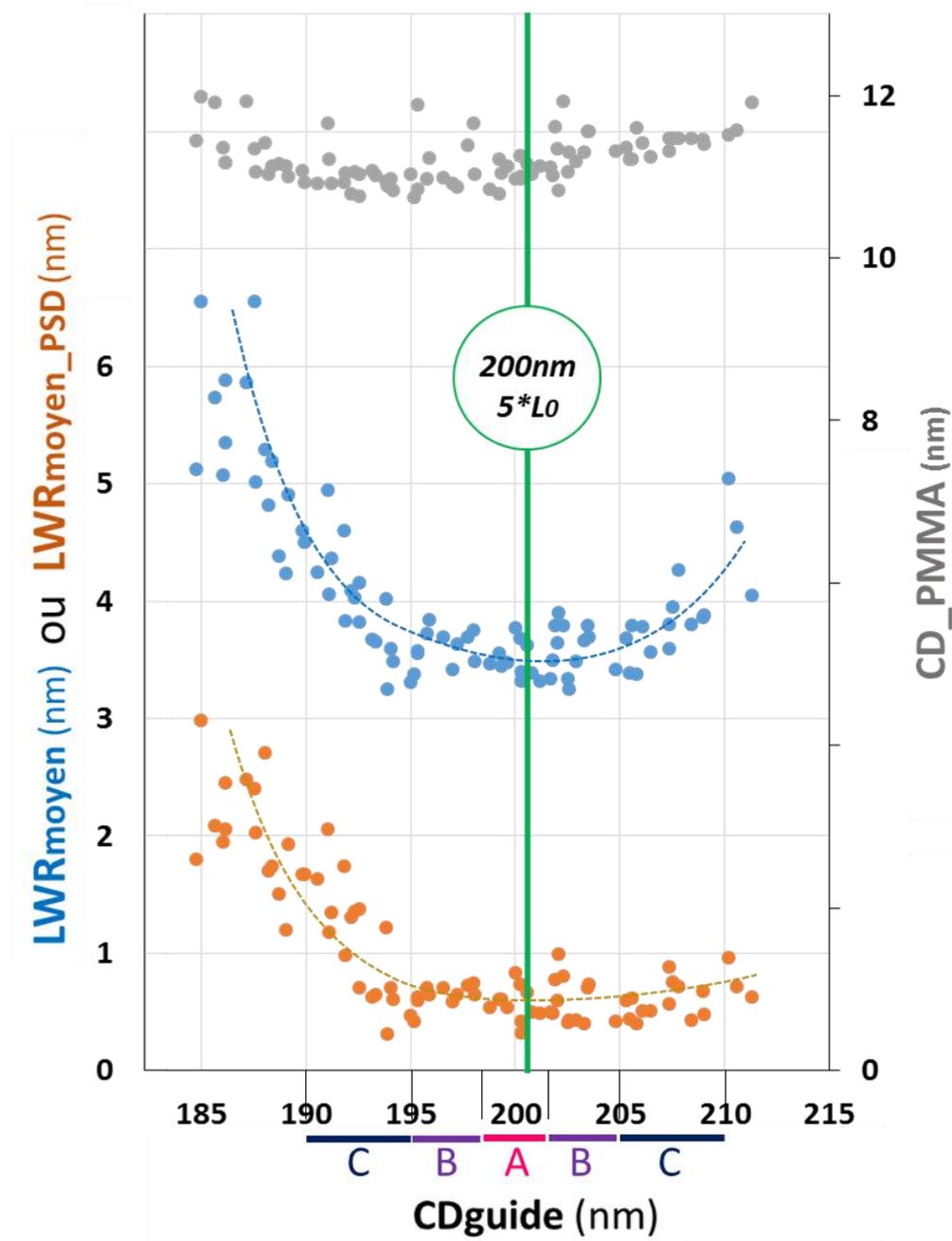


Figure III-49 Extrait de la commensurabilité à $5*L_0$ (voir figure III-49) utilisé pour représenter les intervalles d'études détaillées de la rugosité à moins de 2nm (A), entre 2 et 5nm (B) et entre 5 et 10nm (C) de la valeur $CD_{guide}=5*L_0$.

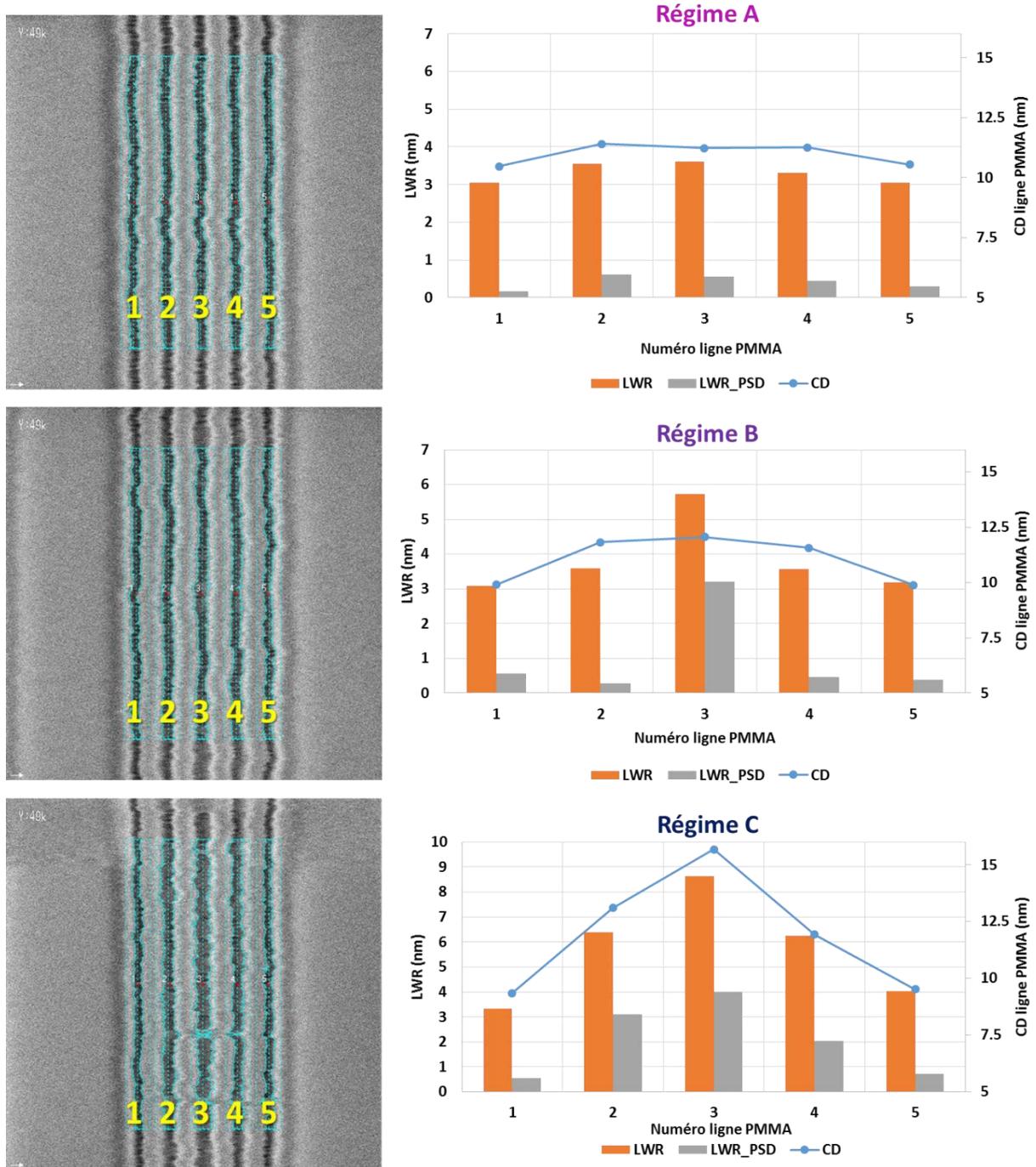


Figure III-50 Détail ligne par ligne de l'évolution de la rugosité LWR, simple et par PSD, ainsi que du CD des lignes PMMA pour trois régimes (A, B et C) délimitées autour de la commensurabilité à $5 \cdot L_0$. Sur chaque image, les lamelles sont numérotées de 1 à 5 de la gauche vers la droite (images de gauche). Les données de toutes les images pour chacune des trois zones sont moyennées ligne par ligne en respectant cette numérotation et représentées dans les graphiques de droite.

Dans la zone « A », le CD et la rugosité des cinq lignes sont relativement uniformes à travers toute la largeur du guide. L'écart type (3σ) au CDMoyen sur les cinq positions est de 0.9nm (0.76nm pour la rugosité). Lorsque le confinement s'écarte d'une commensurabilité parfaite, comme dans la zone « B », cette uniformité s'affaiblit. Par rapport au cas de la zone « A », ici le CD et la rugosité semblent augmenter pour les lignes centrales (respectivement supérieures à 11nm au lieu de 10nm et supérieures à 5nm au lieu de 3.2nm). Cette tendance est encore plus marquée dans la zone « C », où le CD diminue également pour les lignes de bords (inférieures à 8nm au lieu de 10nm). La figure

III-51 superpose ces trois comportements pour mieux observer la variation relative des CDs en fonction de la zone choisie. Ce comportement voit une augmentation des CDs et de la rugosité des lignes centrales au détriment des CDs de lignes de bords. Il semble être la traduction numérique des effets de compression (et d'extension) de chaînes qui se renforcent lorsque le copolymère doit accommoder un espace de plus en plus petit (respectivement, de plus en plus grand) par rapport à sa configuration idéale, commensurable. Cette capacité à pouvoir quantifier la dérive de l'uniformité des performances lithographiques du copolymère provoquée par l'écart à la commensurabilité peut être utilisée comme un paramètre supplémentaire, complémentaire à la défektivité pour délimiter des fenêtres de procédés robustes et fiables.

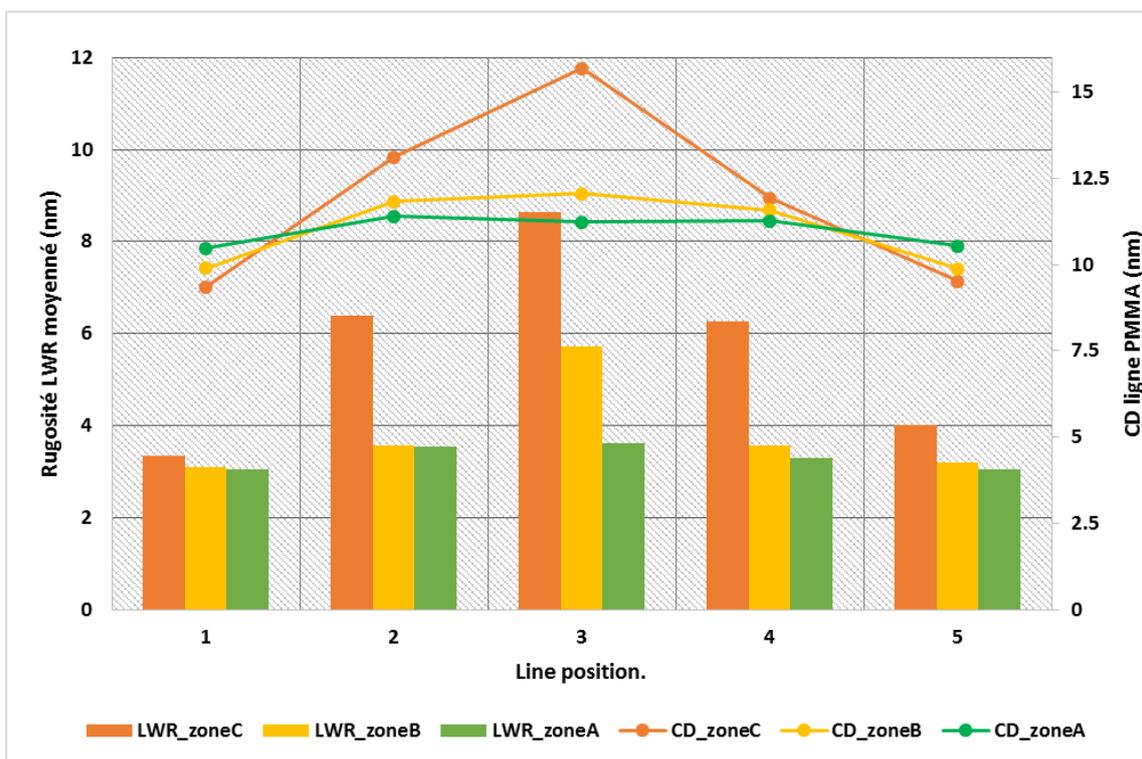


Figure III-51 Détail ligne par ligne de l'évolution de la rugosité LWR, simple et par PSD, ainsi que du CD des lignes PMMA pour les trois zones (A, B et C) superposées. Toutes les valeurs de CD et de rugosité diminuent et s'uniformisent au sein de la tranchée lorsqu'elles se rapprochent d'une commensurabilité parfaite (à +/- 2nm).

Ainsi, et par analogie avec les standards d'uniformité demandés par l'ITRS, une variation 3σ de 10% autour du CD moyen des lignes de PMMA à l'intérieur d'une tranchée de guide est retenue comme le critère de sélection pour la fenêtre du procédé du matériau L38. Lorsque ce critère est pris en compte, le taux de multiplication par quatre voit sa fenêtre de procédé d'environ 15nm maintenue entre 155 et 168nm. En revanche, la fenêtre du procédé à multiplication 5 est encore réduite à un intervalle de 5 nm compris entre 195 et 200nm environ.

III.4 Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, une première étude de l'optimisation du recuit thermique nécessaire à la structuration du matériau L38 est réalisée en surface libre. Elle repose sur la mesure de la quantité de défauts présente sur des échantillons d'images CD-SEM en vues de dessus obtenus pour les différentes combinaisons de paramètres. Il apparaît qu'à partir de 180°C, la qualité des lamelles ne fait qu'augmenter pour un recuit de cinq minutes, jusqu'à atteindre une valeur seuil autour de 250°C. L'étude du temps de recuit (de quelques minutes à plus de deux heures de recuit) montre un comportement similaire pour plusieurs températures. Par cette méthode, un recuit optimisé à 250°C pendant 5 minutes est retenu pour le reste de l'étude. L'optimisation ne peut s'effectuer au-delà de cette température, à partir de laquelle l'interface avec l'air n'est plus non préférentielle pour le mouillage des blocs, ce qui empêche l'orientation perpendiculaire des lamelles (vis-à-vis du substrat). Deux stratégies sont présentées pour atteindre des défektivités encore plus basses.

La première utilise un module de recuit spécifique « LOH », capable de contrôler la quantité d'oxygène dans l'atmosphère en contact avec le CPB pendant le recuit. A faible quantité d'oxygène, il est démontré que des recuits à plus haute température sont possible, sans impact sur l'orientation perpendiculaire des lamelles. Des niveaux de défektivité optimum peuvent ainsi être obtenus à 310°C en moins d'une minute. Il apparaît également que cette faible quantité d'oxygène pourrait diminuer l'occurrence des phénomènes d'oxydation des chaînes polymères, en partie responsable des variations dans la période L_0 observées dans le cas de recuits « standards ». Même si la maturité industrielle de ce module n'est pas encore atteinte (vitesse de traitement faible), ces résultats ouvrent des perspectives nouvelles sur les performances des matériaux PS-*b*-PMMA.

La seconde stratégie consiste à utiliser des mélanges binaires de CPB à la place du matériau L38 « de base ». Composés de deux copolymère diblocs de période L_0 distinctes (dont le choix du ratio permet de choisir la période globale du mélange), l'étude détaillée dans ce chapitre montre que leurs cinétiques de microséparation de phase sont améliorées : des niveaux de défauts plus faible sont atteints pour des conditions de recuit plus rapide ou à température plus faible. Il est démontré que plus l'écart entre les périodes L_0 des composants est grand, plus ces améliorations sont prononcées.

En utilisant ces paramètres de recuit optimisés pour l'utilisation du L38 en graphoépitaxie, une deuxième partie s'est attachée à étudier l'évolution de la morphologie des lamelles en fonction des paramètres dimensionnels et de chimie d'interface des structures de guides. Des règles d'importance primordiales sont ainsi établies pour l'obtention d'une lithographie DSA transférable et stable :

- Le taux de remplissage des tranchées de guide par le CPB doit être proche de 100% pour empêcher la formation de ménisques (sous-remplissage) ou le désalignement des lamelles (sur-remplissage)
- La dimension latérale des tranchées (CDguide) doit respecter la règle de commensurabilité avec la période du L38. L'épaisseur de CPB greffée doit être prise en compte dans ce calcul.
- La stabilité de la morphologie en vue de dessus ne concorde pas forcément avec la morphologie en profondeur. Une configuration de guide entièrement fonctionnalisée par du hPS greffé offre la morphologie la plus stable.

Ces spécificités sont appliquées systématiquement lors de la transposition du procédé α PS à l'échelle d'une plaque 300mm. En utilisant les méthodes de métrologies détaillées dans le chapitre II, une mesure statistique de la défektivité et de la rugosité de ligne est réalisée pour des structures commensurables à quatre et cinq fois la période L_0 . L'étude de ces métriques en fonction des CDguides associés permet d'établir (pour ces deux commensurabilités) des fenêtres de procédés

où les performances des lamelles sont comprises dans une marge de variation jugée acceptable selon les critères de l'ITRS. Il apparaît alors que le cas d'une commensurabilité à $4 \cdot L_0$ offre une fenêtre de procédé suffisamment confortable pour permettre un procédé compatible avec l'industrie. Des lamelles sans défauts, de CD uniforme à moins de 2nm (3σ) et de rugosité LWR inférieure à $0.1 \cdot CD_{\text{ligne}}$ sont possibles pour un intervalle CD_{guide} d'environ 10nm.

Chapitre IV- Intégration du DSA par graphoépitaxie pour la réalisation de transistors en nanofils de silicium

L'objet du Chapitre IV est d'utiliser le savoir-faire et les paramètres du procédé DSA acquis dans le chapitre précédent pour réaliser des nanofils de silicium capables de former des transistors fonctionnels. Dans une première partie, le choix de l'empilement technologique et de la mise en place du procédé de graphoépitaxie dans cet empilement est présenté. Une discussion sur les résultats pour le retrait du bloc PMMA mènera à la conclusion que les gravures disponibles ne peuvent pas supprimer certains défauts liés au procédé DSA actuel.

Alors, une seconde partie s'attachera à présenter le développement d'une méthode innovante capable de supprimer ces défauts du procédé α PS sans remettre en cause le travail accompli jusqu'ici. Cette méthode, basée sur le contrôle des énergies de surface par insolation ultra-violet (UV) de couches polymères greffées, fait l'objet d'une publication en cours de soumission.

Grâce à ce procédé moins défectueux, le reste des étapes de transfert est rendu possible dans la dernière partie de ce chapitre. Des statistiques et caractérisations morphologiques valident les structures réalisées qui sont aujourd'hui en cours de caractérisation électrique.

IV.1 Intégration choisie et retrait du PMMA

IV1.1 Schéma d'intégration au Leti

La fenêtre de procédé de la graphoépitaxie développée dans la chapitre III permet d'obtenir des motifs ligne/espace à dimension, défektivité et rugosité contrôlées. La maturité et l'intérêt de ce procédé de lithographie peuvent maintenant être validés par son intégration dans la conception de transistor en nanofils. Deux activités de préparation ont dû être menées en amont au Leti pour adapter les spécificités liées à l'utilisation du DSA.

Dans un premier temps, **un schéma d'intégration** a été mis en place pour s'adapter aux spécificités engendrées par la création de nanofils à partir des motifs polymères issus du DSA. Le challenge principal consiste à obtenir un schéma à la fois compatible au DSA et toujours compatible avec la réalisation des autres niveaux préexistants. L'approche envisagée par le Leti est celle du « gate-first », c'est-à-dire que l'empilement de matériaux sur lequel la lithographie est réalisée comprend déjà toutes les couches nécessaires au fonctionnement du transistor. L'empilement retenu, représenté par la figure IV-1, prend en compte les matériaux nécessaires à la lithographie initiale du guide ainsi que les besoins de sélectivité pour la gravure et le transfert des motifs copolymères (épaisseurs et alternances des couches) dans une série de masque dur débouchant sur un substrat SOI (*Silicon On Insulator*). C'est dans le silicium monocristallin (100) de ce substrat que les nanofils seront réalisés.

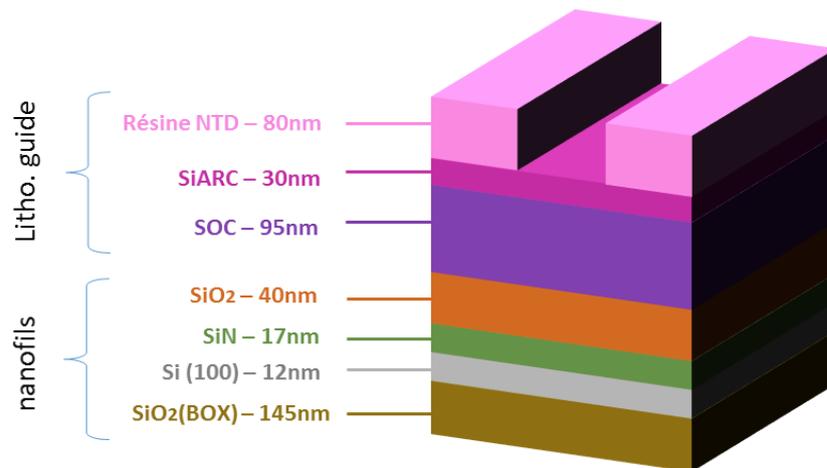


Figure IV-1 Schéma représentant l'empilement des matériaux déterminé par l'intégration choisie au Leti pour réaliser des transistors en nanofils de silicium à partir d'une lithographie DSA.

Les **niveaux résine, SiARC et SOC** servent à réaliser des structures de guides définis par la lithographie dry 193nm pour la graphoépitaxie du copolymère à blocs L38 comme expliqué dans le chapitre II.

L'**oxyde de silicium thermique SiO₂** est la première couche dans laquelle les lamelles de PS seront transférées. C'est à partir de ce « masque dur » que le reste du transfert s'effectue, ce qui limite la durée d'utilisation des lamelles de PS à seulement une seule étape. L'avantage est que le procédé de transfert utilise le matériau polymère, peu résistant aux gravures plasma successives, pour une seule étape de transfert (PS vers SiO₂). La complexité, c'est que toute la fidélité du transfert des motifs polymère (CD, rugosité) se joue en une seule étape. Cette première étape du schéma d'intégration est représentée sur la figure IV-2.

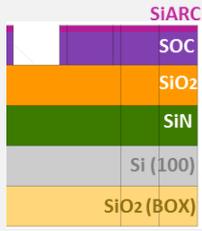
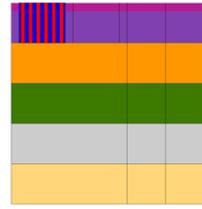
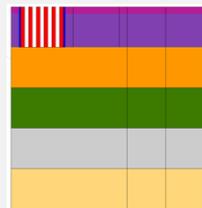
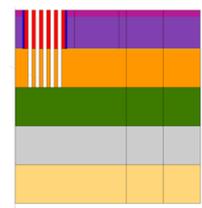
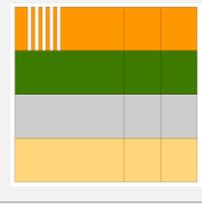
#	Description de l'étape	Schéma
1	Lithographie dry 193nm + Ouverture des tranchées et retrait résine	
2	Dépôt et organisation des copolymères dans les tranchées	
3	Retrait du bloc PMMA	
4	Transfert - Gravure dans le SiO2	
5	Retrait SOC et résidus de copolymères	

Figure IV-2 Descriptif des étapes de transfert prévues pour reproduire les motifs ligne/espace réalisés par DSA dans la couche d'oxyde (reproduit avec la permission de Zdenek Chalupa, Leti).

Les motifs ligne/espace créés dans l'oxyde sont par la suite transférés dans une couche de 17nm de **nitru de silicium (SiN)** puis dans une dernière couche de 12nm de **silicium monocristallin (100)**. C'est ce silicium structuré en lignes qui sera par la suite enrobé d'isolant et d'un métal de grille pour former des transistors de nanofils (voir chapitre I.3). Pour le seul besoin du transfert des lignes de PS dans ce silicium, il apparaît que les couches intermédiaires ne sont pas intrinsèquement nécessaires. Il est certainement envisageable de trouver des chimies de plasma capable de directement transférer ces lignes structurées par DSA directement dans le silicium sous-jacent.

Cependant comme le montre de manière simplifiée la figure IV-3, la présence des couches de SiO2 et SiN dans l'empilement est nécessaire pour garantir le fonctionnement des différentes étapes de lithographie (autres que DSA) qui créent, au-delà du transistor, l'ensemble de l'architecture électrique complexe permettant le fonctionnement du dispositif final. Ces couches supplémentaires d'oxyde et de nitru jouent le rôle de surfaces protectrices pour le silicium monocristallin (comme

à l'étape 10) car elles permettent de contrôler les arrêts des différentes gravures (via le jeu des sélectivités).

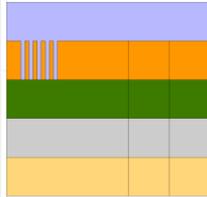
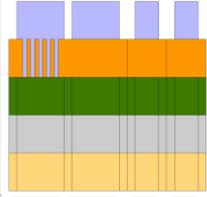
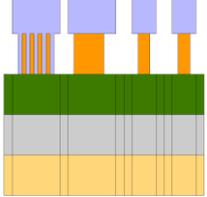
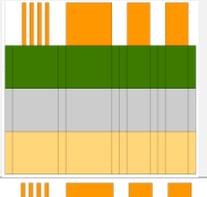
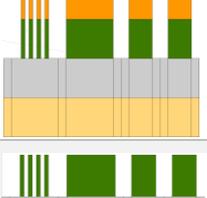
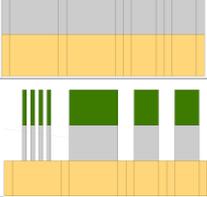
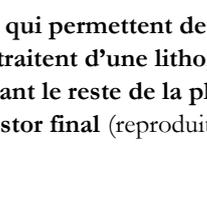
#	Description de l'étape	Schéma
6	Dépôt d'un nouveau SOC – Remplissage des tranchées	
7	Etape de lithographie dry 193nm (design)	
8	Transfert des motifs de sélection dans le SOC avec arrêt sur SiO2	
9	Gravure du SiO2 non protégé avec arrêt sur SiN	
10	Retrait SOC sélectivement à SiN et SiO2	
11	Transfert - Gravure dans SiN	
12	Retrait du SiO2	
13	Transfert - Dans Si	

Figure IV-3 Descriptif simplifié des étapes de lithographie et de transfert qui permettent de réaliser *in fine* des motifs ligne/espace dans la couche de silicium. Les étapes 7 à 9 traitent d'une lithographie secondaire permettant de protéger les motifs créés par DSA tout est structurant le reste de la plaque avec l'architecture de l'environnement nécessaire au fonctionnement du transistor final (reproduit avec la permission de Zdenek Chalupa, Leti).

Essentielles dans le schéma du procédé réel, ces étapes spécifiques de lithographie et de gravure font partie d'un travail d'intégration et de design supplémentaire qui ne concerne pas directement

la thématique propre au travail de cette thèse sur la graphoépitaxie du L38. Ce chapitre se concentre donc sur la preuve de concept du transfert des motifs polymères, effectuée en passant directement de l'étape 5 à l'étape 11. Ainsi, les problématiques directement liées au masque copolymère sont adressées dans toutes les couches d'intérêts, sans perdre du temps et des ressources dans les techniques d'alignements et de gravure propre aux procédés des étapes 6 à 10, déjà maîtrisés par les équipes du laboratoire de gravure du Leti.

À partir de cet empilement technologique et en développant les bonnes séries de transfert couche par couche, la structure schématisée par la figure IV-4 représente l'objectif à atteindre pour valider la preuve de concept et pouvoir suivre la suite du procédé déjà existant. A partir des motifs auto-assemblés dans les guides, l'objectif en fin de transfert est d'obtenir trois ou quatre nanofils de silicium monocristallin (une étape d'inversion de motif permet de passer de 4 à 3). Le CD de ligne doit être compris entre 11 et 15nm pour tenir le cahier des charges des concepteurs du transistor ; la hauteur de ligne est fixée à 12nm, ce qui correspond à l'épaisseur de Si monocristallin présent dans un empilement de substrat SOI comme indiqué plus tôt figure IV-1.

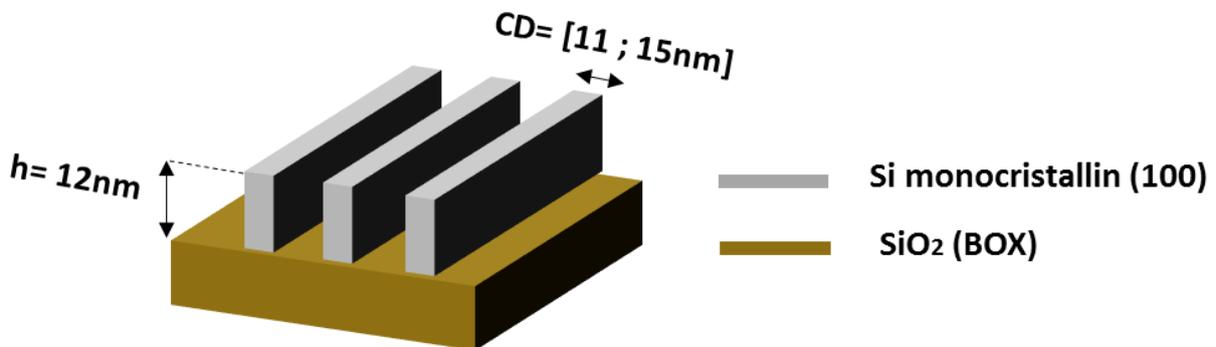


Figure IV-4 Schéma représentant l'objectif à atteindre après les différentes étapes de transfert prévues pour démontrer une preuve de concept. Il s'agit d'une structure composée de trois nanofils de silicium monocristallin (100) d'une hauteur de 12nm. Pour permettre un transistor fonctionnel avec le reste de l'architecture prévue, chaque nanofils doit avoir un CD compris entre 11 et 15nm.

Dans un second temps, un nouveau jeu de masque de lithographie 193nm a été créé. Celui-ci devait prendre en compte toutes les recommandations de dimensionnement des structures de guides DSA obtenues grâce à l'étude morphologique (voir chapitre III.2 et III.3), tout en restant compatible avec les niveaux lithographiques antérieurs préexistants (nécessaires à la réalisation complète du dispositif fonctionnel). Ce masque, appelé **SNO2**, a été réalisé avec des structures de guides DSA commensurables à plusieurs lamelles (de 2 à 10), même si les structures les plus à même de fonctionner dans un régime de défauts acceptable sont celles à 2, 3 et 4 lamelles comme démontré dans le chapitre III.3. L'impossibilité d'assurer le contrôle simultané de l'épaisseur de copolymère déposée dans toutes ces structures de densités différentes forcera l'étude qui suit à se concentrer sur une seule d'entre elles. La structure permettant la réalisation commensurable de 4 lamelles, appelé N1-1 et représenté par la figure IV-5, est celle retenue pour effectuer la preuve de concept du transfert du masque polymère et de la caractérisation électrique du transistor ainsi réalisé.

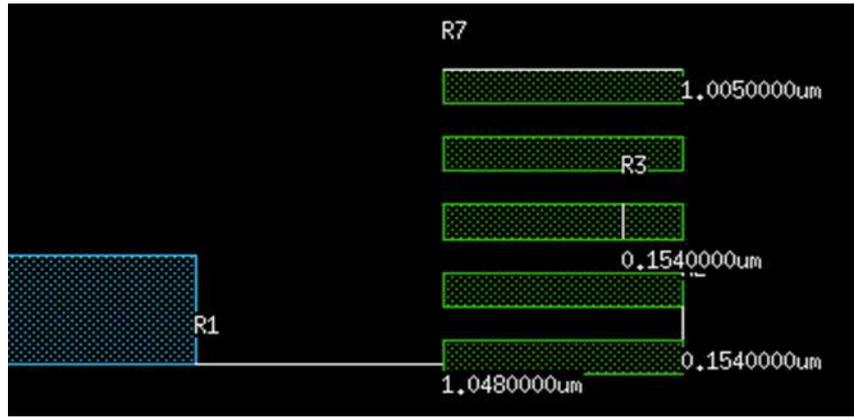


Figure IV-5 Extrait de la cartographie du masque SNO2 montrant la forme et les dimensions prévues pour la structure N1-1 (en vert). La structure bleue sert de repère lors des différentes étapes d'alignements (reproduit avec la permission de Zdenek Chalupa, Leti).

Cette structure se compose de 5 tranchées de guides faisant environ 1 μm de long. Leur densité est fixée par le masque SNO2 à un ratio de 1:1, ce qui signifie que l'espace entre chaque tranchée est égal à leur largeur. Pour promouvoir une commensurabilité à 4 lamelles PS du matériau L38 qui prend en compte l'épaisseur de matériau greffé, le CDguide ciblé par la lithographie devrait être de 164nm. Cependant, il existe un élargissement connu et calibré « CDbias » d'environ 10nm entre le CD imprimé dans les motifs de résine par la lithographie optique, et le CD transféré par cette résine dans le masque dur de SiARC/SOC avec la gravure plasma. Ainsi, le CDguide effectivement ciblé est de 154nm pour prendre en compte cet élargissement. La calibration et le contrôle des uniformités des CDguide plaque à plaque sont effectués par les équipes du Leti et un exemple de cartographie de contrôle est présenté en annexe 3. La mesure AFM de la figure IV-6 permet également de s'assurer des dimensions et de la forme des profils des guides.

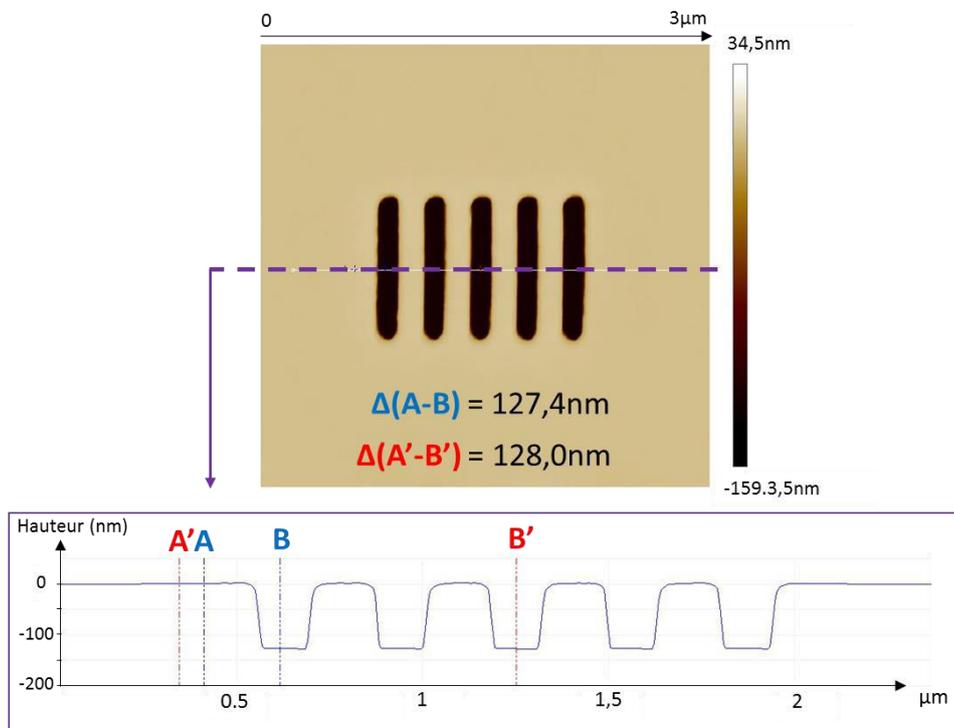


Figure IV-6 Scan AFM transverse permettant d'obtenir le profil des cinq tranchées de guide composant une structure N1-1 réalisées dans l'empilement SiARC/SOC après lithographie dry 193nm.

Les deux tranchées extrêmes sont des motifs « sacrifiés » conçus pour absorber les variabilités dues aux effets de bords de champ en lithographie (ce qui explique le profil moins rectiligne) et les effets de bords lors du remplissage avec le CPB. Il existe quatre variantes de cette structure N1-1 incorporées dans ce masque : chacune conserve 5 tranchées avec la même densité et le même CDguide, mais offre la possibilité d'une longueur de ligne plus grande. La plus courte, à 600nm, est celle majoritairement étudiée par la suite. La plus longue fait 2µm. Toutes subissent les étapes DSA et les étapes de transfert en simultané, et les résultats sur ces différentes variantes du N1-1 seront montrés en fin de chapitre.

IV1.2 Insertion du procédé de graphoépitaxie

A partir de ces nouvelles plaques SNO2, le procédé DSA est adapté selon les protocoles de dépôt et de recuit optimisés comme présenté dans les chapitre II et III. Pour rappel, le paramètre de premier ordre est d'assurer un remplissage d'environ 100% de la hauteur des tranchées par le L38 afin d'éviter une variation d'épaisseur en ménisque à l'intérieur de chaque cavité. Des premières plaques sont réalisées pour vérifier et adapter au besoin les paramètres de dépôt du CPB grâce aux profils de remplissage dans les cavités contrôlés par analyse AFM. Comme le montre les exemples de la figure IV-7, lorsque le L38 est déposé à 2200rpm, le profil à 100% de remplissage est obtenu dans les structures de guides N1-1. A noter que le remplissage excessif des deux tranchées « sacrifiées » justifie bien leur intérêt. Le dépôt est donc fixé à cette vitesse de rotation. Pour des structures de CDguide identiques mais de longueur et de densité plus élevés situées sur la même plaque, les tranchées peuvent ne pas être suffisamment remplies à cette vitesse de rotation. C'est le cas pour la figure IV-8 où l'épaisseur déposée dans les tranchées est plus faible et le profil de remplissage en ménisque est observé avec des variations locales dans l'uniformité du dépôt.

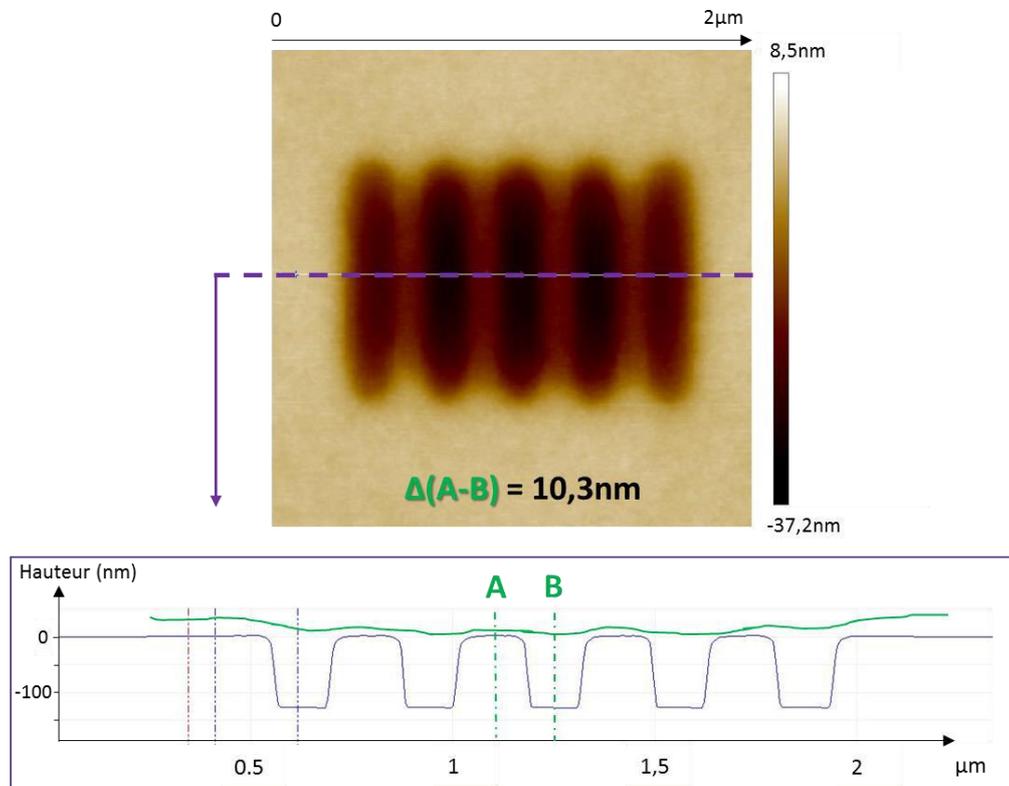


Figure IV-7 Scan AFM transverse du profil de remplissage (en vert) du L38 à l'intérieur des cinq tranchées en SiARC/SOC de la structure N1-1. Le positionnement du profil de remplissage en ordonnée est arbitraire, mais se base sur l'hypothèse qu'une faible épaisseur de polymère est déposée en haut des lignes.

Cette forte différence engendre forcément de la variabilité sur la plaque, que ce soit au moment de l'auto-assemblage du L38 ou pendant le transfert des motifs de PS par gravure plasma. Ce fort impact de la densité des structures sur leur remplissage par le copolymère est l'une des problématiques principales de la graphoépitaxie qui sera adressée plus en détail en fin de chapitre.

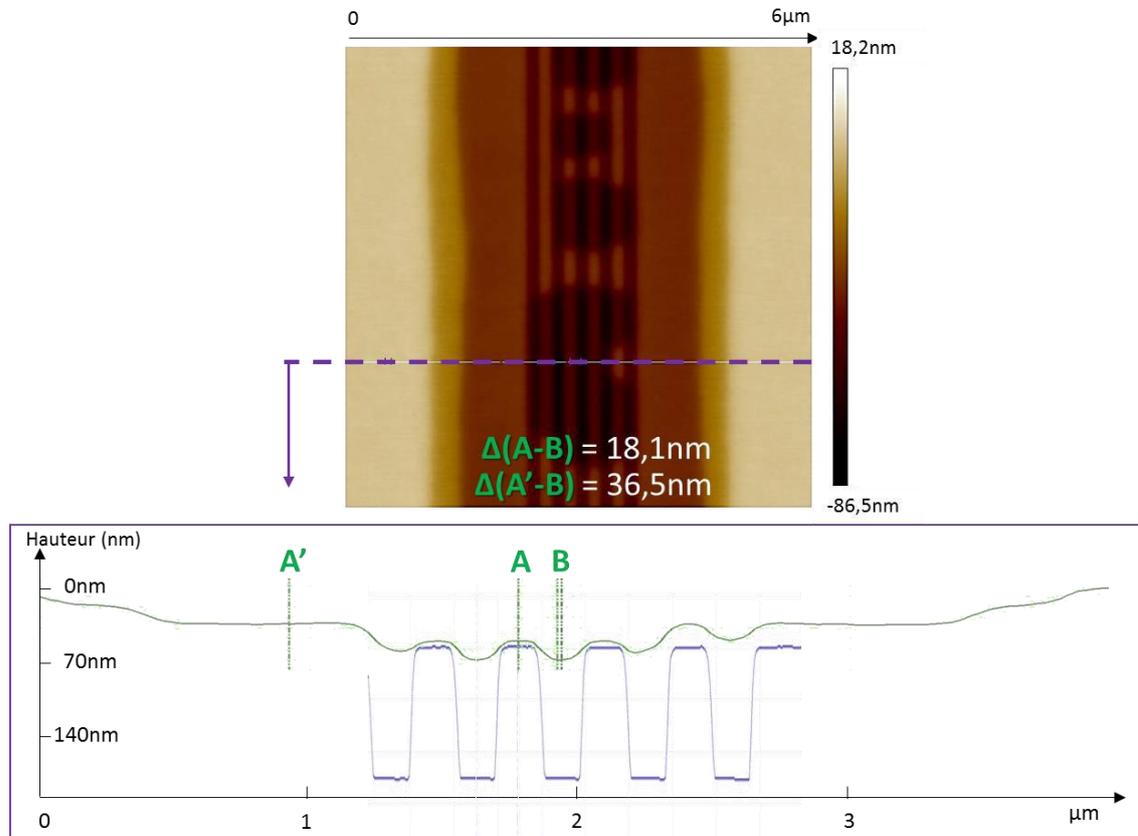


Figure IV-8 Scan AFM transverse permettant d'obtenir le profil de remplissage (en vert) du L38 à l'intérieur des cinq tranchées en SiARC/SOC d'une structure isolée (N2-7). Le positionnement du profil de remplissage en ordonnée est arbitraire, mais se base sur l'hypothèse qu'une faible épaisseur de polymère est déposée en haut des lignes.

L'étude présentée dans ce chapitre se focalise principalement sur les structures N1-1 qui suffiront à démontrer les étapes critiques de transfert pour la création de dispositifs nanofils. Le protocole complet sur piste 300mm (adapté du chapitre III) appliqué sur ces structures d'intérêt est le suivant :

- Couchage d'une solution à 2w% de hPS greffable par enduction centrifuge à 1000rpm
- Recuit de greffage à 250°C pendant 2min
- Couchage d'une solution à 2w% de PS-*b*-PMMA (L38) par enduction centrifuge à 2200rpm
- Recuit d'auto-assemblage à 250°C pendant 5min

Les plaques sont observées après auto-assemblage pour valider la morphologie. L'étude complète et statistique effectuée sur les véhicules de test (chapitre III) n'est pas reconduite principalement par gain de temps : ces plaques ont pour vocation d'étudier les différentes étapes de gravures. De plus, les matériaux des structures de guides DSA, l'épaisseur de L38 et les paramètres d'auto-assemblage sont tous identiques à ceux de l'étude statistique, donc en toute logique les mêmes performances seront observées.

Avec la revue en vue de dessus au CDSEM de 25 structures N1-1 sur une même plaque, il apparaît comme prévu que des 5 tranchées présentes dans l'environnement N1-1, seuls les 3

centrales sont uniformes entre-elles dans leur assemblage des lamelles. Les deux tranchées de bords, comme le montre la figure IV-9, possèdent une qualité d'assemblage très inférieure. Dans l'intégration complète, une lithographie de sélection (ou « cut », étape 7 dans la figure IV-3) viendra conserver les trois motifs centraux et supprimer toutes les variabilités (selon la zone approximative indiquée par l'encadré rouge).

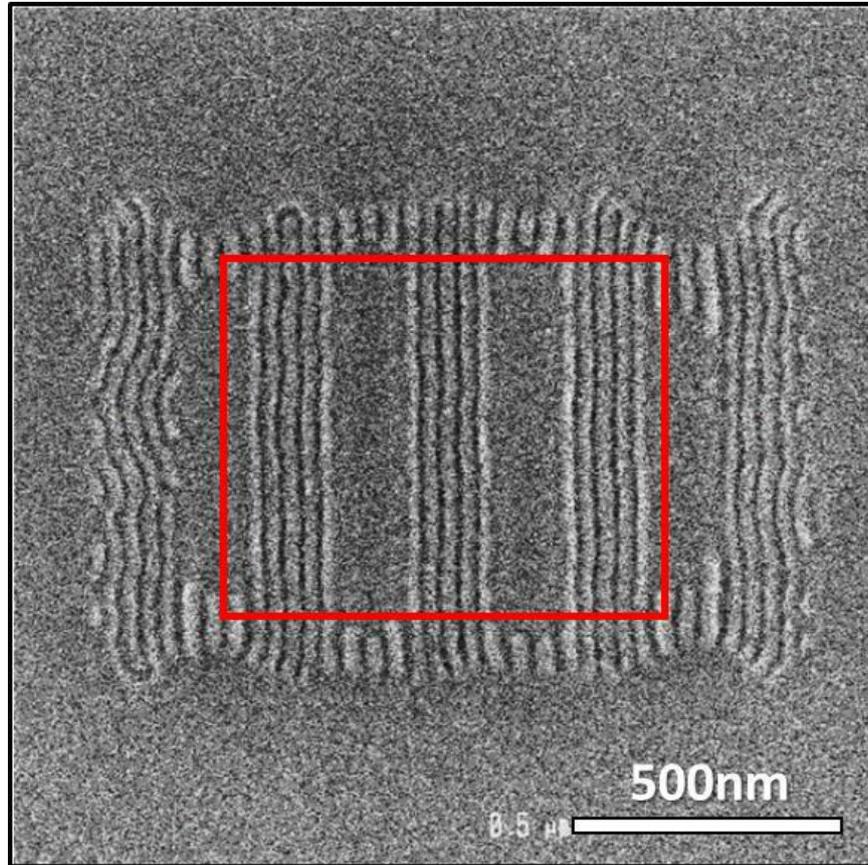


Figure IV-9 Image CDSEM vue de dessus d'une structure N1-1 après remplissage optimisé du matériau L38 (dépôt à 2200rpm) et assemblage à 250°C pendant 5min. Les effets de bords impactent la morphologie des lamelles : seule la zone des lamelles figurée en rouge sera conservée après une étape de « cut ».

Pour finir, plusieurs échantillons en coupe transverse sont préparés pour à la fois vérifier que la morphologie dans l'épaisseur correspond toujours à celle observée dans les véhicules tests du chapitre III, et surtout pour s'assurer que la nouvelle interface inférieure en SiO₂ (greffée avec du hPS) propage la même couche de mouillage PS qu'avec l'interface en SiARC des véhicules de test (elle aussi greffée avec le même hPS). Un exemple d'une telle image est proposé par la figure IV-10 ; toutes les autres images obtenues sont présentes en annexe 4. Les domaines de PS et de PMMA sont bien parallèles aux cloisons dans toute l'épaisseur du film, mais ne débouchent pas sur l'interface inférieure qui est recouverte d'une couche de mouillage PS promue par le greffage du matériau hPS en fond de cavité. L'évaluation approximative (étant donné l'angle de vue à 20°) de l'épaisseur de cette couche est à environ 15nm, soit environ 6% de l'épaisseur totale de copolymère structuré en lamelles.

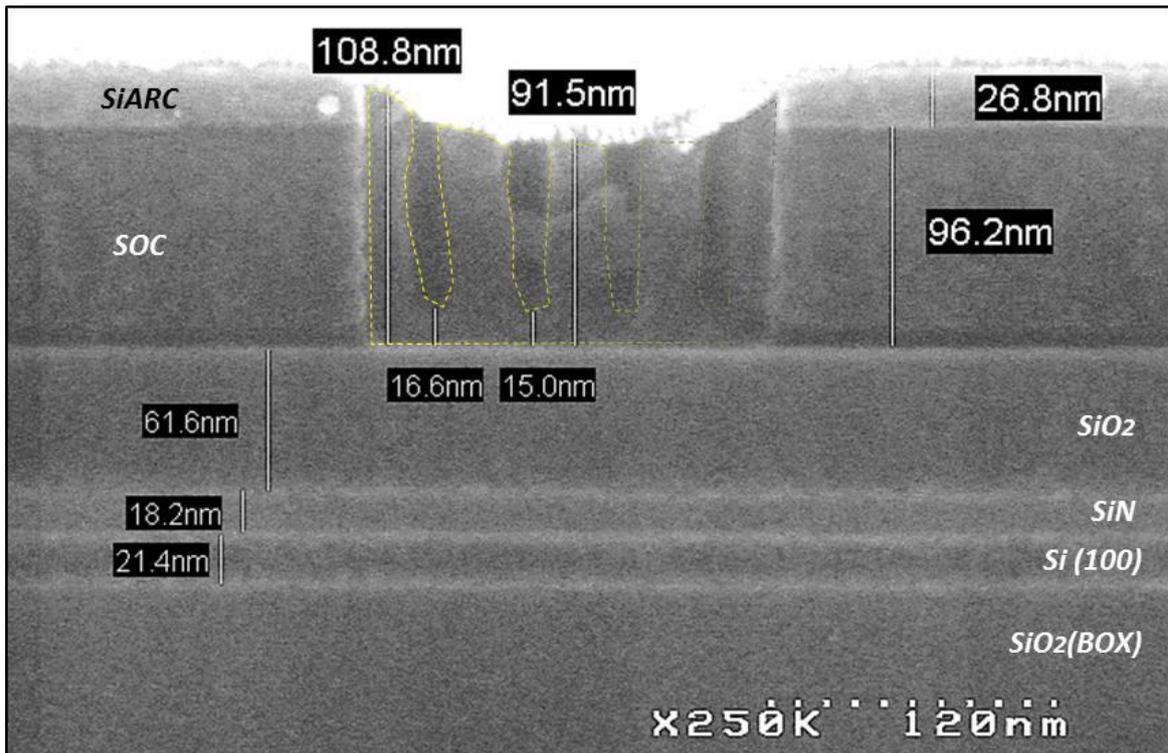


Figure IV-10 Image de microscopie électronique à balayage en coupe d'une tranchée N1-1 remplie avec le copolymère L38 organisé en lamelles selon le protocole de graphoépitaxie choisi (guide en SiARC/SOC et empilement SiO₂, SiN et Si pour le transfert des motifs ligne/espace). Les lamelles sont perpendiculaires dans toute l'épaisseur et débouchent sur une couche de PS uniforme dont l'épaisseur correspond à environ 6% de l'épaisseur total du film polymère. Des pointillés jaunes aident à visualiser les lamelles PS. Les dimensions mesurées sont altérées à cause de l'angle d'observation (20°).

La suite de l'étude devra donc se concentrer seulement sur les trois tranchées centrales pour s'affranchir de ces variations d'épaisseurs qui pourraient impacter le processus d'élaboration des gravures plasma. Celles-ci doivent être capables de retirer environ 90nm de PMMA tout en conservant un maximum de l'épaisseur initiale du PS, qui servira alors à ouvrir la couche de mouillage PS en fond de cavité pour atteindre l'oxyde de silicium.

IV1.3 Elaboration du masque PS et transfert dans l'oxyde

IV13.A Avant-propos

Plusieurs stratégies de retrait du bloc PMMA ont été développées par le laboratoire de gravure du Leti. Différentes chimies de plasma optimisées sur le matériau L38 en surface libre par le travail de *Sarražin, Pimenta-Barros et al.* [SPPB15] ont été conçu dans le but d'obtenir un maximum de sélectivité vis-à-vis du PS lors du retrait total du PMMA, tout en minimisant l'impact sur l'uniformité des CDs. L'une est à base de CO/H₂, l'autre à base de CH₄/N₂.

Ce laboratoire a été sollicité pour appliquer et optimiser ces gravures prometteuses en surface libre dans l'environnement de la graphoépitaxie développé par ce travail de thèse. Les résultats après gravure sont systématiquement reliés avec ceux obtenus en amont par structuration du L38 lors de réunions hebdomadaires afin d'assurer une compréhension complète des phénomènes mis en jeu. Cette coopération entre laboratoire de gravure et de lithographie aura eu pour objectif principal de maintenir une épaisseur de PS suffisante afin de permettre le transfert dans le masque dur SiO₂ des motifs ligne/espace généré par DSA.

Les tests préliminaires ont tout d'abord démontré que le travail d'optimisation réalisé en surface libre devait être intégralement repensé pour s'adapter à l'environnement 3D d'une graphoépitaxie. Cependant, même un travail approfondi d'optimisation des paramètres plasma de ces différentes gravures sélectives n'a pas permis d'obtenir un compromis suffisant entre la profondeur de gravure atteignable et la linéarité des profils de lignes dans le SiO₂. Les conclusions tirées de ces études, non détaillées ici, sont que pour la gravure de fortes épaisseurs de CPB en graphoépitaxie, un plasma moins sélectif entre les deux blocs est nécessaire. Cela contribue en effet à diminuer le facteur de forme des lignes finales et ainsi conserver une tenue mécanique suffisante des lignes PS [DCCB14, LNTW07].

IV13.B Retrait PMMA : compromis entre sélectivité et tenue mécanique

Un plasma composé d'un mélange Ar/O₂ est donc utilisé pour graver le bloc PMMA des structures lamellaires présentes dans les guides de graphoépitaxie « α PS» réalisés selon les paramètres du procédé optimisés dans le chapitre précédent. Ce plasma peu sélectif est couramment utilisé en DSA pour la gravure du PMMA lorsque le masque PS sert à ouvrir de faible épaisseur d'oxyde (inférieure à l'épaisseur du PS restant) comme c'est le cas en chemoépitaxie [CTPR14]. Il possède l'avantage de densifier l'extrême surface du PS bombardé par les radicaux d'Argon très énergétiques [TLPJ10] ce qui permet de lisser les flancs de lignes et conserver une faible rugosité pendant le transfert. Cette sélectivité (environ 2) laisse néanmoins peu de budget au masque PS en fin de gravure, ce qui s'accorde mal avec les fortes épaisseurs d'oxyde prévues dans l'empilement technologique choisi pour la graphoépitaxie au Leti. Une chambre de type ICP est utilisée pour réaliser cette gravure. Ce choix est justifié par la volonté de réaliser toutes les gravures de l'empilement technologique dans une unique chambre plasma (gain de temps, moins de problématiques de contamination). Puisque l'objectif final est de transférer dans du silicium, cette chambre, conçue pour la gravure des grilles en poly-silicium, est retenue.

Les images CDSEM en vues de dessus et en coupe de la figure IV-11 montrent comment ce type de plasma grave entièrement le PMMA en 25sec en laissant des lignes de PS de moins de 60nm de hauteur. De plus, la couche de mouillage PS présente sous les domaines de PMMA est également consommée d'environ 10nm par ce plasma non sélectif (en fin de gravure). Contrairement aux

résultats obtenus avec des chimies très sélectives, les lignes restent linéaires et fidèles à la position prises initialement par les lamelles dans le guide pendant l'auto-assemblage.

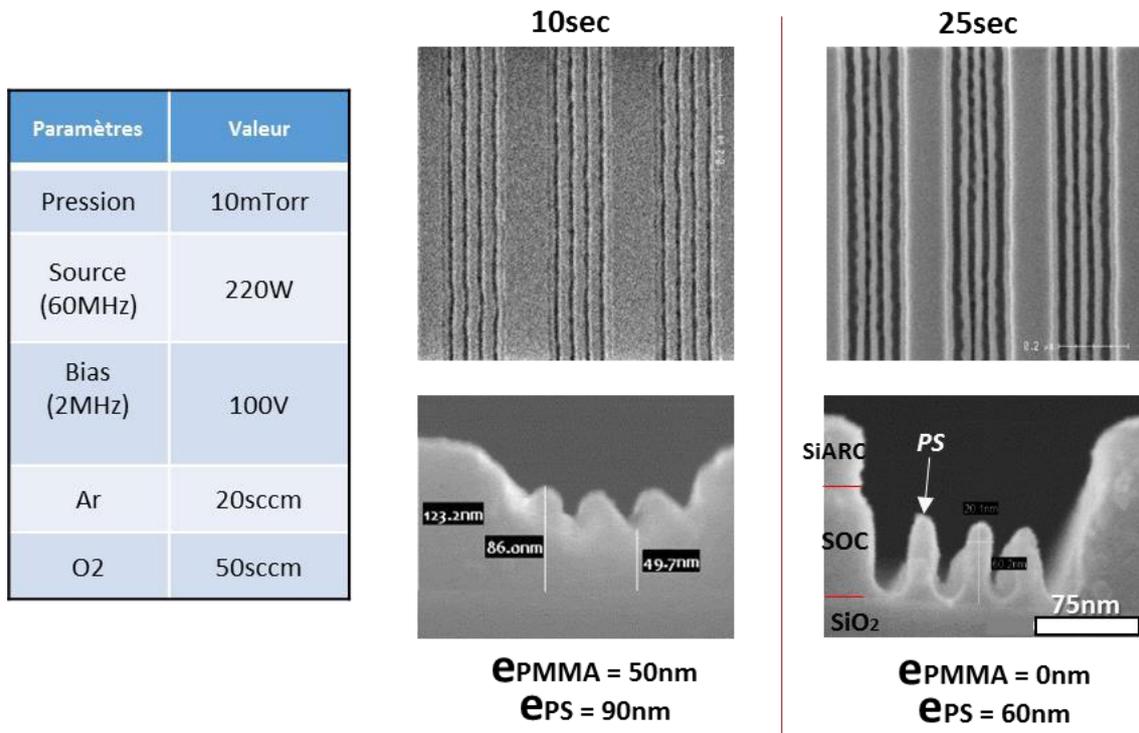


Figure IV-11 Images CDSEM en vues de dessus et en coupe des structures PS après application de différent temps d'une gravure de retrait du PMMA par plasma Ar/O₂. La sélectivité plus faible diminue le facteur de forme de la structure PS qui n'ondule plus. Le tableau récapitule les paramètres plasma utilisés.

La consommation constatée du PMMA est linéaire dans le temps (environ 50nm consommé en 10sec, 120nm en 25sec) alors que celle du PS est faible puis augmente en fin de gravure (14nm consommé en 10sec, 60nm en 25sec). Ce phénomène s'explique par la gravure physico-chimique du PMMA qui crée des espèces volatiles carbonées qui peuvent parfois se déposer sur les flancs de motifs PS et ralentir leur consommation [TLPJ10]. Lorsque le PMMA est entièrement retiré, ce ralentissement de la gravure du PS n'existe plus. Il est donc déconseillé de prolonger le temps de gravure au-delà de 25sec, par exemple dans l'optique de consommer le reste de la couche de mouillage.

En effet, les images supplémentaires des lignes de PS en figure IV-12 montrent qu'après 25sec de gravure il existe à l'interface avec le fond de tranchée des résidus fins, semblable à des ponts, qui relient par endroit les lignes de PS entre-elles. Ces résidus de profondeur sont aussi visibles à partir des images en vue de dessus car ils modifient le contraste électronique en fond de tranchée (pointillés jaunes) et leurs donnent un aspect crénelé. Il est complexe de déterminer l'origine de ces résidus. Ils peuvent être des traces du redépôt d'espèces volatiles, mais il est plus probable qu'ils soient issus de variations très localisées dans l'épaisseur de la couche de mouillage PS qui sépare le masque de lamelles PS du substrat à ouvrir.

En effet, il apparaît que ces ponts ne sont observés qu'entre les lignes de PS au centre de la tranchée, et jamais entre les lignes de bord et les cloisons de tranchée. Or les redépôts se produisent de manière uniforme en présence de PMMA et du plasma. L'hypothèse est que l'épaisseur de la couche de mouillage restante d'environ 10nm n'est pas uniforme : elle serait plus faible au bord qu'au centre de la tranchée, ce qui expliquerait que des résidus persistent localement à cet endroit.

A ce stade, cette gravure de retrait du PMMA en Ar/O₂ est donc retenue pour continuer le transfert dans l'oxyde de silicium dans l'optique que les gravures suivantes, non sélectives au PS, élimineront cette variabilité. Toutefois, la suite de cette section reviendra plus en détail sur les conséquences de la présence de ces résidus.

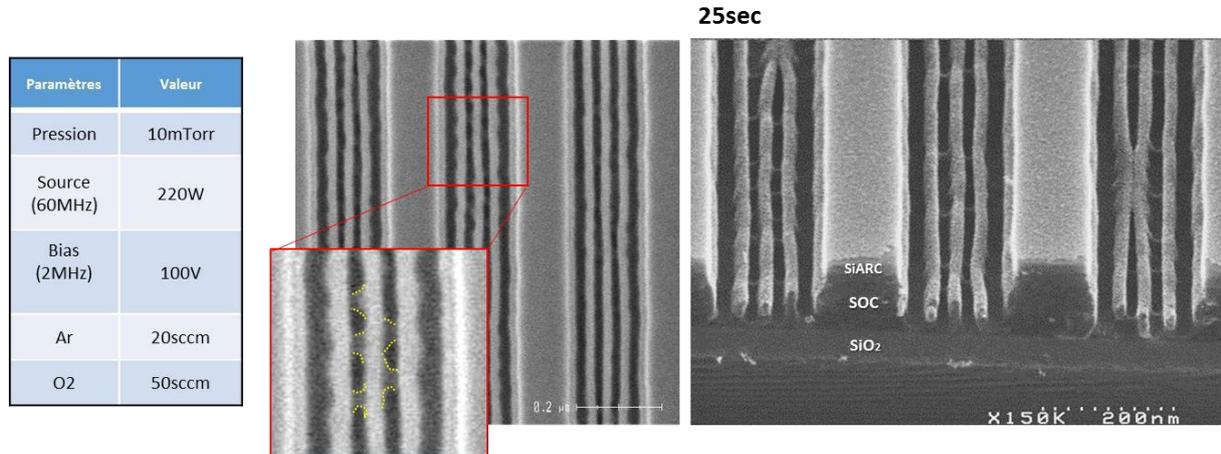


Figure IV-12 Images CDSEM en vues de dessus et en coupe des structures PS après 25sec d'une gravure de retrait du PMMA par plasma Ar/O₂. Des résidus en fond de cavités relient les lignes de PS entre elles. Le tableau récapitule les paramètres plasma utilisés. Les chutes de motifs observées en coupe n'apparaissent pas en vue de dessus (impact de l'opération de clivage).

IV13.C Transfert dans l'oxyde : incidence des défauts enterrés

Sur la figure IV-13 sont présentés les résultats du transfert des motifs de PS dans l'oxyde de silicium suite au retrait PMMA en Ar/O₂. La chimie de gravure est celle couramment utilisée par les ingénieurs du Leti dans le transfert de motifs en résine directement dans l'oxyde. Les espèces utilisées CH₂F₂/CF₄/He permettent de graver l'oxyde par la création de groupe volatil SixFy et CxOy et de conserver le masque de PS par passivation, *i.e* le dépôt protecteur formé par ces groupes volatiles sur les flancs de lignes. La vitesse de gravure est suffisante pour ouvrir les 40nm d'oxyde en 14 secondes. Environ 20nm du masque PS sont encore présents en fin de gravure.

Cependant, et comme le montre les vues en coupe transverse, la profondeur de gravure constatée n'est pas constante dans la section des lignes. Ce manque d'uniformité est imputable à un retard de gravure très certainement causé par les différents ponts observés entre les lignes de PS après retrait du bloc PMMA (figure IV-12). En effet, puisque la gravure en CH₂F₂/CF₄/He consomme environ 30nm du masque PS en 14 secondes (vitesse de gravure égale à 2nm/s), alors en première approximation ces ponts de PS indésirables masquent l'oxyde pendant les 5 premières secondes du plasma et génèrent des manques d'uniformité à leurs positions.

Enfin, comparées aux lignes de PS juste après retrait du bloc PMMA, il apparaît clairement que la linéarité de celles transférées dans l'oxyde est fortement impactée pendant cette gravure. Ces « ondulations » sont aussi visibles dans les quelques 20nm de PS restant en surface. Elles sont directement liées à des interactions complexes entre le plasma, le matériau PS, et l'évolution du facteur de forme des lignes pendant la gravure qui peuvent être minimisées par un travail d'optimisation des paramètres plasma. Dans la section IV.3 de ce chapitre, une méthode alternative d'optimisation (non liée aux paramètres plasma) sera discutée afin de réduire ces ondulations de lignes.

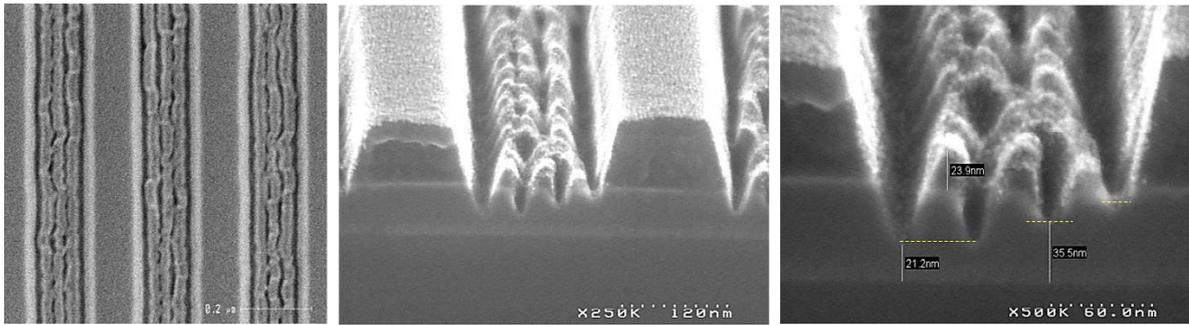


Figure IV-13 Images CDSEM en vues de dessus et en coupe des structures transférées dans le SiO₂ après gravure par plasma CH₂F₂/CF₄/He. La première série d'images montre que tout le SiO₂ est gravé mais que les lignes se sont effondrées. La seconde série montre que même avec une tension « bias » diminuée (moins d'impact ionique) le plasma provoque toujours une chute des motifs.

A ce stade, le procédé DSA choisi (cavité α PS) a démontré qu'il était possible d'obtenir un masque de lignes PS à fort facteur de forme (ratio 1:3) après retrait du bloc PMMA par une gravure plasma Ar/O₂. Cependant, le développement des étapes de transfert suivantes est entravé par la présence d'une couche de mouillage PS à l'interface inférieure dont l'épaisseur semble variable localement. Aucune des solutions de gravure n'est capable, à ce niveau de développement, de transférer fidèlement les lignes rectilignes de PS dans le SiO₂ à travers cette couche, source d'une trop forte variabilité dans le masquage imposé.

La section suivante traite d'une modification innovante du procédé DSA développée dans le but de supprimer l'apparition de cette couche de mouillage et ainsi rendre possible l'utilisation des plasmas de gravure déjà disponible au Leti. Ce procédé DSA modifié cherche à promouvoir un mouillage non préférentiel des blocs avec l'interface inférieure du guide (au lieu de préférentiel au PS actuellement). Son développement s'est effectué avec la volonté de rester entièrement compatible avec le travail d'optimisation des structures de guides, des paramètres d'assemblage du copolymère à blocs L38, et des étapes de transferts développés jusqu'à présent dans les chapitre III et IV.

IV.2 Optimisation de l'intégration par exposition aux ultra-violets

Cette section se propose de trouver une solution à ce problème des défauts enterrés qui reste compatible avec tout le procédé et l'intégration développée jusqu'ici et qui utilise les matériaux et équipements déjà disponible au Leti. L'idée originale dont découle tout le travail qui suit a été développée dans le cadre d'une collaboration entre le Leti et le CNM de Barcelone. Cet échange avait pour but de réaliser une chémoépitaxie de PS-*b*-PMMA grâce à une nouvelle méthode de contrôle des énergies d'interfaces par oxydation de couches polymères greffées via un plasma d'oxygène [ORAP13]. Lors de cette collaboration, l'idée de réaliser cette oxydation en utilisant un rayonnement UV à la place du plasma est apparue comme prometteuse car directement applicable sur la piste de lithographie 300mm disponible au Leti. Cette section traite donc de l'adaptation de cette idée pendant ce travail de thèse pour développer des cavités de guides dont l'interface de fond de tranchée est non préférentielle pour les blocs du L38, ce qui permet de ne plus faire apparaître les inconvénients d'une couche de mouillage épaisse.

IV2.1 Contrôle de l'énergie d'interface d'un film greffé par insolation UV

La figure IV-14 schématise l'expérience initiale conçue comme suit : dans un premier temps, sur une série de plaque de Si, un film d'homo-polystyrène « hPS » greffable est déposé par spin-coating, recuit et rincé au PGMEA pour laisser en surface une fine couche de copolymère greffée (d'épaisseur environ égale à 7nm, voir chapitre II). Ensuite, la surface de chaque plaque est insolée sous une lampe UV avec des paramètres d'exposition choisis pour appliquer une dose d'intensité croissante entre chaque plaque. La première plaque de référence ne reçoit pas d'insolation, la dernière plaque de la série est insolée à 200mJ/cm². Enfin, le copolymère L38 est déposé par enduction centrifuge en film uniforme de 40nm et auto-assemblé à l'identique sur toutes ces plaques selon le protocole optimisé dans le chapitre III (recuit de 5min à 250°C).

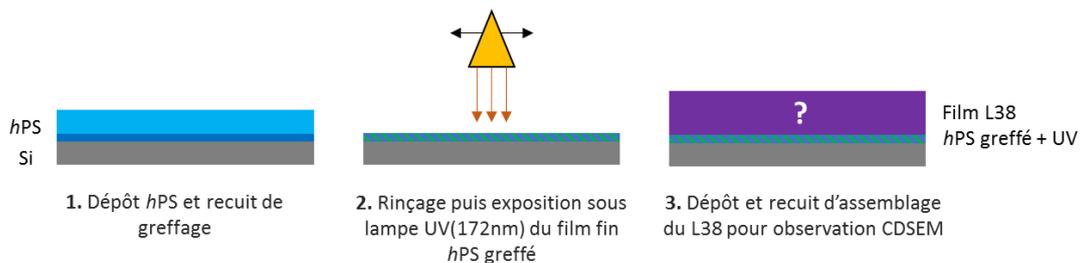


Figure IV-14 Schéma de la méthode expérimentale de modification de l'énergie de surface d'un film mince de copolymère greffé. Un film de 7nm de hPS est exposé sur piste 300mm à une source 172nm selon une dose prédéterminé. Les paramètres de greffage et d'assemblage des copolymères sont rappelés en début de chapitre.

Pour la plaque de référence, puisqu'à l'interface inférieure le copolymère L38 voit une couche uniforme de hPS, le bloc PS mouille fortement cette interface et propage une orientation des lamelles dans le plan. Cependant, lorsque la sous-couche a reçu une exposition aux UV, les lamelles du copolymère n'adoptent plus ce comportement comme le montre la figure IV-15. Pour des doses inférieures à 100mJ/cm², des zones de lamelles organisées perpendiculairement au plan du substrat apparaissent et coexistent parmi une organisation encore majoritairement dans le plan. Il apparaît aussi que plus la dose d'insolation est grande, plus la proportion de zones organisées hors du plan augmente au détriment des zones organisées dans le plan. Si la dose perçue par la couche hPS

augmente au-delà de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$, les lamelles organisées hors du plan du substrat représentent l'intégralité de la surface observée, qui est alors identique à ce qui peut être obtenu lorsque l'interface avec le substrat est non-préférentielle (comme c'est le cas avec un PS-*r*-PMMA greffé). Il est intéressant de constater que cet assemblage perpendiculaire des lamelles perdure pour un intervalle d'insolation compris environ entre 120 et $200\text{mJ}/\text{cm}^2$. Si la dose est poussée encore au-delà, le phénomène inverse se produit : des zones où les lamelles sont de nouveau couchées dans le plan réapparaissent et leur proportion augmente jusqu'à ce que plus aucune structure perpendiculaire ne soit visible quelle que soit la position observée sur la plaque (autour de $300\text{mJ}/\text{cm}^2$).

Pour interpréter ces résultats, l'expérience est reconduite mais cette fois le copolymère à blocs L38 n'est plus déposé sur les surfaces de hPS insolées par la lampe UV. A la place, des mesures d'angle de goutte et le calcul des énergies de surface correspondantes sont réalisés dans les minutes qui suivent l'insolation (pour éviter que les surfaces ne se modifient en contact avec l'air). Le suivi de l'énergie de surface polaire en fonction de la dose d'exposition UV de ces plaques de hPS greffés est reporté en figure IV-15.

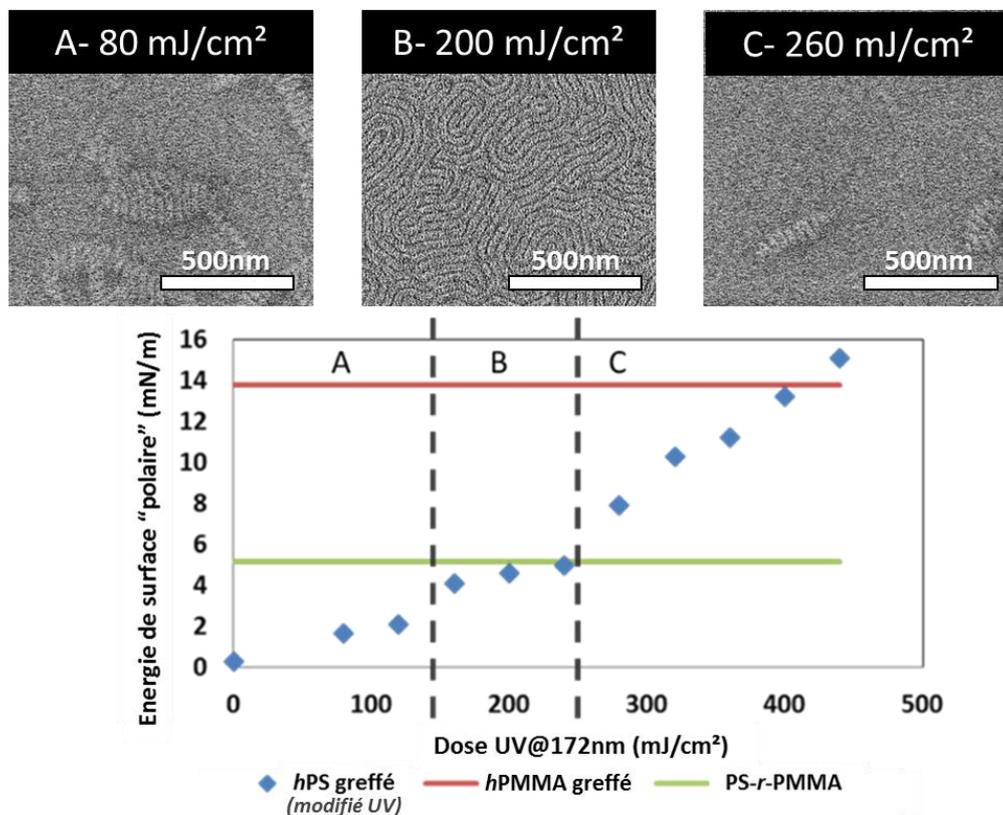


Figure IV-15 Modification de la composante polaire de l'énergie d'une surface de hPS en fonction de la dose d'insolation UV appliquée. L'assemblage d'un copolymère L38 déposé sur ces surfaces est directement impacté par ces modifications de polarité et ses conséquences sur le mouillage des blocs du copolymère (A : faible mouillage du bloc PS. B : mouillage non-préférentiel. C : fort mouillage du bloc PMMA).

La polarité de la surface est fortement impactée par l'insolation UV et correspond fidèlement au comportement de la morphologie adoptée par le copolymère L38. En effet, la valeur de la composante polaire de l'énergie de surface augmente de manière continue avec la dose d'insolation, ce qui contribue à rendre la sous-couche hPS, initialement peu polaire et hydrophobe, de plus en plus polaire et hydrophile. L'interface inférieure que doit accommoder le copolymère L38 est donc de moins en moins préférentielle pour le bloc PS. La valeur mesurée de la composante polaire de

l'énergie d'une surface greffée avec le PS-*r*-PMMA, connue pour être non-préférentielle aux deux blocs du L38, est reportée par un trait vert sur la même figure IV-15.

Il apparaît que la polarité de cette surface non préférentielle est équivalente à celle d'une surface de hPS ayant absorbée une dose d'UV de 200mJ/cm², et demeure très proche sur un intervalle situé entre 150 et 250mJ/cm². Or c'est sur ce même intervalle de dose que l'organisation perpendiculaire du L38 est observée (exemple B) sur une surface hPS, donc cette interface est en effet devenue non préférentielle pour les deux blocs PS et PMMA suite à son exposition aux UV. De la même manière, le niveau de polarité d'une sous-couche de hPMMA est atteint pour des doses supérieures à 300mJ/cm² et qui correspond avec le retour à une morphologie lamellaire couchée dans le plan (exemple C) propagée par un mouillage préférentiel du bloc PMMA à l'interface inférieure. Ce travail démontre qu'avec une unique étape d'insolation, il est possible de finement contrôler l'énergie de surface d'une sous-couche de copolymère à blocs pour obtenir la morphologie d'assemblage désirée avec un seul matériau.

Le suivi de l'épaisseur de ces films par ellipsométrie montre bien en figure IV-16 que l'insolation UV n'entraîne pas une perte de masse significative. L'impact des UVs sur l'énergie de surface ne semble pas provenir d'un amincissement du PS-*r*-PMMA qui ne remplirait plus son rôle d'intermédiaire avec la surface du silicium sous-jacent.

Dose (mJ/cm ²)	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
Epaisseur hPS (nm)	7,5	7,6	7,6	7,8	7,7	7,7	7,7	7,8	7,3	7	6,7

Figure IV-16 Tableau des épaisseurs mesurées par ellipsométrie des films de hPS greffés après leurs expositions à différentes doses d'UV (172nm).

Ces résultats sont en adéquation avec ceux publiés récemment en 2016 dans le travail de *Sun, Wang et Liou* [SuWL16]. Ils y montrent comment l'assemblage d'un PS-*b*-PMMA de morphologie cylindrique s'adapte à une sous-couche de polystyrène préalablement exposé à une lumière UV. De façon similaire, ils démontrent qu'ils peuvent orienter les cylindres dans le plan ou hors du plan de manière parfaitement corrélée avec la diminution de l'angle de contact de l'eau sur la surface lorsque la dose et le temps d'insolation augmente. Ce travail montre aussi que la composition de l'atmosphère pendant l'insolation joue un rôle : si l'atmosphère est sans oxygène (flux d'azote), il n'y a pas création d'ozone réactif pour oxyder les chaînes polymères et le polystyrène aura tendance à réticuler grâce à l'apport d'énergie. Cette technique utilisée pour densifier leur sous-couche de PS et la rendre inerte au solvant de dépôt du PS-*b*-PMMA est une alternative à la méthode du greffage utilisée dans ce travail de thèse. Leur étude complète par spectroscopie photoélectronique induit par rayons X (XPS) révèle que la nature des liaisons chimiques dans le matériau PS est modifiée pendant l'insolation sous atmosphère riche en oxygène. Ils observent que lorsque la dose augmente, des liaisons C-H sont perdues au profit de fonctions riches en oxygène (C-OH, C-O-C, C=O) cohérentes avec une augmentation de la polarité de la surface résultante.

Avant la publication de ces résultats, l'analyse de spectroscopie multiple par infrarouge à transformée de Fourier (FT-MIR) présenté en figure IV-17 a été réalisée au Leti sur des films minces de hPS greffés en surface d'échantillon de silicium, exposés aux UV pour des doses allant de 0 à 400mJ/cm². Grâce à la réflexion multiple du signal IR dans le matériau, les modifications du polystyrène sont visibles même pour ces films minces (inférieurs à 10nm). Lorsque la dose UV appliquée augmente, une chute marquée de l'intensité des pics autour de 2800cm⁻¹, caractéristiques des liaisons C-H, se produit en même temps que l'augmentation de celle de plusieurs pics convolués autour de 1750cm⁻¹, caractéristiques de liaisons C=O en configuration esters.

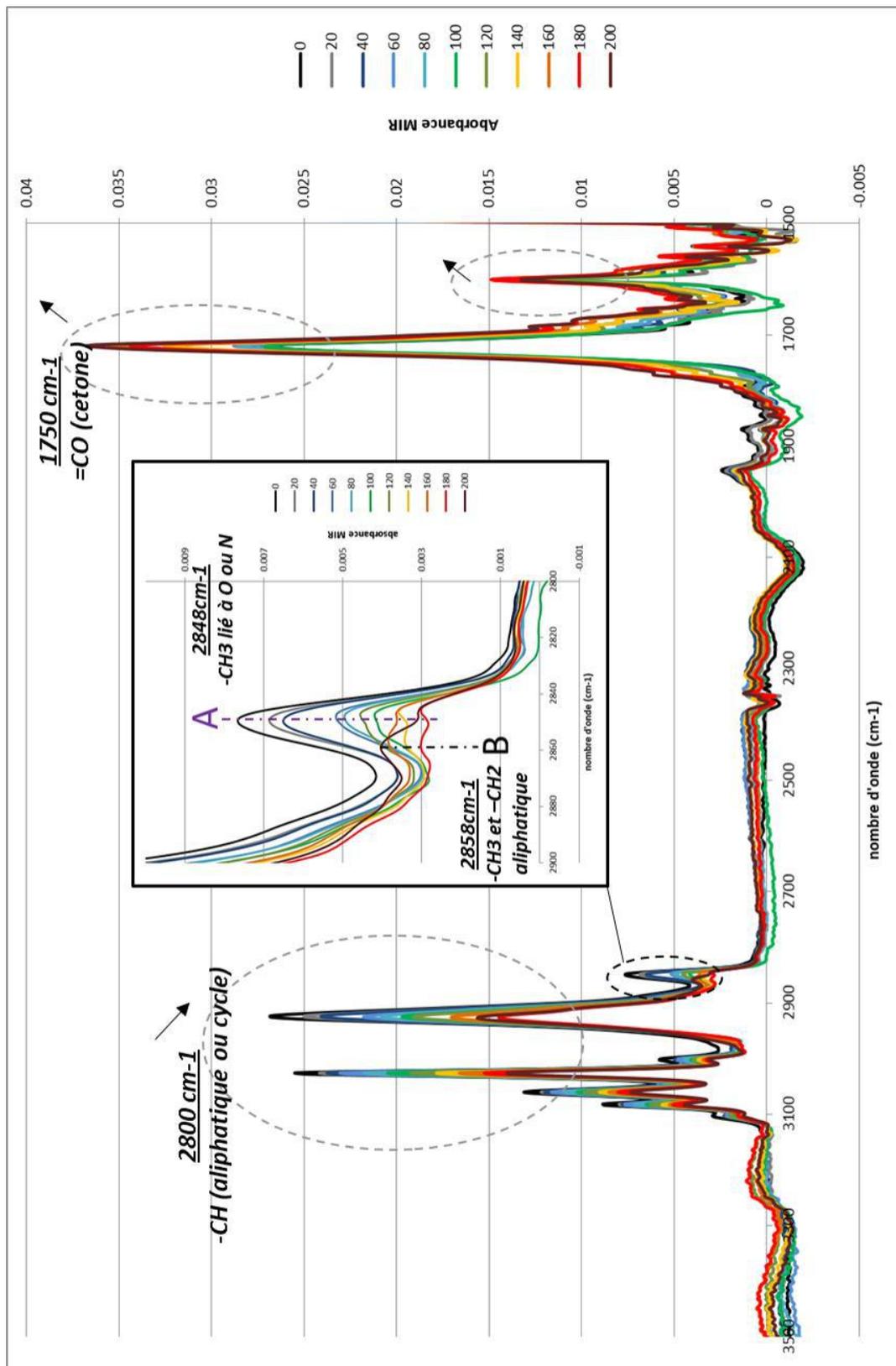


Figure IV-17 Spectre MIR de films de 7nm de hPS greffés en surface de silicium après expositions à différentes doses d'UV (172nm). Par clarté, seules les doses de 0 à 200mJ/cm² sont représentées. L'évolution de l'intensité des différents pics indique une disparition des liaisons -CH au profit de l'apparition de liaisons =CO lorsque la dose UV augmente. Bien que moins intenses, les pics notés A et B pourraient indiquer que les liaisons à base d'oxygène participant au greffage du hPS sont elles aussi dégradées sous les UV.

Sur la figure IV-18, les intensités relatives de ces deux pics caractéristiques sont reportées sur un même graphique de manière à visualiser cette évolution croisée. L'augmentation du nombre de groupement C=O de type esters, plus polaire que les sections de chaîne type hydrocarbure qu'ils remplacent dans la structure du PS, est cohérente avec une augmentation de la composante polaire de l'énergie de surface perçue par le copolymère à blocs pendant l'assemblage. Un encadré en pointillé vert indique sur ce graphique la zone de dose appliquées pour lesquelles l'assemblage du L38 est observé perpendiculaire en vue de dessus sur les clichés CDSEM de la figure IV-15. Dans cette zone, la composante polaire de l'énergie de surface de la sous-couche hPS insolé avait été observé équivalente à celle d'un film non modifié de PS-*r*-PMMA.

Alors, il apparaît que ces conditions d'insolation pour lesquelles le film de hPS est non-préférentiel, ou « neutre », pour les deux blocs du L38 correspondent bien à un régime précis de quantité de liaisons C=O créer par l'insolation UV. Ce régime à atteindre pour favoriser l'assemblage perpendiculaire est intermédiaire entre le niveau initialement présent dans le matériau préférentiel au mouillage du bloc PS (dose de 0mJ/cm²) et le niveau présent lorsque le matériau est devenu préférentiel au bloc PMMA (doses supérieures à 300mJ/cm²).

Une unique sous-couche hPS peut donc promouvoir trois informations d'orientation différentes pour le L38 (préférentiel au bloc PS, au bloc PMMA ou non-préférentiel) lorsque son énergie de surface « polaire » est modulée. Cette modulation est rendue possible par le contrôle de la quantité relative de liaisons C=O /C-H présentes dans le film après application d'une dose précise de lumière UV en présence d'oxygène. Cette modification par oxydation contrôlée croissante ne peut donc avoir lieu que dans **un seul sens** (de PS-préférentiel, vers non-préférentiel, vers PMMA-préférentiel) et est **irréversible** (modification structurelle de la chaîne polymère).

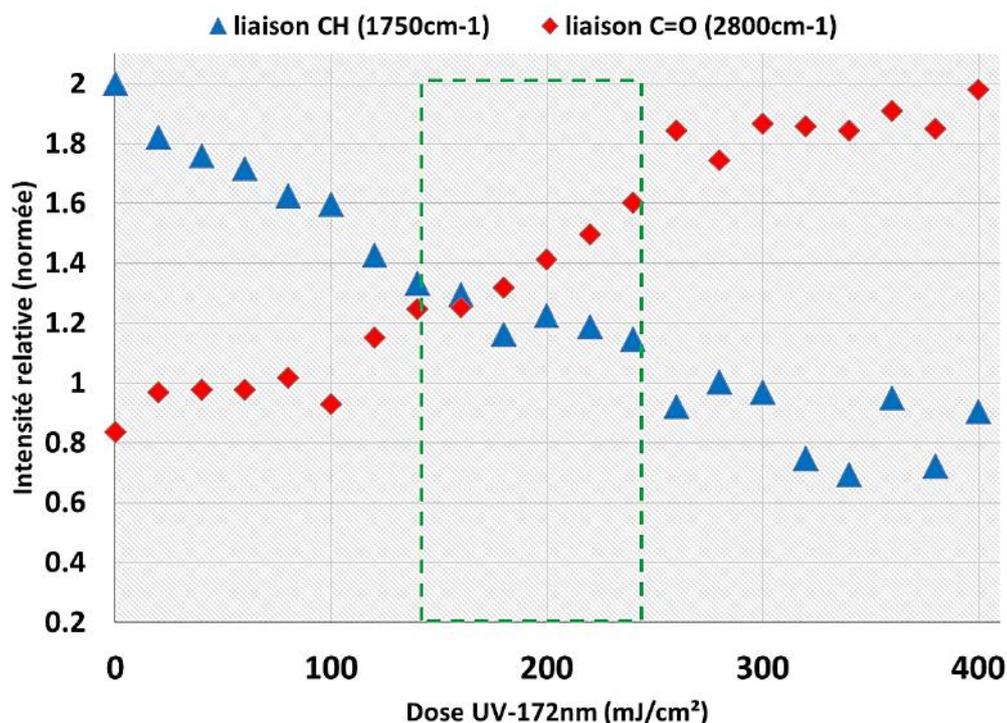


Figure IV-18 Comparaison de l'évolution de l'intensité (normalisée) des pics caractéristiques des liaisons C=O (points rouges, signal à 1750cm⁻¹) et C-H (points bleus, signal à 2800cm⁻¹) d'un film de hPS greffé à 7nm sur surface silicium et insolé avec différentes doses de lumière UV (172nm). Les données sont extraites à partir du spectre FTIR en réflexion multiple (MIR) précédent. Les doses pour lesquelles la surface de hPS modifié permet un assemblage perpendiculaire des lamelles du L38 sont indiquées par une zone en pointillé vert.

Pour aller plus loin que le travail de *Sun et al.*, ce concept est étendu à la modification de film de PS-*r*-PMMA greffé sur la surface plane. Le même plan d'expérience est appliqué à des plaques de silicium recouvertes après dépôt et rinçage de ce matériau d'un film mince (environ 7nm) qui est exposé à différentes doses UV. Cette fois l'objectif consiste à perdre le caractère non préférentiel de la surface initiale en atteignant un niveau de polarité suffisant dans les chaînes de PS pour promouvoir une surface de PS-*r*-PMMA préférentielle au bloc PMMA. Les résultats d'auto-assemblage du copolymère L38 sur ces surfaces observées au CDSEM en vues de dessus sont reportés dans la figure IV-19. Il apparaît que l'assemblage perpendiculaire des lamelles se dégrade à partir de 60mJ/cm² d'insolation ; et disparaît entièrement pour des doses supérieures à 100mJ/cm². La perte de « neutralité » du substrat au profit d'un fort mouillage du bloc PMMA, forçant les lamelles dans un assemblage entièrement dans le plan, est validée.

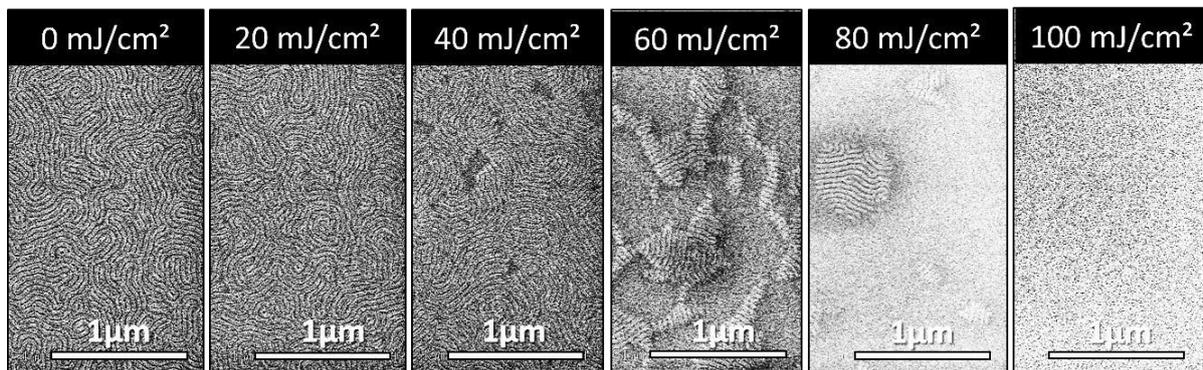


Figure IV-19 Extraits d'images CDSEM en vue de dessus montrant l'évolution de l'assemblage du matériau L38 en fonction de la dose d'insolation UV(172nm) auquel le film de PS-*r*-PMMA sous-jacent a été préalablement soumis. Chaque image est représentative d'une série de 25 prises sur la plaque 300mm.

Pour consolider ces hypothèses, l'analyse du spectre MIR de ces échantillons est effectuée de manière identique à celle précédemment détaillée. Comme le montre la figure IV-20, le ratio de liaisons C=O/C-H (marqueurs triangulaires) présent à l'intérieur des films minces de PS-*r*-PMMA augmente avec la dose d'insolation reçue. L'augmentation est plus marquée autour de 100mJ/cm², dose pour laquelle il y a perte totale de la morphologie perpendiculaire constatée au CDSEM. Donc le régime de « neutralité » est perdu pour des ratios C=O/C-H supérieurs à 1,5, qui correspondent alors à une préférence de mouillage de la surface pour le bloc PMMA.

Il est intéressant de comparer cette évolution avec celle d'un film hPS greffé soumis aux mêmes doses d'UV (comparé dans la même figure IV-20). Deux observations peuvent être tirées de ces résultats. La première est que le ratio de liaisons C=O/C-H présentes initialement, *i.e.* sans exposition UV, dans le film mince « neutre » de PS-*r*-PMMA correspond parfaitement à celui atteint par le film de hPS soumis à une dose de 200mJ/cm². Cette dose, indiquée par un trait pointillé vert sur la figure IV-20, marque le centre du régime approximatif où la « neutralité » de l'interface hPS avec le L38 est assurée (assemblage perpendiculaire observé au CDSEM). La deuxième observation est qu'il est possible d'observer que le ratio C=O/C-H à 1,5 correspond aux doses respectives à partir desquelles le film de PS-*r*-PMMA (>100mJ/cm²) et de hPS (>250mJ/cm²) ne déclenchent plus un assemblage perpendiculaire mais plutôt couché dans le plan (trait pointillé rouge).

Ces observations valident l'utilisation du ratio des intensités relatives des liaisons C=O/C-H comme un indicateur pertinent de la source du caractère préférentiel ou non-préférentiel de la surface vis-à-vis du copolymère L38. Sur la figure IV-20, l'échelle approximative des régimes d'assemblage peut donc être associée à celle des ratios C=O/C-H grâce aux observations discutées

précédemment. Ces résultats apportent des informations nouvelles sur la nature de l'affinité d'une surface polymère après sa modification par insolation UV sous oxygène et comment celle-ci peut être reliée à la quantité de groupements carbonyle « C=O » générés par oxydation. Surtout, elles donnent un moyen de déterminer par l'expérience les doses de fonctionnements qui promulguent un mouillage en surface (non-préférentiel, PS préférentiel ou PMMA préférentiel) correspondant à l'assemblage recherché pour le L38.

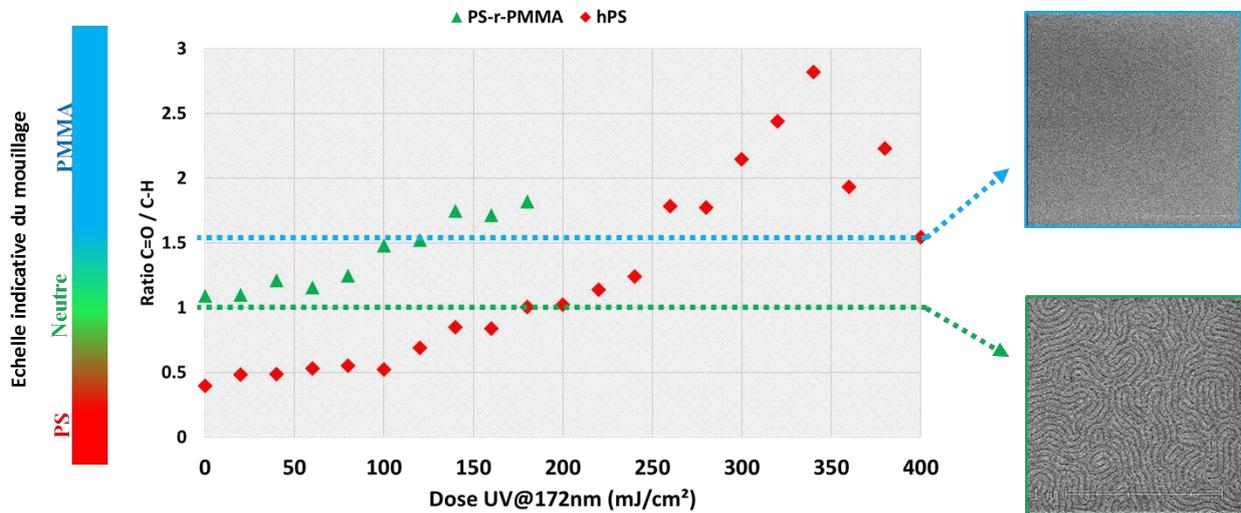


Figure IV-20 Comparaison de l'évolution du ratio d'intensité entre liaisons C=O (signal à 1750cm⁻¹) et CH (signal à 2800cm⁻¹) en fonction de la dose d'insolation UV (172nm) appliquée sur un film de hPS greffé à 7nm sur Si (rouge) et pour un film de PS-r-PMMA (vert) dans les mêmes conditions. Le trait pointillé vert correspond au ratio approximatif de ces surfaces qui permet un assemblage perpendiculaire du L38 (mouillage non préférentiel). Le trait pointillé bleu indique celui pour des assemblages dans le plan (mouillage PMMA). Les données sont extraites à partir des spectres FTIR en réflexion multiple (MIR) du hPS et du PS-r-PMMA présent en annexe 5. Pour comparer ces deux spectres, le ratio des valeurs d'intensités normées de chaque spectre est utilisé.

IV.2.2 Adaptation du concept à un environnement 3D : simulation

Le but de cette section est d'étudier la possibilité d'utiliser cette méthode de modification par les UV non pas sur des surfaces planes, mais sur des surfaces avec une topologie 3D. En effet, les possibilités de contrôle de l'orientation des lamelles du L38 offertes par cette méthode n'ont d'intérêts en graphoépitaxie que si celle-ci est applicable et reproductible dans un environnement de type ligne/espace, c'est-à-dire à l'intérieure des tranchées de guide.

Dans ce contexte, il existe plusieurs phénomènes complexes capables d'avoir un impact sur les conditions d'insolations. Premièrement, puisque la lumière UV à 172nm doit pénétrer à l'intérieur de la structure 3D, il faut évaluer l'incidence de l'absorbance partielle ou complète du rayonnement à cette longueur d'onde par les matériaux de l'empilement choisi. Aussi, puisque les dimensions d'ouverture des tranchées sont proches voir inférieures à la longueur d'onde incidente, des phénomènes de diffraction sont à prendre à compte. Des études de simulation avec le logiciel « Sentaurus Lithography » sont donc menées sur l'émission d'une lumière UV monochromatique à 172nm en incidence normale à l'intérieur des structures en matériaux SiARC/SOC de guidage dont les dimensions (hauteur des cavités à 120nm, largeur d'ouverture variable entre 100 et 200nm), et les propriétés optiques (indice « n » et « k ») sont fixées selon les données fabricant et procédés disponibles (voir chapitre II). La simulation prend en compte la structure 3D des tranchées, mais étant donné le fort écart en ordre de grandeur entre leur longueur (une dizaine de microns) et leur ouverture et profondeur (une centaine de nanomètres), elles sont considérées infinies dans cette direction « z » et ne sont étudié que dans la tranche du plan (x,y). La figure IV-21 montre un schéma

de ces structures de guides vue en coupe dans lesquels est reportée une cartographie en nuances d'intensité lumineuse (relative) obtenue par simulation. Le profil d'intensité, extrait de cette cartographie, perçue le long de la cloison en position « x_{cloison} » de cette tranchée en fonction de l'altitude « y » dans la cavité est aussi reporté.

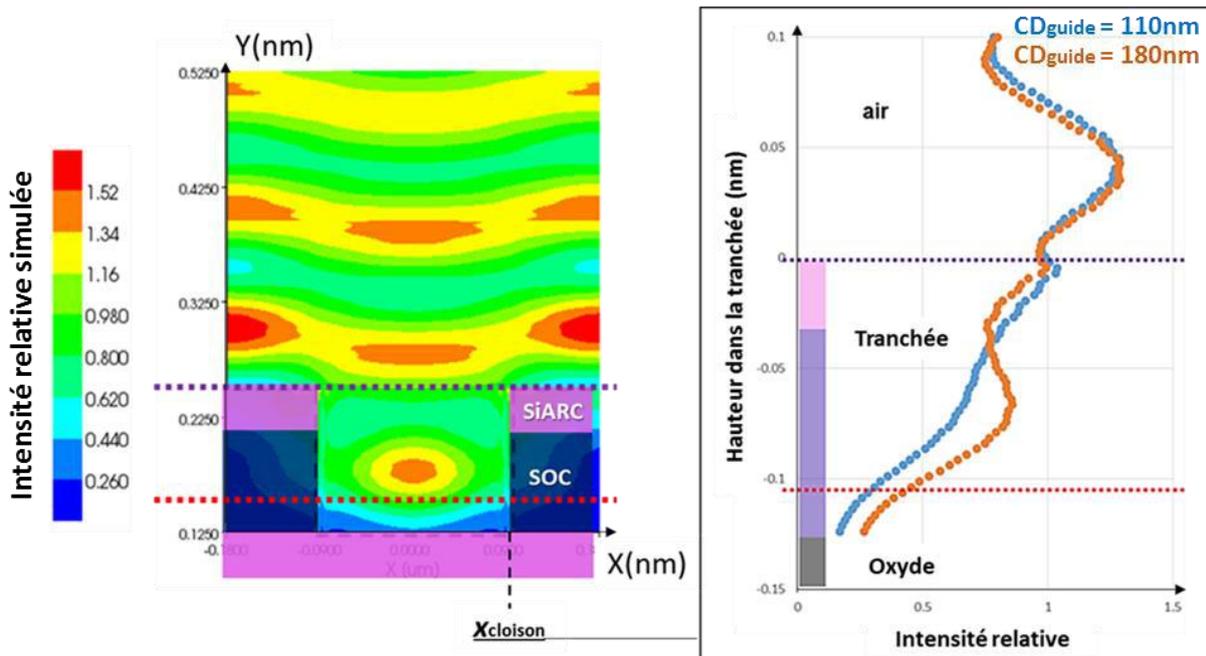


Figure IV-21 Simulation de l'intensité lumineuse perçue à l'intérieur des structures de guide en SiARC/SOC (resp. en rose et en violet) lors de l'insolation par une source 172nm monochromatique. A gauche, la cartographie en coupe détaille les intensités relatives dans la tranchée selon l'échelle de valeur associée. A droite, l'intensité relative pour l'abscisse x_{cloison} est tracée en fonction de la position « y » dans une tranchée de CD à 100nm (point orange) ou à 180nm (point bleu). Il apparaît que l'intensité perçue en fond de tranchée (0.260) est environ 3 fois plus faible que celle perçue par les premier 100nm de cloisons (autour de 0.800).

Il apparaît que le signal UV, initialement sinusoïdal dans le milieu « air », perd cette tendance le long de la cloison de la tranchée et diminue progressivement en intensité en pénétrant dans la cavité. Ces observations sont vraies pour des ouvertures de tranchées de 100nm (signal bleu) et 180nm (signal orange), même si des ouvertures plus élevées permettent à la composante sinusoïdale de perdurer avec une faible amplitude sur une centaine de nanomètres de profondeur. Dans les deux cas, entre le haut ($y=0$) et le milieu de cloisons ($y=-100\text{nm}$), l'intensité relative perçue est comprise entre 1 à 0.6 unité (ouverture à 180nm) et 1 à 0.35 unité (ouverture à 100nm). Le fond de cavité ($y=-120\text{nm}$) ne reçoit que 0.25 unité (ouverture à 180nm) ou 0.18 unité (ouverture à 100nm). Donc, cette simulation prédit qu'il est possible d'appliquer à partir d'une unique insolation UV (à 172nm) un dosage d'intensité continue (non-périodique) qui décroît à l'intérieur des tranchées de SiARC/SOC. L'intensité perçue le long de la surface des cloisons de ces structures est au minimum deux fois à trois fois supérieures à celle perçue en fond de cavité.

Des simulations supplémentaires (présentes en annexe 6) sont menées à l'identique sur des structures de guides simulés composées cette fois d'un matériau oxyde type SiO_2 . Ce matériau très utilisé en lithographie est considéré transparent à cette longueur d'onde. Les simulations montrent qu'en effet, l'intensité reste périodique et de forte amplitude dans toute l'épaisseur des tranchées, quel que soit leurs tailles d'ouverture. Il n'est donc pas possible de réaliser un différentiel continu et maîtrisé de l'intensité perçue à l'intérieure d'une tranchée dont les matériaux sont transparents à la longueur d'onde de cette étude.

IV2.3 Démonstration de faisabilité en graphoépitaxie

Ainsi, deux mécanismes sont établis par les sections précédentes :

- L'oxydation activé par insolation UV des sous-couches greffés permet de faire évoluer leur surface de mouillage de PS préférentiel vers non-préférentiel, puis vers PMMA préférentiel.
- Il est possible d'appliquer un gradient d'intensité UV continu, non périodique et deux à trois fois plus fort le long des cloisons qu'au fond des structures de guides.

Concept de la graphoépitaxie assistée par les UVs

En s'appuyant sur ces deux prérequis, l'idée développée dans cette section consiste à appliquer un procédé en deux étapes : dépôt et greffage uniforme d'un copolymère sur toute la surface disponible des tranchées de guides ; puis, une exposition UV qui différencie la résultante d'énergie de surface de ce copolymère entre les cloisons et le fond de tranchée. La figure IV-22 montre un exemple idéal de cette nouvelle méthode. Une structure initialement recouverte d'un film de hPS greffé propose un mouillage préférentiel au bloc PS sur toutes ces surfaces (rouge). Pendant l'étape d'insolation UV qui suit, les cloisons reçoivent plus d'intensité lumineuse que le fond de cavité : les cloisons sont suffisamment oxydées pour atteindre des degrés de polarité élevée et promouvoir un mouillage préférentiel au bloc PMMA (bleu). Le fond de cavité reçoit moins d'intensité lumineuse pendant cette même étape : le film polymère atteint un niveau de polarité intermédiaire qui permet un mouillage non-préférentiel aux deux blocs (vert).

Les résultats d'assemblage en surfaces libre après modification des couches hPS peuvent être utilisés pour évaluer la dose optimale à appliquer sur chaque surface de cette configuration idéale. La majorité de la surface des cloisons doit être insolée avec une dose effective égale ou supérieure à $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ (retour d'une organisation en lamelles couché = préférentiel PMMA) et le fond de tranchée doit en même temps recevoir une dose effective proche de $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ (dose centrale du régime de modification qui permet un assemblage perpendiculaire des lamelles). Cela correspond à une dose au minimum 1.5 fois plus grande qu'il est possible d'appliquer entre le fond et les cloisons comme les simulations présentées plus tôt le démontrent. Pour confirmer si cet intervalle de doses de fonctionnement est suffisamment confortable pour développer un procédé reproductible et stable, ses bornes et sa largeur seront déterminés expérimentalement par une démarche itérative.

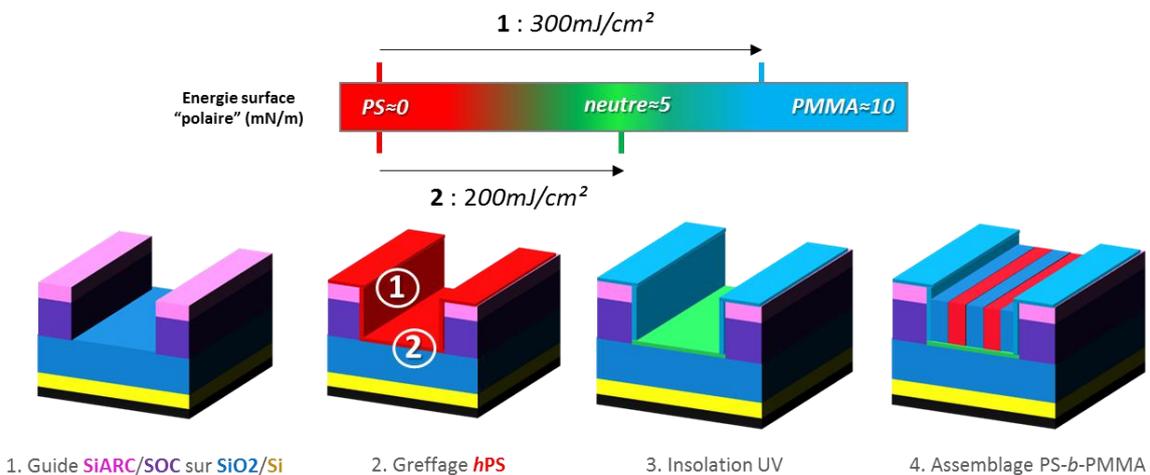


Figure IV-22 Schéma de principe d'une graphoépitaxie assistée par les UV. Après dépôt conforme d'un hPS greffé sur toutes les surfaces, l'insolation UV différenciée permet d'obtenir un mouillage non préférentiel des blocs en fond de tranchée et des cloisons attractives au PMMA. L'échelle donne une approximation de l'énergie de surface polaire à chaque étape, et la dose UV nécessaire pour chaque transition.

De manière analogue, si cette fois le matériau de départ est un PS-*r*-PMMA greffé, une insolation UV peut permettre de modifier l'état de surface des cloisons pour promouvoir un mouillage préférentiel au bloc PMMA (bleu), tout en étant suffisamment faible en fond de cavité pour laisser l'énergie de surface dans une gamme qui privilégie un mouillage non-préférentiel au deux blocs. Conformément aux études en surface libre présentées plus tôt, cette configuration représentée par la figure IV-23 est possible si les cloisons reçoivent une dose effective supérieure ou égale à 100mJ/cm² (lamelles observées couchées dans le plan sur toute la surface) tout en garantissant que le fond de tranchée reçoit une dose effective inférieure à 20mJ/cm² (apparition des premières structures non perpendiculaires en surface libre).

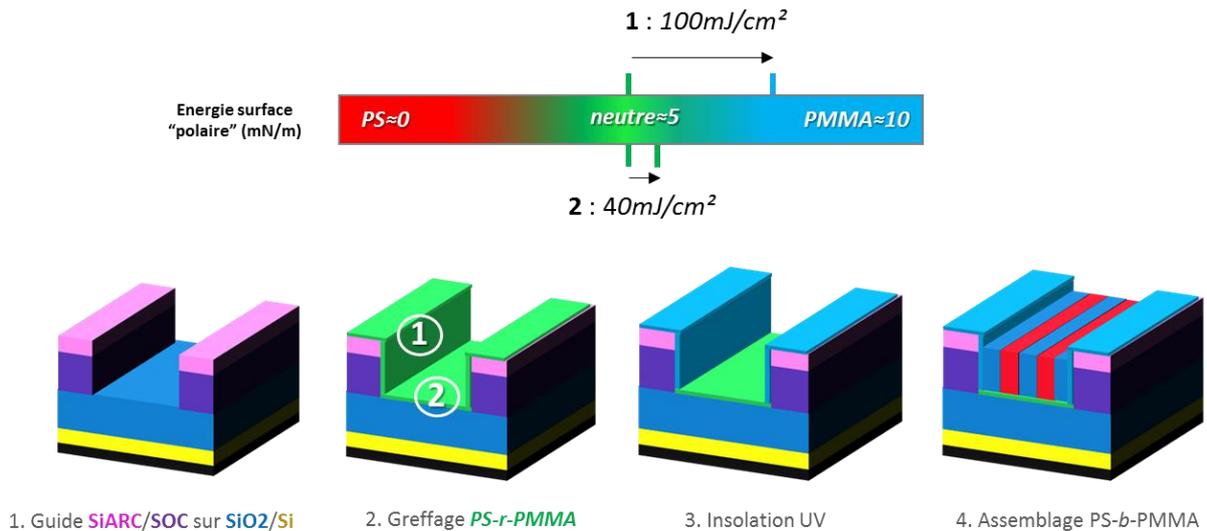


Figure IV-23 Schéma de principe d'une graphoépitaxie assisté par les UV. Après dépôt conforme d'un PS-*r*-PMMA greffé sur toutes ses surfaces, l'insolation UV différenciée permet d'obtenir un mouillage non préférentiel des blocs en fond de tranchée et des cloisons attractives au PMMA. L'échelle donne une approximation de l'énergie de surface polaire à chaque étape, et la dose UV nécessaire pour chaque transition.

Dans l'optique de contrôler l'affinité des surfaces en graphoépitaxie, les avantages d'une telle méthode « assisté par les UVs » par rapport aux techniques connues de dépôt, greffage et retrait multiples de matériaux seraient :

- Un seul matériau, sensible à l'oxydation, est nécessaire et il n'est pas développé spécifiquement pour cette application (n'importe quel système copolymère greffable peut être utilisé, quel que soit la longueur de chaîne).
- Ce procédé s'insère en une seule étape (insolation UV) dans un enchaînement de procédés préexistant et utilise des équipements déjà présents dans un environnement de lithographie industriel actuel.
- Cette méthode est versatile : puisque la modification est activée localement par les UVs, elle est capable de réaliser plusieurs configurations d'affinité de surface différentes sur une même plaque 300mm.

Par soucis de clarté, seuls les résultats de modification du PS-*r*-PMMA en graphoépitaxie seront présentés dans la suite de ce chapitre. Le même travail a été conduit sur le matériau hPS, et les résultats détaillés sont présents en annexe 7. Le cas du PS-*r*-PMMA est mis en avant pour plusieurs raisons. Premièrement, le matériau est intrinsèquement « neutre » et donc, si comme prévu il est non-impacté en fond de cavité, l'information non-préférentielle est assurée. Deuxièmement, le passage d'un PS-*r*-PMMA « neutre » à préférentiel PMMA demande moins d'énergie (100mJ/cm²)

que celui d'un hPS de préférentiel PS à préférentiel PMMA ($300\text{mJ}/\text{cm}^2$), ce qui correspond à un gain de temps non négligeable pour un procédé compatible avec les exigences industrielles. Pour toutes ces raisons, la variante en PS-*r*-PMMA est la plus prometteuse.

Preuve de concept expérimental de l'impact des UV sur plaque 300mm

Les valeurs des doses UV de fonctionnement pour cette méthode sont obtenues expérimentalement par une approche itérative. Une série de plaque possédant les structures de guides du masque SNO2 et dont la surface est préalablement recouverte d'un film de PS-*r*-PMMA greffé (selon le protocole standard à 250°C pendant 2min) est préparé. Après le rinçage qui révèle le film de PS-*r*-PMMA, chaque plaque est insolée à une dose différente selon un protocole et des paramètres d'exposition UV fixés (pression de la chambre, temps d'attente, illuminance de la lampe). L'intervalle de doses [$0 ; 200\text{ mJ}/\text{cm}^2$] est étudié avec un pas de $20\text{mJ}/\text{cm}^2$. Toutes les expositions sont suivies dans les minutes qui suivent d'une même étape DSA qui correspond au couchage et au recuit d'assemblage du matériau L38 (à 250°C pendant 5min) dans les conditions du procédé optimisées. Toutes ces étapes procédé sont réalisées sur les pistes de la ligne pilote DSA disponible au Leti.

Pour finir, sur ces plaques les zones de graphoépitaxie sont observées par une revue CDSEM en vue de dessus, et des exemples sont présentés en figure IV-24. Pour rappel, ces zones sont dessinées de manière à être toutes commensurables (à 3, 4 ou $5 \cdot L_0$), donc ce paramètre n'est pas à prendre en compte dans les observations à suivre. L'objectif est de corrélérer le comportement de l'assemblage du L38 avec la dose appliquée à l'intérieur des structures de guides, afin de tirer des conclusions indirectes sur les modifications d'énergie de surfaces apportés à la sous-couche PS-*r*-PMMA et ainsi valider ou non les simulations.

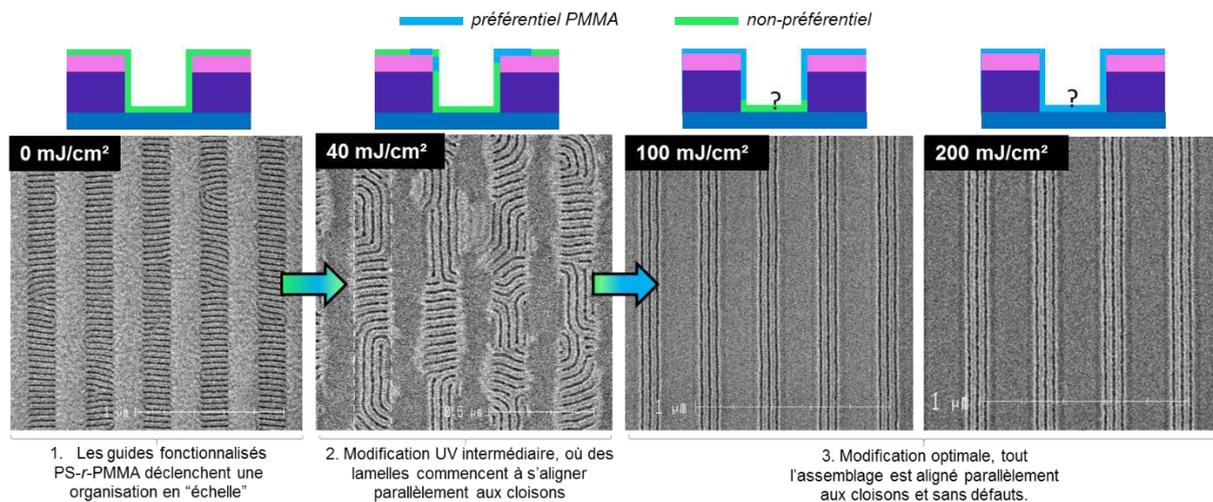


Figure IV-24 Résultats expérimentaux d'un graphoépitaxie assisté par les UV. Des images CDSEM vue de dessus montrent l'assemblage des lamelles du L38 pour trois doses de modification différentes appliquées au préalable sur les surface de PS-*r*-PMMA greffé. Lorsque la dose augmente, l'alignement parallèle se propage de plus en plus jusqu'à devenir total à partir de $100\text{mJ}/\text{cm}^2$. Chaque image est accompagnée d'un schéma qui figure le mouillage supposé des surfaces modifiées à chaque étape.

Cette figure IV-24 montre qu'avec une dose nulle, donc sans aucune modification, les surfaces du guide recouvertes du film de PS-*r*-PMMA greffé produisent un assemblage des lamelles perpendiculaires à leurs surfaces, comme attendu étant leurs propriétés de mouillage non préférentielles aux blocs du L38. En revanche, dès qu'une dose UV est appliquée, l'assemblage est visiblement impacté. Pour de faibles doses (typiquement $40\text{mJ}/\text{cm}^2$), l'assemblage est composé à

la fois de zones où les lamelles sont encore perpendiculaires aux cloisons, mais aussi de zones dans lesquelles l'alignement est parallèle aux cloisons sur plusieurs dizaines de nanomètres. Cette coexistence d'orientation indique que l'insolation UV empêche localement la sous-couche de remplir son rôle non préférentiel. Il apparaît aussi que sur la partie supérieure des structures lignes/espaces, le contraste au CDSEM est devenu plus sombre (lamelles couchées dans le plan).

L'hypothèse est que le PS-*r*-PMMA est comme prévu oxydé par l'insolation UV et commence à atteindre des niveaux de polarité suffisant pour promouvoir un mouillage préférentiel du bloc PMMA à sa surface. A l'intérieur des tranchées, cela permet l'assemblage parallèle des lamelles. Parce que la dose est insuffisante pour permettre une oxydation suffisamment forte et uniforme sur toute la surface de PS-*r*-PMMA disponible, un assemblage perpendiculaire peut persister dans les tranchées. Cette transition débutée à 40mJ/cm² s'intensifie lorsque la dose augmente. Aux environs de 100mJ/cm², l'intégralité des surfaces de PS-*r*-PMMA accessibles sont modifiées de façon à déclencher l'assemblage uniforme et parallèle des lamelles le long de toutes les tranchées à travers les structures observées. Lorsque la dose augmente au-delà de 100mJ/cm², aucune différence n'est observée en vue de dessus. Ce résultat était attendu puisqu'augmenter l'oxydation ne fait que renforcer le caractère polaire de surfaces et donc mouillage préférentiel au bloc PMMA, ce qui se traduira toujours par le même assemblage. L'observation en vue de dessus ne permet donc pas d'observer de différences indiquant quel mouillage est privilégié en profondeur (neutre ou attractif PMMA).

Enfin, il est intéressant de comparer ces assemblages à 100mJ/cm² avec le procédé de graphoépitaxie « α PS » initial, qui utilisait un environnement de mouillage préférentiel au bloc PS par l'utilisation d'un hPS greffé en surface. Comme le montre la figure IV-25, si on compare les résultats de ces deux procédés pour une taille de structure de guide identique (environ 160nm), il apparaît que l'alternance des lamelles à l'intérieur est différente. Dans le cas du mouillage PS, la lamelle centrale est en PMMA (noire) alors que dans le cas du mouillage supposé PMMA, la lamelle centrale est en PS (claire). Cette observation est analogue à celles faites sur les règles de commensurabilité pendant l'étude morphologique du chapitre III.2.2 et confirme effectivement que le mouillage des cloisons de PS-*r*-PMMA est bien devenu préférentiel au bloc PMMA après l'étape d'insolation aux UV.

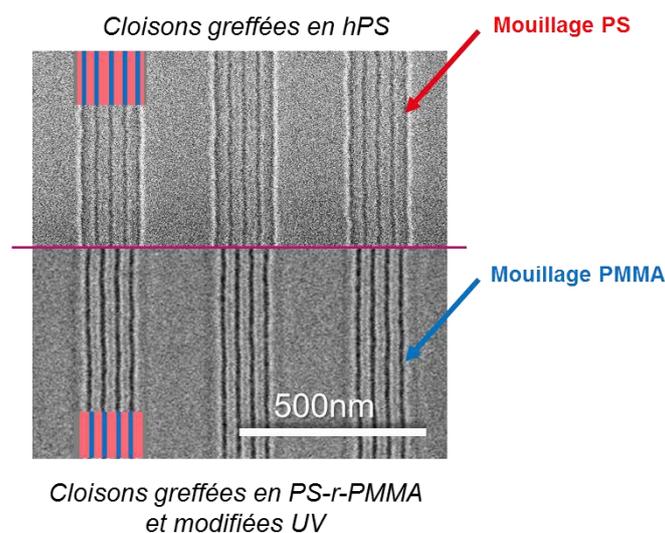


Figure IV-25 Images CDSEM vue de dessus des deux structures de guides identiques (CD à 164nm) dans lequel l'assemblage des lamelles est parfaitement parallèle. En haut, le procédé DSA α PS est utilisé. En bas, le procédé PS-*r*-PMMA modifié par les UV est utilisé. La différence prévue dans l'alternance des lamelles et du mouillage des cloisons est confirmée.

IV2.4 Preuve de concept expérimental : disparition des défauts après gravure

L'imagerie CDSEM en vue de dessus permet d'identifier les doses UV qui offrent un assemblage parallèle des lamelles. Cependant, l'information de la morphologie dans l'épaisseur du film reste inconnue. Puisque l'épaisseur du film, les dimensions des structures et l'environnement des lamelles est exactement le même que pour le procédé de graphoépitaxie utilisé dans la section III.1 du chapitre précédent, la même gravure plasma est utilisée pour retirer le bloc PMMA et observer le détail de la morphologie 3D obtenues pour plusieurs doses d'insolation UV. Les images CDSEM en vue de dessus de la figure IV-26 donnent l'exemple de quatre de ces conditions après retrait du PMMA (à 0, 100, 150 et 200mJ/cm²).

L'image A montre que, sans aucune modification, les lamelles semblent bien perpendiculaires dans toute l'épaisseur du film (aucune structure perpendiculaire visible par transparence). Sur l'image B, il apparaît que l'alignement parfaitement parallèle des lamelles observées en vue de dessus n'existe plus une fois le PMMA retiré. En effet, une double structure est révélée : des lamelles sont manifestement alignées parallèlement comme prévu, mais il existe aussi la trace d'un alignement perpendiculaire. Donc, même si à l'interface avec l'air les lamelles sont parallèles aux cloisons, lorsque le plasma grave et retire le bloc PMMA, des lamelles PS perpendiculaire apparaissent à partir d'une certaine profondeur de gravure et ralentisse la vitesse de gravure, laissant un contraste visible sur la morphologie finale. La dose d'UV appliquée (100mJ/cm²) n'a donc pas réussi à suffisamment modifier le PS-r-PMMA greffé en profondeur, ce qui permet à un mouillage non-préférentiel de subsister à ce niveau.

Si la dose UV est augmentée à 150mJ/cm², l'image C montre en revanche que cette double structure peut être supprimée. Les lignes PS sont toutes alignées parallèle et le contraste électronique fort indique des profils droits et bien définis. En revanche, des zones défectueuses persistent là où le contraste électronique montre que le fond des cavités ouvert par le plasma n'est pas complètement uniforme. Ces tâches sont très certainement imputables à la modification UV, de manière analogue au cas de l'image B mais sur une épaisseur de film bien plus faible. Cette conclusion est renforcée par le cas de l'image D, où une dose encore plus haute (250mJ/cm²) permet de supprimer complètement l'apparition de ces problèmes d'uniformité, ce qui laisse alors des structures ligne/espace idéales telles que recherchées.

En conclusion de ce point, il apparaît bien que l'observation vue de dessus après l'étape d'auto-assemblage n'est pas caractéristique de la morphologie adoptée dans toute l'épaisseur du film. Le retrait du bloc PMMA pour chaque condition d'exposition permet d'observer par effet de transparence les structures complexes qui peuvent exister dans l'épaisseur. Les doses UV qui entraînent un assemblage parallèle et uniforme dans toute l'épaisseur du film peuvent ainsi être déterminées. La dose optimale corrigée est donc d'environ 200mJ/cm². A noter que, au-delà de 200mJ/cm², l'augmentation de la dose d'insolation n'entraîne plus de différence dans la morphologie observée après retrait du bloc PMMA (dose maximale testée = 300mJ/cm²).

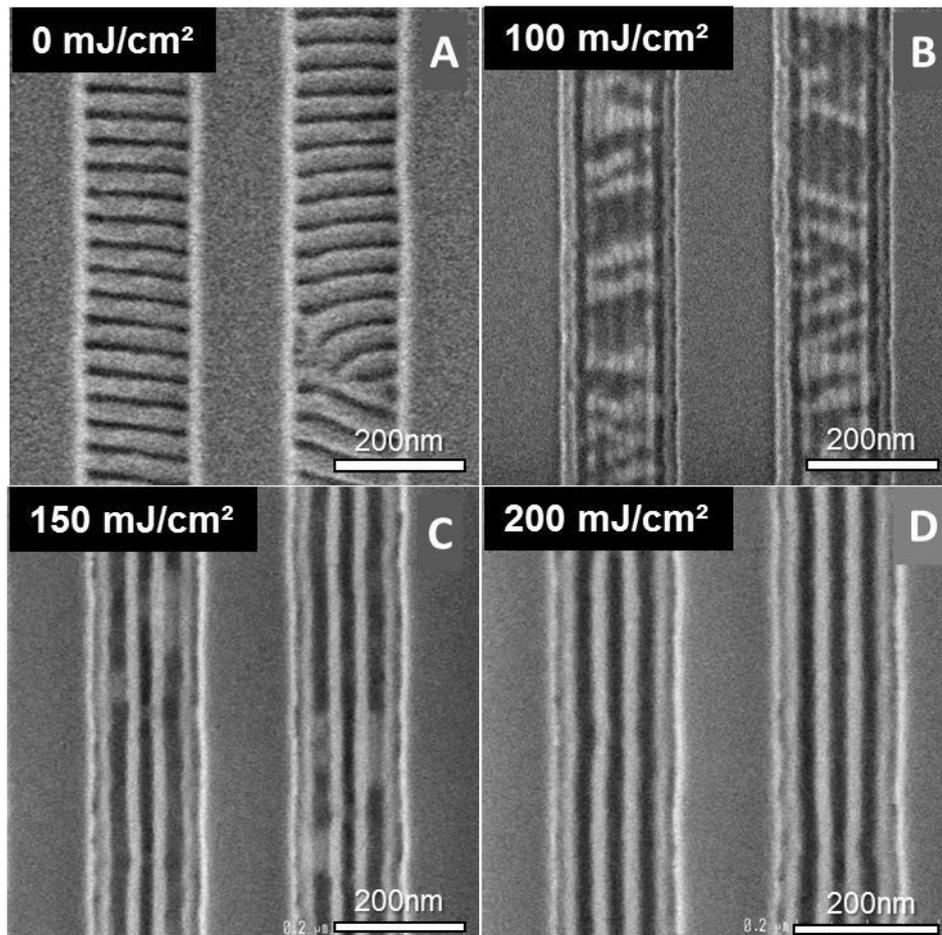


Figure IV-26 Images CDSEM vue de dessus montrant l'impact de la dose UV sur la morphologie des lamelles dans l'épaisseur du film. Sur chaque image, le bloc PMMA est retiré par une unique gravure plasma Ar/O₂. Image A, aucune dose appliquée. Image B, dose de 100mJ/cm². Image C, dose de 150mJ/cm². Image D, dose de 200mJ/cm².

L'observation la plus importante consiste à comparer ce résultat de graphoépitaxie assisté par les UV avec le procédé de graphoépitaxie initial développé jusqu'à l'étape de gravure du bloc PMMA comme présenté dans la section IV.1 de ce chapitre. Sur la figure IV-27 des structures lamellaires de CDguide identiques sont comparées : les structures de l'image A sont obtenues avec le procédé UV pour une dose de 250mJ/cm² ; celles de l'image B avec le procédé α PS antérieur. Après retrait du PMMA grâce à la même gravure plasma, il apparaît que les lamelles du procédé UV ne possèdent pas les défauts enterrés qui étaient observés avec le procédé α PS. La linéarité des lignes de PS semble aussi être améliorée, ce qui aura un impact positif sur la rugosité.

Cette amélioration des défauts en profondeur, appuyée par la cohérence du fonctionnement du procédé UV semble indiquer que ce procédé permet effectivement de garder un fond de tranchées non-préférentiel pour les blocs du copolymère L38.

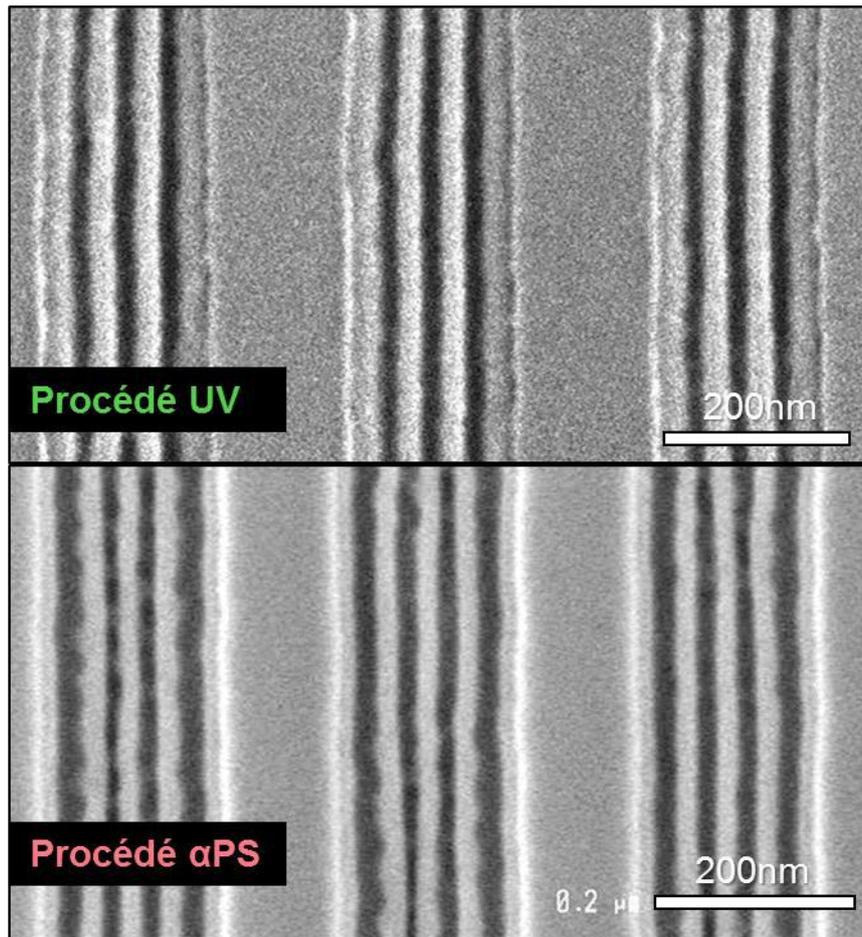


Figure IV-27 Images CDSEM vue de dessus comparant pour deux procédés DSA différent la morphologie des lignes de PS après retrait du bloc PMMA par la gravure de 25sec par le plasma Ar/O₂ (développé en section IV.1). En bas, le procédé DSA α PS est utilisé et des défauts sont visibles en profondeur. En haut, le procédé PS-r-PMMA modifié par les UV est utilisé : ces défauts n'existent pas.

Des résultats complémentaires par imagerie MET en coupe, avec un contraste obtenu par infiltration du bloc PMMA par un oxyde de ruthénium [Mich08] sont possibles afin de s'assurer du caractère non-préférentiel de l'interface inférieure des tranchées. Ce résultat permettra d'attester du caractère débouchant des domaines de PS et de PMMA à cette interface supposée non-préférentielle ; ou à l'inverse, la présence d'une couche de mouillage invaliderait les hypothèses avancées jusqu'ici grâce aux observations indirectes de la morphologie améliorée. A l'écriture de ce manuscrit, les échantillons préparés à cet effet n'ont pas encore pu être observés.

IV.3 Intégration avec le procédé assisté par les UV

Utilisant les mêmes matériaux polymères, équipements de lithographie et structures de guides développés dans la section IV.1 pour le procédé initial, le procédé de graphoépitaxie assisté par les UV permet grâce à une unique étape supplémentaire d'insolation de supprimer l'apparition de défauts enterrés. Le choix est donc fait d'utiliser ce nouveau procédé pour l'intégration du DSA dans le projet de réalisation de transistors nanofils. Les nouvelles étapes de gravure SiO₂ présentées plus loin dans cette section justifieront d'autant plus ce choix. Les structures de guides SNO₂ (en particulier les dispositifs N1-1) sont donc utilisées pour réaliser des motifs lamellaires avec le nouveau protocole suivant :

- Couchage d'une solution de PS-*r*-PMMA (2w%) par enduction centrifuge à 1000rpm
- Recuit de greffage à 250°C pendant 2min
- Insolation d'une dose de 250mJ/cm² des structures sous une lampe UV à 172nm
- Couchage d'une solution à 2w% de PS-*b*-PMMA (L38) par enduction centrifuge à 2200rpm
- Recuit d'auto-assemblage à 250°C pendant 5min

Puisque ce nouveau procédé n'impact aucunement les étapes concernant le matériau L38, aucune nouvelle calibration d'épaisseur n'est à effectuer. Une revue au CDSEM présentée figure IV-28 permet de s'assurer que la morphologie des lamelles est bien celle observée sur les plaques tests de la section IV.2.

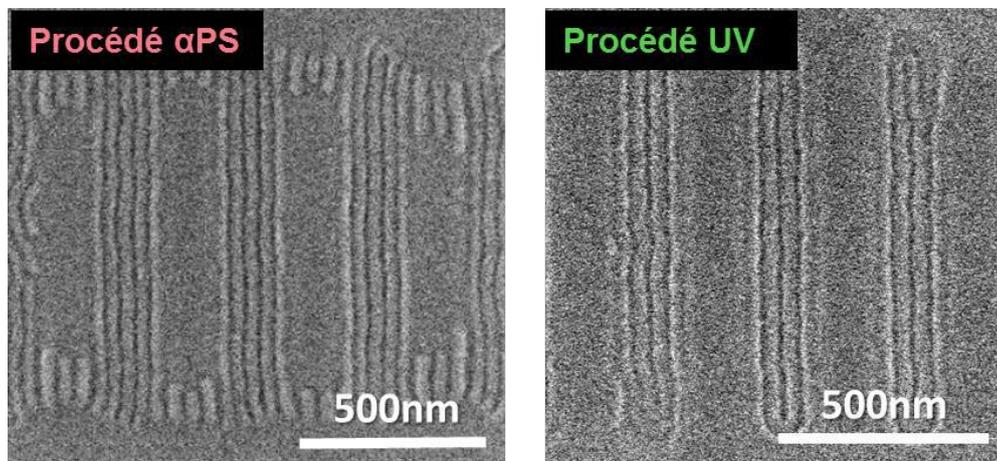


Figure IV-28 Comparaison de la morphologie après auto-assemblage pour le procédé initial (gauche) et le procédé assisté par les UV (droite). Les lamelles sont parallèles et leur alternance a bien été modifiée, comme conclu dans le travail de la section IV.2. Images en vue de dessus obtenues par revue CDSEM. Sur ces images le bloc PMMA n'est pas retiré ce qui explique le mauvais contraste.

De la même manière, l'épaisseur de copolymère à graver étant resté la même, la gravure plasma en Ar/O₂ est utilisée telle que décrite dans la section IV.1. La disparition des défauts enterrés permet d'évaluer les différentes étapes de transferts détaillées dans les figures IV-2 et IV-3 : le transfert dans l'oxyde SiO₂, dans le SiN et enfin dans le Si monocristallin.

IV3.1 Caractéristiques post-retrait PMMA (masque PS)

Une fois la gravure du PMMA complétée, l'équipement CDSEM est utilisé pour effectuer la mesure automatique de 25 zones « dispositif N1-1 » en vue de dessus sur une plaque réalisée selon le procédé de graphoépitaxie assisté par les UVs. Les images utilisées pour effectuer les mesures de rugosité sont réalisées en scan rectangulaire et sont obtenues selon le protocole présenté dans le chapitre III. Puisque que la dimension de chaque image permet de mesurer 6 lignes polymères (numéroté comme sur la figure IV-29) faisant chacune environ 600nm de long, les statistiques totales suivantes sont donc représentatives d'une longueur de ligne équivalente d'environ 100 μ m.

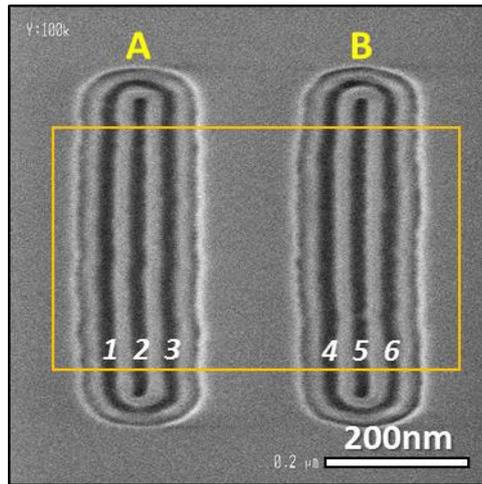


Figure IV-29 Image CDSEM en vue de dessus d'une structure N1-1 après gravure plasma du bloc PMMA. Le procédé DSA utilisé est celui de la graphoépitaxie assisté par les UV. En accord avec le protocole de mesure de rugosité, l'image est réalisée en scan rectangulaire (FOV(x)=1,4 μ m ; FOV(y)=0,7 μ m).

Dans un premier temps, le CD et la rugosité de largeur (LWR) moyenne de ligne sont représentées sur la figure IV-30, ligne par ligne. Pour faciliter la lecture, les lignes détectables sur une image sont numérotées de 1 à 6 de gauche à droite. Les statistiques associées à la ligne X correspondent donc à la moyenne des mesures effectuées sur les 25 lignes X enregistrées à travers les 25 images. Il apparaît dans un premier temps que l'uniformité des CDs de lignes n'est pas impactée par la gravure. La CDU (uniformité des CDs) est évaluée à environ 1nm (3σ) pour les structures de la tranchée A et à environ 0,9nm (3σ) pour celles en tranchée B, soit des valeurs bien inférieures à la cible de 10% du CD moyen. Il faut tout de même noter que dans une même structure guide, A comme B, le CD moyen est toujours plus élevé sur la ligne centrale par rapport aux deux lignes de bords.

Ce phénomène peut s'expliquer par l'auto-assemblage initial des lamelles en légère compression même dans le cas d'une commensurabilité quasi-idéale (comme démontré dans le chapitre III). Il est intéressant de constater que ce phénomène bord/centre se retrouve également pour le comportement de la rugosité LWR. En effet, la LWR de la ligne centrale est toujours plus basse d'environ 20% que celles des lignes de bords. Celles-ci, en compression contre la structure de guide, adopte donc un CD plus faible et une rugosité plus forte à cause de cette contrainte spatiale. Enfin, il est également démontré que la rugosité propre à la structure de guide peut se transférer dans les lamelles de copolymères en contact [CLSL14]. C'est donc un paramètre supplémentaire à prendre en compte pour la lithographie des guides de graphoépitaxie.

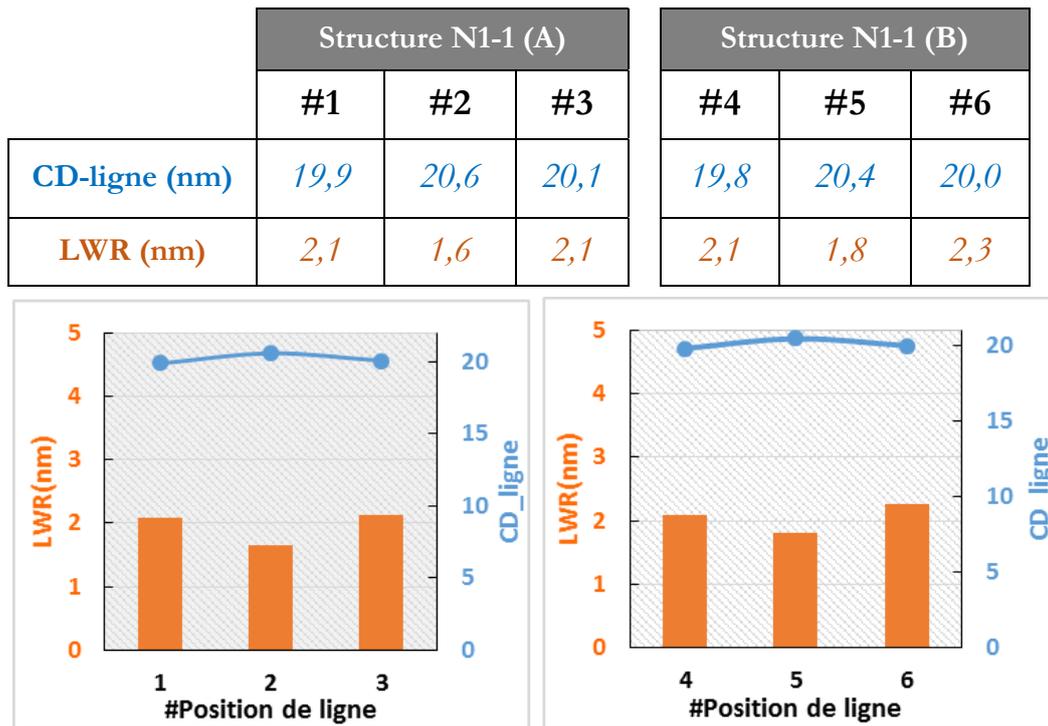


Figure IV-30 Mesures statistiques sur une plaque 300mm (25 puces) du CD et de la rugosité (LWR) de ligne après retrait du bloc PMMA. Chaque valeur est une moyenne sur la plaque associée à l'une des six positions de lignes détectées sur les images enregistrées.

Lorsque ces données sont comparées à celles disponibles juste après l'assemblage DSA (reporté en fin de chapitre III), il apparaît que l'ordre de grandeur du CD et de la rugosité LWR des lignes PMMA étaient plus basses (CD autour de 10nm, LWR autour de 1nm). Ces différences ne sont pas forcément significatives étant donné que la comparaison s'effectue à deux étapes de transfert différentes. Dans le chapitre III, les lamelles de PS et de PMMA sont observées après un plasma de révélation. Dans ce chapitre, les lamelles de PMMA (et de PS, dans une moindre mesure) ont été consommées par un plasma de gravure. Cependant, ces différences appuyent encore plus la question de la pertinence des mesures absolues effectuées après auto-assemblage sans gravure (dans le chapitre III et dans la littérature) lorsque le contraste topographique est bas et le contraste électronique entre PS et PMMA est faible. Les tendances établies dans le chapitre III sont vraies, mais les valeurs absolues individuelles ne sont peut-être pas représentatives des dimensions réelles des lamelles à cette étape. Après gravure en revanche, la topographie est élevée et le contraste électronique plus fort entre le matériau PS et l'air, ce qui permet des mesures absolues.

De manière analogue, la rugosité de bord de ligne LER (mesurée sur le bord gauche et droit de ligne, voir chapitre II.3) est représentée en fonction de la position de chaque ligne dans les structures N1-1. Sur la figure IV-31, il apparaît ainsi qu'un comportement bord/centre s'applique aussi à cette rugosité. La LER est environ 20 à 30% plus faible sur les lignes centrales (#A2 et #B5) que sur les lignes de bord (#A1 et #A3, #B4 et #B6), ce qui va toujours dans le sens d'une compression des lamelles à proximité des guides. Cette conclusion est renforcée par l'observation que pour les lignes de bord, une différence significative existe leurs deux LER. Dans le cas de la ligne #A1 par exemple, la LER à gauche est plus élevée que la LER à droite parce que c'est le bord gauche qui est en contact avec le guide.

Quoiqu'il en soit, les valeurs absolues de LER moyenne sont bien au-dessus des spécifications à 10% du CD de l'ITRS énoncé dans la chapitre I. Plusieurs voies existent pour améliorer cette rugosité : en jouant sur l'aspect matériau (par exemple avec l'utilisation d'un mélange de copolymères) ou en améliorant la lithographie des structures de guides dans le but de diminuer leurs rugosités (et donc la rugosité des lignes de bords après DSA).

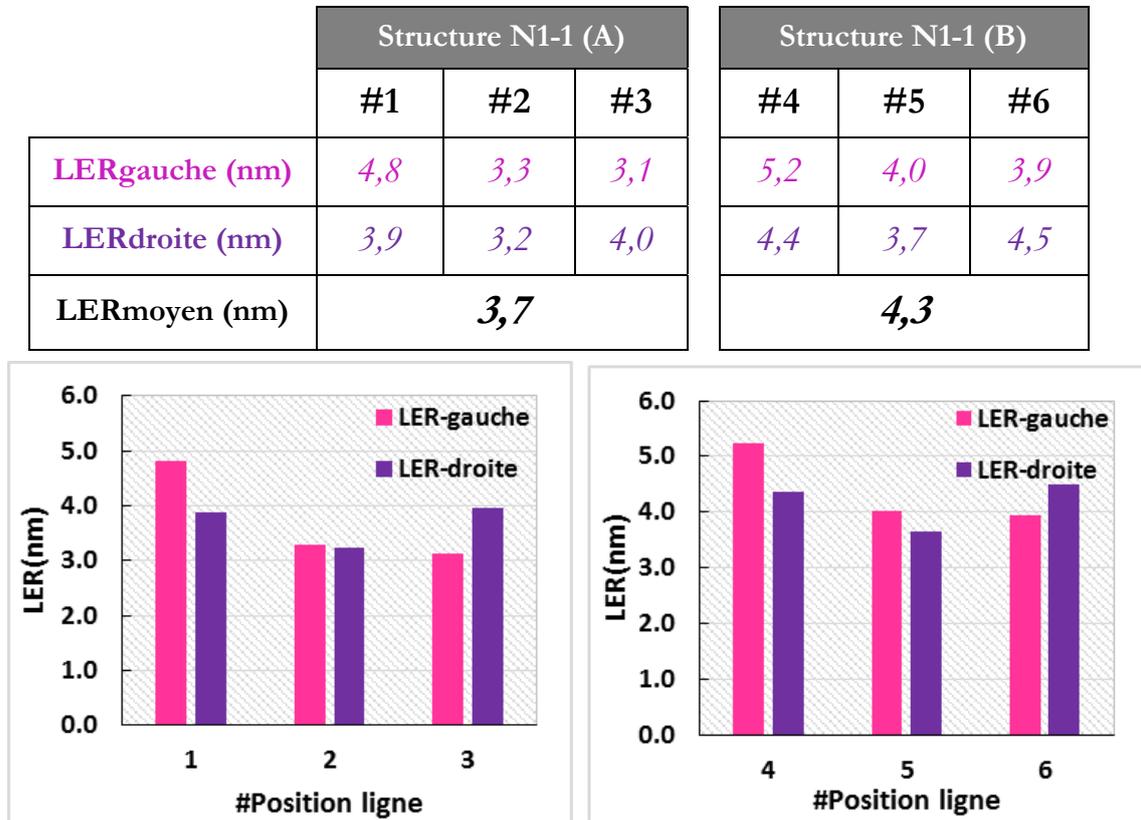


Figure IV-31 Mesures statistiques sur une plaque 300mm (25puces) de la rugosité (LER) de bord de ligne, à droite et à gauche, après retrait du bloc PMMA. Chaque valeur est une moyenne sur la plaque associée à l'une des six positions de lignes détectées sur les images enregistrées.

Les statistiques globales sur toute la plaque après gravure du bloc PMMA, quel que soit la position de la ligne, sont indiquées par la figure IV-32. Seule la rugosité LER empêche ces performances de remplir le cahier des charges.

Statistique plaque	CDmoyen	CDU (3σ)	LWRmoyen	LERmoyen
	20.14nm	2.04nm	2.00nm	4.12nm

Figure IV-32 Tableau de statistiques CD, CDU et de rugosité moyenne de lignes mesurés sur 25 structures N1-1 d'une unique plaque après gravure du bloc PMMA.

Une dernière source de variabilité a pu être identifiée en couplant les mesures statistiques avec l'information visuelle de clichés CDSEM en vue de dessus. La figure IV-33 montre les statistiques de rugosité pour deux structures N1-1 mesurées à deux positions différentes d'une même plaque 300mm, ainsi que les images CDSEM sur lesquelles ces mesures sont effectuées. A première vue, les deux structures permettent un même assemblage de lamelles parallèles. Cependant, dans le cas de l'image β, les lignes de PS sont localement dégradées : le profil des lignes perd en linéarité, et

des jonctions peuvent apparaître entre elles. Ces défauts de structures des lamelles impactent directement les performances de rugosité qui sont jusqu'à deux fois plus élevés que dans le cas de l'image α .

	Structure N1-1 (A)			Structure N1-1 (B)		
	#1	#2	#3	#4	#5	#6
α - LWR (nm)	2,1	1,8	1,9	2,1	2,0	2,4
β - LWR (nm)	3,2	4,5	3,1	3,0	4,1	3,0

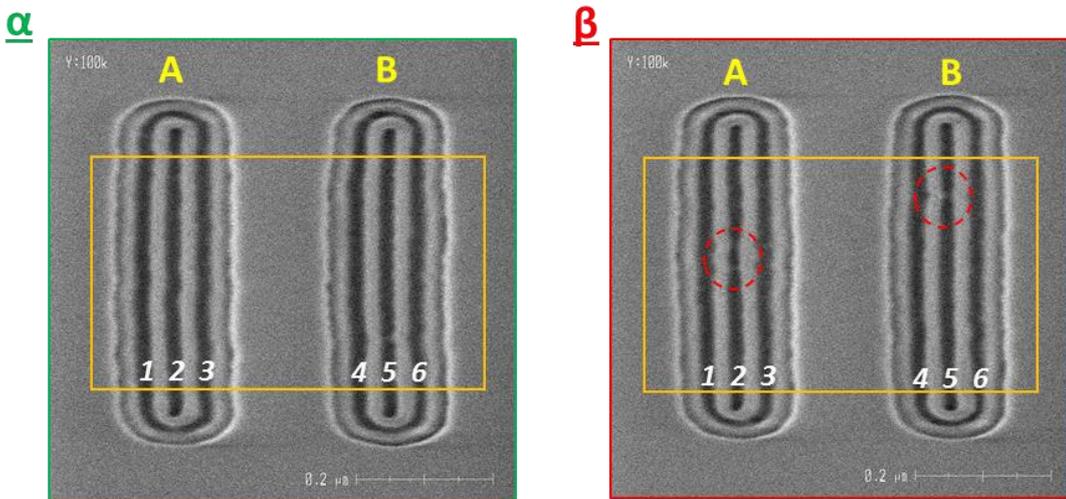


Figure IV-33 Mesures locales sur deux motifs N1-1 (A et B) de la rugosité (LWR) de ligne après retrait du bloc PMMA. Les valeurs en vert sont calculées à partir des lignes de l'image du motif A et celles en rouge à partir des lignes du motif B.

L'origine de ces défauts néfastes pour les performances lithographiques peut être en partie expliquée par un problème d'uniformité d'épaisseur lors du remplissage des cavités par le copolymère à blocs. Sur la figure IV-34, la prise d'images associées avant et après l'étape DSA montre que même sur une plaque traitée avec une unique étape d'enduction centrifuge du matériau L38 sur piste lithographique, plusieurs profils de remplissage des structures N1-1 peuvent coexister. Comme le montre le cas non idéal de l'image B, certaines structures peuvent recevoir une épaisseur de polymère plus importante qui va permettre l'organisation en extrême surface de lamelles moins contraintes par les cloisons du guide.

Ces lamelles sont en conséquence moins bien alignées vont laisser leur empreinte pendant la gravure du bloc PMMA par le plasma et entraîner une perte de fidélité des motifs en fin de gravure. La cartographie de la position de ces structures sur la plaque 300mm ne permet de dégager une tendance ou une symétrie dans leur répartition, ce qui aurait alors pu indiquer un problème lié à l'étape d'enduction centrifuge du copolymère à blocs. Il apparaît alors que ces variations de remplissage sont des phénomènes locaux dont l'origine reste aujourd'hui indéterminée. Une hypothèse à vérifier serait que l'état de surface des structures de guides N1-1 soit localement altéré par les étapes précédées antérieures (état de surface après création des guides par gravure plasma, uniformité du greffage de PS-*r*-PMMA, uniformité de la modification par insolation UV), ce qui entraînerait la modification locale du mouillage et du profil de dépôt du copolymère L38.

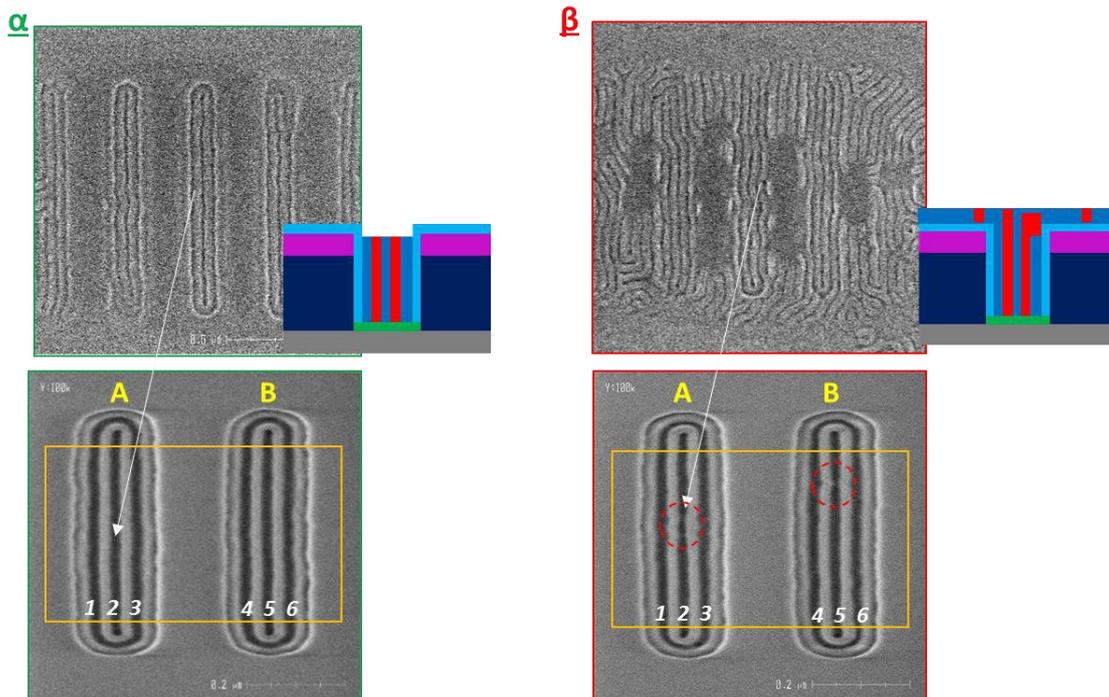


Figure IV-34 Images CDSEM en vue de dessus qui montrent le cas de l'image β comment une variation d'épaisseur du L38 déposé (par rapport au cas α idéal) provoque des rétrécissements de lignes après gravure qui impactent les performances en rugosité.

Ces problématiques de remplissage ne concernent que quelques puces sur toute une plaque 300 mm, et les étapes de transfert suivantes peuvent donc être correctement réalisées sur suffisamment de puces (en ayant connaissance de cette variabilité).

IV3.2 Etapes successives de transferts à partir du masque PS

A cette étape, la disparition des défauts enterrés grâce au nouveau procédé de graphoépitaxie devrait permettre de fortement améliorer la qualité des motifs transférés en supprimant les ondulations de lignes observées avec l'ancien procédé. Pendant la durée de mise en place du procédé assisté par les UV, l'empilement technologique a été mis à jour pour s'affranchir des difficultés rencontrées précédemment. Puisque la gravure PMMA doit utiliser un plasma Ar/O₂ peu sélectif, l'épaisseur de PS restant est plus faible qu'espérée. Donc, pour compenser, l'épaisseur d'oxyde à ouvrir avec le masque de PS a été diminuée de 40 à 25nm. Ainsi, l'exigence de sélectivité n'est plus aussi importante à ce niveau sur les lignes de PS.

Une fois le bloc PMMA entièrement retiré, le masque ligne/espace de PS de 50nm d'épaisseur restant doit donc être utilisé pour ouvrir 25nm d'oxyde de silicium SiO₂. La sélectivité minimale du plasma de gravure doit donc être de 2 pour ouvrir entièrement la couche d'oxyde. A noter qu'il n'est pas nécessaire de conserver le masque de PS après cette étape puisque le rôle de l'oxyde en tant que masque dur est d'être un matériau avec une grande sélectivité à la gravure en comparaison des couches restantes : il peut garantir seul le maintien de la fidélité et des dimensions des motifs.

La gravure du SiO₂ est réalisée en deux temps. Un plasma principal de CH₂F₂ ouvre la majeure partie de l'oxyde avec une sélectivité suffisante au masque PS (car dépourvu d'oxygène). L'espèce fluor va permettre la gravure de l'oxyde de silicium par génération de produit volatil type SiF₂ et SiF₄ ; le carbone et l'hydrogène vont permettre de créer des polymères de passivation type C_xH_y qui en protégeant les flancs de motifs améliorent l'anisotropie de gravure. L'inconvénient est que cette chimie de gravure est très peu sélective envers le SiN sous-jacent. Alors, dans les dernières

secondes de gravure, un nouveau plasma de fin d'attaque est utilisé avec une bonne sélectivité (évalué à environ 5) envers le SiN, ce qui permet de terminer l'ouverture des motifs dans l'oxyde tout en limitant la consommation de cette interface inférieure.

A noter aussi que les 20nm de SiARC en extrême surface, devenu inutile à ce stade, réagissent de la même manière que l'oxyde SiO₂ au plasma fluorocarboné : ce matériau est donc également entièrement retiré à cette étape. Des structures semblables à celles présentées par l'image B de la figure IV-35 sont ainsi obtenues. Etant donné la faible topographie des structures à cette étape (20nm de hauteur avec ce nouvel empilement) et la propension de l'oxyde à déclencher un fort effet de charge sous le faisceau électronique du CDSEM, le contraste électronique sur l'image est faible.

Dans un second temps ce masque dur en SiO₂ doit donc être utilisé pour ouvrir avec un plasma à base de CF₄ environ 17nm d'épaisseur de SiN, qui lui-même doit servir à ouvrir 15nm de silicium monocristallin avec un plasma à base d'HBr/O₂. Cette chimie à base de brome offre l'avantage d'une forte sélectivité à la fois avec le masque de SiO₂ et la couche d'arrêt de BOX (SiO₂). Grâce à la présence d'oxygène dans ce plasma, les matériaux constituant le reste des guides en SOC (matrice carbone), devenu inutiles, sont également retirés. Des structures représentées par l'image C de la figure IV-35 sont finalement obtenues.

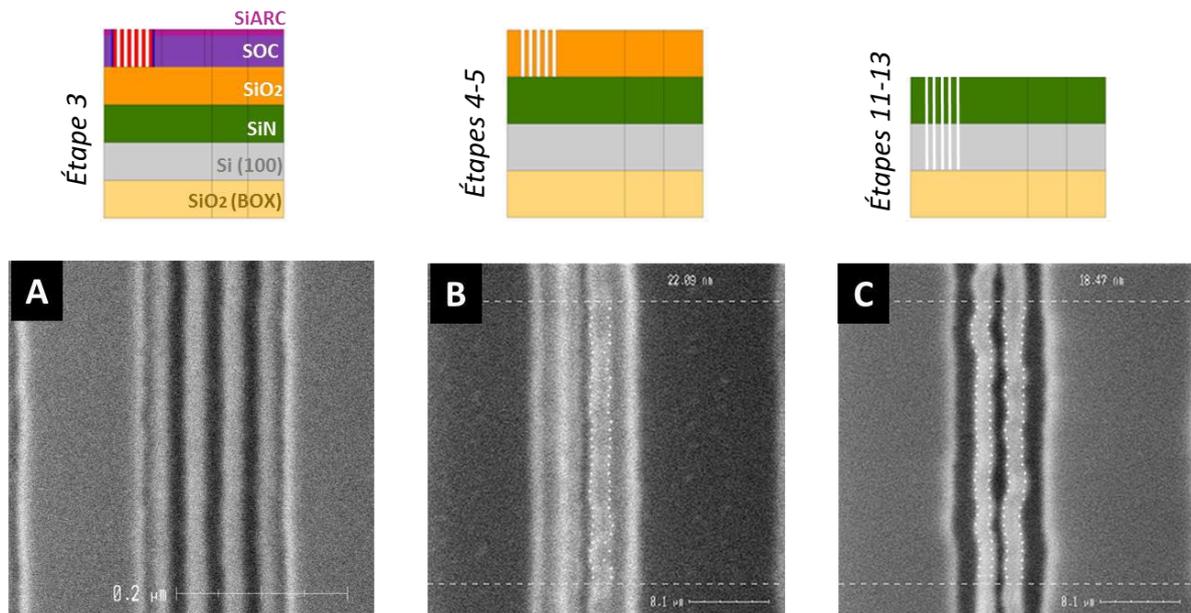


Figure IV-35 Etapes de transfert de l'intégration nanofils. A : image CDSEM et schéma montrant les lignes de PS après retrait du bloc PMMA. B : image CDSEM et schéma montrant ces mêmes lignes une fois transférées dans le matériau SiO₂. C : les lignes sont transférées dans le niveau SiN/Si avec peu de fidélité.

Etant donné le manque de contraste électronique constaté après gravure oxyde (image B), cette étape est considérée comme la zone d'ombre du procédé. Les mesures statistiques à ce niveau sont difficilement accessibles. Les paramètres de détection de contour de ligne, de calcul des CD et de rugosité utilisés jusqu'ici ne peuvent être appliqués à cause de la différence de contraste électronique. Visuellement, il apparaît toutefois que le transfert semble fidèle : trois espaces et deux lignes sont créés dans l'oxyde. Les nuances de gris observées dans les deux lignes suggèrent néanmoins une structure moins lisse qu'à l'étape précédente. Cela peut certainement s'expliquer par une dégradation de la rugosité du masque PS (mécanisme de facettage) pendant le transfert dans l'oxyde qui est ensuite retrouvée dans le SiN et le Si.

Ce nouveau masque en SiO₂ est donc transféré successivement dans le SiN et le Si monocristallin. Il apparaît sur l'image C que la consommation des matériaux s'est correctement effectués (fort contraste topologique et perte des effets de charges dû à la disparition du masque oxyde). Grâce au remplacement du procédé DSA « α PS » par le procédé assisté par les UVs, il n'y a plus à ces étapes apparition de défaut de pontage entre les lignes, ni de manque d'uniformité local dans l'épaisseur gravé entre les lignes. Un travail d'optimisation de la gravure reste cependant nécessaire pour récupérer la fidélité des lignes initiales en PS. Elle entièrement perdue dans le cas C avec une rugosité LWR dépasse les 5nm (σ) !

Plusieurs effets, parfois interdépendants, sont suspectés d'impacter la forme des lignes de résine ou de diélectrique à fort facteur de forme lors de leur exposition à un plasma de transfert dans un masque dur [Duco10]. Ainsi, la consommation latérale du PS par le plasma d'ouverture de l'oxyde, peu sélectif, augmente encore plus le facteur de forme des lignes à transférer. Dans ce cas, un matériau à faible module d'élasticité comme le PS est sujet aux phénomènes de flambage. Les effets de facettage d'une gravure plasma sur un matériau polymère peuvent également provoquer l'augmentation de la rugosité de ligne transférée. Enfin, le dépôt sur les lignes PS de composés carbonés (recombinaisons des espèces volatiles) augmente la masse et la contrainte supportée par ces lignes à fort facteur de forme et peut provoquer leur effondrement structurel.

L'augmentation de la tenue mécanique du masque PS a permis de renforcer ces hypothèses. La figure IV-36 montre l'exemple de deux structures N1-1 situées sur une même plaque et subissant les mêmes étapes de gravure oxyde, SiN et Si. Visuellement la linéarité de ligne dans l'image A est nettement supérieure que dans le cas de l'image B. La seule différence expérimentale constatée est que contrairement au cas de l'image B, les lignes de PS de l'image A ont été observés au CDSEM suite à l'étape du retrait du bloc PMMA (lors d'une routine de métrologie) avant le transfert dans l'oxyde. En effet, la sensibilité du matériau PS aux énergies d'un faisceau d'électrons est connue [MCYC11] car il peut être utilisé comme résine négative, structuré lors de la réticulation de ses chaînes polymères par lithographie électronique. Du fait de ce maillage tridimensionnel, un PS réticulé possèdera de meilleures propriétés de tenue mécanique globales malgré les phénomènes de fragilisation déclenchés par le plasma. Aussi, le faisceau électronique est susceptible de lisser les flancs des lignes de PS (par recombinaison de surface) ce qui peut améliorer la rugosité. Ces deux effets simultanés permettent d'expliquer le transfert fidèle des motifs lignes/espaces constaté dans le cas de l'image A

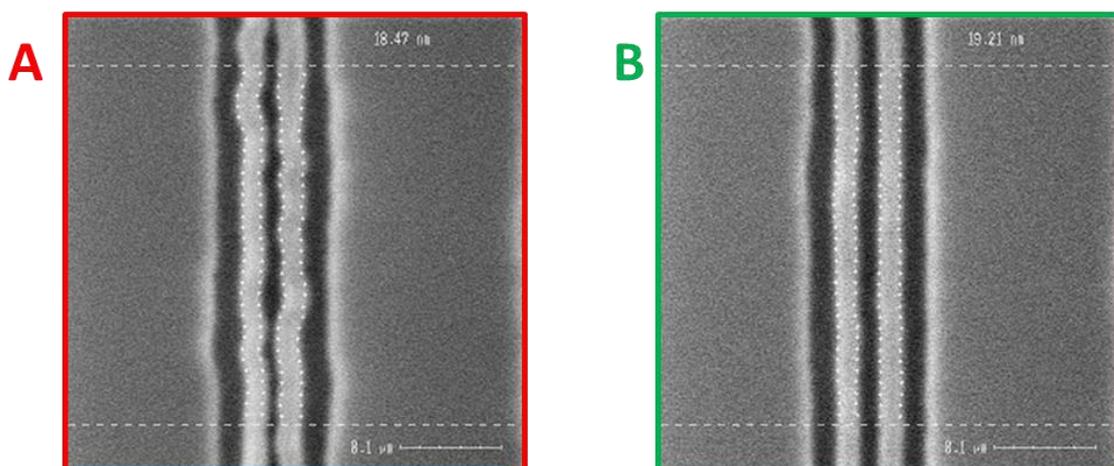


Figure IV-36 Images CDSEM en vue de dessus de deux structures N1-1 d'une même plaque 300mm ayant subi les mêmes étapes procédé (DSA et gravure). Contrairement au cas A, les lignes de PS du cas B ont été observées au CDSEM après retrait du bloc PMMA et avant leur transfert dans le SiO₂, SiN et Si.

Cette réticulation sous le faisceau CDSEM permet un transfert fidèle dans le SiN/Si et offre des lignes avec une rugosité de nouveau acceptable (autour de 3,3nm dans cet exemple). Cependant, dans l'optique d'un transfert industriel, l'approche consistant à exposer tous les motifs d'une plaque 300mm sous un faisceau électronique n'est pas envisageable étant donné le rendement et le temps équipement que représenterait une telle procédure. Il est donc nécessaire de trouver une méthode produisant les mêmes effets mais dans un temps court et selon un protocole compatible avec le procédé d'intégration choisi et les équipements standards disponibles dans une ligne de production en salle blanche.

Deux options sont étudiées. La première consiste à utiliser la propriété intrinsèque des plasmas à émettre des photons VUV (Vacuum UltraViolet) de par le rayonnement des gaz ionisés qui les composent. Pour atteindre les niveaux d'énergie nécessaires à la réticulation du matériau PS, les espèces composant le plasma doivent être suffisamment lourdes pour générer des photons de haute énergie. La difficulté consiste à concevoir un tel plasma qui ne grave pas le masque PS en même temps qu'il le réticule. Avec le bon choix du plasma, il est envisageable de réticuler les lignes de PS de manière homogène et quasi-instantané à travers toute la plaque. Au Leti, une technologie de plasma de ce type est déjà connue : un gaz de HBr peut produire un plasma à basse pression et sans puissance bias capable d'émettre des photons VUV tout en consommant peu les matériaux à base carbone. Ces plasmas spéciaux appelés « plasma cure » ont fait l'objet de recherche par le passé pour permettre de durcir et lisser le profil des résines de lithographie standard dans l'industrie [PMMB09]. La figure IV-37 montre l'impact de l'application sur les lignes de PS d'un tel plasma « cure » après les différentes étapes de transfert mentionnées plus tôt. Le résultat final une fois transféré dans le SiN/Si est comparé à celui obtenu lorsque les lignes de PS sont exposées par le faisceau électronique du CDSEM.

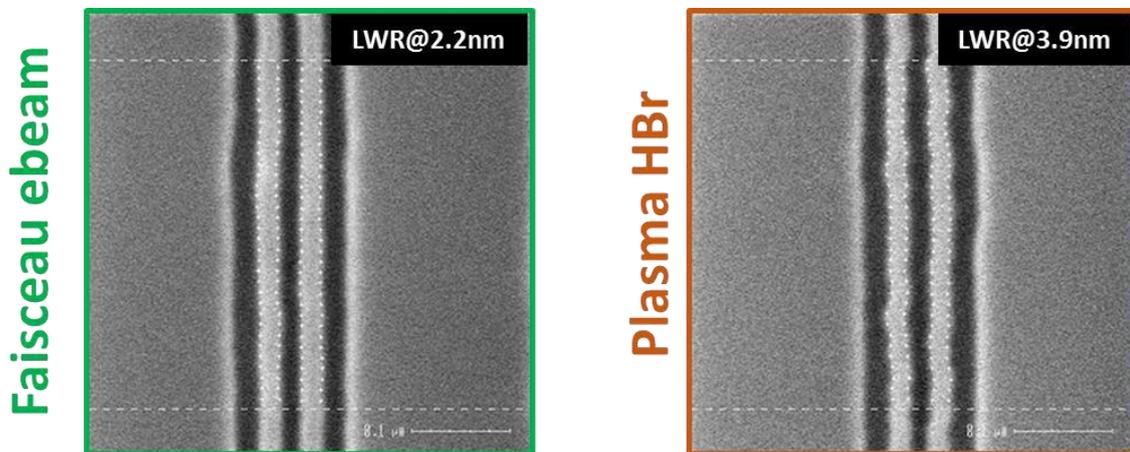


Figure IV-37 Images CDSEM en vue de dessus de deux structures N1-1 après transfert dans le niveau SiN/Si. Dans les deux cas, les lignes de PS ont reçu un traitement de réticulation avant transfert (faisceau d'électron du CDSEM dans le cas de gauche ; VUV photon d'un plasma HBr dans le cas de droite)

Il apparaît que le traitement par plasma HBr permet d'obtenir après transfert dans le SiN/Si des lignes bien définies, sans ondulations, proches des motifs en PS initiaux. Cependant, la rugosité de ces lignes (LWR évalué à 3.9nm sur l'image orange) reste plus élevée lorsqu'elles sont comparées avec celles obtenues après transfert du PS exposé au faisceau électronique (LWR évalué à 2.2nm sur l'image verte). La conclusion est que le plasma HBr peut permettre l'augmentation de la tenue mécanique des lignes de PS, mais de manière moins efficace qu'une exposition directe au faisceau électronique. C'est sans doute parce que l'énergie des électrons du faisceau (5keV), plus élevée que

le rayonnement VUV du plasma HBr (environ 87eV, calculé à partir de la longueur d'onde selon la relation de Planck-Einstein), permet un effet de réticulation de chaîne plus important. Néanmoins, cette étape « cure », plus rapide et uniforme qu'une exposition de toutes les puces au faisceau électronique sur toute une plaque 300mm, est préférée et retenue pour la suite.

La seconde option envisagée consiste aussi à exposer les lignes de PS à une source de rayonnement UV. Le module d'insolation UV intégré à la piste de lithographie SCREEN 300mm, déjà utilisé dans l'étape de modification des sous-couches greffées du procédé de graphoépitaxie (voir chapitre III) est en effet capable d'insoler toute les lignes PS d'une plaque 300mm à la dose souhaitée, de manière contrôlé et dans un temps raisonnable (la centaine de secondes). La longueur d'onde disponible sur piste est de 172nm (monochromatique), soit une énergie équivalente d'environ 100eV : l'effet sur le PS est donc attendu comme similaire à celui proposé par le plasma HBr. Les premiers essais non concluants n'ont pas permis d'améliorer la linéarité comme avec le plasma HBr. Cette méthode est toujours à l'étude : un effort de simulation est en cours pour étudier la propagation des UV en profondeur en fonction de la densité des lignes de PS à modifier.

La capacité à transférer fidèlement les motifs générés par DSA du matériau L38 en graphoépitaxie à travers les différentes couches de l'intégration choisie est donc démontrée. A partir des lignes structurées dans l'empilement de SiN/Si, le reste du procédé de création des transistors en nanofils rejoint celui déjà maîtrisé au Leti et ne dépend plus des niveaux DSA. Lorsque le procédé de transfert complet, représenté en début de chapitre par la figure IV-3, est réalisé avec cette graphoépitaxie assisté par les UVs, des nanofils de Silcium monocristallin isolés sur la surface de la plaque sont finalement obtenus comme présenté dans la figure IV-38.

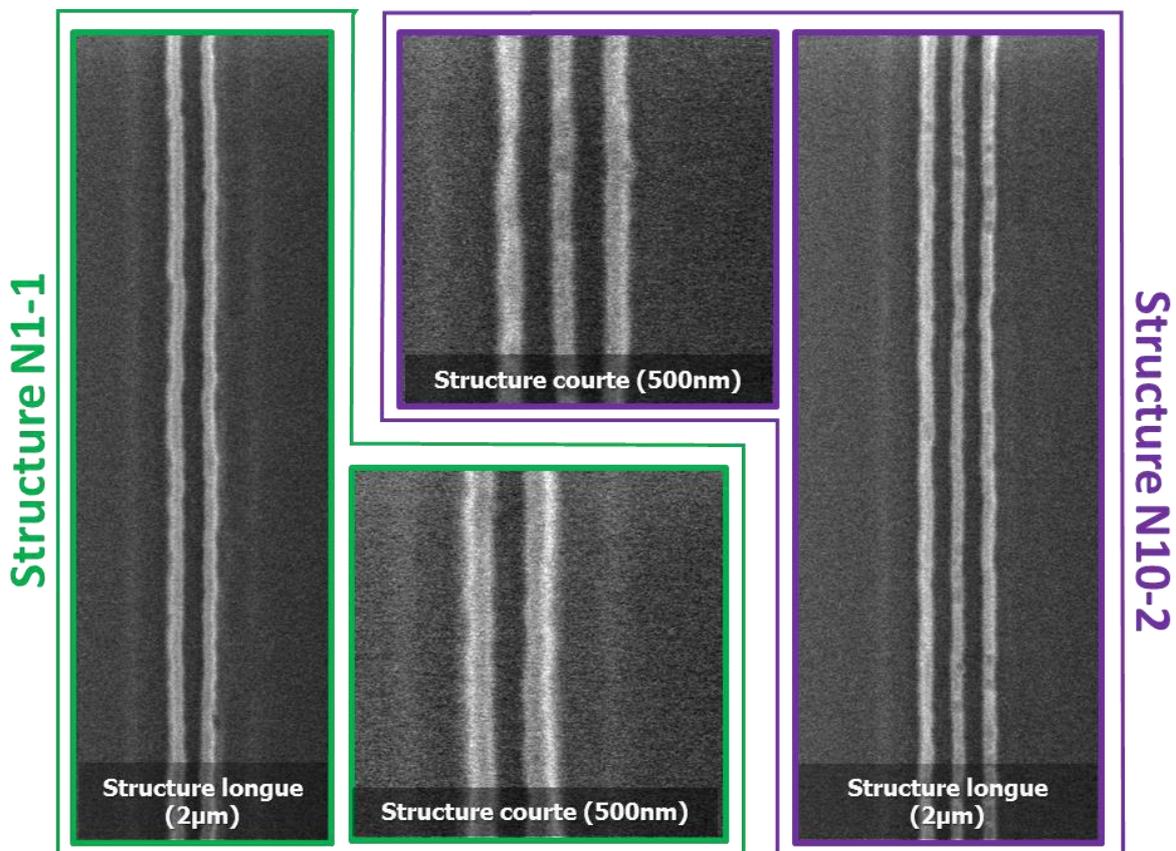


Figure IV-38 Résultat final de l'intégration. Après transfert complet (avec étapes de sélection), les couches d'oxyde et de SiN sont retirées. Ne restent alors que les deux nanofils de silicium pour les structures N1-1 (en vert) et les trois pour les structures N10-2 (en violet).

Les structures N1-1 étudiées jusqu'ici fournissent donc deux nanofils d'environ 500nm de long (l'extrémité des structures, arrondies et inutilisable, sont coupées par le système de sélection des lamelles) avec un CD final de 10nm (3σ à 1,8nm). Dans les structures N1-1 plus longues (environ 2 μ m), les deux nanofils sont aussi structurés sur toute la longueur.

Bien que l'épaisseur de remplissage du L38 ait seulement été optimisée pour les structures de références N1-1, plusieurs autres configurations de guides ont permis le transfert réussi de motifs lignes/espace. Par exemple, les structures des dispositifs N1-7 sont conçues pour être commensurable à $5 \cdot L_0$ (contre $4 \cdot L_0$ pour les structures N1-1) et dont l'épaisseur précise de dépôt du matériau L38 dans les tranchées de guide n'avait jamais été calibrée par AFM. La combinaison de la densité des motifs et des paramètres de dépôt a certainement permis à ces structures d'assurer un remplissage à environ 100% des tranchées. Ces résultats supplémentaires montrent qu'à partir du moment où le remplissage initial du L38 correspond aux exigences énoncées dans l'étude morphologique du chapitre III, les étapes de gravures peuvent être appliquées avec la même efficacité pour plusieurs dimensions (CDguide à 154 ou 190nm) et longueurs (600nm ou 2 μ m) de structures à transférer.

Une observation en coupe par microscopie électronique en transmission (TEM) de ces motifs a permis de mesurer avec précision les dimensions de lignes réalisées et ainsi d'évaluer l'efficacité de la dernière étape de transfert. Les images de la figure IV-39 sont réalisées après que les lignes de silicium monocristallin soient enrobées par un dépôt conforme d'environ 3nm d'oxyde de grille et recouvertes des différents matériaux qui serviront à l'élaboration des transistors finaux.

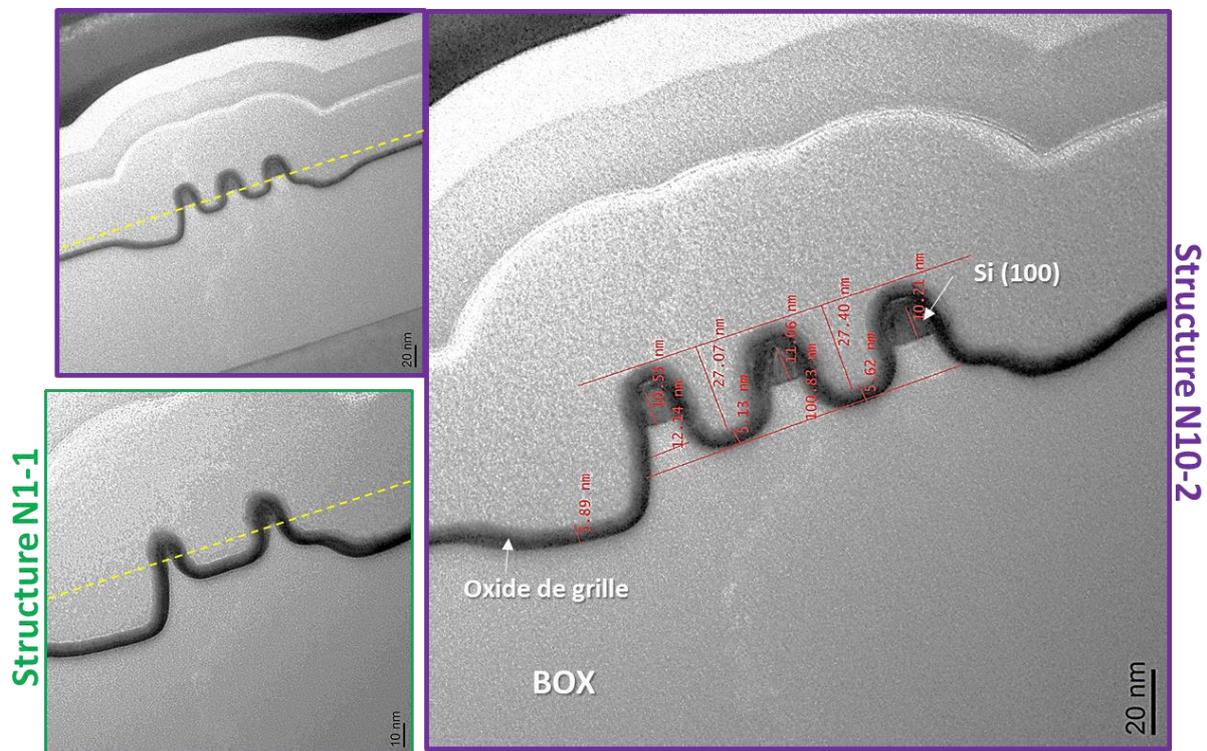


Figure IV-39 Images de microscopie électronique en transmission (TEM) des nanofils de silicium dans la configuration N1-1 et N10-2 déjà présentés dans la figure précédente. Les structures sont enrobées de l'oxyde de grille et des différentes couches utiles pour la réalisation des transistors. L'échantillon est préparé au Leti par coupe FIB.

Les lignes de silicium (100) d'environ 12nm de hauteur possèdent un CD uniforme dans l'épaisseur d'environ 10.5nm. La gravure du silicium devra donc être optimisée pour tenir le cahier des charges du transistor qui fixe les CD idéaux entre 11 et 15nm. Il apparaît aussi que le BOX a été gravé d'environ 10nm entre les lignes et jusqu'à 30nm en bords de champs (là où se trouvait les deux lignes PS de bord, coupé lors de la lithographie « cut »). Une optimisation est en cours pour améliorer la sélectivité de la gravure du silicium monocristallin vis-à-vis du BOX et ainsi réduire ces cavités potentiellement problématiques pour le fonctionnement du transistor. Ces résultats sont néanmoins prometteurs pour la suite de l'intégration et la réalisation de caractérisation électrique est en cours.

Dans un empilement technologique où le substrat SOI est remplacé par un substrat standard en silicium, les mêmes motifs ligne/espace réalisés par graphoépitaxie et reproduit dans un silicium monocristallin par les mêmes procédés de transfert ont été utilisé comme masque pour démontrer la gravure de plus de 40nm de silicium. Ce résultat, observable sur la figure IV-40 par imagerie TEM, démontre à la fois que cette gravure est capable d'obtenir des structures profondes adaptées à l'empilement de plusieurs nanofils (voir chapitre I.3) et ouvre la possibilité d'envisager la réalisation de transistor finFET.

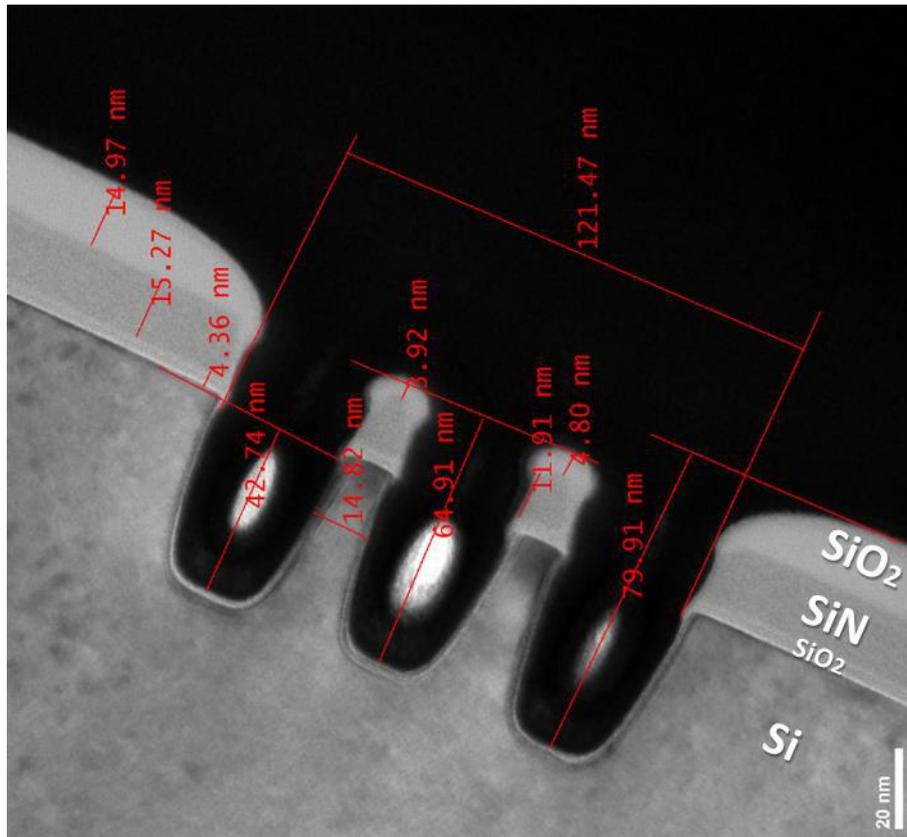


Figure IV-40 Image de microscopie électronique en transmission (TEM) d'une gravure profonde (40nm) de silicium à travers un masque de nanofils en SiN/Si(100) réalisés grâce à la lithographie DSA. L'échantillon est préparé au Leti par coupe FIB.

IV.4 Conclusion du chapitre

Dans une première partie, ce chapitre a détaillé l'intégration du procédé DSA de graphoépitaxie (élaboré dans le chapitre III) dans un empilement technologique adapté à la création de transistors en nanofils de silicium monocristallin. Après avoir mis l'accent sur le cahier des charges à respecter en termes de dimensions des nanofils, des premières études AFM ont permis d'adapter les paramètres de dépôt du matériau L38 aux dimensions d'une structure de guide de référence, appelée N1-1, commensurable au L38 pour une multiplication de densité quadruple.

Le travail principal détaillé dans cette première partie aura concerné l'élaboration d'une gravure de retrait du bloc PMMA. Deux chimies de gravure très sélectives au matériau PS, déjà optimisées avec succès en surface libre par le laboratoire de gravure du Leti, ont été appliquées au L38 dans l'environnement de graphoépitaxie. Les résultats sont en général peu concluants car un phénomène d'ondulation des lignes de PS apparaît après retrait du bloc PMMA. L'étude des différents paramètres du plasma aura permis de comprendre plusieurs phénomènes :

- la méthode de passivation des flancs de gravure (par dépôt de matière carbonée) de ces chimies sélectives participe à la perte de tenue mécanique des domaines de PS par effet d'accumulation de masse.
- au contraire, l'utilisation d'une chimie Ar/O₂ sans mécanisme de passivation permet le retrait total du PMMA sans créer d'ondulations dans les lignes de PS.
- ce manque de sélectivité diminue l'épaisseur restante du masque PS pour les étapes de transfert à suivre, ce qui forcera une légère modification d'épaisseur pour un des matériaux de l'empilement technologique.

Dans une deuxième partie, les premiers résultats de transfert dans l'oxyde montrent la présence de défauts de pontage entre les lignes du masque PS, ce qui empêche leurs transferts fidèles. Pour y remédier, une méthode innovante de contrôle des énergies de surfaces dans l'environnement de la graphoépitaxie est mise en place. Elle consiste à modifier l'énergie de surface d'un polymère en activant son oxydation contrôlée par insolation UV (172nm) sous oxygène. La caractérisation des énergies de surfaces et de la composition chimique de films greffés en fonction des doses UV appliquées permet de choisir quel bloc du PS-*b*-PMMA va préférentiellement mouiller la surface.

Appuyée par une étude de simulation sur la distribution des intensités UV dans le motif 3D d'une tranchée, l'expérience démontre qu'il est possible d'obtenir des lamelles parfaitement alignées selon plusieurs configurations de modification des films greffés sur les surfaces du guide. Plus important, l'application du retrait PMMA par gravure Ar/O₂ révèle que les défauts de pontage sont absents pour une gamme de doses donnée.

Dans une dernière partie, ce chapitre utilise ce nouveau procédé de graphoépitaxie assistée par les UV dans l'intégration nanofils. Après retrait du bloc PMMA, les statistiques obtenues sont prometteuses (CDU et LWR à 2nm) même si un effort supplémentaire doit être fait dans la lithographie des guides et du DSA pour réduire la LER (environ 4nm). Sans les défauts de pontage, les différentes étapes de transfert sont enfin réalisées, et avec d'autant plus de succès que le renforcement mécanique du masque PS est élevé. L'intégration, parvenant à réaliser sur plaque 300mm des nanofils de silicium monocristallin, respectera parfaitement le cahier de charges dimensionnel lorsque l'optimisation de la gravure sera terminée. La caractérisation électrique est en cours pour valider la viabilité des transistors en nanofils réalisés par DSA.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

Cette thèse a porté sur l'étude des performances d'un PS-*b*-PMMA lamellaire à 38nm de période pour application ligne/espace via la démonstration d'une graphoépitaxie capable de réaliser des transistors en nanofils de silicium monocristallin. Les dimensions et densités de ce type de dispositif n'ont cessé de diminuer ces dernières années afin de satisfaire les exigences de rendement et de performance de l'industrie de la microélectronique. La résolution accessible avec la photolithographie conventionnelle, utilisée jusqu'ici pour structurer des résines photosensibles en motifs ligne/espace nécessaires à la réalisation de dispositifs types « transistors », a atteint ses limites physiques. Plusieurs approches de lithographies alternatives ont été donc explorées ces dernières années. Parmi elles, l'utilisation de l'auto-assemblage dirigé (DSA) de copolymères à blocs en structures ordonnées et périodiques de résolution sub-20nm est clairement identifiée comme prometteuse.

L'objet du **chapitre I** aura été d'introduire le contexte, les notions théoriques de bases et les approches de lithographies étudiées dans la littérature et permettant d'envisager l'introduction de cette technologie dans l'industrie. Bien qu'elle respecte ses exigences de coût et de rendement, la maturité du DSA reste encore à démontrer sur les thématiques de défektivité. Surtout, aucun procédé (chemo- ou graphoépitaxie) n'est aujourd'hui capable d'associer performance et simplicité. Plus précisément, des compromis sur la compatibilité avec la lithographie conventionnelle sont nécessaires pour atteindre les objectifs de défektivité ou d'uniformité des dimensions. L'objectif de cette thèse est dicté par cette volonté de conserver un procédé entièrement transposable dans l'industrie, fidèle aux arguments historiques en faveur du DSA.

Dans le **chapitre II** les différentes méthodes et techniques utilisées pour réaliser, caractériser et mesurer les performances des lamelles formées par un matériau PS-*b*-PMMA de 38nm de période sont détaillées. Des motifs ligne/espace, de CD allant de 100 à 200nm, sont ainsi formés dans un masque dur utilisé à la fois comme empilement de lithographie dry 193nm et ensuite comme structures servant de guide à l'orientation des lamelles. Une attention particulière est portée au contrôle du dimensionnel de ces guides. Le contrôle de l'énergie d'interface (préférentielle PS, préférentielle PMMA ou non préférentielle) des surfaces de ces guides est réalisé grâce à la technique du greffage de copolymères statistiques ou d'homopolymères et mesuré via celle des angles de gouttes liquides. Ces informations sont capitales pour comprendre et sélectionner le mouillage préférentiel des blocs dans le guide, ce qui permet de renforcer le contrôle de l'orientation des lamelles. Enfin, une description détaillée des méthodes de métrologie de la défektivité et de la rugosité est abordée. Elles permettent d'associer à chaque structure de guide les informations de performances obtenues par les lamelles de PS-*b*-PMMA qui s'y positionnent. La sensibilité des matériaux polymères aux équipements de métrologie et de gravure utilisés est prise en compte dans l'étude de la répétabilité et de l'uniformité des paramètres mesurés (CD, défauts, rugosité).

Dans le **chapitre III**, une première partie s'intéresse au travail réalisé en surface libre. Il consiste à étudier le comportement de la microséparation de phase, notamment la quantité de défauts, en fonction des paramètres du recuit d'auto-assemblage. Des tendances typiques d'un phénomène limité par la diffusion (en accord avec une loi d'Arrhenius) sont dégagées pour ces cinétiques. Elles permettent d'établir un recuit optimisé : en cinq minutes à 250°C, un minimum de défaut est atteint en un minimum de temps. L'utilisation d'un module spécifique de recuit, capable de contrôler la quantité d'oxygène mise en jeu, aura également permis de démontrer qu'il est possible de dépasser

la limite de 270°C au-delà de laquelle un assemblage perpendiculaire est habituellement perdu. Dans ces conditions, il a été démontré que des lamelles ayant des performances similaires voir supérieures à celles du recuit usuel sont possibles à environ 310°C pendant soixante secondes. Ce travail ouvre des perspectives intéressantes qui motivent aujourd'hui un partenariat industriel cherchant à étudier plus en détail ces phénomènes et à fournir un module de recuit capable de tenir les cadences industrielles.

Ces premières informations sont utilisées pour réaliser un travail de compréhension lors de la transposition d'une configuration surface libre vers une configuration en graphoépitaxie. Des véhicules de tests ligne/espace, dont les énergies d'interface sont maîtrisées via le greffage de différents copolymères en surface, sont utilisés pour étudier l'impact de ces différents confinements chimiques sur la morphologie des lamelles. Cette étude confirme l'importance de la commensurabilité des guides sur l'orientation des lamelles. Dans les gammes de CD_{guide} disponibles, des multiplications allant de deux à six fois la densité initiale sont démontrées. Le taux de remplissage des cavités de guides, évalué par AFM, se révèle aussi un facteur d'importance capitale dans la réalisation de lamelles adaptées en lithographie. L'approche avec une cavité de guide proposant un mouillage préférentiel au bloc PS sur toutes ces surfaces, nommée α PS, est identifiée comme la plus stable vis-à-vis de ces différents paramètres. Une étude de caractérisation des défauts dans l'épaisseur révèle de plus que cette configuration propose une morphologie stable sur les onze cavités qu'il est possible d'observer en simultanément. Pour toutes ces raisons, cette variante α PS est sélectionnée pour la suite de l'étude.

Celle-ci est reproduite à l'échelle d'une plaque 300mm qui offre la possibilité d'un échantillonnage statistique des lamelles (plus de 120 μ m de longueur de ligne analysée par plaque). En utilisant les outils de métrologie définis dans le chapitre II, une étude de défektivité et de rugosité des lignes dans cette configuration de graphoépitaxie est réalisée à l'échelle d'une plaque 300mm. Globalement, ces résultats indiquent que les multiplications de densité à quatre et cinq fois celle des guides sont les plus stables quelle que soit la métrique considérée. Toutes les données suivent des tendances assimilables à des puits de potentiel (comparable à ce qui est accessible dans la littérature des matériaux cylindriques) centrés sur les valeurs de CD_{guide} commensurable à ce matériau de 38nm de période. En utilisant les critères de succès déterminés par l'industrie, des zones de fonctionnement dans lesquelles un procédé stable peut exister (appelées fenêtres de procédé) sont identifiées. De manière analogue aux résultats annoncés pour le procédé de chemoépitaxie de référence (LiNe), la fenêtre de procédé pour une multiplication 5 est bien plus restreinte que pour une multiplication 4. Dans cette dernière, la stabilité du CD de ligne ($CDU = 1,2$ nm), de la rugosité ($LWR < 2,4$ nm), et de la défektivité (zéro défaut) sont suffisantes pour amorcer un nouveau travail d'intégration visant à valider l'intérêt et la pertinence de ce procédé.

Le **Chapitre IV** a porté sur le transfert de cette lithographie DSA dans un empilement technologique en $SiO_2/SiN/Si$ (sur substrat SOI). L'objectif est double : il s'agit de comprendre quels paramètres de la lithographie DSA peuvent impacter les étapes de transfert, et aussi démontrer que des dispositifs de transistors en nanofils fonctionnels peuvent être réalisés par cette méthode optimisée. L'utilisation d'un plasma en Ar/O_2 a démontré la possibilité d'obtenir un masque de lignes PS à fort facteur de forme (1:3) qui conserve le dimensionnel et la linéarité des motifs initialement structurés par DSA. En revanche, les premiers essais de transfert dans la couche d'oxyde révèlent deux problématiques. La première concerne le phénomène d'ondulation de ligne imputable à la forte sensibilité, chimique comme mécanique, du matériau PS avec le plasma. Un travail d'optimisation du plasma, non détaillé dans ce manuscrit, permet de limiter ce phénomène

en jouant notamment sur la quantité de matière déposée sur le masque PS pendant la gravure. Une deuxième problématique concerne la révélation de défauts dans la structure lamellaire à l'interface profonde entre le CPB et la couche d'oxyde. Une mauvaise uniformité de profondeur de gravure entre les lignes de PS indique que la couche de mouillage à cette interface n'est pas uniforme dans sa composition et/ou son épaisseur. Cette structure variable est directement imputable au choix de la configuration α PS, et les limitations qu'elle présente ne peuvent être compensées avec les plasmas disponibles au Leti.

Une section entière aura détaillé l'étude et la mise en place d'un procédé DSA amélioré conçu comme une variante du α PS directement transposable au travail de graphoépitaxie déjà réalisé. Celui-ci utilise la possibilité de modifier sélectivement les énergies de surfaces de matériaux CPB greffables par application d'une dose contrôlée de lumière UV à longueur d'onde 172nm. Une première étude du phénomène en surface libre est réalisée sur des films de PS-*b*-PMMA organisés sur des surfaces de PS-*r*-PMMA ou de hPS préalablement insolées par différentes doses d'UV. L'étude associe l'observation de la modification de la morphologie des lamelles du CPB au suivi par spectroscopie infrarouge de l'évolution de la composition du matériau greffé en fonction de la dose d'insolation utilisée. Ce travail initial révèle qu'un phénomène de photo-oxydation est responsable de la modification quantifiable et irréversible de l'énergie d'interface du film greffé par augmentation de sa polarité, qui impact l'orientation de lamelles. Ainsi, il est démontré qu'à partir d'un film greffé de hPS, le bloc du PS-*b*-PMMA mouillé à leur interface peut être préférentiellement le bloc PS (aucune dose), les deux blocs sans préférences (dose entre 200 mJ/cm² et 250mJ/cm²) ou préférentiellement le bloc PMMA (à partir de 300 mJ/cm²). De manière analogue, un film de PS-*r*-PMMA naturellement non préférentiel peut forcer le mouillage du bloc PMMA lorsqu'il est insolé à une dose supérieure à 100mJ/cm².

L'adaptation de cette méthode à une structuration 3D (cas en graphoépitaxie) a été validé expérimentalement et appuyée par une simulation qui autorise une intensité d'UV deux à trois fois plus importante sur les cloisons de guide (dont les matériaux sont absorbants à 172nm) que sur le fond de tranchée. Ainsi, en partant d'une cavité entièrement fonctionnalisée en PS-*r*-PMMA greffé, il est théoriquement possible de forcer le mouillage du bloc PMMA sur les cloisons tout en conservant l'interface inférieure initialement « neutre ». Une étude systématique a démontré que la modification des cloisons pour propager un alignement parallèle au guide est effectivement possible pour des doses supérieures à 100 mJ/cm². En ce qui concerne l'interface inférieure, deux preuves indirectes corroborent la théorie. Premièrement, des coupes transverses au MEB ne montrent pas de couches de mouillage similaires au cas α PS. Deuxièmement, l'application du plasma de retrait du bloc PMMA (Ar/O₂) ne révèle plus la présence de défauts d'interface dans les configurations exposées à une dose minimale de 180 mJ/cm².

Cette méthode de graphoépitaxie « assistée par les UV », qui fait l'objet d'une publication en cours de soumission, est utilisée pour réaliser l'intégration précédemment discutée. Les différents résultats morphologiques sont confirmés lorsque les multiples étapes de transfert permettent *in fine* de réaliser les nanofils désirés avec des dimensions maîtrisées. L'uniformité du CD de ligne et la rugosité LWR après DSA sont prometteuses (inférieure ou égale à 2nm (3 σ)). Un travail d'optimisation reste néanmoins nécessaire au vu de la rugosité LER bien au-dessus des limites fixées par l'ITRS. Aussi, lorsque les nanofils de silicium sont observés à l'échelle d'une plaque 300mm, l'impact des problématiques de remplissage constaté au niveau DSA est observé et reste à adresser en tant qu'obstacle à l'obtention d'un véritable procédé industriel.

Les perspectives de ce travail sont envisagées dans l'optique de réaliser un procédé uniforme, reproductible et rapide en adéquation avec les exigences industrielles. Elles peuvent s'orienter selon

plusieurs thématiques liées aux techniques de transfert, aux méthodes d'intégration, et aux matériaux CPB :

Gravure plasma

Du point de vue de la gravure, un travail d'optimisation est à prévoir pour chacune des étapes de transfert du procédé développé dans le chapitre IV. La stratégie à adopter est maintenant d'évaluer à chaque niveau (niveau masque PS, niveau oxyde, niveau nitrure, niveau silicium) les performances en termes de CDU et de rugosité, et de s'en servir comme indicateur pour optimiser les paramètres plasma en conséquence (puissance source et bias, ratio des gaz, pression de la chambre). Plus particulièrement, la méthodologie par PSD mise en place au niveau DSA pourrait être appliquée à toutes ces autres étapes pour associer les variations de rugosité à des régimes de fréquence précis et ainsi dissocier la contribution des différents paramètres plasma.

Aussi, les résultats de renforcement de la tenue mécanique du masque de PS grâce l'application d'un plasma HBr sont prometteurs. Une étude des phénomènes précis mis en jeu pendant l'exposition du matériau aux espèces et aux rayonnements de différents plasma « cure » (notamment plasma H₂) peut être réalisée au Leti. En paramétrant l'énergie de ces VUV photons, il sera en effet possible de dissocier les différents mécanismes mentionnés dans la littérature (facettage, réticulation et lissage).

Graphoepitaxie et le challenge « isodense »

Du point de vue de la lithographie DSA, un travail approfondi doit être mené pour comprendre en détail les causes des variations d'épaisseurs constatées lors du dépôt du copolymère à blocs L38. Les morphologies exotiques générées par ces variations empêchent actuellement d'obtenir 100% des structures nanofils N1-1 uniformes et fonctionnelles à travers une plaque 300mm. Une solution à envisager peut s'inspirer d'une étude similaire à celle de *Yi et al.* [YBGV15]. Ce travail incorpore dans le masque de lithographie des structures creuses « d'assistance », trop petites pour que le DSA génère des structures transférables, mais qui permettent une rétention de matière. Ce phénomène améliore le profil de remplissage localement autour de chaque structure utile, de manière adaptée et ciblée.

Dans l'intervalle, la problématique de remplir uniformément (par une unique étape d'enduction centrifuge) des structures de hauteurs et de densités variables avec le PS-*b*-PMMA a déjà été posée plus tôt dans le chapitre IV et reste critique à ce stade. En effet les transistors présents sur une plaque 300 mm sont déclinés en de nombreuses variantes de longueur, de densité et de hauteur selon les spécificités de leur fonctions électriques. Des moyens sont déjà mis en œuvre au Leti pour s'affranchir des problématiques de remplissage des cavités de guides en mettant en place une méthodologie de sur-remplissage.

Cette solution a en effet déjà été développée par les équipes de lithographie et de gravure du Leti [PGST15] dans le cadre de la graphoepitaxie du PS-*b*-PMMA à morphologie cylindrique pour la conception de VIA de contact. Appelée « procédé de planarisation », l'idée consiste à déposer volontairement le copolymère à blocs en épaisseur excédentaire sur la plaque comme présenté sur le schéma de la figure P-1. Cette épaisseur est suffisamment élevée pour estomper les effets de densités des motifs à remplir. Une gravure plasma peu sélective, dite de planarisation, vient consommer le film polymère de manière uniforme sur toute la plaque jusqu'à détecter la surface caractéristique des motifs de guide (matériau SiARC). Ainsi, tous les motifs sont remplis à 100% indépendamment de leur densité et de leur hauteur.

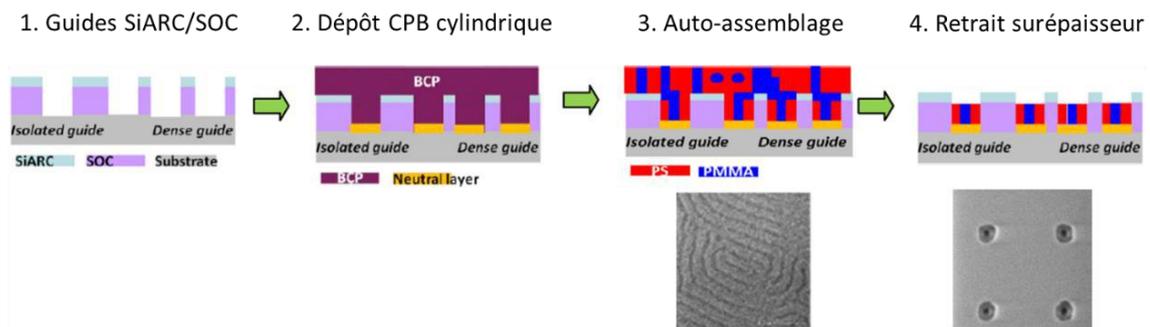


Figure P-1 Schéma de principe de la planarisation pour la graphoépitaxie de contact. Les images CDSEM vues de dessus sont réalisées en surface des plaques aux étapes 3 et 4 [PGST15].

Des tests complémentaires ont permis de conclure que ce procédé ne peut pas être appliqué tel quel dans le cas de la graphoépitaxie d'un matériau copolymère à blocs de morphologie lamellaire. En effet, comme le montre les images de la figure P-2, avec ces matériaux, l'épaisseur excédentaire au-dessus des structures d'intérêts s'organise en lamelles de PS et de PMMA hors du plan et non dirigée.

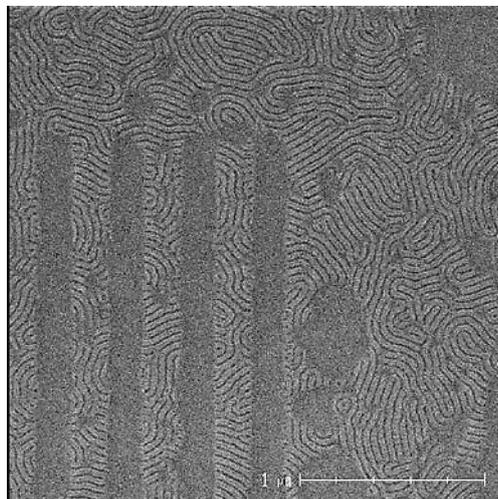
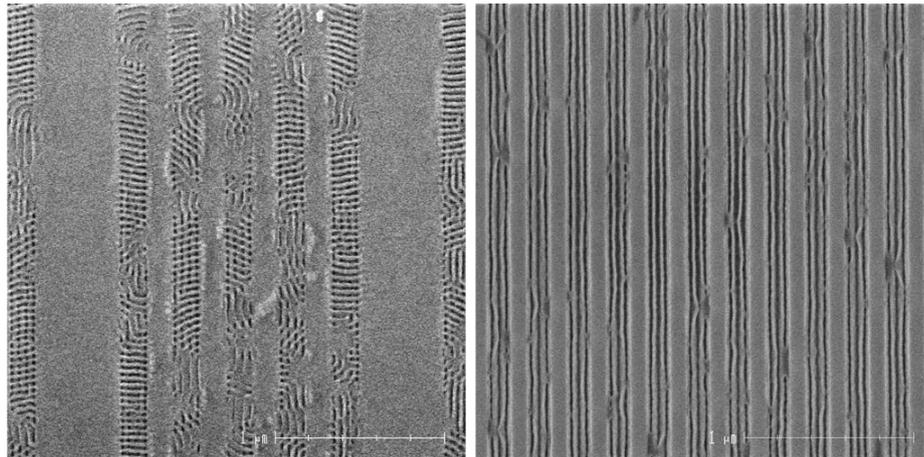


Figure P-2 Image CDSEM vue de dessus montrant l'assemblage du copolymère L38 déposé en épaisseur excédentaire (3w% à 1000rpm) au-dessus des motifs ligne/espace de graphoépitaxie (environ 50nm de copolymère au-dessus des motifs).

Les lamelles orthogonales de PS indésirables présentes à l'interface entre la surépaisseur et les motifs de graphoépitaxie persistent en fin de gravure de planarisation comme le montre l'image de la figure P-3. Des résultats variables ont été obtenus étant donné la forte dépendance de la vitesse de gravure vis-à-vis de la densité des motifs à graver. Le résultat de la figure P-3 montre que les lamelles PS indésirables sont effectivement retirées au-dessus des tranchées moins larges et plus nombreuses. Cependant, pendant la gravure de ces lignes orthogonales, le plasma peut facilement accéder aux lamelles organisées parallèlement dans le guide sous-jacent. Les lignes de PS sont déjà endommagées (CD plus fin, chute de motifs) alors que la gravure du bloc PMMA n'a pas encore eu lieu. Cette configuration en lamelles croisées, ou orthogonales, rend techniquement complexe la réalisation d'un procédé de gravure de planarisation capable de s'arrêter précisément à l'interface entre les guides et l'épaisseur excédentaire.



Lamelles PS orthogonales au dessus de celles alignées dans le guide

Disparitions des lamelles orthogonales pour une densité supérieure de guide.

Figure P-3 Résultat après application du plasma de planarisation sur l'épaisseur excédentaire de L38.

Sur l'image de gauche, des structures de PS orthogonales provenant de la surépaisseur ont subsisté. Sur l'image de droite, des motifs de CDguide plus faible et plus dense sont gravés plus vite, ce qui permet le retrait de ces structures parasites mais endommage aussi les motifs PS alignés dans le guide.

Une solution à ce problème serait d'empêcher l'apparition des structures lamelles hors du plan dans la surépaisseur. Une étude est en cours au Leti pour élaborer un matériau de surface fortement préférentiel pour un des deux blocs. Déposé sur cette épaisseur excédentaire, il serait capable de faire se propager un assemblage des lamelles dans le plan, à l'image du travail sur les « top-coat » déjà bien illustré dans la littérature et discuté dans le chapitre I.

Une autre solution explorée dans ce travail de thèse serait d'utiliser la modification de l'énergie d'interface CPB/air à haute température comme discuté dans le chapitre III. Un effet, lorsque le copolymère L38 est porté à des températures de recuit supérieures à 270°C, l'orientation des lamelles est modifiée. Comme le montre la figure P-4, à ces températures une partie de la morphologie de la surépaisseur n'est plus visible (lamelles organisées dans le plan). Des tests de gravure sont en cours pour déterminer si l'orientation des lamelles à l'intérieur des guides est bien préservée lorsque cette surépaisseur est retirée. De plus, pour une même température mais un remplissage plus faible, il apparaît que l'alignement dans les guides est conservé, ce qui valide que la T_{ODT} n'est pas nécessairement atteinte.

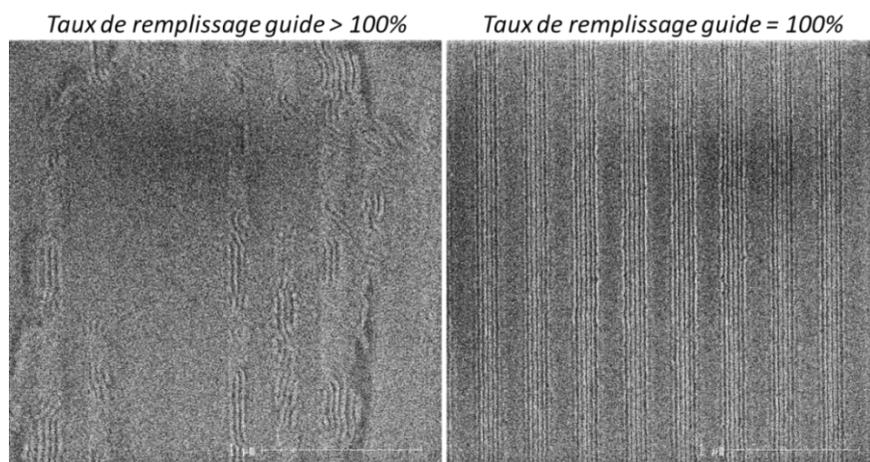


Figure P-4 Images CDSEM vue de dessus montrant que, si le recuit d'assemblage est de 280°C, le comportement du L38 change selon si le CPB est à l'intérieur des guides (remplissage 100%) ou au-dessus (remplissage > 100%).

Graphoépitaxie : rendement et versatilité

Il s'agirait de concevoir un module UV spécifiquement dédié au procédé de graphoépitaxie capable d'assurer de fortes doses (environ 200mJ/cm²) de manière uniforme sur toute une plaque 300mm en un temps beaucoup plus court (<60sec) que ce qui est réalisable aujourd'hui sur les pistes du Leti (environ 400sec). Des discussions sont en cours avec des équipementiers pour étudier la conception d'une lampe UV dédiée plus puissante.

Enfin, le procédé UV permettrait d'envisager la possibilité d'effectuer la modification par insolation sur des zones présélectionnées de la plaque (par exemple avec un scanner 193nm). Il serait alors possible de promouvoir différents types d'alignements (parallèle ou perpendiculaire aux cloisons) à partir d'une seule étape de lithographie DSA, ce qui augmente considérablement sa versatilité et son intérêt. Ce point est d'autant plus intéressant si l'on considère d'adapter ce procédé UV à un matériau de morphologie cylindrique. Les différents environnements de mouillage qu'il est possible de générer pourraient en effet induire la structuration de motifs ligne/espace (cylindres couchés dans le plan) ou contact (cylindres alignés hors du plan) sur une même plaque à partir d'un seul matériau, d'une seule étape de lithographie, et d'une seule série de gravure.

Matériaux : mélanges binaires et résolution sub-10nm

Dans la continuité du travail exposé dans cette thèse, les mélanges binaires de CPB lamellaires peuvent être directement étudiés dans les conditions de graphoépitaxie optimisées. Pour rappel, ces matériaux ont démontré en surface libre des cinétiques améliorées qui permettent d'obtenir des structures moins défectueuses, plus rapidement. Cette étude pourra se concentrer sur la détermination des fenêtres de procédé de ces mélanges en suivant la méthodologie développée pour le L38. Il pourra être observé si les bénéfices constatés en surface libre se retrouvent effectivement en graphoépitaxie et de comparer l'étendue et la stabilité des fenêtres de procédé par rapport à celles du matériau PS-*b*-PMMA utilisé dans le cadre de cette thèse. A l'écriture de ce manuscrit, seuls des premiers tests non concluants ont pu être réalisés. Il apparaît en effet que l'utilisation de mélanges de période L_0 à 38nm ne suivent pas exactement les mêmes règles de commensurabilité par rapport au matériau L38 standard.

Dans l'optique de démontrer la pérennité de ce procédé DSA par graphoépitaxie, il serait pertinent de tester son efficacité avec des matériaux plus résolvents qui seront nécessaires pour atteindre les dimensions critiques des nœuds technologiques 7nm et au-delà. Dans un premier temps, une gamme de matériaux PS-*b*-PMMA lamellaires de période 22nm (L22) fourni par ARKEMA a récemment été développée. Les matériaux étant très similaires à ceux utilisés jusqu'ici, toutes les méthodes de contrôle des interfaces développées dans cette thèse restent valides. Pour atteindre des résolutions encore plus faibles, des matériaux « high χ » peuvent aussi être envisagés. Le cas du matériaux lamellaire PS-*b*-PMMA modifié (écrit m(PS-*b*-PMMA), le détail de la composition des chaînes polymères est confidentiel) à 18nm de période, développé conjointement par ARKEMA et la société BREWER SCIENCE est particulièrement attractif pour les mêmes raisons que le L22. Cependant, et dans les deux cas, les tests en graphoépitaxie exigeront de réévaluer les épaisseurs des empilements technologiques. En effet, avec la diminution de la période L_0 , le facteur de forme imposé au masque PS dans l'empilement actuel serait supérieur à 1:10. Or les problématiques de transfert déjà démontrées pour le L38 ne feront que s'accroître avec le facteur de forme. Donc, il est nécessaire d'envisager des hauteurs de masque PS plus faibles (autour de 20nm), ce qui par conséquence doit faire diminuer l'épaisseur des couches de masques durs (SiO₂, SiN, TiN...) à ouvrir par gravure plasma.

Des évaluations préliminaires d'auto-assemblage ont déjà pu être réalisées avec du L22 et du $m(\text{PS-}b\text{-PMMA})$ dans des structures de guides ligne/espace de faibles topographies (respectivement dans du SiARC à 30 nm, et dans du SiO_2 à 25 nm). Comme le montre la figure P-5, des alignements prometteurs sont obtenus et valident l'intérêt de reproduire pour ces matériaux les études morphologique et statistique présentées dans cette thèse.

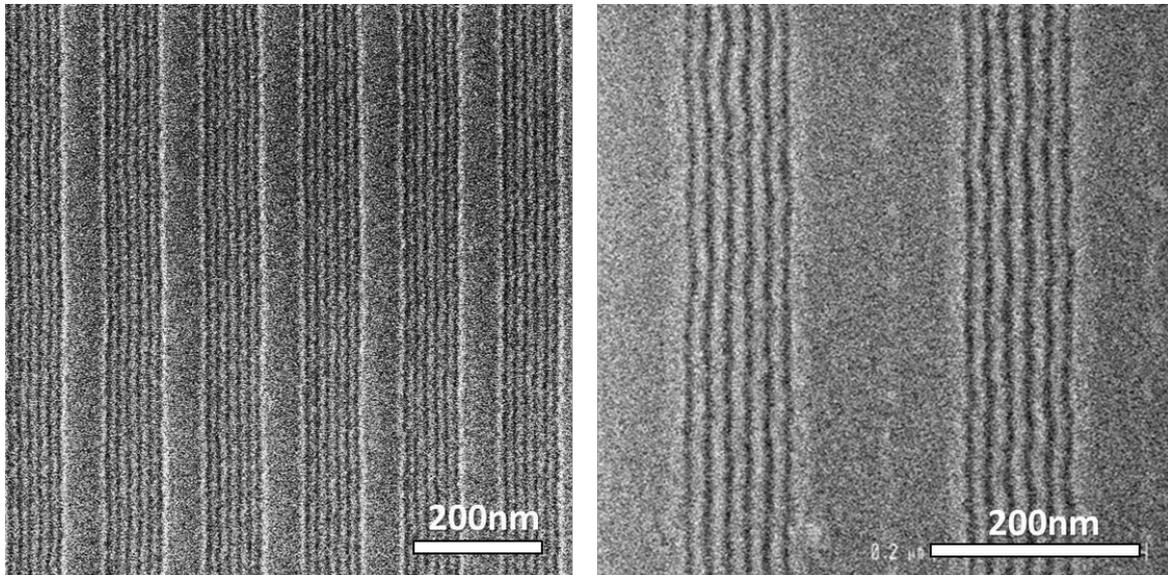


Figure P-5 Images CDSEM en vues de dessus démontrant la possibilité d'adapter le système de graphoépitaxie à des CPB plus résolvents. A gauche, un PS-*b*-PMMA de 22nm de période organisé dans un guide SiARC de 30nm de hauteur. A droite, un PS-*b*-PMMA modifié de période 18nm organisé dans un guide en SiO₂ de 25nm de hauteur.

Enfin, une seconde étude préliminaire d'un autre type de matériaux « high χ » a récemment été lancée pour démontrer l'intérêt d'une étude plus poussée. Il s'agit d'un PDMSB-*b*-PS lamellaire de période 20nm. Dans ce cas la nécessité de contrôler parfaitement l'énergie de surface des guides est diminuée tant la forte différence d'énergie entre les blocs génère naturellement un mouillage préférentiel sur les cloisons. En revanche, contrairement au cas PS-*b*-PMMA, l'interface entre le CPB et l'air n'est plus non préférentielle et les motifs lamellaires sont généralement organisés dans le plan. Une piste prometteuse a été développée par le laboratoire CNRS LTM [LFMN17] avec la collaboration du Leti. L'approche, inspirée de la méthode de planarisation décrite plus tôt, consiste dans un premier temps à déposer le matériau PDMSB-*b*-PS en surépaisseur de manière à remplir uniformément toutes les structures de guides, indépendamment de leurs densités. Le recuit thermique est effectué à cette étape. A ces épaisseurs de dépôt, l'interface avec l'air est éloignée des guides et les lamelles peuvent s'orienter hors du plan dans les cavités. La figure P-6 présente une coupe transverse FIB-STEM démontrant l'orientation dépendante de la distance à l'interface avec l'air.

Pour permettre la planarisation du matériau sans endommager les lamelles PDMSB organisées dans les guides, une étape d'insolation UV (dose supérieure à 300mJ/cm²) a été réalisée sur les pistes 300mm du Leti. La résistance du bloc PDMSB au plasma peut être augmentée sous rayonnement UV [LFNA17]. Ainsi, une gravure sélective au PDMSB a pu être appliquée pour à la fois retirer la surépaisseur et les lamelles de PS dans les guides, laissant *in fine* des structures de PDMSB alignées et non endommagées, utilisables pour le transfert. Cette preuve de concept est prometteuse et pose la question de savoir s'il est possible de contrôler sélectivement les lamelles de

PDMSB conservées après gravure grâce au choix d'une dose d'UV appliquée dans une zone spatiale prédéterminée (par un masque de lithographie par exemple).

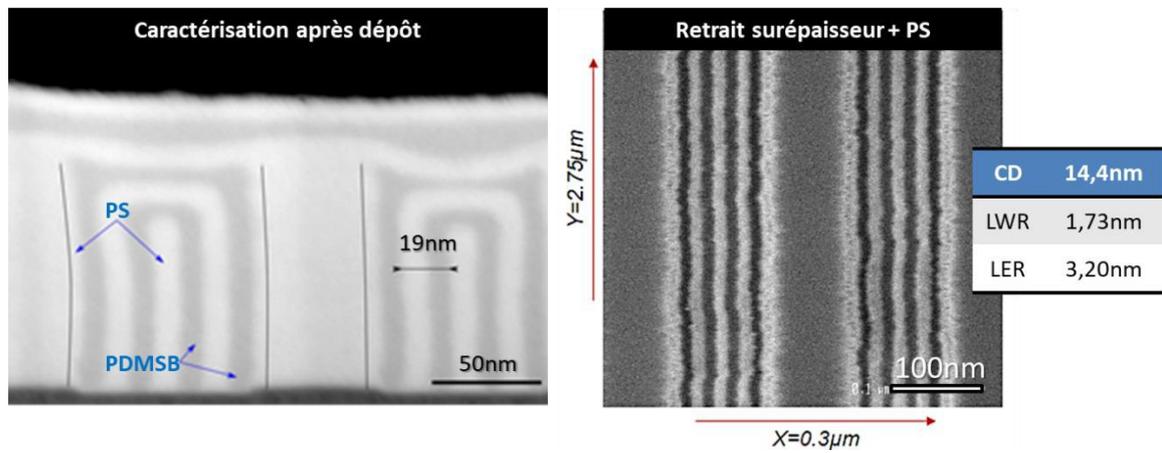


Figure P-6 Image FIB-STEM transverse (avant planarisation, à gauche [LFNA17]) et CDSEM vue de dessus (après planarisation, à droite) faisant la preuve de concept d'une intégration 300mm possible d'un PDMSB-*b*-PS lamellaire en graphoépitaxie. Des statistiques sur l'image en scan rectangulaire sont fournies.

BIBLIOGRAPHIE

- [AGWL04] AUSTIN, MICHAEL D. ; GE, HAIXIONG ; WU, WEI ; LI, MINGTAO ; YU, ZHAONING ; WASSERMAN, D. ; LYON, S. A. ; CHOU, STEPHEN Y.: Fabrication of 5nm linewidth and 14nm pitch features by nanoimprint lithography. In: *Applied Physics Letters* Bd. 84 (2004), Nr. 26, S. 5299–5301
- [AhGu08] AHN, SE HYUN ; GUO, L. JAY: High-Speed Roll-to-Roll Nanoimprint Lithography on Flexible Plastic Substrates. In: *Advanced Materials* Bd. 20 (2008), Nr. 11, S. 2044–2049
- [AMTI00] ALBERDA VAN EKENSTEIN, G. O. R. ; MEYBOOM, R. ; TEN BRINKE, G. ; IKKALA, O.: Determination of the Flory- Huggins Interaction Parameter of Styrene and 4-Vinylpyridine Using Copolymer Blends of Poly (styrene-Co-4-Vinylpyridine) and Polystyrene. In: *Macromolecules* Bd. 33 (2000), Nr. 10, S. 3752–3756
- [APMF12] AZARNOUCHE, L. ; PARGON, E. ; MENGUELTI, K. ; FOUCHIER, M. ; FUARD, D. ; GOURAUD, P. ; VEROVE, C. ; JOUBERT, O.: Unbiased line width roughness measurements with critical dimension scanning electron microscopy and critical dimension atomic force microscopy. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 111 (2012), Nr. 8, S. 084318
- [ArGr05] ARCEO, ABRAHAM ; GREEN, PETER F.: Ordering Transition of Block Copolymer Films. In: *The Journal of Physical Chemistry B* Bd. 109 (2005), Nr. 15, S. 6958–6962
- [ATLA01] ANDERSEN, TRINE HØJBERG ; TOUGAARD, S. ; LARSEN, N. B. ; ALMDAL, K. ; JOHANNSEN, I.: Surface morphology of PS–PDMS diblock copolymer films. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* Bd. 121 (2001), Nr. 1, S. 93–110
- [AWAD04] ANGELESCU, DAN E. ; WALLER, JUDITH H. ; ADAMSON, DOUGLAS H. ; DESHPANDE, PARU ; CHOU, STEPHEN Y. ; REGISTER, RICHARD A. ; CHAIKIN, PAUL M.: Macroscopic Orientation of Block Copolymer Cylinders in Single-Layer Films by Shearing. In: *Advanced Materials* Bd. 16 (2004), Nr. 19, S. 1736–1740
- [Azar06] AZARNOUCHE, L.: *Défis liés à la réduction de la rugosité des motifs de résine photosensible 193 nm*, Grenoble Alpes, 2006
- [BaFr99] BATES, FRANK S. ; FREDRICKSON, GLENN H.: Block Copolymers—Designer Soft Materials. In: *Physics Today* Bd. 52 (1999), Nr. 2, S. 32–38
- [BBDJ07] BERRY, BRIAN C. ; BOSSE, AUGUST W. ; DOUGLAS, JACK F. ; JONES, RONALD L. ; KARIM, ALAMGIR: Orientational Order in Block Copolymer Films Zone Annealed below the Order–Disorder Transition Temperature. In: *Nano Letters* Bd. 7 (2007), Nr. 9, S. 2789–2794
- [BDMG14] BEKAERT, JOOST ; DOISE, JAN ; MURUGESAN KUPPUSWAMY, VIJAYA-KUMAR ; GRONHEID, ROEL ; CHAN, BOON TEIK ; VANDENBERGHE, GEERT ; CAO, YI ; HER, YOUNGJUN: Contact hole multiplication using grapho-epitaxy directed self-assembly: process choices, template optimization, and placement accuracy. In: BEHRINGER, U. F. W. (Hrsg.): , 2014, S. 92310R
- [Béza16] BEZARD, PHILIPPE: *Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs*, Grenoble Alpes, 2016

- [BGAR15] BAI, WUBIN ; GADELRAH, KARIM ; ALEXANDER-KATZ, ALFREDO ; ROSS, CAROLINE A.: Perpendicular Block Copolymer Microdomains in High Aspect Ratio Templates. In: *Nano Letters* Bd. 15 (2015), Nr. 10, S. 6901–6908
- [BGSC14] BORAH, DIPU ; GHOSHAL, TANDRA ; SHAW, MATTHEW T. ; CHAUDHARI, ATUL ; PETKOV, NIKOLAY ; BELL, ALAN P. ; HOLMES, JUSTIN D. ; MORRIS, MICHAEL A.: The Morphology of Ordered Block Copolymer Patterns as Probed by High Resolution Imaging. In: *Nanomaterials and Nanotechnology* (2014), S. 1
- [BIBe04] BLACK, C.T. ; BEZENCENET, O.: Nanometer-Scale Pattern Registration and Alignment by Directed Diblock Copolymer Self-Assembly. In: *IEEE Transactions On Nanotechnology* Bd. 3 (2004), Nr. 3, S. 412–415
- [BSMA16] BLACHUT, GREGORY ; SIRARD, STEPHEN M. ; MAHER, MICHAEL J. ; ASANO, YUSUKE ; SOMEYA, YASUNOBU ; LANE, AUSTIN P. ; DURAND, WILLIAM J. ; BATES, CHRISTOPHER M. ; U. A.: A Hybrid Chemo-/Grapho-Epitaxial Alignment Strategy for Defect Reduction in Sub-10 nm Directed Self-Assembly of Silicon-Containing Block Copolymers. In: *Chemistry of Materials* (2016)
- [BTMD12] BATES, CHRISTOPHER M. ; TAKEHIRO, SESHIMO ; MAHER, MICHAEL J. ; DURAND, WILLIAM J. ; CUSHEN, JULIA D. ; DEAN, LEON M. ; BLACHUT, GREGORY ; ELLISON, CHRISTOPHER J. ; U. A.: Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10-nm block copolymer domains. In: *Science* Bd. 338 (2012), Nr. 6108, S. 775–779
- [Carb00] *Carbon nanostructures from polyacrylonitrile copolymer precursors.* URL <https://www.cmu.edu/maty/materials/Nanostructured-materials/carbon-nanostructures.html>. — Matyjaszewski Polymer Group
- [CGHM16] CUMMINS, CIAN ; GHOSHAL, TANDRA ; HOLMES, JUSTIN D. ; MORRIS, MICHAEL A.: Strategies for Inorganic Incorporation using Neat Block Copolymer Thin Films for Etch Mask Function and Nanotechnological Application. In: *Advanced Materials* Bd. 28 (2016), Nr. 27, S. 5586–5618
- [Chen05] CHEN, FRANCIS F.: RF Plasma Sources for Semiconductor Processing.
- [ChMR04] CHENG, JOY Y. ; MAYES, ANNE M. ; ROSS, CAROLINE A.: Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers. In: *Nature Materials* Bd. 3 (2004), Nr. 11, S. 823–828
- [CLSL14] CHEN, WENHUI ; LUO, JUN ; SHI, PEIXIONG ; LI, CHUNLONG ; HE, XIAOBIN ; HONG, PEIZHEN ; LI, JUNFENG ; ZHAO, CHAO: Self-assembling morphologies of symmetrical PS-b-PMMA in different sized confining grooves. In: *RSC Adv.* Bd. 4 (2014), Nr. 92, S. 50393–50400
- [CMAS16] CUMMINS, CIAN ; MOKARIAN-TABARI, PARVANEH ; ANDREAZZA, PASCAL ; SINTUREL, CHRISTOPHE ; MORRIS, MICHAEL A.: Solvothermal Vapor Annealing of Lamellar Poly(styrene)-*block*-poly(D, L-lactide) Block Copolymer Thin Films for Directed Self-Assembly Application. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 8 (2016), Nr. 12, S. 8295–8304
- [CMLM01] CHANG, T. H. P. ; MANKOS, MARIAN ; LEE, KIM Y. ; MURAY, LARRY P.: Multiple electron-beam lithography. In: *Microelectronic Engineering* Bd. 57 (2001), S. 117–135

- [CNGP15] CHEVALIER, X. ; NICOLET, C. ; GHARBI, A. ; PIMENTA-BARROS, P. ; TIRON, R. ; FLEURY, G. ; HADZIOANNOU, G. ; ILIOPOULOS, I. ; U. A.: Blending approaches to enhance structural order in block-copolymer's self-assemblies. In: WALLON, T. I. ; HOHLE, C. K. (Hrsg.): , 2015, S. 94251N
- [CNTG14] CHEVALIER, X. ; NICOLET, C. ; TIRON, R. ; GHARBI, AHMED ; ARGOU, M. ; COUDERC, C. ; FLEURY, GUILLAUME ; HADZIOANNOU, G. ; U. A.: Improvements of self-assembly properties via homopolymer addition or block-copolymer blends. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2014, S. 90490T
- [Cour16] COURTLAND, RACHEL: The next high-performance transistor [News]. In: *IEEE Spectrum* Bd. 53 (2016), Nr. 10, S. 11–12
- [CRSK08] CHENG, JOY Y. ; RETTNER, CHARLES T. ; SANDERS, DANIEL P. ; KIM, HO-CHEOL ; HINSBERG, WILLIAM D.: Dense Self-Assembly on Sparse Chemical Patterns: Rectifying and Multiplying Lithographic Patterns Using Block Copolymers. In: *Advanced Materials* Bd. 20 (2008), Nr. 16, S. 3155–3158
- [CRTS03] CHENG, J.Y. ; ROSS, C.A. ; THOMAS, E.L. ; SMITH, H.I. ; VANCOSO, G.J.: Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Effect of Substrate Topography. In: *Advanced Materials* Bd. 15 (2003), Nr. 19, S. 1599–1602
- [CSTH10] CHENG, JOY Y. ; SANDERS, DANIEL P. ; TRUONG, HOA D. ; HARRER, STEFAN ; FRIZ, ALEXANDER ; HOLMES, STEVEN ; COLBURN, MATTHEW ; HINSBERG, WILLIAM D.: Simple and Versatile Methods To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Polarity-Switched Photoresist. In: *ACS Nano* Bd. 4 (2010), Nr. 8, S. 4815–4823
- [CTPR14] CHAN, BOON TEIK ; TAHARA, SHIGERU ; PARNELL, DONI ; RINCON DELGADILLO, PAULINA A. ; GRONHEID, ROEL ; DE MARNEFFE, JEAN-FRANÇOIS ; XU, KAIDONG ; NISHIMURA, EIICHI ; U. A.: 28nm pitch of line/space pattern transfer into silicon substrates with chemo-epitaxy Directed Self-Assembly (DSA) process flow. In: *Microelectronic Engineering* Bd. 123 (2014), S. 180–186
- [CZCM06] CHENG, JOY Y. ; ZHANG, FENG ; CHUANG, VIVIAN P. ; MAYES, ANNE M. ; ROSS, CAROLINE A.: Self-Assembled One-Dimensional Nanostructure Arrays. In: *Nano Letters* Bd. 6 (2006), Nr. 9, S. 2099–2103
- [CZSV06] CHENG, J. Y. ; ZHANG, F. ; SMITH, H. I. ; VANCOSO, G. J. ; ROSS, C. A.: Pattern Registration Between Spherical Block-Copolymer Domains and Topographical Templates. In: *Advanced Materials* Bd. 18 (2006), Nr. 5, S. 597–601
- [DBCH16] DOISE, JAN ; BEKAERT, JOOST ; CHAN, BOON TEIK ; HONG, SUNGEUN ; LIN, GUANYANG ; GRONHEID, ROEL: Influence of template fill in graphoepitaxy DSA. In: HOHLE, C. K. ; YOUNKIN, T. R. (Hrsg.): , 2016, S. 97791G
- [DBMS15] DURAND, WILLIAM J. ; BLACHUT, GREGORY ; MAHER, MICHAEL J. ; SIRARD, STEPHEN ; TEIN, SUMMER ; CARLSON, MATTHEW C. ; ASANO, YUSUKE ; ZHOU, SUNSHINE X. ; U. A.: Design of high- χ block copolymers for lithography. In: *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* Bd. 53 (2015), Nr. 2, S. 344–352
- [DCCB14] DELALANDE, MICHAËL ; CUNGE, GILLES ; CHEVOLLEAU, THIERRY ; BÉZARD, PHILIPPE ; ARCHAMBAULT, SOPHIE ; JOUBERT, OLIVIER ; CHEVALIER, XAVIER ;

- TIRON, RALUCA: Development of plasma etching processes to pattern sub-15 nm features with PS- *b* -PMMA block copolymer masks: Application to advanced CMOS technology. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* Bd. 32 (2014), Nr. 5, S. 051806
- [DCRB13] DOERK, GREGORY S. ; CHENG, JOY Y. ; RETTNER, CHARLES T. ; BALAKRISHNAN, SRINIVASAN ; ARELLANO, NOEL ; SANDERS, DANIEL P.: Deterministically isolated gratings through the directed self-assembly of block copolymers. In: TONG, W. M. ; RESNICK, D. J. (Hrsg.): , 2013, S. 86800Y
- [DCSR14] DOERK, GREGORY S. ; CHENG, JOY Y. ; SINGH, GURPREET ; RETTNER, CHARLES T. ; PITERA, JED W. ; BALAKRISHNAN, SRINIVASAN ; ARELLANO, NOEL ; SANDERS, DANIEL P.: Enabling complex nanoscale pattern customization using directed self-assembly. In: *Nature Communications* Bd. 5 (2014), S. 5805
- [DGPC17] DELACHAT, FLORIAN ; GHARBI, AHMED ; PIMENTA BARROS, P. ; CLAVEAU, G. ; ARGOUD, MAXIME ; LAPEYRE, CÉLINE ; POSSEME, N. ; HAZART, J. ; U. A.: Embedded grafted layer for advanced surface affinity control in grapho-epitaxy directed self-assembly. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* (2017)
- [Duco10] DUCOTE, JULIEN: *Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique*, Université de Grenoble, 2010
- [EBDH08] ERNST, T. ; BERNARD, E. ; DUPRE, C. ; HUBERT, A. ; BECU, S. ; GUILLAUMOT, B. ; ROZEAU, O. ; THOMAS, O. ; U. A.: 3D multichannels and stacked nanowires technologies for new design opportunities in nanoelectronics. In: *Integrated Circuit Design and Technology and Tutorial, 2008. IICDT 2008. IEEE International Conference on* : IEEE, 2008, S. 265–268
- [EDDB08] ERNST, T. ; DURAFFOURG, L. ; DUPRE, C. ; BERNARD, E. ; ANDREUCCI, P. ; BÉCU, S. ; OLLIER, E. ; HUBERT, A. ; U. A.: Novel Si-based nanowire devices: Will they serve ultimate MOSFETs scaling or ultimate hybrid integration? In: *Electron Devices Meeting, 2008. IEDM 2008. IEEE International* : IEEE, 2008, S. 1–4
- [FELF14] FERNÁNDEZ-REGÚLEZ, MARTA ; EVANGELIO, LAURA ; LORENZONI, MATTEO ; FRAXEDAS, JORDI ; PÉREZ-MURANO, FRANCESC: Sub-10 nm Resistless Nanolithography for Directed Self-Assembly of Block Copolymers. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 6 (2014), Nr. 23, S. 21596–21602
- [FrHe87] FREDRICKSON, GLENN H. ; HELFAND, EUGENE: Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. In: *The Journal of Chemical Physics* Bd. 87 (1987), Nr. 1, S. 697–705
- [GaKR14] GARCIA, RICARDO ; KNOLL, ARMIN W. ; RIEDO, ELISA: Advanced scanning probe lithography. In: *Nature Nanotechnology* Bd. 9 (2014), Nr. 8, S. 577–587
- [GDBC15] GRONHEID, ROEL ; DOISE, JAN ; BEKAERT, JOOST ; CHAN, BOON TEIK ; KARAGEORGOS, IOANNIS ; RYCKAERT, JULIEN ; VANDENBERGHE, GEERT ; CAO, YI ; U. A.: Implementation of templated DSA for via layer patterning at the 7nm node. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2015, S. 942305
- [Gron11] GRONHEID, ROEL: Addressing the challenges of directed self-assembly implementation.

- [GTAC15] GHARBI, AHMED ; TIRON, RALUCA ; ARGOUD, MAXIME ; CHEVALIER, XAVIER ; BARROS, PATRICIA PIMENTA ; NICOLET, CELIA ; NAVARRO, CHRISTOPHE: Contact holes patterning by directed self-assembly of block copolymers: process window study. In: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* Bd. 14 (2015), Nr. 2, S. 023508–023508
- [Guo04] GUO, L JAY: Recent progress in nanoimprint technology and its applications. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* Bd. 37 (2004), Nr. 11, S. R123–R141
- [HaLH00] HANLEY, KENNETH J. ; LODGE, TIMOTHY P. ; HUANG, CHING-I: Phase Behavior of a Block Copolymer in Solvents of Varying Selectivity. In: *Macromolecules* Bd. 33 (2000), Nr. 16, S. 5918–5931
- [HaSi01] HAHM, J. ; SIBENER, S. J.: Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric PS-b-PMMA ultrathin films: Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology. In: *The Journal of Chemical Physics* Bd. 114 (2001), Nr. 10, S. 4730
- [HaSK80] HASHIMOTO, TAKEJI ; SHIBAYAMA, MITSUHIRO ; KAWAI, HIROMICHI: Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution. 4. Molecular-weight dependence of lamellar microdomains. In: *Macromolecules* Bd. 13 (1980), Nr. 5, S. 1237–1247
- [HaTH90] HASHIMOTO, TAKEJI ; TANAKA, HIDEAKI ; HASEGAWA, HIROKAZU: Ordered structure in mixtures of a block copolymer and homopolymers. 2. Effects of molecular weights of homopolymers. In: *Macromolecules* Bd. 23 (1990), Nr. 20, S. 4378–4386
- [HKLN10] HAN, EUNGNACK ; KANG, HUIMAN ; LIU, CHI-CHUN ; NEALEY, PAUL F. ; GOPALAN, PADMA: Graphoepitaxial Assembly of Symmetric Block Copolymers on Weakly Preferential Substrates. In: *Advanced Materials* Bd. 22 (2010), Nr. 38, S. 4325–4329
- [HTFC05] HO, RONG-MING ; TSENG, WEN-HSIEN ; FAN, HUI-WEN ; CHIANG, YEO-WAN ; LIN, CHU-CHIEH ; KO, BAO-TSAN ; HUANG, BOR-HAN: Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-b-poly(L-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning. In: *Polymer* Bd. 46 (2005), Nr. 22, S. 9362–9377
- [HTYH87] HASEGAWA, HIROKAZU ; TANAKA, HIDEAKI ; YAMASAKI, KOMEI ; HASHIMOTO, TAKEJI: Bicontinuous microdomain morphology of block copolymers. 1. Tetrapod-network structure of polystyrene-polyisoprene diblock polymers. In: *Macromolecules* Bd. 20 (1987), Nr. 7, S. 1651–1662
- [ILPN06] IN, INSIK ; LA, YOUNG-HYE ; PARK, SANG-MIN ; NEALEY, PAUL F. ; GOPALAN, PADMA: Side-Chain-Grafted Random Copolymer Brushes as Neutral Surfaces for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films. In: *Langmuir* Bd. 22 (2006), Nr. 18, S. 7855–7860
- [Inte13] *International Technology Roadmap for Semiconductors - Lithography Tables*. URL <http://www.itrs2.net/2013-itrs.html>
- [JaHi10] JACKSON, ELIZABETH A. ; HILLYER, MARC A.: Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration. In: *ACS Nano* Bd. 4 (2010), Nr. 7, S. 3548–3553

- [JPJL17] JIN, HYEONG MIN ; PARK, DAE YONG ; JEONG, SEONG-JUN ; LEE, GIL YONG ; KIM, JU YOUNG ; MUN, JEONG HO ; CHA, SEUNG KEUN ; LIM, JOONWON ; U. A.: Flash Light Millisecond Self-Assembly of High χ Block Copolymers for Wafer-Scale Sub-10 nm Nanopatterning. In: *Advanced Materials* Bd. 29 (2017), Nr. 32, S. 1700595
- [JuRo09] JUNG, YEON SIK ; ROSS, CAROLINE A.: Solvent-Vapor-Induced Tunability of Self-Assembled Block Copolymer Patterns. In: *Advanced Materials* Bd. 21 (2009), Nr. 24, S. 2540–2545
- [KAPL13] KIM, EUNHYE ; AHN, HYUNGJU ; PARK, SUNGMIN ; LEE, HOYEON ; LEE, MOONGYU ; LEE, SUMI ; KIM, TAEWOO ; KWAK, EUN-AE ; U. A.: Directed Assembly of High Molecular Weight Block Copolymers: Highly Ordered Line Patterns of Perpendicularly Oriented Lamellae with Large Periods. In: *ACS Nano* Bd. 7 (2013), Nr. 3, S. 1952–1960
- [KaUy70] KAELBLE, D.H ; UY, K.C: A reinterpretation of organic liquid-polytetrafluoroethylene surface interactions. In: *Journal of Adhesion* Bd. 2 (1970), S. 50
- [KCYJ14] KEEN, IMELDA ; CHENG, HAN-HAO ; YU, ANGUANG ; JACK, KEVIN S. ; YOUNKIN, TODD R. ; LEESON, MICHAEL J. ; WHITTAKER, ANDREW K. ; BLAKEY, IDRIS: Behavior of Lamellar Forming Block Copolymers under Nanoconfinement: Implications for Topography Directed Self-Assembly of Sub-10 nm Structures. In: *Macromolecules* Bd. 47 (2014), Nr. 1, S. 276–283
- [KFBH95] KHANDPUR, ASHISH K. ; FOERSTER, STEPHAN ; BATES, FRANK S. ; HAMLEY, IAN W. ; RYAN, ANTHONY J. ; BRAS, WIM ; ALMDAL, KRISTOFFER ; MORTENSEN, KELL: Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. In: *Macromolecules* Bd. 28 (1995), Nr. 26, S. 8796–8806
- [KHLK02] KNOLL, A. ; HORVAT, A. ; LYAKHOVA, K. S. ; KRAUSCH, G. ; SEVINK, G. J. A. ; ZVELINDOVSKY, A. V. ; MAGERLE, R.: Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers. In: *Physical Review Letters* Bd. 89 (2002), Nr. 3
- [KSSK16] KASAHARA, YUSUKE ; SEINO, YURIKO ; SATO, HIRONOBU ; KANAI, HIDEKI ; KOBAYASHI, KATSUTOSHI ; KUBOTA, HITOSHI ; MIYAGI, KEN ; MINEGISHI, SHINYA ; U. A.: Characterization of half-pitch 15-nm metal wire circuit fabricated by directed self-assembly of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate). In: *Microelectronic Engineering* Bd. 159 (2016), S. 21–26
- [KWMY13] KIM, J. ; WANG, J. ; MIYAZAKI, S. ; YIN, JIAN ; CAO, YI ; HER, YOUNGJUN ; WU, HENGPENG ; SHAN, JIANHUI ; U. A.: The SMARTTM Process for Directed Block Copolymer Self-Assembly. In: *J. Photopolym. Sci. Technol* Bd. 26 (2013), Nr. 5, S. 573–579
- [KYBH14] KENNEMUR, JUSTIN G. ; YAO, LI ; BATES, FRANK S. ; HILLMYER, MARC A.: Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)-*block*-poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography. In: *Macromolecules* Bd. 47 (2014), Nr. 4, S. 1411–1418
- [Lape16] LAPEDUS, MARK: *The Week In Review: Manufacturing*. — Semiconductor Engineering
- [LaPi11] LAPEYRE, CÉLINE ; PIMENTA-BARROS, PATRICIA: NTD Process Optimisation and Delay Time investigation.
- [LDKH15] LAACHI, NABIL ; DELANEY, KRIS T. ; KIM, BONGKEUN ; HUR, SU-MI ; BRISTOL, ROBERT ; SHYKIND, DAVID ; WEINHEIMER, COREY J. ; FREDRICKSON, GLENN H.:

Self-consistent field theory investigation of directed self-assembly in cylindrical confinement. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 53 (2015), Nr. 2, S. 142–153

- [LEHC14] LIU, CHI-CHUN ; ESTRADA-RAYGOZA, CRISTINA ; HE, HONG ; CICORIA, MICHAEL ; RASTOGI, VINAYAK ; MOHANTY, NIHAR ; TSAI, HSINYU ; SCHEPIS, ANTHONY ; U. A.: Towards electrical testable SOI devices using Directed Self-Assembly for fin formation. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2014, S. 904909
- [LFMN17] LEGRAIN, ANTOINE; FLEURY, GUILLAUME; MUMTAZ, MUHAMMAD; NAVARRO, CHRISTOPHE; ARIAS-ZAPATA, JAVIER; CHEVALIER, XAVIER; CAYREFOURCQ, IAN; ZELSMANN, MARC: Straightforward integration flow of a silicon containing block copolymer for line-space patterning. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* (2017)
- [LFNA17] LEGRAIN, ANTOINE; FLEURY, GUILLAUME; NAVARRO, CHRISTOPHE; ARIAS-ZAPATA, JAVIER; CHEVALIER, XAVIER; CAYREFOURCQ, IAN; ZELSMANN, MARC: Novel high χ silicon containing block-copolymer for nanolithography application: poly(styrene)-*b*-poly(1,1-dimethylsilylacyclobutane) *en cours de publication* (2017)
- [LHOT11] LIU, CHI-CHUN ; HAN, EUNGNAK ; ONSER, M. SERDAR ; THODE, CHRISTOPHER J. ; JI, SHENGXIANG ; GOPALAN, PADMA ; NEALEY, PAUL F.: Fabrication of Lithographically Defined Chemically Patterned Polymer Brushes and Mats. In: *Macromolecules* Bd. 44 (2011), Nr. 7, S. 1876–1885
- [LHPA03] LODGE, TIMOTHY P. ; HANLEY, KENNETH J. ; PUDIL, BRYANT ; ALAHAPPERUMA, VINDYA: Phase Behavior of Block Copolymers in a Neutral Solvent. In: *Macromolecules* Bd. 36 (2003), Nr. 3, S. 816–822
- [LiMü16] LI, WEIHUA ; MÜLLER, MARCUS: Directed self-assembly of block copolymers by chemical or topographical guiding patterns: Optimizing molecular architecture, thin-film properties, and kinetics. In: *Progress in Polymer Science* Bd. 54–55 (2016), S. 47–75
- [LLRF15] LIU, CHI-CHUN ; LIE, FEE LI ; RASTOGI, VINAYAK ; FRANKE, ELLIOTT ; MOHANTY, NIHAR ; FARRELL, RICHARD ; TSAI, HSINYU ; LAI, KAFAI ; U. A.: Fin formation using graphoepitaxy DSA for FinFET device fabrication. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2015, S. 94230S
- [LMKS15] LUO, YINGDONG ; MONTARNAL, DAMIEN ; KIM, SANGWON ; SHI, WEICHAO ; BARTEAU, KATHERINE P. ; PESTER, CHRISTIAN W. ; HUSTAD, PHILLIP D. ; CHRISTIANSON, MATTHEW D. ; U. A.: Poly(dimethylsiloxane- *b* -methyl methacrylate): A Promising Candidate for Sub-10 nm Patterning. In: *Macromolecules* Bd. 48 (2015), Nr. 11, S. 3422–3430
- [LNPM14] LI, WEIHUA ; NEALEY, PAUL F. ; DE PABLO, JUAN J. ; MÜLLER, MARCUS: Defect Removal in the Course of Directed Self-Assembly is Facilitated in the Vicinity of the Order-Disorder Transition. In: *Physical Review Letters* Bd. 113 (2014), Nr. 16
- [LNRH10] LIU, CHI-CHUN ; NEALEY, PAUL F. ; RAUB, ALEX K. ; HAKEEM, PHILIP J. ; BRUECK, STEVE R. J. ; HAN, EUNGNAK ; GOPALAN, PADMA: Integration of block copolymer directed assembly with 193 immersion lithography. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* Bd. 28 (2010), Nr. 6, S. C6B30-C6B34

- [LNTW07] LIU, CHI-CHUN ; NEALEY, PAUL F. ; TING, YUK-HONG ; WENDT, AMY E.: Pattern transfer using poly(styrene-block-methyl methacrylate) copolymer films and reactive ion etching. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* Bd. 25 (2007), Nr. 6, S. 1963
- [LSKW04] LEE, JI-YOUNG ; SHIN, JANGHO ; KIM, HYUN-WOO ; WOO, SANG-GYUN ; CHO, HAN-KU ; HAN, WOO-SUNG ; MOON, JOO-TAE: Effect of line-edge roughness (LER) and line-width roughness (LWR) on sub-100-nm device performance. In: STURTEVANT, J. L. (Hrsg.): , 2004, S. 426
- [MaBa96] MATSEN, M. W. ; BATES, FRANK S.: Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories. In: *Macromolecules* Bd. 29 (1996), Nr. 4, S. 1091–1098
- [MCSN04] McMACKIN, IAN ; CHOI, JIN ; SCHUMAKER, PHILIP ; NGUYEN, VAN ; XU, FRANK ; THOMPSON, ECRON ; BABBS, DANIEL ; SREENIVASAN, S. V. ; U. A.: Step and Repeat UV nanoimprint lithography tools and processes. In: MACKAY, R. S. (Hrsg.): , 2004, S. 222
- [MCYC11] MA, SIQI ; CON, CELAL ; YAVUZ, MUSTAFA ; CUI, BO: Polystyrene negative resist for high-resolution electron beam lithography. In: *Nanoscale research letters* Bd. 6 (2011), Nr. 1, S. 446
- [Mich08] MICHLER, GOERG H.: *Electron Microscopy of Polymers*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008 — ISBN 978-3-540-36350-7
- [Mink08] MINKO, SERGIY: Grafting on solid surfaces: “Grafting to” and “grafting from” methods. In: *Polymer surfaces and interfaces* : Springer, 2008, S. 215–234
- [MKOH90] MATSUI, SHINJI ; KOJIMA, YOSHIKATSU ; OCHIAI, YUKINORI ; HONDA, TOSHIYUKI ; SUZUKI, KATSUMI: High-resolution focused ion beam lithography. In: *Microelectronic engineering* Bd. 11 (1990), Nr. 1, S. 427–430
- [MLHR97] MANSKY, P. ; LIU, Y. ; HUANG, E. ; RUSSELL, T. P. ; HAWKER, C.: Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. In: *Science* Bd. 275 (1997), Nr. 5305, S. 1458–1460
- [MLLN15] MILLWARD, DAN B. ; LUGANI, GURPREET S. ; LIGHT, SCOTT L. ; NIROOMAND, ARDAVAN ; HUSTAD, PHILLIP D. ; TREFONAS, PETER ; QUACH, DUNG ; GINZBURG, VALERIY V.: Graphoepitaxial and chemoepitaxial methods for creating line-space patterns at 33nm pitch: comparison to a HVM process. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2015, S. 942304
- [MoJa97] MORKVED, TERRY L. ; JAEGER, HEINRICH M.: Thickness-induced morphology changes in lamellar diblock copolymer ultrathin films. In: *EPL (Europhysics Letters)* Bd. 40 (1997), Nr. 6, S. 643
- [Morr15] MORRIS, M.A.: Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication. In: *Microelectronic Engineering* Bd. 132 (2015), S. 207–217
- [NACT00] NAVARRO, CHRISTOPHE ; ARGOUD, MAXIME ; CHEVALIER, XAVIER ; TIRON, RALUCA ; GHARBI, AHMED: Procédé de fabrication de masque en nanolithographie.
- [NeGL13] NEISSER, MARK ; GOODWIN, FRANK ; LONG, HE: ITRS ROADMAPPING PROCESS For Lithography.

- [NeGr15] NEALEY, PAUL ; GRONHEID, ROEL: *Directed self-assembly of block copolymers for nano-manufacturing, Electronic and Optical Materials*. Elsevier. Aufl. : Woodhead Publishing, 2015
- [NeWu15] NEISSER, MARK ; WURM, STEFAN: ITRS lithography roadmap: 2015 challenges. In: *Advanced Optical Technologies* Bd. 4 (2015), Nr. 4
- [OQPS00] OLDIGES, P. ; QINGHUANG LIN ; PETRILLO, K. ; SANCHEZ, M. ; IEONG, M. ; HARGROVE, M.: Modeling line edge roughness effects in sub 100 nanometer gate length devices. In: : IEEE, 2000 — ISBN 978-0-7803-6279-6, S. 131–134
- [ORAP13] ORIA, L. ; RUIZ DE LUZURIAGA, A. ; ALDUNCIN, J.A. ; PEREZ-MURANO, F.: Polystyrene as a brush layer for directed self-assembly of block co-polymers. In: *Microelectronic Engineering* Bd. 110 (2013), S. 234–240
- [OwWe69] OWENS, DANIEL K. ; WENDT, R. C.: Estimation of the surface free energy of polymers. In: *Journal of applied polymer science* Bd. 13 (1969), Nr. 8, S. 1741–1747
- [PBDK09] PARK, SANG-MIN ; BERRY, BRIAN C. ; DOBISZ, ELIZABETH ; KIM, HO-CHEOL: Observation of surface corrugation-induced alignment of lamellar microdomains in PS-b-PMMA thin films. In: *Soft Matter* Bd. 5 (2009), Nr. 5, S. 957
- [PCBV15] PATHANGI, HARI ; CHAN, BOON TEIK ; BAYANA, HAREEN ; VANDENBROECK, NADIA ; VAN DEN HEUVEL, DIETER ; VAN LOOK, LIEVE ; RINCON-DELGADILLO, PAULINA ; CAO, YI ; U. A.: Defect mitigation and root cause studies in 14 nm half-pitch chemopitaxy directed self-assembly LiNe flow. In: *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* Bd. 14 (2015), Nr. 3, S. 031204–031204
- [PFCG14] PEREGO, MICHELE ; FERRARESE LUPI, FEDERICO ; CERESOLI, MONICA ; GIAMMARIA, TOMMASO JACOPO ; SEGUINI, GABRIELE ; ENRICO, EMANUELE ; BOARINO, LUCA ; ANTONIOLI, DIEGO ; U. A.: Ordering dynamics in symmetric PS-b-PMMA diblock copolymer thin films during rapid thermal processing. In: *Journal of Materials Chemistry C* Bd. 2 (2014), Nr. 32, S. 6655
- [PGST15] PIMENTA BARROS, P. ; GHARBI, A. ; SARRAZIN, A. ; TIRON, R. ; POSSEME, N. ; BARNOLA, S. ; BOS, S. ; TALLARON, C. ; U. A.: DSA planarization approach to solve pattern density issue. In: LIN, Q. ; ENGELMANN, S. U. ; ZHANG, Y. (Hrsg.): , 2015, S. 94280D
- [PKCR12] PUJARI, SASWATI ; KEATON, MICHAEL A. ; CHAIKIN, PAUL M. ; REGISTER, RICHARD A.: Alignment of perpendicular lamellae in block copolymer thin films by shearing. In: *Soft Matter* Bd. 8 (2012), Nr. 19, S. 5358
- [PMMB09] PARGON, E. ; MENGUELTI, K. ; MARTIN, M. ; BAZIN, A. ; CHAIX-PLUCHERY, O. ; SOURD, C. ; DERROUGH, S. ; LILL, T. ; U. A.: Mechanisms involved in HBr and Ar cure plasma treatments applied to 193 nm photoresists. In: *Journal of Applied Physics* Bd. 105 (2009), Nr. 9, S. 094902
- [PRPK09] PARK, SANG-MIN ; RETTNER, CHARLES T. ; PITNERA, JED W. ; KIM, HO-CHEOL: Directed Self-Assembly of Lamellar Microdomains of Block Copolymers Using Topographic Guiding Patterns. In: *Macromolecules* Bd. 42 (2009), Nr. 15, S. 5895–5899

- [PSRZ07] PARK, S.-M. ; STOYKOVICH, M. P. ; RUIZ, R. ; ZHANG, Y. ; BLACK, C. T. ; NEALEY, P. F.: Directed Assembly of Lamellae- Forming Block Copolymers by Using Chemically and Topographically Patterned Substrates. In: *Advanced Materials* Bd. 19 (2007), Nr. 4, S. 607–611
- [QGLW15] QUACH, DUNG ; GINZBURG, VALERIY V. ; LI, MINGQI ; WU, JANET ; CHANG, SHIHWEI ; TREFONAS, PETER ; HUSTAD, PHILLIP D. ; MILLWARD, DAN B. ; U. A.: Impact of materials selection on graphoepitaxial directed self-assembly for line-space patterning. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2015, S. 94230N
- [Raic97] RAI-CHOUDHURY, P.: *Microolithography, Micromachining, and Microfabrication*. Bd. Volume 1 : Microlithography : The Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 1997
- [RGTW12] RINCON DELGADILLO, PAULINA A. ; GRONHEID, ROEL ; THODE, CHRISTOPHER J. ; WU, HENGPENG ; CAO, YI ; SOMERVELL, MARK ; NAFUS, KATHLEEN ; NEALEY, PAUL F.: All track directed self-assembly of block copolymers: process flow and origin of defects. In: TONG, W. M. (Hrsg.): , 2012, S. 83230D–83230D–9
- [RKDD08] RUIZ, R. ; KANG, H. ; DETCHEVERRY, F. A. ; DOBISZ, E. ; KERCHER, D. S. ; ALBRECHT, T. R. ; DE PABLO, J. J. ; NEALEY, P. F.: Density Multiplication and Improved Lithography by Directed Block Copolymer Assembly. In: *Science* Bd. 321 (2008), Nr. 5891, S. 936–939
- [RMDB16] RAHMAN, ATIKUR ; MAJEWSKI, PAWEL W. ; DOERK, GREGORY ; BLACK, CHARLES T. ; YAGER, KEVIN G.: Non-native three-dimensional block copolymer morphologies. In: *Nature Communications* Bd. 7 (2016), S. 13988
- [Roth05] ROTHSCHILD, MORDECHAI: Projection optical lithography. In: *Materials Today* Bd. 8 (2005), Nr. 2, S. 18–24
- [RRZS07] RUIZ, R. ; RUIZ, N. ; ZHANG, Y. ; SANDSTROM, R. L. ; BLACK, C. T.: Local Defectivity Control of 2D Self-Assembled Block Copolymer Patterns. In: *Advanced Materials* Bd. 19 (2007), Nr. 16, S. 2157–2162
- [RSDH05] RYU, DU YEOL ; SHIN, KYUSOON ; DROCKENMULLER, ERIC ; HAWKER, CRAIG J. ; RUSSELL, THOMAS P.: A generalized approach to the modification of solid surfaces. In: *Science* Bd. 308 (2005), Nr. 5719, S. 236–239
- [RSLH10] RODWOGIN, MARC D. ; SPANJERS, CHARLES S. ; LEIGHTON, C. ; HILLMYER, MARC A.: Polylactide–Poly(dimethylsiloxane)–Polylactide Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications. In: *ACS Nano* Bd. 4 (2010), Nr. 2, S. 725–732
- [RTTH00] RUSSELL, T. P. ; THURN-ALBRECHT, T. ; TUOMINEN, M. ; HUANG, E. ; HAWKER, CRAIG J.: Block copolymers as nanoscopic templates, *Macromol. Symp.* (2000)
- [Sarm16] SARMA, CHANDRA: DSA Landscape and Cost of Ownership.
- [SCCL14] SINGH, ARJUN ; CHAN, BOON TEIK ; CAO, YI ; LIN, GUANYANG ; GRONHEID, ROEL: Using chemo-epitaxial directed self-assembly for repair and frequency multiplication of EUVL contact-hole patterns. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2014, S. 90492F

- [SeHK01] SEGALMAN, RACHEL A. ; HIDEAKI, YOKODAMA ; KRAMER, EDWARD J.: Graphoepitaxy of Spherical Domain Block Copolymer Films. In: *Advanced Materials* Bd. 13 (2001), Nr. 15, S. 1152–1155
- [Seme85] SEMENOV, A. N.: Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. In: *Zh. Eksp. Teor. Fiz* Bd. 88 (1985), Nr. 4, S. 1242–1256
- [SGBA14] SINTUREL, CHRISTOPHE ; GROSSO, DAVID ; BOUDOT, MICKAEL ; AMENITSCH, HEINZ ; HILLMYER, MARC A. ; PINEAU, ALAIN ; VAYER, MARYLÈNE: Structural Transitions in Asymmetric Poly(styrene)- *block* -Poly(lactide) Thin Films Induced by Solvent Vapor Exposure. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 6 (2014), Nr. 15, S. 12146–12152
- [SGHN12] SOMERVELL, MARK ; GRONHEID, ROEL ; HOOGE, JOSHUA ; NAFUS, KATHLEEN ; RINCON DELGADILLO, PAULINA ; THODE, CHRIS ; YOUNKIN, TODD ; MATSUNAGA, KOICHI ; U. A.: Comparison of directed self-assembly integrations. In: SOMERVELL, M. H. ; WALLOW, T. I. (Hrsg.): , 2012, S. 83250G
- [ShBB48] SHOCKLEY, W. ; BARDEEN, J. ; BRATTAIN, W.H.: The electronic theory of the transistor. In: *Science* Bd. 108 (1948), Nr. 2816, S. 678–679
- [SiBH15] SINTUREL, CHRISTOPHE ; BATES, FRANK S. ; HILLMYER, MARC A.: High χ –Low N Block Polymers: How Far Can We Go? In: *ACS Macro Letters* Bd. 4 (2015), Nr. 9, S. 1044–1050
- [SKNC10] SUH, HYO SEON ; KANG, HUI MAN ; NEALEY, PAUL F. ; CHAR, KOOKHEON: Thickness Dependence of Neutral Parameter Windows for Perpendicularly Oriented Block Copolymer Thin Films. In: *Macromolecules* Bd. 43 (2010), Nr. 10, S. 4744–4751
- [SPPB15] SARRAZIN, AURELIEN ; PIMENTA-BARROS, PATRICIA ; POSSEME, NICOLAS ; BARNOLA, SEBASTIEN ; GHARBI, AHMED ; ARGOUD, MAXIME ; TIRON, RALUCA ; CARDINAUD, CHRISTOPHE: PMMA removal selectivity to PS using dry etch approach for sub-10nm node applications. In: *Semiconductor Technology International Conference (CSTIC), 2015 China* : IEEE, 2015, S. 1–3
- [SRXK17] SEGAL-PERETZ, TAMAR ; REN, JIAXING ; XIONG, SHISHENG ; KHAIRA, GURDAMAN ; BOWEN, ALEC ; OCOLA, LEONIDAS E. ; DIVAN, RALU ; DOXASTAKIS, MANOLIS ; U. A.: Quantitative Three-Dimensional Characterization of Block Copolymer Directed Self-Assembly on Combined Chemical and Topographical Prepatterned Templates. In: *ACS Nano* Bd. 11 (2017), Nr. 2, S. 1307–1319
- [Stam08] STAMM, M. (Hrsg.): *Polymer Surfaces and Interfaces*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008 — ISBN 978-3-540-73864-0
- [StMM15] STEIN, GILA E. ; MAHADEVAPURAM, NIKHILA ; MITRA, INDRANIL: Controlling interfacial interactions for directed self assembly of block copolymers. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* Bd. 53 (2015), Nr. 2, S. 96–102
- [SuDS04a] SUNDRANI, DEEPAK ; DARLING, S. B. ; SIBENER, S. J.: Hierarchical Assembly and Compliance of Aligned Nanoscale Polymer Cylinders in Confinement. In: *Langmuir* Bd. 20 (2004), Nr. 12, S. 5091–5099

- [SuDS04b] SUNDRANI, DEEPAK ; DARLING, S. B. ; SIBENER, S. J.: Guiding Polymers to Perfection: Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains. In: *Nano Letters* Bd. 4 (2004), Nr. 2, S. 273–276
- [SuWL16] SUN, YA-SEN ; WANG, CHING-TUN ; LIOU, JIUN-YOU: Tuning polymer-surface chemistries and interfacial interactions with UV irradiated polystyrene chains to control domain orientations in thin films of PS-*b*-PMMA. In: *Soft Matter* Bd. 12 (2016), Nr. 11, S. 2923–2931
- [SYOT15] SOMERVELL, MARK ; YAMAUCHI, TAKASHI ; OKADA, SOICHIRO ; TOMITA, TADATOSHI ; NISHI, TAKANORI ; KAWAKAMI, SHINICHIRO ; MURAMATSU, MAKOTO ; IJIMA, ETSUO ; U. A.: Driving DSA into volume manufacturing. In: WALLOW, T. I. ; HOHLE, C. K. (Hrsg.): , 2015, S. 94250Q
- [TaSr15] TAKEISHI, HIROAKI ; SREENIVASAN, S. V.: Nanoimprint system development and status for high volume semiconductor manufacturing. In: *Proc. SPIE*. Bd. 9423, 2015, S. 94230C–1
- [TCGP12] TIRON, R. ; CHEVALIER, X. ; GAUGIRAN, S. ; PRADELLES, J. ; FONTAINE, H. ; COUDERC, C. ; PAIN, L. ; NAVARRO, C. ; U. A.: Pattern density multiplication by direct self assembly of block copolymers: toward 300mm CMOS requirements. In: TONG, W. M. (Hrsg.): , 2012, S. 83230O–83230O–7
- [TGPB15] TIRON, R. ; GHARBI, A. ; PIMENTA BARROS, P. ; BOUANANI, S. ; LAPEYRE, C. ; BOS, S. ; FOUQUET, A. ; HAZART, J. ; U. A.: Template affinity role in CH shrink by DSA planarization. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2015, S. 942317
- [TLPJ10] TING, YUK-HONG ; LIU, CHI-CHUN ; PARK, SANG-MIN ; JIANG, HONGQUAN ; NEALEY, PAUL F. ; WENDT, AMY E.: Surface Roughening of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) in Ar/O₂ Plasma Etching. In: *Polymers* Bd. 2 (2010), Nr. 4, S. 649–663
- [TMCP14] TSAI, HSINYU ; MIYAZOE, HIROYUKI ; CHANG, JOSEPHINE B. ; PITERA, JED ; LIU, CHI-CHUN ; BRINK, MARKUS ; LAUER, ISAAC ; CHENG, JOY Y. ; U. A.: Electrical characterization of FinFETs with fins formed by directed self assembly at 29 nm fin pitch using a self-aligned fin customization scheme. In: *Electron Devices Meeting (IEDM), 2014 IEEE International* : IEEE, 2014, S. 32–1
- [TMET12] TSAI, HSIN-YU ; MIYAZOE, HIROYUKI ; ENGELMANN, SEBASTIAN ; TO, BANG ; SIKORSKI, ED ; BUCCHIGNANO, JIM ; KLAUS, DAVE ; LIU, CHI-CHUN ; U. A.: Sub-30 nm pitch line-space patterning of semiconductor and dielectric materials using directed self-assembly. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* Bd. 30 (2012), Nr. 6, S. 06F205
- [TINGA16] TAVAKKOLI K. G., AMIR ; NICAISE, SAMUEL M. ; GADELRAH, KARIM R. ; ALEXANDER-KATZ, ALFREDO ; ROSS, CAROLINE A. ; BERGGREN, KARL K.: Multilayer block copolymer meshes by orthogonal self-assembly. In: *Nature Communications* Bd. 7 (2016), S. 10518
- [TPMB14] TSAI, HSINYU ; PITERA, JED W. ; MIYAZOE, HIROYUKI ; BANGSARUNTIP, SARUNYA ; ENGELMANN, SEBASTIAN U. ; LIU, CHI-CHUN ; CHENG, JOY Y. ; BUCCHIGNANO, JAMES J. ; U. A.: Two-Dimensional Pattern Formation Using Graphoepitaxy of PS- *b* -

PMMA Block Copolymers for Advanced FinFET Device and Circuit Fabrication. In: *ACS Nano* Bd. 8 (2014), Nr. 5, S. 5227–5232

- [Vrie10] DE VRIES, HANS: *AMD's Bobcat versus Intel's Atom*. URL http://www.chip-architect.com/news/2010_09_04_AMDs_Bobcat_versus_Intels_Atom.html. — chip-architect.
- [WBBJ09] WIELAND, M. J. ; DE BOER, G. ; TEN BERGE, G. F. ; JAGER, R. ; VAN DE PEUT, T. ; PEIJSTER, J. J. M. ; SLOT, E. ; STEENBRINK, S. W. H. K. ; U. A.: MAPPER: high-throughput maskless lithography. In: SCHELLENBERG, F. M. ; LA FONTAINE, B. M. (Hrsg.): , 2009, S. 727100
- [WGYL11] WEI, YAYI ; GLODDE, MARTIN ; YUSUFF, HAKEEM ; LAWSON, MARGARET ; CHANG, SANG YIL ; YOON, KWANG SUB ; WU, CHUNG-HSI ; KELLING, MARK: Performance of tri-layer process required for 22 nm and beyond. In: ALLEN, R. D. ; SOMERVELL, M. H. (Hrsg.): , 2011, S. 79722L
- [WLGC14] WILLIAMSON, LANCE ; LIN, GUANYANG ; CAO, YI ; GRONHEID, ROEL ; NEALEY, PAUL: Tuning the strength of chemical patterns for directed self-assembly of block copolymers. In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2014, S. 90491B
- [WSCS16] WILLIAMSON, LANCE D. ; SEIDEL, ROBERT N. ; CHEN, XUANXUAN ; SUH, HYO SEON ; RINCON DELGADILLO, PAULINA ; GRONHEID, ROEL ; NEALEY, PAUL F.: Three-Tone Chemical Patterns for Block Copolymer Directed Self-Assembly. In: *ACS Applied Materials & Interfaces* Bd. 8 (2016), Nr. 4, S. 2704–2712
- [Wu70] WU, SOUHENG: Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly (methyl methacrylate), poly (n-butyl methacrylate), and polystyrene. In: *The Journal of Physical Chemistry* Bd. 74 (1970), Nr. 3, S. 632–638
- [XCWG16] XIONG, SHISHENG ; CHAPUIS, YVES-ANDRE ; WAN, LEI ; GAO, HE ; LI, XIAO ; RUIZ, RICARDO ; NEALEY, PAUL F.: Directed self-assembly of high-chi block copolymer for nano fabrication of bit patterned media via solvent annealing. In: *Nanotechnology* Bd. 27 (2016), Nr. 41, S. 415601
- [XHTC08] XIE, Q. ; HONG, M.H. ; TAN, H.L. ; CHEN, G.X. ; SHI, L.P. ; CHONG, T.C.: Fabrication of nanostructures with laser interference lithography. In: *Journal of Alloys and Compounds* Bd. 449 (2008), Nr. 1–2, S. 261–264
- [YBGV15] YI, HE ; BEKAERT, JOOST ; GRONHEID, ROEL ; VANDENBERGHE, GEERT ; NAFUS, KATHLEEN ; WONG, H.-S. P.: Experimental study of sub-DSA resolution assist features (SDRAF). In: RESNICK, D. J. ; BENCHER, C. (Hrsg.): , 2015, S. 94231F
- [YBZB12] YI, HE ; BAO, XIN-YU ; ZHANG, JIE ; BENCHER, CHRISTOPHER ; CHANG, LI-WEN ; CHEN, XIANGYU ; TIBERIO, RICHARD ; CONWAY, JAMES ; U. A.: Flexible Control of Block Copolymer Directed Self-Assembly using Small, Topographical Templates: Potential Lithography Solution for Integrated Circuit Contact Hole Patterning. In: *Advanced Materials* Bd. 24 (2012), Nr. 23, S. 3107–3114
- [YTYC09] YANG, GUANG ; TANG, PING ; YANG, YULIANG ; CABRAL, JOAO T.: Self-Assembly of AB Diblock Copolymers under Confinement into Topographically Patterned Surfaces. In: *The Journal of Physical Chemistry B* Bd. 113 (2009), Nr. 43, S. 14052–14061

- [ZHWM10] ZHANG, XIAOJIANG ; HARRIS, KENNETH D. ; WU, NATHANAEL L. Y. ; MURPHY, JEFFREY N. ; BURIAK, JILLIAN M.: Fast Assembly of Ordered Block Copolymer Nanostructures through Microwave Annealing. In: *ACS Nano* Bd. 4 (2010), Nr. 11, S. 7021–7029
- [ZOWH02] ZALUSKY, ANDREW S. ; OLAYO-VALLES, ROBERTO ; WOLF, JOHANNA H. ; HILLMYER, MARC A.: Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene–Polylactide Block Copolymers. In: *Journal of the American Chemical Society* Bd. 124 (2002), Nr. 43, S. 12761–12773

ANNEXES

Annexe 1: la gravure plasma

La gravure par plasma consiste à reproduire, ou transférer, le motif dessiné par lithographie dans la couche active d'un dispositif. Elle permet en effet de réaliser les motifs submicroniques avec une grande précision et dans tous les types de matériaux (métaux, diélectrique, polymères...).

Premièrement, le gaz implanté dans la chambre de gravure contient en général un gaz noble (Argon, hélium) et d'autres espèces gazeuses choisies pour la capacité à réagir avec le matériau à graver. Lorsque la source de radiofréquences (RF) est activée, un champ électrique alternatif s'établit et force les électrons du gaz à suivre ses oscillations. De nombreuses collisions entre les espèces sont ainsi provoquées : les électrons dissocient les molécules gazeuses en ions réactifs, en espèces neutres et en nouveaux électrons. Ces dissociations entraînent d'autres pour créer une avalanche d'ionisation qui s'arrête à un seuil fixé par la densité du plasma et la puissance source.

L'importante différence de masse entre électrons et ions entraîne un déséquilibre de charge dans le plasma puisque les électrons possèdent un libre parcours moyen beaucoup plus important. Pour conserver la neutralité électronique du plasma, les surfaces en contact avec celui-ci se chargent négativement et créent à l'interface une gaine de déplétion électronique qui établit un champ électrique opposé à la fuite des électrons en dehors du plasma. Les ions parvenus jusqu'à cette gaine sont alors accélérés et bombardent le matériau cible. Deux mécanismes de gravures peuvent alors s'établir : la gravure physique et la gravure chimique.

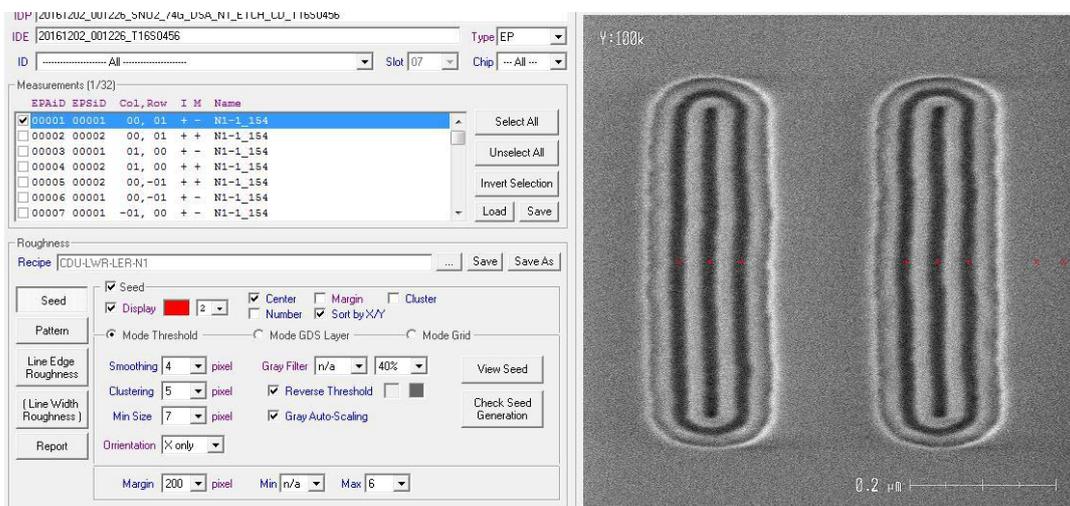
- La **gravure physique** intervient lorsque les ions parvenus jusqu'à la gaine sont accélérés sur le matériau cible et gagne en énergie. Lorsque l'ion atteint la surface, il est neutralisé et libère son énergie dans les atomes de surface. L'énergie accumulée dans la gaine (environ 100eV) est suffisante pour arracher des atomes en surface et les propulser vers l'intérieur de la chambre : c'est la pulvérisation physique par bombardement ionique. Les gaz rares produisent des ions très énergétiques qui sont couramment utilisés pour réaliser des gravures physiques (exemple de l'argon). La directivité du flux d'ions assure à la gravure physique un caractère anisotrope mais présente le défaut de graver indifféremment tous les matériaux directement atteignables par le flux d'ions (ce qui empêche de graver sélectivement).
- La **gravure chimique** se produit lorsque les neutres créés par dissociation atomique dans le plasma sont des espèces réactives vis-à-vis des atomes du matériau à retirer. Les neutres réactifs s'adsorbent sur le matériau et réagissent avec les atomes en surface pour créer des produits volatiles. Ces produits une fois désorbés vont être évacués par le système de pompage de la chambre. Les nombreuses réactions en surface consomment peu à peu le matériau et le grave. L'efficacité de cette gravure dépend en grande partie de la réactivité entre les neutres et le matériau à graver. Il faut également que les produits de réactions soient stables et volatiles pour qu'ils se désorbent et soient évacués. Le choix des gaz qui forment le plasma est donc à adapter pour retirer sélectivement un matériau. Par exemple, le choix de chimies fluorocarbonnés est très utilisés pour la gravure d'oxyde de silicium parce qu'elles peuvent former de nombreux composés de réactions volatiles tels que SiF₂, SiF₄, CO, CO₂...

Les gravures plasma utilisées dans cette thèse combinent ces deux mécanismes. Le bombardement ionique très énergétique accélère la cinétique de réactions des neutres sur la surface. C'est la **gravure chimique assistée par les ions**. L'énergie apportée permet de réduire les énergies d'activations aux réactions et d'augmenter la migration des espèces. Le bombardement physique facilite les réactions en brisant des liaisons et en créant des défauts ; il facilite l'adsorption et la désorption des espèces et nettoie la surface ce qui maximise le nombre de site d'adsorption.

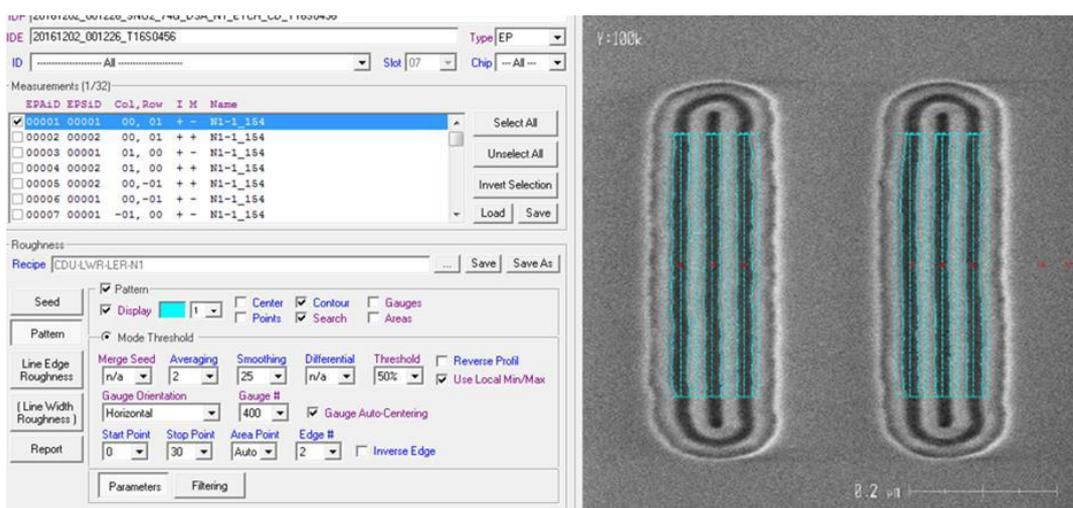
Annexe 2 : mesure de rugosité avec le logiciel «DGmage»

Une série d'image est téléchargée dans le module dédié «rugosité». La fenêtre de sélection permet de choisir quelles images traiter et lesquelles mettre de côté (défauts, erreurs...). Ensuite, trois étapes sont à paramétrer manuellement par l'utilisateur lors de la première utilisation. Pour une utilisation ultérieure sur des images du même type, ces paramètres peuvent être sauvegardés dans une recette pour application automatique.

Premier paramètre, l'étape de «seeding» consiste à isoler les éléments lignes du reste de l'image en appliquant un seuillage du niveau de gris. Chaque élément identifié comme une ligne est marqué d'un point rouge, un «seed». On peut vérifier le nombre de seed automatiquement sur chaque image, et exclure des mauvais points par différents moyens (exclusion de bord, fusion de point, exclusion par taille).

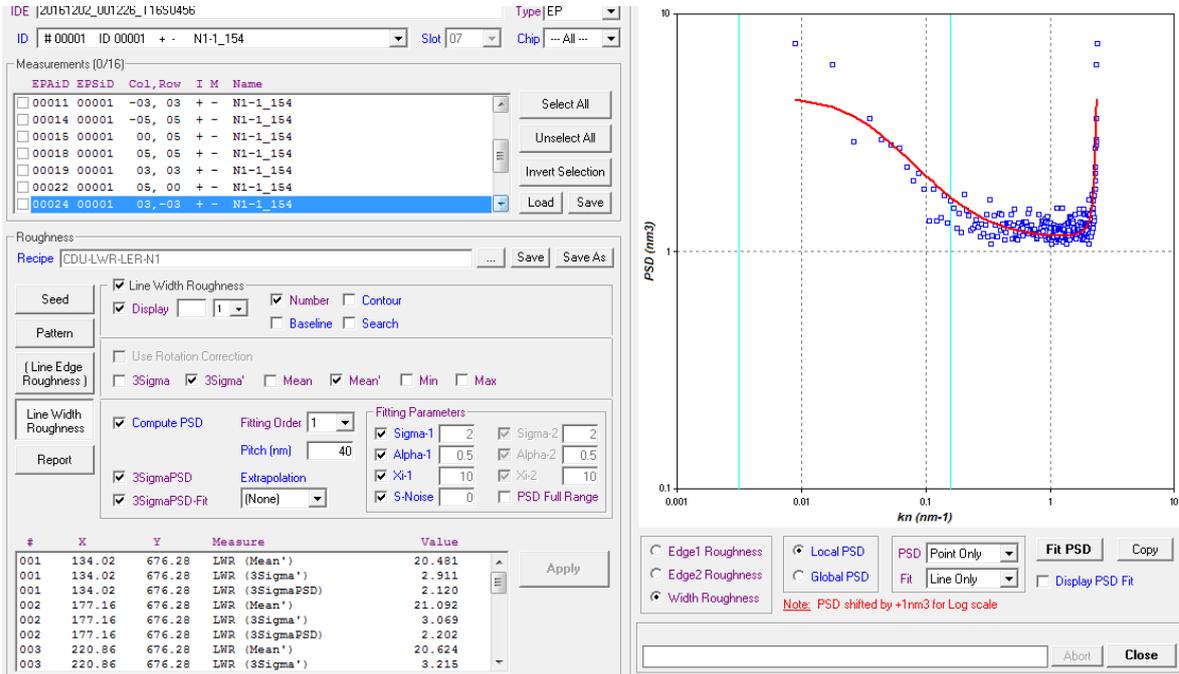


Lorsque les lignes sont bien identifiées, la seconde étape consiste à définir les boîtes de mesures autour de chaque «seed». Les paramètres utilisés suivent les règles discutées dans la Chapitre II.



Enfin, une fois les boîtes de mesure définies, le calcul des PSDs expérimentales peut être appliqué pour la LWR et/ou la LER, puis ajusté à la PSD modélisé. Les paramètres du modèle peuvent être modifiés pour s'adapter aux différentes configurations de la fonction d'auto-corrélation. Pour cette étude sur le PS-*b*-PMMA, ces paramètres sont fixes et inchangés. Tout les

paramètres de sortie sont accessibles sur l'interface et peuvent être transcrit dans un fichier excel. Ces paramètres sont, pour chaque ligne individuelle : le CD moyen, la LWR/LER(3 σ) et la LWR/LER extraite par PSD. Ces valeurs sont aussi fournies en moyenne sur l'image entière.



Annexe 3: suivi de l'uniformité des CDguide pour les dispositifs N1-1

Mesure	Puce	CDguide_Litho (nm)	CDguide_MasqueDur (nm)
#	(R , C)	N1-1	
1	-05 , 04	157,97	165,99
2	-05 , -01	156,96	163,78
3	-05 , -06	157,19	164,67
4	-02 , -05	158,06	164,15
5	-02 , 03	157,08	165,89
6	00 , 07	156,61	165,71
7	00 , -01	159,26	164,48
8	00 , -09	157,64	164,01
9	02 , 03	156,33	163,46
10	02 , -05	155,06	164,55
11	04 , -01	158,92	165,83
12	05 , -06	155,54	163,93
13	07 , -01	154,55	166,58
14	05 , 04	157,16	163,77
Maximum		159,26	166,58
Minimum		154,55	163,46
Moyenne		157,02	164,77
Max-Min		4,71	3,12
3 Sigma		4,06	3,06

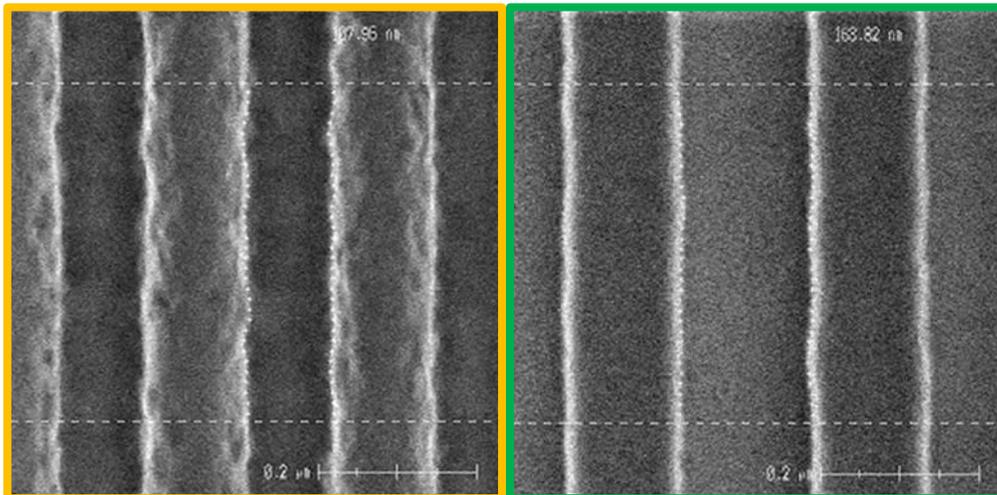


Figure A-1 Exemple d'un tableau de suivi du dimensionnel des structures de guide (masque SNO2) après leur création dans le niveau résine (en orange) puis une fois transférés dans le masque dur SiARC/SOC (en vert). Des images CDSEM en vue de dessus illustrent les mesures effectuées.

Annexe 4 : étude de la morphologie en coupe du procédé α PS

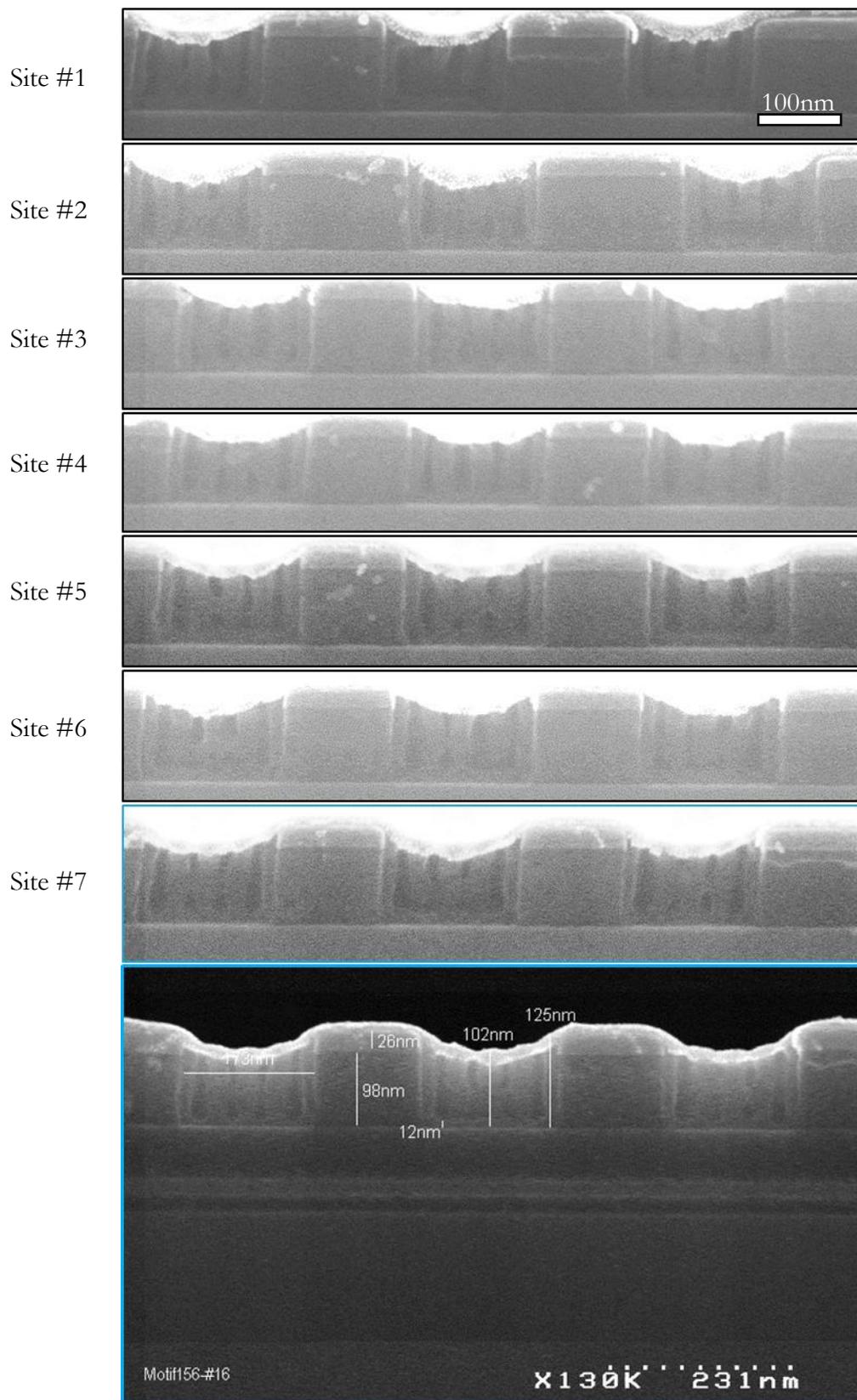


Figure A-2 Images en coupe transverse observées par microscopie électronique à balayage du même motif N1-1 sur différentes puces d'une même plaque 300mm. Les deux images encadrées en bleues correspondent au même motif observé avec un angle à 20° ou 90°.

Annexe 5: spectre FTIR d'un film de PS-*r*-PMMA modifié par UV

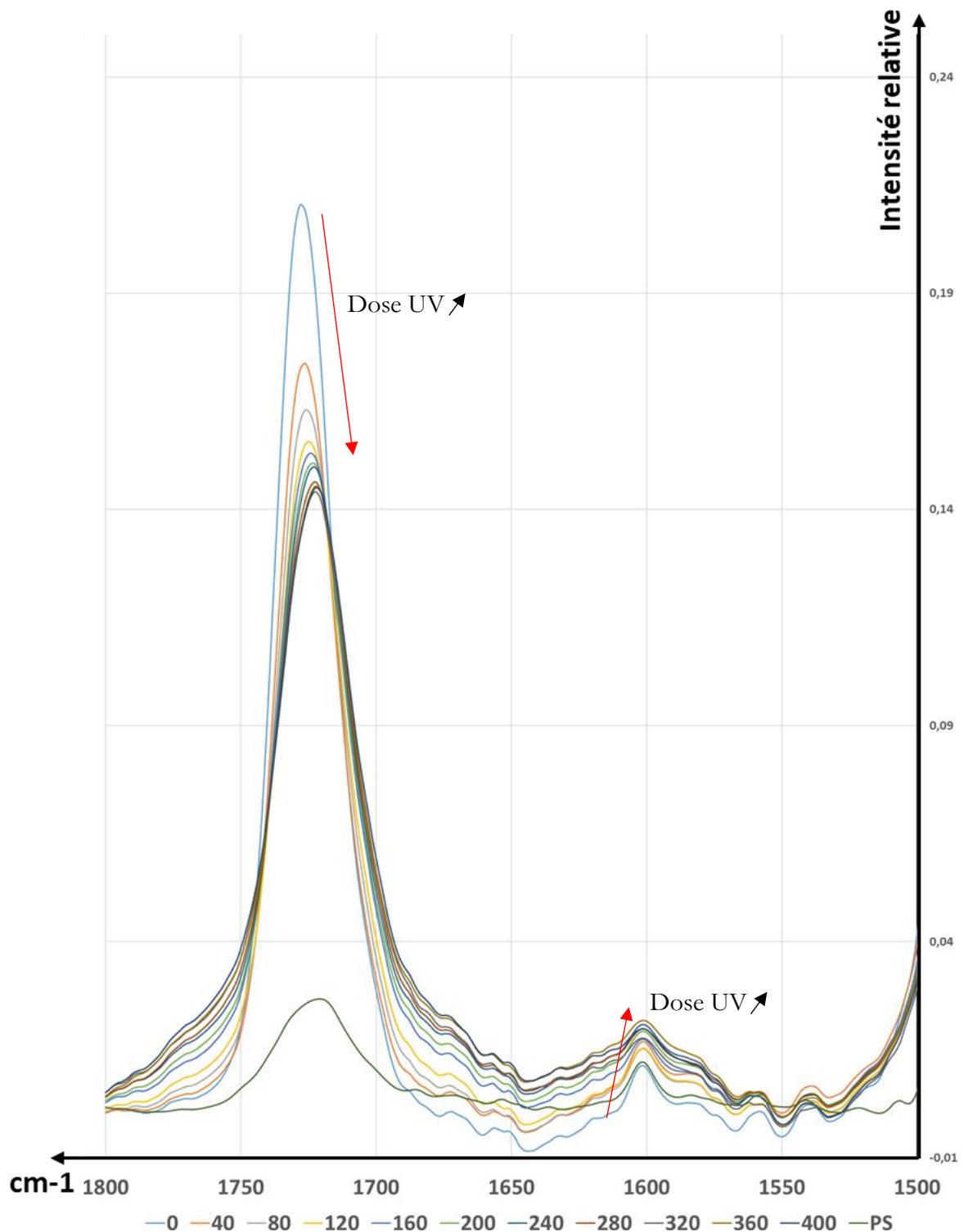


Figure A-3 Spectre infrarouge obtenu en réflexion multiple d'un film de PS-*r*-PMMA greffé à 7 nm d'épaisseur sur silicium et insolé avec différentes doses de lumière UV à 172nm (les doses, indiqués dans la légende, sont en mJ/cm²). A titre de comparaison, le spectre d'un film de hPS greffé, non exposé aux UV, est aussi reporté.

Annexe 6: simulation de la dispersion d'intensité UV dans une cavité oxyde

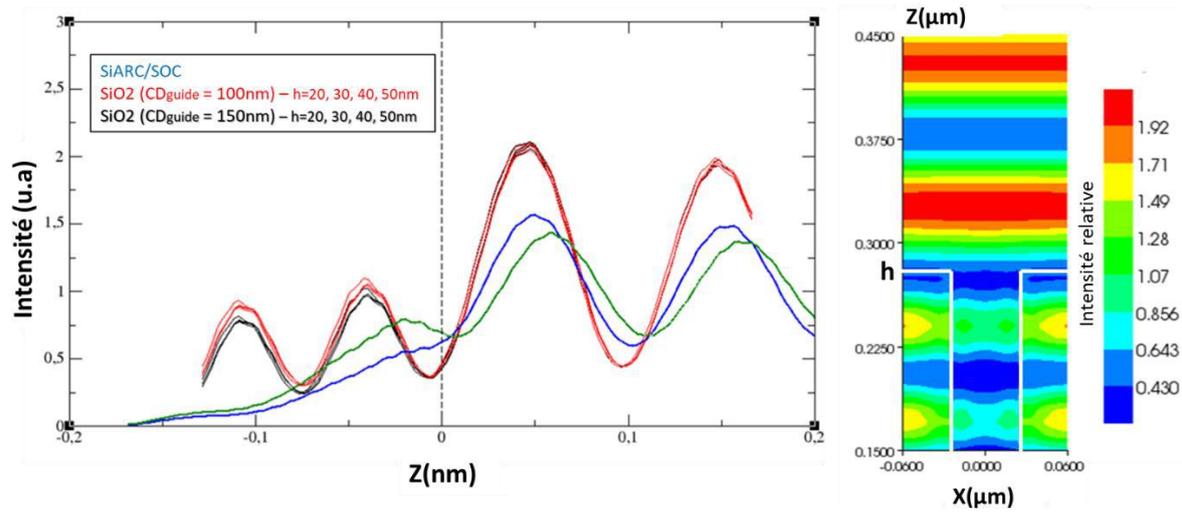


Figure A-4 Simulation de l'intensité relative (UV à 172nm) perçue à l'intérieur d'une structure de guide en oxyde de silicium. Le matériau étant transparent à cette longueur d'onde, il n'est pas possible d'obtenir une décroissance uniforme du signal dans la cavité comme dans le cas d'un guide en SiARC/SOC (quelles que soient les dimensions du guide).

Annexe 7: graphoépitaxie assisté par les UV – cas du hPS

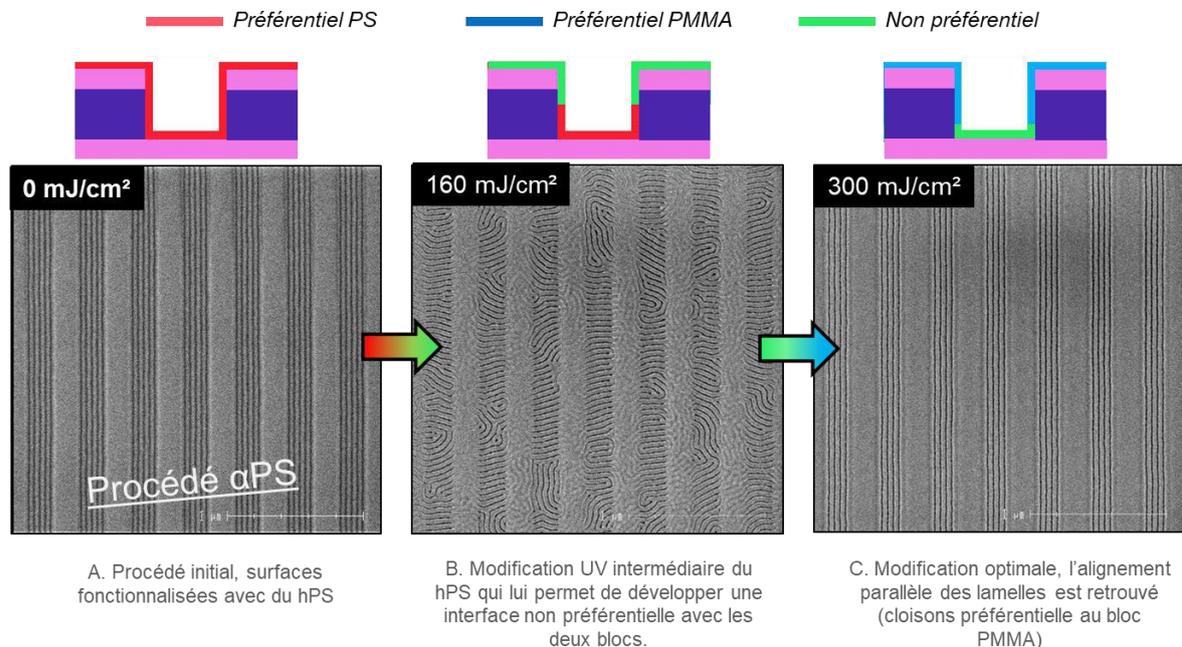


Figure A-5 Images CDSEM représentatives de la modification de l'alignement des lamelles du L38 dans les tranchées de guides en fonction de la dose d'UV (172nm) appliquée sur le matériau hPS greffé sur ses surfaces.