



HAL
open science

Développement d'un nouveau procédé de chemo-épitaxie pour l'alignement des copolymères à blocs

Anne Paquet

► **To cite this version:**

Anne Paquet. Développement d'un nouveau procédé de chemo-épitaxie pour l'alignement des copolymères à blocs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAT023 . tel-02418776

HAL Id: tel-02418776

<https://theses.hal.science/tel-02418776v1>

Submitted on 19 Dec 2019

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

Anne PAQUET

Thèse dirigée par **Raluca TIRON**, Ingénieur de recherche CEA-LETI, et codirigée par **Ahmed GHARBI**, Ingénieur de recherche CEA-LETI et **Christophe NAVARRO**, Ingénieur de recherche ARKEMA

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

Développement d'un nouveau procédé de chemo-épitaxie pour l'alignement des copolymères à blocs

Thèse soutenue publiquement le **06/06/2019**,
devant le jury composé de :

Dr Jumana BOUSSEY

Directeur de recherche au LTM-CNRS à Grenoble (Présidente du Jury)

Dr Jérôme PLAIN

Professeur à l'Université de Technologie de Troyes (Rapporteur)

Dr Christophe SINTUREL

Professeur à l'ICMN à l'Université d'Orléans (Rapporteur)

Dr Olivier SOPPERA

Directeur de recherche, IS2M (Examineur)

Dr Raluca TIRON

Ingénieur de recherche au CEA-LETI à Grenoble (Directrice de thèse)

Dr Christophe NAVARRO

Ingénieur de recherche à ARKEMA à Lacq (Encadrant industriel)

Dr Ahmed GHARBI

Ingénieur de recherche au CEA-LETI à Grenoble (Encadrant)



« Nulle pierre ne peut être polie sans friction, nul homme ne peut parfaire son expérience sans épreuve »

Confucius

« Rien ne sert de savoir pour entreprendre et de réussir pour persévérer »

Guillaume Ier d'Orange-Nassau

Remerciements

Dans un premier temps, je tiens à remercier les membres de mon jury, monsieur Jérôme Plain et monsieur Christophe Sinturel d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, madame Jumana Boussef, qui, outre l'accompagnement prodigué pendant ces trois années comme correspondante à l'école doctorale participe également à la soutenance ainsi que monsieur Olivier Soppera.

Je tiens ensuite à remercier Cyrille Laviron pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire LLIT pendant ces trois années. Merci également à Christophe Navarro, pour son accueil au GRL avant le début de la thèse et pour sa tutelle côté Arkema.

Comme toute thèse ne peut être réalisée seul, merci à Raluca, Ahmed et Christophe de m'avoir épaulée, du début à la fin de ce projet. Vos remarques, conseils et questions m'ont permis d'améliorer mon travail et de prendre du recul sur mes résultats. Merci de m'avoir accompagnée tout au long de ces trois ans, de m'avoir rassurée dans les moments de doute et soutenue dans les périodes difficiles.

Merci également à toute l'équipe DSA au sein du LETI : les « anciens » Raluca, Maxime et Geoffrey, les plus ou moins nouveaux Aurélie, Marie (courage les filles !), Marie-Line, Tommaso, Khatia et Gabriela, les nouveaux Guido et Charlotte et ceux qui sont partis plus tôt, Florian, Patricia, Gaëlle, Ahmed, Gabriel, mais surtout Guillaume et Shayma (c'était plus pareil sans vous !). Merci aux personnes quasiment DSA, Denis pour son expertise en AFM, et Jérôme pour ses cours en power point, les démos de logiciel et les potins autour d'un verre d'eau.

En plus du groupe DSA, je tiens à adresser mes remerciements au reste du laboratoire de lithographie : les moments à discuter dans le couloir, dans le bureau, ou au café vont me manquer : merci à Fabien, Jacques-Alex, Maxime, Céline, Karine, Michael, Arthur, Isabelle, Jonathan, Stéphane, Nicolas, Stefan, Hubert, Ivania, Cyril, Guido, Christophe, Armelle, Patrick, Sébastien et le CLG dans son ensemble. Après la lithographie vient forcément la gravure : merci à Christian pour son aide, ses conseils et sa disponibilité, et au reste de l'équipe gravure, thésards, CDD et permanents.

Je souhaite enfin adresser un grand merci aux équipes de salle blanche du CEA. Les nombreuses heures passées en salle, tôt le matin ou tard le soir n'auraient pas été les mêmes sans votre présence. Merci à Florian, Romain, Célia, Eric, mamie Flo, Jean-Pierre, Raphy, Carmelo, Mathieu, Philippe, Maryline et ceux que j'ai sûrement oublié. Merci à Philippe, côté LTM, pour les nombreux cours de gravure sur un morceau de chiffon en zone échantillon. Je ne peux pas non plus oublier l'équipe maintenance venue à mon secours un nombre de fois incalculable, toujours avec sourire, malgré ce que je vous ai fait subir entre les pannes et les plaques bloquées sur vos équipements.

Pour finir, merci à Christophe pour son aide avec Eyelit dès 8h le matin.

Vient maintenant le temps de remerciements moins professionnels.

Merci à toutes les personnes rencontrées sur Grenoble au cours de ces trois ans : Marion pour les soirées thés, Emie pour les soirées escalade et toutes les personnes du CEA et les rajoutés pour les soirées au Jules Vernes (et un peu ailleurs).

Un grand merci à tous mes amis non grenoblois et pourtant présents durant ces trois ans. Bien que l'on ne se voit pas aussi souvent qu'on le voudrait vous comptez énormément pour moi : Alice (et maintenant JB et Yoshi), Yoann (mon voisin de derrière, et maintenant Grenoblois convaincu !) Marjorie et Marion ainsi que Quentin (vivement octobre !) Leila, Bastien et Agathe.

Une personne que je ne peux oublier de remercier dans cette partie est Geoffrey : merci pour ta bonne humeur, ton soutien et tes encouragements. Sans toi je n'aurais pas fini cette thèse.

Les derniers remerciements, et pas les moindres, sont pour ma famille. Ils ont rendu possible mes études, m'ont toujours soutenue et encouragée et m'ont aidée à croire en moi. Merci à mes parents, mon frère, mon papi et ma mamie et mon grand-père et ma grand-mère.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES	3
CHAPITRE I- ETAT DE L'ART : LA PLACE DES COPOLYMERES A BLOCS EN LITHOGRAPHIE	7
I.1 CONTEXTE GENERAL : LA LITHOGRAPHIE DANS LE MONDE DE LA MICRO-ELECTRONIQUE.....	9
<i>11.1 Miniaturisation des composants</i>	<i>9</i>
<i>11.2 Le transistor CMOS</i>	<i>10</i>
I.2 LA LITHOGRAPHIE : PRINCIPE, CONTRAINTES ET AVENIR	11
<i>12.1 La photolithographie.....</i>	<i>11</i>
<i>12.2 Les techniques émergentes</i>	<i>15</i>
I.3 L' AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE DE COPOLYMERES A BLOCS	18
<i>13.1 Les copolymères à blocs : définition.....</i>	<i>18</i>
<i>13.2 Auto-assemblage des copolymères à blocs</i>	<i>20</i>
<i>13.3 Diriger l'assemblage des copolymères à blocs.....</i>	<i>34</i>
I.4 CONTEXTE ET OBJECTIF DE LA THESE	47
<i>14.1 Application du DSA en micro-électronique</i>	<i>47</i>
<i>14.2 Objectif de thèse.....</i>	<i>51</i>
CHAPITRE II- CARACTERISATIONS ET METHODES POUR L'EVALUATION DE COPOLYMERES A BLOCS EN FILM MINCES.....	55
II.1 METHODES DE CARACTERISATION	57
<i>III.1 Caractérisations morphologiques.....</i>	<i>57</i>
<i>III.2 Caractérisations physico-chimiques.....</i>	<i>60</i>
II.2 PROCEDE D'OBTENTION DE FILMS MINCES DE COPOLYMERES A BLOCS.....	65
<i>II2.1 Copolymères utilisés</i>	<i>65</i>
<i>II2.2 Taille des échantillons</i>	<i>66</i>
<i>II2.3 Procédé de formation de films minces de copolymère à blocs en surface libre. 67</i>	<i>67</i>
<i>II2.4 Détail des étapes technologiques dans le procédé ACE.....</i>	<i>72</i>
<i>II2.5 Protocole d'obtention de fenêtre de procédé.....</i>	<i>79</i>
CHAPITRE III- CARACTERISATION ET COMPREHENSION DES PHENOMENES A L'INTERFACE INFERIEURE EN CHEMO-EPITAXIE.....	85
III.1 GREFFAGE SELECTIF POUR DES APPLICATIONS DE CHEMO-EPITAXIE	87
<i>IIII.1 Sous-couches utilisées</i>	<i>90</i>

III.2 Compréhension du greffage sélectif avec des sous-couches greffées	92
III.3 Compréhension du greffage sélectif avec des sous-couches réticulées.....	108
III.4 Comparaison entre sous-couches greffables et réticulables	111
III.5 Bilan	112
III.2 IMPACT DES PARAMETRES DU PROCEDE ACE SUR LE CHOIX DES MATERIAUX	112
III.2.1 Nature chimique des espaceurs	113
III.2.2 Effet du traitement HF sur différents substrats	115
III.2.3 Effet du traitement HF sur les sous-couches utilisées.....	120
III.2.4 Effet de la gravure humide de HF sur des empilements de matériaux espaceurs et sous-couches.....	124
III.2.5 Impact du procédé ACE sur le substrat.....	127
III.3 CONCLUSION	128
CHAPITRE IV- INTEGRATION DES COPOLYMERES A BLOCS POUR L'OBTENTION D'UN ASSEMBLAGE DIRIGE PAR LE PROCEDE ACE	131
IV.1 IMPLEMENTATION DU PROCEDE ACE	133
IV1.1 Mise en place et caractérisation des différentes étapes	133
IV1.2 Choix d'un procédé de référence.....	148
IV1.3 Uniformité et reproductibilité du procédé de référence	154
IV.2 EVALUATION DES PERFORMANCES ET OPTIMISATION DU PROCEDE DE REFERENCE	157
IV2.1 Effet des paramètres procédé du copolymère à blocs	157
IV2.2 Modification du guide directionnel.....	163
IV.3 VARIANTE AVEC DES SOUS-COUCHES GREFFEES.....	170
IV3.1 Choix de la sous-couche greffable.....	170
IV3.2 Etude de la topographie des guides.....	173
IV3.3 Optimisation du procédé avec une sous-couche greffée.....	174
IV3.4 Différence entre les sous-couches greffées et réticulées	175
IV.4 CONCLUSION.....	175
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	177
BIBLIOGRAPHIE.....	189
ANNEXES.....	207
ANNEXE N°1 : SYNTHÈSE DES COPOLYMERES A BLOCS PS-B-PMMA	207
ANNEXE N°2 : EXTREMITES DE CHAINES DES SOUS-COUCHES STATISTIQUES.....	207
ANNEXE N°3 : CARACTERISTIQUES DES SOUS-COUCHES STATISTIQUES	207
ANNEXE N°4 : TECHNIQUES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES DES POLYMERES	207

ANNEXE N°5 : CARACTERISATION DU DEPOT ET DE LA GRAVURE DES ESPACEURS EN PLEINE PLAQUE.....	207
ANNEXE N°6 : CARTOGRAPHIE DES PERIODES	207
ANNEXE N°7 : DEPOT D'ESPACEUR SUR UNE SOUS-COUCHE HPS	207

Introduction générale

Les évolutions de l'industrie des semi-conducteurs sont aujourd'hui axées sur la diminution de la taille des dispositifs électroniques, d'une part dans un but économique pour augmenter le nombre de puces sur un même espace, et d'autre part dans un but d'efficacité pour améliorer leurs performances et capacités énergétiques. Les différentes étapes de lithographie nécessaires à la définition des motifs constituant les composants sont aujourd'hui basées sur la lithographie optique à immersion. Toutefois, suite à l'évolution du marché et des besoins industriels, elle a atteint ses limites en termes de résolution. La définition des motifs de dimension souhaitée engendre maintenant un nombre de défauts tel que les performances et le fonctionnement des dispositifs en sont impactés. Depuis plusieurs années d'autres techniques de lithographie dites alternatives sont à l'étude permettant d'atteindre des dimensions de quelques dizaines de nanomètres seulement. C'est dans ce cadre d'étude que l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs (*Directed Self-Assembly DSA*) suscite une forte attention. En utilisant la capacité des copolymères à blocs à s'auto-assembler en nano-domaines (cylindres ou lamelles) des motifs type lignes / espaces ou contacts de période inférieure ou égale à 100 nm peuvent être définis. L'intégration d'étapes de DSA dans des procédés d'intégration pour définir des dispositifs CMOS requiert le contrôle de l'alignement des blocs : en l'absence de motifs directionnels les copolymères ne possèdent pas d'ordre à longue distance.

Deux approches existent pour aligner les copolymères à blocs à partir des motifs directionnels, également appelés guides, prédéfinis par lithographie conventionnelle. La grapho-épitaxie qui se base sur un alignement obtenu par contrainte topographique, et la chemo-épitaxie qui se base sur un alignement à partir de différences de contrastes chimique à l'interface entre le substrat et le copolymère à blocs. La chemo-épitaxie est sélectionnée grâce à sa capacité à obtenir des motifs sur toute la surface étudiée, permettant plus de flexibilité dans la conception des masques de lithographie en offrant à la fois une approche dite « cut-first » ou « cut-last ». Toutefois les procédés de chemo-épitaxie actuels ont montré leurs limites. L'intégration de copolymères à blocs de haute résolution dits high χ , dont la période est inférieure à 20 nm est rendue difficile due aux limitations des outils de lithographie conventionnelle utilisés en production.

Le but de cette thèse (Cifre Arkema / CEA – LETI) consiste à développer un nouveau procédé de chemo-épitaxie, nommé **procédé ACE** (Arkema – CEA) basé sur la lithographie par espaceurs. Grâce à la division du pitch et à l'accès à des largeurs de guides inférieures à celles des techniques de lithographie conventionnelle il permet l'intégration de copolymères à blocs high χ . Le projet est réalisé en associant les équipements industriels et le savoir-faire du LETI en termes d'intégration à la performance des matériaux polymères d'Arkema.

Dans le **chapitre I**, une étude bibliographique approfondie retrace l'histoire du transistor et présente la place de la lithographie dans l'industrie de la micro-électronique. Les différentes méthodes alternatives à la lithographie optique sont détaillées, avant de focaliser l'étude sur l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs. Une première partie introduit les copolymères à blocs comme matériaux, en étudiant leurs structures et leurs propriétés, puis les différents procédés pour leur alignement sont exposés. La dernière partie du chapitre est axée sur l'intégration des copolymères à blocs dans des dispositifs CMOS, avant de présenter les objectifs visés dans cette thèse.

Le **chapitre II** est consacré aux méthodes et techniques de caractérisation pour l'alignement des copolymères à blocs par le procédé ACE. Une première partie présente les équipements utilisés, pour des caractérisations morphologiques et physico-chimiques, et une seconde partie les procédés d'obtention de films minces de copolymères à blocs. L'obtention de films en l'absence et en présence de motifs directionnels est présentée, en prenant en compte les contraintes matériaux. La caractérisation des étapes et la définition de fenêtres de procédé pour l'alignement du copolymère à blocs conclue ce chapitre.

Le **chapitre III** étudie les phénomènes présents à l'interface inférieure entre les différents matériaux utilisés lors de la mise en place du procédé de chemo-épitaxie ACE. La compréhension et la détermination de systèmes de sous-couches pour répondre aux problématiques de greffage sélectif présentes dans le procédé ACE est investiguée. Outre le greffage des sous-couches, l'impact du retrait des espaceurs est étudié sous différents aspects, du choix des matériaux du procédé jusqu'à l'impact de celui-ci sur les sous-couches polymères.

Le **chapitre IV** concerne la mise en place du procédé de chemo-épitaxie ACE sur des plaques avec des motifs. Après une caractérisation complète du procédé et une étude de compréhension de l'alignement du copolymère à blocs, l'impact des différents paramètres sur les fenêtres de procédé représentatives de l'alignement du copolymère à blocs est mis en avant, afin d'améliorer le procédé pour obtenir des facteurs de multiplication plus élevés et une défektivité plus faible.

La conclusion récapitule les résultats forts obtenus tout au long de cette thèse. Elle ouvre la discussion à de futures voies d'études pour l'amélioration du procédé.

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Abréviations

χ	Paramètre de Flory Huggins
ACE	Arkema – CEA procédé de chemo-épitaxie
AFM	Microscopie à forte atomique - Atomic Force Microscopy
ALD	Dépôt par couches atomiques - Atomic Layer Deposition
BCP / CPB	Copolymères à Blocs ou Block Copolymer
BSE	Electrons rétro-diffusés - Back Scattering Electron
CD	Dimension critique - Critical Dimension
CD-SEM	Microscope électronique à balayage de dimension critique - Critical-Dimension Scanning Electron Microscopy
CMOS	Oxyde métallique semi-conducteur complémentaire
CVD	Dépôt par vapeur chimique - Chemical Vapor Deposition
DRAM	Mémoire vive dynamique
DSA	Auto-assemblage dirigé - Directed Self-Assembly
e-beam	Lithographie par faisceau d'électrons – Electron Beam Lithography
EUV	Extrême Ultra Violet
FIB	Faisceau d'ions focalisé - Focused Ion Beam
FinFET	Transistor à effet de champ à ailettes - Fin Field Effect Transistor
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier - Fourier Transform InfraRed spectroscopy
GMA	Méthacrylate de glycidyle
HEMA	2-hydroxyéthylméthacrylate
HF	Acide fluorhydrique
HfO ₂	Dioxyde d'hafnium
IL	Lithographie d'interférence - Interference Lithography
IRDS	International Roadmap for Devices and Systems
ITRS	International Roadmap for Semiconductors
L30	Copolymère à blocs lamellaire de période 30 nm
LiNe	Liu – Nealey
Lo	Période du copolymère à blocs
MEB	Microscope Electronique à Balayage
Mn ou M	Masse molaire (kg/mol)
MOSFET	Transistor à effet de champ semi-conducteur à oxyde métallique
MP	Lithographie à multi-étapes - Multiple Patterning
Na	Nombre d'Avogadro
NIL	Lithographie à nano-impression - Nano-imprint Lithography
P2VP	Poly (2-vinylpyridine)
PDMS	Poly(1,1-dimethylsiloxane)
PDMSB	Poly (1,1-dimethylsilacyclobutane)
PEALD	Dépôt par couche atomique assistée par plasma - Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition
PECVD	Dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma - Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition
PEO	Poly (éthylène oxyde)
PGMEA	Propylène glycol méthyl éther acétate
PLA	Poly (acide lactique)

PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
PVA	Poly (alcool vinylique)
PVD	Dépôt physique en phase vapeur - Physical Vapor Deposition
RIE	Gravure ionique réactive
SADP	Double motif auto-aligné - Self-Aligned Double Patterning
SAMs	Monocouches auto-assemblées - Self-Assembled Monolayers
SC	Sous-Couche
SiARC	“Silicon Anti-Reflective Carbon”
SiN	Nitride de silicium
SiO ₂	Dioxyde de silicium ou Oxyde de silicium
SOC	“Spin On Carbon”
SRAM	Mémoire statique à accès aléatoire
STEM	Microscopie électronique à balayage à transmission - Scanning Transmission Electron Microscopy
STVA	Recuit thermique à la vapeur de solvant - Solvent Vapor Thermal Annealing
T _g	Température de transition vitreuse
TiN	Nitride de titane
UV	Ultra violet
VIA	Accès d'interconnexion verticale
W	CD du guide directionnel (chemo-épitaxie)
XPS	Spectroscopie photoélectronique par rayons X - X-Ray Photoelectron Spectroscopy
Z	Numéro atomique

Symboles

Nom	Description	valeur	Unité
R	Résolution		
N_A	Nombre d'Avogadro	$6,02 \cdot 10^{23}$	mole-1
K			
NA	Ouverture de la lentille		
n	Indice de réfraction		
θ	Ouverture angulaire de la lentille		°
θ	Angle de contact avec l'eau		°
N	Degré de polymérisation		
k_B	Constante de Boltzmann	$1,38 \times 10^{-23}$	$\text{m}^2 \text{kg s}^{-2} \text{K}^{-1}$
γ_{X-f}	Tension de surface de X à f % massique		mN/m
a	Segment statistique		nm
ε	Energie d'interaction		
T	Température		°
f	Fraction massique		
λ	Longueur d'onde		nm
pm	Picomètre		

Remarque pratique : 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 aux rubriques « Table des Symboles » et « 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 : la place des copolymères à blocs en lithographie

Ce chapitre présente tout d'abord un bref historique de la micro-électronique, de ses débuts jusqu'à maintenant. Le principe de la lithographie est ensuite introduit, ainsi que ses limitations actuelles et les procédés alternatifs mis en place pour y répondre. L'étude est ensuite focalisée sur l'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs, depuis la structure de la chaîne de polymère jusqu'à son intégration dans des procédés de micro-électronique. La dernière partie présente les objectifs de la thèse.

I.1 Contexte général : la lithographie dans le monde de la micro-électronique

I.1.1 Miniaturisation des composants

L'industrie de la micro-électronique fait face à une miniaturisation constante des composés, et ce depuis la création du premier transistor. Cette miniaturisation a deux objectifs : réduire la taille des dispositifs (transistors), mais également améliorer la performance et l'efficacité énergétique des appareils.

L'histoire de la micro-électronique commence en 1947 lorsque John Bardeen, Walter Brattain et William Schrockley réalisent le premier transistor sur monocristal de germanium, qui leur a valu le prix Nobel de Physique. Une quinzaine d'années plus tard, Texas Instruments développe le premier transistor en silicium et ouvre la porte à l'industrie du silicium.

En 1965 Gordon Moore, cofondateur de la société Intel, énonça la loi dite « loi de Moore », selon laquelle les transistors qui composent les processeurs de nos appareils électroniques allaient voir leur taille divisée par deux et leur performance multipliée par deux, et ce tous les deux ans. Intel fabriquait alors le premier micro-processeur contenant 2300 transistors. Aujourd'hui il en contient 21 milliards soit 9 000 000 fois plus ! (“Volta- Le Monde Informatique,” n.d.) La **Figure I- 1** présente l'évolution du nombre de transistors par micro-processeur au cours des années.

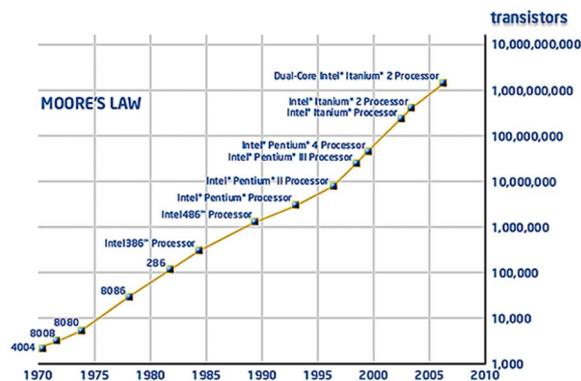


Figure I- 1 : Evolution du nombre de transistors par micro-processeur de 1970 à 2010 (Intel)

Cette progression est suivie par l'*International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS), publié tous les ans jusqu'en 2015. Il a changé de format en 2017 en étant réparti en sept thématiques sous le nom d'*International Roadmap for Devices and Systems* (IRDS) (“2017 Edition Reports - IEEE International Roadmap for Devices and Systems,” n.d.). Il s'agit d'une feuille de route pour les industriels qui leur permet d'anticiper les évolutions du marché et ainsi de mieux contrôler les besoins technologiques.

La base de la miniaturisation des composés de la micro-électronique repose sur les avancées technologiques de la lithographie permettant de réduire à la fois les dimensions et la période des motifs, appelée « pitch », définissant ainsi la taille minimale du canal du transistor. En 1971 la taille minimale de pitch était de 10 µm. Cette taille diminue au fil des années, pour atteindre 1 µm en 1985 puis 90 nm en 2004. Depuis une dizaine d'années, la vitesse de réduction de la taille des transistors ralentit, jusqu'à ne plus respecter la loi de Moore en 2015. La complexité et la taille des structures visées aujourd'hui sont au-delà des limites des procédés de lithographie jusqu'ici utilisés. Cela est dû à la limite de diffraction de la lumière qui est trop importante. De

nouvelles techniques doivent être développées afin d'atteindre les dimensions et qualités de lithographie exigées (Neisser & Wurm, 2015).

11.2 Le transistor CMOS

Le transistor (contraction de **transfert** et **résistor**) CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) est un composant électronique au cœur de tous les appareils électroniques. Pour des applications type logique, le transistor CMOS le plus courant est le MOSFET (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) et a principalement un rôle d'interrupteur rapide. La **Figure I- 2** représente schématiquement un transistor dit planaire.

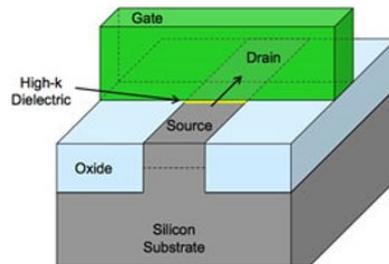


Figure I- 2: Représentation schématique d'un transistor planaire

Il est possible de fabriquer des transistors avec des polarités opposées (n-MOS et p-MOS) (n pour négative et p pour positive) afin que ceux-ci réagissent complémentaires lorsqu'ils sont soumis aux mêmes potentiels.

Le paragraphe présent décrit succinctement le comportement d'un transistor n-MOS. Dans le cas d'un p-MOS il suffit d'inverser les polarités. Le substrat semi-conducteur (silicium en général) ne comporte pas de charges positives ou négatives libres en l'état. Des espèces non semi-conductrices sont implantées afin de lui rajouter un type de charge (positive ou négative). Le terme dopage p ou n est utilisé. Dans le cas du transistor n-MOS, le substrat est dopé p par un manque global d'électrons. Une région fortement dopée n (où de nombreux électrons sont disponibles) sert de source de charges et est appelée « source ». Une autre région séparée de la source et dopée n plus faiblement est appelée « drain ». Aucun courant ne peut s'établir entre la source et le drain du fait de l'absence d'électrons libres dans le substrat dopé p et de la distance trop grande à parcourir pour un seul électron. Pour qu'un courant puisse s'établir, il est nécessaire d'amener entre la source et le drain des électrons. Pour cela, une électrode appelée grille est disposée entre la source et le drain et isolée du substrat par un isolant appelé oxyde de grille. Lorsque la différence de potentiel entre le substrat et la grille est suffisante (par application d'une tension) des électrons du substrat (qui certes en manque mais n'en est pas complètement dénué) sont attirés par la grille polarisée positivement et bloqués juste sous l'oxyde de grille isolant. Ces électrons ainsi apportés en surface du substrat permettent aux électrons de la source de s'écouler vers le drain en formant un canal de conduction.

La réduction de la taille des transistors a conduit à l'apparition de courants de fuite en particulier entre l'oxyde de grille, sur lequel repose le transistor et le canal de conduction. Afin de répondre à ce problème, de nouvelles architectures de transistors ont vu le jour, telles que présentées sur la **Figure I- 3**.

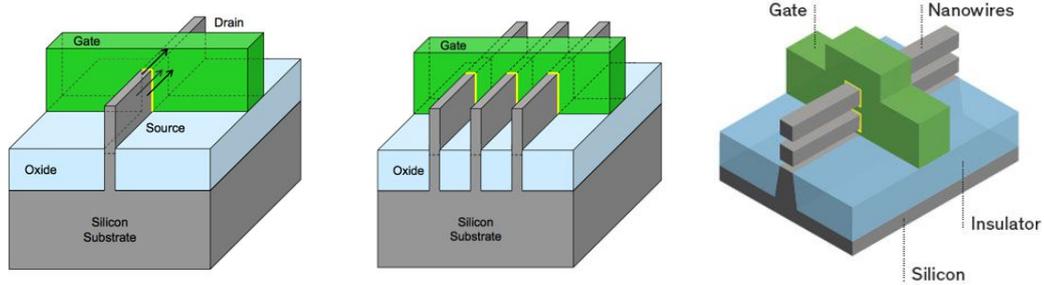


Figure I- 3: Représentation schématique de transistors FinFET. A gauche un transistor 3D Fin-Fet au centre un transistor 3D Fin-Fet à plusieurs ailerons et à droite un transistor à base de nano fils empilés

Ces nouvelles architectures, appelées FinFET (*Fin Field Effect Transistor*), possèdent une structure différente du transistor planaire représenté ci-avant. Les canaux, cette fois en trois dimensions, possèdent des structures d'ailerons (*fins* en anglais). Ils sont recouverts par la grille afin d'augmenter leur surface de contact par effet 3D (représentée en jaune sur le schéma). Leur nombre est multiplié pour maximiser le contact lors du recouvrement par la grille. D'autres techniques sont en cours de développement, tel que l'empilement de nanofils, afin de maximiser autant que possible la densité sur la puce tout en réduisant l'espace occupé (**Figure I-3** droite)

La clé de l'amélioration de la capacité des transistors réside dans les dimensions de ces structures lignes / espaces, nécessitant un fort rapport de forme avec une largeur (*critical dimension* (CD)) faible pour augmenter leur densité et une hauteur élevée pour obtenir un meilleur contrôle électrostatique du canal de conduction. Obtenues par lithographie, elles doivent être de la plus faible dimension possible et de la meilleure uniformité pour pouvoir en disposer autant que possible les unes à côté des autres sans augmenter la taille du transistor. Aujourd'hui, le CD des ailerons atteint les 7 nm (Efraín Altamirano-Sánchez, Zheng Tao, 2017).

I.2 La lithographie : principe, contraintes et avenir

L'invention de la lithographie remonte au XVIII^{ème} siècle en Allemagne. Son nom provient du grec « lithos » pierre et « graphein » écrire. En effet, la lithographie est une technique d'impression où des motifs sont reproduits à plusieurs exemplaires grâce à un tracé sur une pierre.

Aujourd'hui, la lithographie est la technique utilisée dans l'industrie du semi-conducteur pour créer des motifs à l'échelle nanométrique. On trouve plusieurs types de lithographie dont :

- La photolithographie
- La lithographie à interférence (*interference lithography* IL)
- La lithographie à faisceau d'électrons (*e-beam lithography*, appelée lithographie e-beam)

Dans les trois cas, des résines sont exposées à un certain type de radiation (photons, électron...). Ces radiations permettent la formation de motifs qui peuvent ensuite être transférés dans divers matériaux.

I2.1 La photolithographie

I21.A Principe de la photolithographie

La photolithographie est, des trois techniques exposées ci-dessus, la plus utilisée. La **Figure I- 4** présente brièvement le principe de fonctionnement de ce procédé. Elle est constituée de

trois éléments principaux : une source, un masque et une lentille. Une résine polymère photosensible déposée sur un substrat est exposée à des photons émis par une source lumineuse de longueur d'onde fixée diffusée à travers un masque. La projection se fait via la lumière à la longueur d'onde fixée provenant de la source qui traverse un masque sur lequel sont définis des motifs. Les motifs opaques du masque transparent (généralement du chrome sur du quartz) forment un réseau diffractant la lumière incidente. Dans le but de réduire toujours plus la résolution, la lumière constituée maintenant des motifs du masque arrive sur la lentille qui joue le rôle inverse d'une loupe : c'est une lentille convergente. En traversant la lentille, les motifs voient leur taille réduite. In fine, une résine photosensible est insolée par la lumière dans certaines zones correspondant aux motifs du masque avec des tailles réduites grâce au passage dans la lentille. Sous l'action de la radiation lumineuse perçue, une réaction chimique a lieu au sein de la résine, induisant une différence de solubilité entre les zones exposées et non exposées. Deux types de résine existent, les résines positives et négatives. Les résines positives possèdent un composé photo actif (PAG *Photo Acid Generator*) dont les zones exposées subissent une modification de solubilité et sont retirées par rinçage. Les résines négatives, où les zones exposées subissent une réticulation via des agents réticulants photo actifs présents au sein de la résine, permettent de conserver les motifs exposés lors de l'étape de rinçage : l'apport de photons induit une réaction de réticulation entre les chaînes de la résine la rendant insoluble dans les solvants. Le développeur, solvant contenant des composés acido-basiques, permet de solubiliser la résine non exposée (cas de la résine négative) et d'obtenir les motifs du masque sur la plaque, avec une topographie permettant de transférer, cette fois via des étapes de gravure sèche, les motifs précédents dans des couches intermédiaires appelées masque dur, généralement des couches anti-réfléctives type SiARC (*Silicium Anti-Reflective Coating*) et SOC (*Spin on Carbon*).

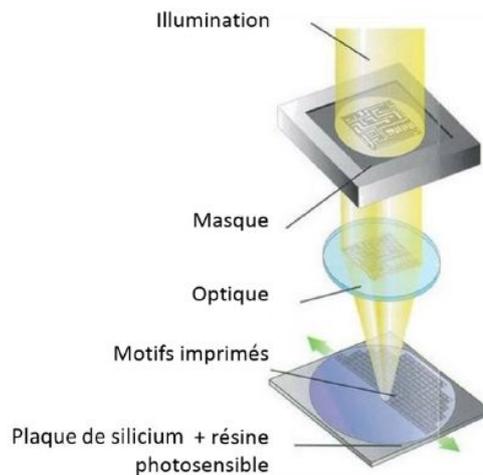


Figure I- 4: Représentation schématique du fonctionnement de la photolithographie

La lithographie est une technique basée sur la diffraction de la lumière, dont la résolution atteignable repose sur la loi de Rayleigh :

$$R = k \times \frac{\lambda}{NA}$$

Equation I - 1: Equation de Rayleigh

Avec :

R : Résolution ou dimension critique

k : Constante (influence système optique et résolution d'écriture)

λ : Longueur d'onde émise par la source lumineuse

NA : Ouverture numérique de la lentille avec $NA = n \sin \theta$ (NA = 0,93 pour lithographie optique et NA = 1,35 pour lithographie par immersion)

n : Indice de réfraction du milieu

θ : Ouverture angulaire de la lentille

La lithographie optique par projection à une longueur d'onde de 193 nm est aujourd'hui utilisée en production. Elle permet l'obtention de motifs dont le pitch atteint des valeurs minimums de 160-180 nm, avec des résolutions de 80-90 nm. Toutefois, il existe une taille de motifs minimale en dessous de laquelle la limite de diffraction de la lumière est atteinte et où la lithographie optique par projection est obsolète : elle ne peut créer des motifs avec des tailles inférieures à celle de la diffraction de la lumière, dû à la loi de Rayleigh.

Afin d'augmenter la résolution (et de diminuer la taille des motifs) les différents paramètres présents dans l'équation de Rayleigh ont été modifiés au cours des années.

La longueur d'onde λ de la source lumineuse a été progressivement diminuée au fil des ans, de 463 nm en 1980 à 193 nm depuis les années 2000. Diminuer la longueur d'onde de 193 nm à 157 nm a été abandonné, dû à l'absorption de la lumière de nombreux matériaux à cette longueur d'onde.

La lentille de projection possède une **ouverture numérique NA** qui a été augmentée au cours des ans dans le but d'augmenter la résolution. L'augmentation de son ouverture angulaire θ ne peut être infinie, puisqu'elle est accompagnée de l'augmentation de la taille de la lentille. Une lentille de taille trop importante représenterait un défi technologique inatteignable.

Néanmoins, un dernier terme peut encore être modifié pour augmenter la résolution : il s'agit de l'**indice de réfraction n** du milieu dans lequel a lieu la lithographie. Traditionnellement, la lithographie est réalisée dans l'air, qui possède un indice de réfraction de 1,00. Néanmoins, en changeant de milieu et en se plaçant dans un milieu possédant un indice de réfraction plus élevé, il est possible d'augmenter encore la résolution : il s'agit de la lithographie à immersion.

I21.B La lithographie optique à 193nm à immersion

Dans le cas d'une lithographie réalisée sous air, l'indice de réfraction du milieu est de 1,00. A 193 nm, l'ouverture numérique de la lentille est de 0,93. L'utilisation d'une lentille plus petite ou de même taille mais sans changement de longueur d'onde, afin d'obtenir des périodes plus petites, implique la nécessité d'augmenter la valeur du facteur NA et de ce fait l'indice de réfraction du milieu. Plusieurs liquides à hauts indices de réfraction ont été évalués au fil des ans. In fine, c'est l'eau qui a été retenue ($n_{\text{eau}} = 1,4366$ à 21,5°C). Les périodes atteintes sont inférieures à celles qui pourraient être obtenues avec une lithographie à 157 nm. En effet, une diminution de la longueur d'onde de 193 à 157 nm ne représente qu'environ 23% de réduction des dimensions tandis qu'une augmentation de l'indice de réfraction de 1 à 1,43 représente 43% de réduction. Un autre avantage majeur est la cohérence de cette technique par rapport à la lithographie optique, du point de vue du matériel utilisé (lentilles, résine photo-active, masques...) (Sanders, 2010). Toutefois, cette méthode, introduite en 2005 dans les procédés de production atteint aujourd'hui sa limite. La lithographie optique par immersion, avec des résolutions de 40 nm, ne répond plus aux attentes des industriels pour les nœuds technologiques de 7 nm et au-delà (Hu, Gopinadhan, & Osuji, 2014). Une autre limitation de la lithographie

optique à des résolutions aussi extrêmes est la difficulté à former certaines géométries. Comme les lentilles ne sont assez larges pour capturer le premier ordre de diffraction, les arêtes vives sont arrondies, distordant le dessin initial. Pour utiliser cette technique aux nœuds sub-60 nm, les designs ont dû être adaptés et transformés en réseaux de lignes coupées, ce qui est utile pour certaines techniques abordées par la suite.

I21.C La lithographie à multiples étapes

La lithographie à étapes multiples (*multiple patterning lithography* (MP)) s'est progressivement développée, jusqu'à être utilisée en production en complément de la lithographie optique à immersion.

Le procédé à double étape (*double patterning*) est présenté sur le schéma de gauche de la **Figure I- 5**. Il est également connu sous le nom de **LELE** (Lithographie-Gravure-Lithographie-Gravure soit en anglais *Litho-Etch-Litho-Etch*) qui consiste à réaliser une première lithographie, à transférer les motifs dans un masque dur, puis à réaliser une seconde lithographie sur la première en décalant les motifs d'un demi pas afin d'exposer les nouveaux motifs au milieu des précédents. Par exemple, des lignes de 30 nm de largeur et de 120 nm de pitch sont exposées et gravées. Chaque ligne est alors distante de 90 nm. La deuxième lithographie se décale d'un demi-pas par rapport à la précédente soit de 60 nm : les nouvelles lignes imprimées se situent entre les précédentes à une distance de 30 nm. Un réseau de lignes de 30 nm et espacées de 30 nm (pour une période de 60 nm) est alors obtenu permettant de diviser par deux le pitch de la lithographie. L'avantage majeur de cette technique réside dans l'utilisation de lithographie optique, et ne nécessite donc pas l'introduction de nouveaux procédés, hormis une optimisation des techniques de gravure et des techniques d'alignement des plaques qui doivent être plus agressives.

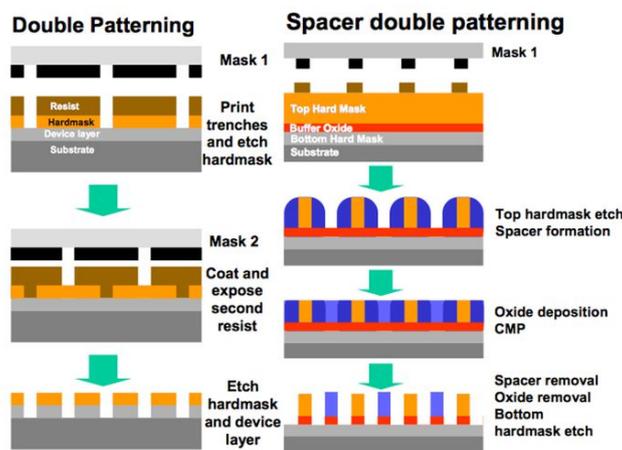


Figure I- 5: Représentation schématique du procédé d'impression double LELE (à gauche) et du procédé SADP (à droite) (Source : ITRS 2012)

Outre le procédé double LELE présenté ici, des études portent également sur le procédé quadruple LELELELE. Néanmoins, le problème majeur avec cette technique réside dans les erreurs d'alignement des masques (erreurs de placements) entre les différentes étapes du procédé qui augmentent considérablement le nombre de puces défectueuses (Willson & Roman, 2008).

Une alternative du procédé précédent est l'impression multiple auto-alignée à double (*self-aligned double patterning* SADP) ou quadruple motifs (*self-aligned quadruple patterning* SAQP), aujourd'hui utilisée dans des procédés de production. Elle est présentée sur le schéma de droite de la **Figure I- 5**. Comme précédemment, une première étape de lithographie est réalisée et transférée dans un masque dur (en orange sur le schéma). Un dépôt de matériaux en phase gazeuse est réalisé soit par vapeur chimiques (*Chemical Vapor Deposition* CVD) soit par couches atomiques (*Atomic Layer Deposition* ALD) (nitrure de silicium SiN, dioxyde de silicium SiO₂...). Les matériaux sont déposés sur les guides (masques durs) obtenus par lithographie et gravure : des espaceurs sont formés. Un oxyde est déposé dans les espaces laissés vacants entre les espaceurs, qui sont ensuite retirés par gravure. Une division de la période de lithographie par deux est ainsi possible. Une autre variante de cette technique est possible comme présentée sur le schéma de la **Figure I- 6**. Au lieu de déposer un oxyde entre les espaceurs, le masque dur (également appelé mandrel) est retiré par gravure : seuls les espaceurs sont conservés, offrant des largeurs de guides pouvant atteindre 7 nm et des pitches agressifs (les pitches de lithographie sont, avec cette technique, divisés par deux) pour les nœuds de 10, 7 et 5 nm (Yaegashi et al., 2011)(Oyama et al., 2014).

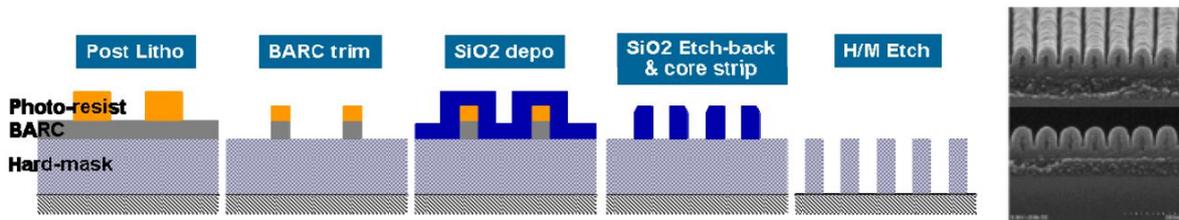


Figure I- 6: Représentation schématique du procédé de lithographie par espaceur (Self-Aligned Double Patterning SADP) (adapté de Yaegashi – SPIE 2011 - (Yaegashi et al., 2011)) et coupe en microscopie à balayage (MEB) de l'étape 3 : dépôt de SiO₂ sur résine de lithographie

Aujourd'hui, des procédés de triple impression (LELE ou LFLE -Litho/ Freeze/ Litho/ Etch) et de SAQP (quadruple) sont utilisés pour la production de puces dans les nœuds avancés.

I2.2 Les techniques émergentes

La lithographie optique à immersion ne permet plus de satisfaire les demandes des industriels : la diminution de la longueur d'onde a atteint ses limites, et augmenter l'indice de réfraction du milieu n'est pas possible indéfiniment. Afin de continuer à augmenter la résolution des motifs, il est nécessaire de mettre au point de nouvelles méthodes de lithographie pour continuer à progresser dans le développement de la nano fabrication. Le SADP, qui n'est maintenant plus assez résolvant, pourrait être remplacé par le SAQP : toutefois, la complexité et la hausse des coûts des procédés associés font de cette technique une alternative à court terme en attendant une nouvelle lithographie plus résolvante.

I22.A L'extrême ultraviolet

Aujourd'hui la lithographie dans l'extrême ultraviolet (EUV) est la technique la mieux placée pour répondre aux limitations de la lithographie actuelle et à être intégrée en production. Proposée en 1985, elle utilise des longueurs d'ondes ultraviolets (UV) dans la région de 11-14 nm. La source utilisée est un laser haute puissance frappant une gouttelette d'étain, formant un plasma émettant un rayonnement à une longueur d'onde de 13,5 nm. La matière absorbant en quelques nanomètres les photons à ces longueurs d'onde, l'utilisation de lentilles n'est pas

possible : elles sont remplacées par des miroirs. Le problème principal des miroirs est leur faible ouverture numérique, introduisant la nécessité d'en utiliser plusieurs (entre 6 et 14 selon la valeur de NA désirée). Toutefois, les miroirs ne sont jamais entièrement réfléchissants : le fait d'en utiliser plusieurs amplifie les pertes, qui doivent être compensées via la puissance de la source. Or cette puissance est limitée bien qu'elle se rapproche de la limite visée de 250 W pour des applications en production de masse (Martin van den Brink, 2016). Aujourd'hui utilisée en production risquée pour le nœud « 7nm » de Samsung et bientôt par TSMC, cette technologie est encore limitée par l'absence de matériau satisfaisant pour servir de pellicule protectrice des miroirs, limitant la longévité et l'utilisation de ces machines par ailleurs très onéreuses (plus de 250 millions de dollars par scanner). Son coût extrêmement élevé ne pourra pas être supporté par toutes les entreprises d'où la poursuite de la recherche et du développement sur les autres techniques. ("Samsung Electronics Starts Production of EUV-based 7nm LPP Process," n.d.) (S.-S. Kim et al., 2017)

I22.B La lithographie par nano-impression

La lithographie par nano-impression (*Nano-impression Lithography* NIL) est apparue à la fin des années 1990 et consiste à répliquer dans un matériau mou (une résine polymère) un modèle prédéfini. Elle a suscité immédiatement beaucoup d'intérêt, majoritairement grâce à son coût de fabrication faible et à sa forte capacité de production possible. Contrairement à la photolithographie, sa résolution n'est pas limitée par les effets de diffraction des longueurs d'onde. Elle dépend de la méthode de fabrication du moule et de la résine utilisée pour le transfert. Ce dernier est fabriqué par lithographie e-beam sur des substrats de silicium ou d'alumine puis transféré, sous forme de moule souple, dans un matériau siliconé.

Une représentation schématique du processus est présentée sur la **Figure I- 7**.

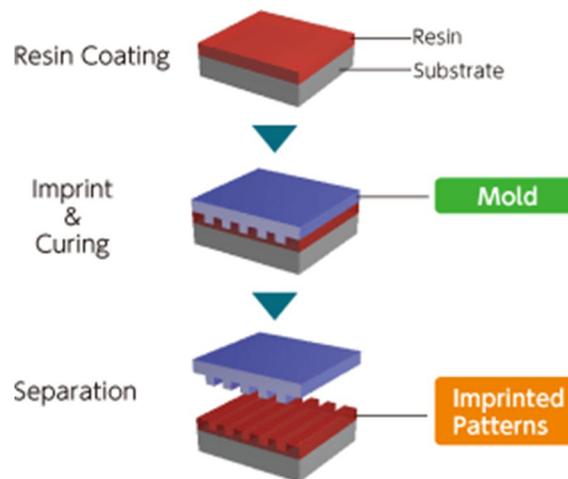


Figure I- 7: Représentation schématique de la nano-impression

Le moule (en violet), contenant l'inverse (ou le négatif) des motifs désirés est mis en contact et pressé sur une résine préalablement étalée sur un substrat choisi. Par action mécanique, les motifs sont transférés dans la résine. Après traitement, le moule souple est retiré et peut-être utilisé plusieurs fois. Deux types de nano-impression coexistent :

- la nano-impression thermique, la première développée en 1995, consiste à chauffer le moule déposé sur la résine. La température de transition vitreuse (T_g) de la résine, plus faible que la température appliquée au moule, permet aux chaînes de polymères de la résine d'épouser

la forme du moule et de ses motifs. Afin de conserver la forme donnée à la résine, le moule est refroidi à une température inférieure à la Tg de la résine avant d'être retiré afin que son retrait n'induisse pas un effondrement des motifs ainsi formés. (Chou, Krauss, & Renstrom, 1995)

- la nano-impression par UV fut développée quelques années après la nano-impression thermique. Cette technique consiste à déposer le moule sur une couche de résine chauffée à une température supérieure à la transition vitreuse des chaînes de polymères constitutives de la résine. Une fois en contact, l'ensemble moule - résine est insolé : les UV irradient la résine, causant son durcissement par réticulation. Le moule est retiré laissant les motifs imprimés dans la résine. Cette technique permet de travailler à des températures faibles et ainsi d'éviter toute dégradation de la résine. (Haisma, Verheijen, van den Heuvel, & van den Berg, 1996)

I22.C La lithographie par faisceau d'électrons

La lithographie e-beam consiste en un canon d'électrons (50-100 keV) qui écrit des modèles définis dans une résine sensible aux électrons. Les électrons impactant la résine génèrent des électrons secondaires de plus faible énergie qui forment des radicaux libres et des radicaux cations (cas des résines à amplification chimique *Chemically Amplified Resist* (CAR)). La désactivation de ces espèces intermédiaires par fragmentation ou réaction avec la résine constitue un changement chimique dans la dite-résine. Une étape de rinçage retire les zones impactées de la résine et permet de conserver les zones non-impactées par le faisceau d'électrons. Cette technique permet d'écrire des motifs jusqu'à une résolution de 10 nm. Néanmoins, elle présente des inconvénients, dus à la diffusion des électrons dans la résine et à leur rétrodiffusion sur le substrat. La technique, bien que prometteuse, n'est pas assez rapide actuellement pour être transposable industriellement mais est largement utilisée pour la création de masques utilisés par la lithographie à immersion ou le nano-imprint.

Une méthode alternative a vu le jour, l'écriture directe par faisceaux d'électrons parallèles (*Massively Parallel-Electron Beam Direct Write*, appelé multi-beam). Basée sur le même principe que l'e-beam, elle associe plusieurs faisceaux d'électrons en parallèle, chacun travaillant sur des zones proches pour diminuer le temps d'écriture. (Pourteau et al., 2016) (Fay et al., 2016)

I22.D L'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs

Parmi les autres techniques de lithographie alternatives existantes aujourd'hui, une s'avère particulièrement prometteuse grâce à un bas coût de procédé et des faibles périodes accessibles (inférieures à 10 nm). Il s'agit de l'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs (*Block Copolymer BCP Directed -Self-Assembly* DSA) qui est présenté dans cette thèse. La force de ségrégation entre les blocs permet la formation de cylindres ou des lignes de faibles dimensions, pouvant aller jusqu'à des périodes de 5 nm (Lane et al., 2017) (Isono, Ree, Tajima, Borsali, & Satoh, 2018).

L'avantage majeur de cette technique est sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité, mais également son prix, beaucoup plus attrayant par exemple que la quadruple impression ou l'EUV.

I.3 L'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs

I3.1 Les copolymères à blocs : définition

Les copolymères à blocs sont pour la première fois apparus en 1950, Ils étaient alors utilisés comme tensioactifs et commercialisés sous le nom « Pluronics® » pour le lavage de textiles (Morris, 2015).

Dès 1956, ils ont connu un fort essor avec la mise au point de la polymérisation anionique simplifiant leur synthèse. Ils sont aujourd'hui très majoritairement utilisés dans l'industrie des élastomères. L'activité de recherche sur les copolymères à blocs a toutefois connu un véritable bond en avant il y a une vingtaine d'années quand l'idée d'utiliser ces structures en micro-électronique est apparue. (Mansky, Harrison, Chaikin, Register, & Yao, 1996)

Parmi les copolymères à blocs sont présents les copolymères diblocs (constitués de deux blocs de structure chimique différente), les copolymères triblocs et ainsi de suite. Toutefois, ce sont les copolymères diblocs qui ont reçu le plus d'attention au cours des dernières années dans le domaine de la micro-électronique.

Un copolymère dibloc est constitué de deux blocs distincts ici notés A et B, tel que le copolymère puisse s'écrire A-b-B, composés chacun d'une série de monomères, comme représenté sur la **Figure I- 8**.

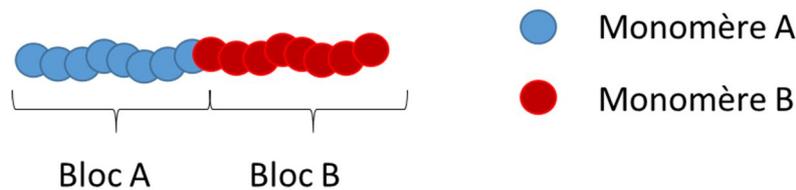


Figure I- 8: Structure schématique d'un copolymère dibloc

Si les deux blocs possèdent des paramètres de solubilité différents, ils tendent à minimiser leur énergie libre (et leur surface de contact) en se repoussant, ce qui induit une séparation entre eux. L'intérêt d'utiliser des copolymères à blocs (et non un mélange de deux homopolymères) réside dans la liaison covalente qui les lie l'un à l'autre : ainsi, la séparation de phase engendrée n'a lieu que sur une échelle de taille proche de celle du copolymère, soit de l'ordre de la dizaine de nanomètre (Morris, 2015). Les micro domaines obtenus ont une taille pouvant aller de 5 à 100 nm en fonction des propriétés des polymères le constituant (Stoykovich & Nealey, 2006). De par la séparation de phases, plusieurs morphologies à l'équilibre peuvent être obtenues tels que des morphologies cylindriques, lamellaires, gyroides et sphériques.

L'intérêt des copolymères à blocs pour la micro-électronique se base sur leur capacité d'auto-assemblage à l'échelle mésoscopique. Plus couramment, le terme historique de séparation microphasique est utilisé. Cette séparation est générée par l'incompatibilité chimique entre les deux blocs du copolymère, qui est représenté par le paramètre d'interaction de Flory Huggins χ , explicité dans l'**Equation I - 2**.

$$\chi_{A/B} = \frac{Z}{kBT} (\epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})^2)$$

Equation I - 2: Calcul du paramètre de Flory Huggins

Avec :

ϵ_{XY} : Energie d'interaction entre les polymères X et Y

k_B : Constante de Boltzmann

T : Température

Z : Nombre de voisins dans une configuration de polymère

Une valeur positive du paramètre de Flory-Huggins χ correspond à une nette répulsion entre les deux blocs en présence, engendrant une séparation de phase, alors qu'une valeur négative correspond à une énergie engendrant un mélange. Le paramètre, comme visible dans l'équation, évolue inversement avec la température c'est-à-dire que plus la température augmente et plus la valeur de χ sera faible, favorisant le mélange.

L'obtention de morphologies (cylindrique, lamellaire...) est possible grâce à la liaison covalente qui lie les deux polymères ou les deux blocs : sans cette liaison, les deux polymères subirait une séparation macrophasique. (F. S. Bates & Fredrickson, 2008).

En fonction du degré de polymérisation (N) du copolymère à blocs et de la température de procédé, lorsque le χ entre les deux blocs est positif, l'obtention de structures microphasiques avec un copolymère à blocs est possible. La force de l'interaction répulsive est caractérisée par le produit χN . A partir d'une valeur limite correspondant au produit $\chi N > 10,4$ (dû aux valeurs d'énergies libre des lamelles versus l'énergie libre des copolymères désordonnés) appelé transition ordre-désordre, le système peut s'auto-assembler formant alors des micro-phases. La séparation est d'autant plus importante que le produit χN est élevé (répulsion entre les deux blocs importante et / ou masse molaire du copolymère à blocs élevée et / ou température faible).

La **Figure I- 9** présente le diagramme de phase pour un copolymère à blocs polystyrène-*bloc*-polydiméthylsiloxane PS-*b*-PDMS. En-dessous de la valeur seuil de $\chi N = 10,4$ (pour un copolymère à blocs symétrique) aucune séparation de phase ne peut avoir lieu (cas des copolymères à blocs de très faibles masses molaires ou des températures de procédé très élevées). Au-delà, plusieurs morphologies peuvent se former à l'équilibre en fonction de la fraction volumique de chacun des blocs dans le copolymère. Ainsi, des sphères de PS se forment pour une faible fraction volumique ($f_{PS} = 0,10$ par exemple), puis des cylindres ($f_{PS} = 0,20$) et enfin des lamelles en cas d'égalité des fractions volumiques ($f_{PS} = f_{PDMS} = 0,50$). A l'interface entre les phases cylindriques et lamellaires, une dernière phase est formée : ce sont les structures gyroides (H.-C. Kim, Park, & Hinsberg, 2010).

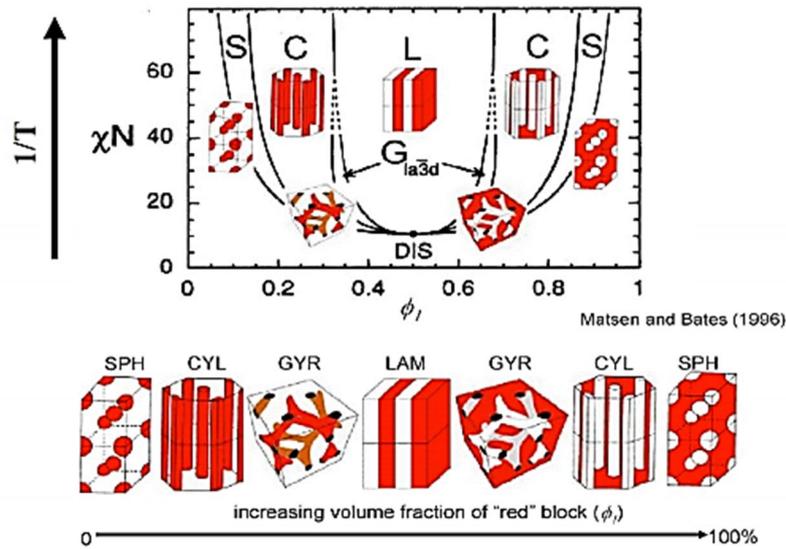


Figure I- 9: Diagramme de phase pour un copolymère dibloc polystyrène-*bloc*- poly(1,1-diméthylsiloxane) PS-*b*-PDMS (Matsen & Bates, 1997)

Ce « type » de diagramme de phase, à savoir l'évolution dans les morphologies, est valable quel que soit le type de copolymère diblocs utilisé, et non spécifiquement au PS-*b*-PDMS. En modifiant la composition chimique des copolymères à blocs les zones de transition entre phases peuvent varier. Des copolymères de 3 blocs ou plus ont été étudiés permettant d'élargir encore la gamme de morphologies existantes à l'équilibre, passant de 4 (sphériques, cylindriques, lamellaires et gyroïdes) à plus de 12 (Zheng & Wang, 1995).

I3.2 Auto-assemblage des copolymères à blocs

I32.A La période des copolymères à blocs

La période du copolymère à blocs (L_0) est un paramètre clé pour l'industrie du semi-conducteur. En effet, cette période régit les tailles (ou les périodes) des domaines formés, et de ce fait les tailles des lignes ou des cylindres (piliers ou trous pour des applications de contact électrique par exemple). La **Figure I- 10** présente des chaînes de copolymères assemblées. La période L_0 correspond à une répétition de motifs, c'est-à-dire dans le cas présent un bloc bleu et un bloc rouge (ou par exemple un bloc PS et un bloc PDMS) c'est-à-dire, à l'échelle microscopique, à deux fois la longueur statistique de deux chaînes de polymères dans un état ordonné.

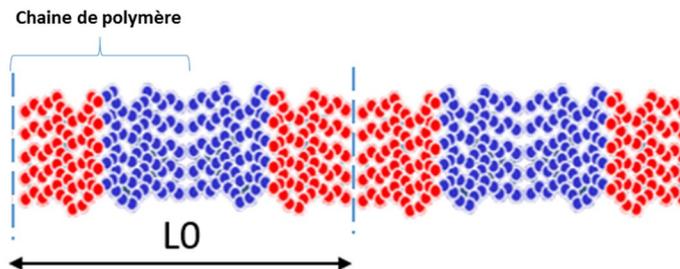


Figure I- 10: Période des copolymères à blocs

En fonction des groupes de recherche (Sivaniah et al., 2008)(Matsushita et al., 1990), différentes lois de proportionnalité ont été établies et s'accordent toutes sur la proportionnalité entre la période et le degré de polymérisation du polymère:

$$L_o \propto N^\alpha$$

Equation I - 3: Loi de proportionnalité pour la détermination de la période du copolymère à blocs

L'exposant α varie en fonction du degré de séparation de phase. Le diagramme de phase tel que présenté (**Figure I-9**) peut être découpé en trois segments horizontaux définissant des zones de ségrégation caractéristiques de trois valeurs de α différentes :

- **Limite de ségrégation forte** (SSL pour Strong Segregation Limit) $\chi N \gg 100$. Le segment en question se situe dans la partie supérieure du diagramme de phase, où le produit χN est élevé. Les études théoriques fixent dans cette zone la valeur du coefficient α à 2/3. Cette valeur est confirmée expérimentalement par plusieurs groupes. (J. D. Cushen, Bates, et al., 2012)(Hashimoto, Shibayama, & Kawai, 1980)
Une loi de proportionnalité plus précise fait également intervenir le paramètre de Flory-Huggins χ tel que :

$$L_o \propto a * N^{2/3} * \chi^{1/6}$$

Equation I - 4: Loi de proportionnalité pour la détermination de la période du copolymère à blocs dans la limite de ségrégation forte

avec a la longueur statistique du monomère.

- **Limite de ségrégation faible** (WSL pour Weak Segregation Limit) $\chi N < 40$. Dans ce segment, le produit χN est réduit à une valeur faible, avoisinant la transition ordre – désordre. A ce niveau, le coefficient α est proche de 1/2.
- **Limite de ségrégation intermédiaire** (ISR pour Intermediate Segregation Region) $40 < \chi N < 100$. Elle constitue le cœur de diagramme, où la valeur de α varie entre 0,72 et 1,017 (études théoriques) ou 0,80 et 0,83 (études expérimentales). (Sivaniah et al., 2008)

Afin d'avoir des structures stables et à l'équilibre, il est préférable de se situer dans le régime de forte ségrégation. Le copolymère à blocs le plus étudié à ce jour est le polystyrène-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) PS-*b*-PMMA. Le paramètre de Flory-Huggins de ce copolymère à blocs est calculé aux alentours de 0,049 à 200°C. La période la plus faible atteinte aujourd'hui est de 17,5-19 nm (Anastasiadis, Russell, Satija, & Majkrzak, 1989), ce qui correspond aux prévisions théoriques du régime de forte ségrégation où $\alpha = 2/3$. Toutefois, l'industrie micro-électronique faisant face à une constante réduction des tailles des motifs de lithographie, la période minimale de 20 nm du PS-*b*-PMMA ne suffira pas.

132.B Introduction aux copolymères à blocs high χ

De nouveaux copolymères à blocs avec une valeur de χ plus élevée, appelés high χ sont en développement, pour outrepasser la limitation de taille du PS-*b*-PMMA en réduisant d'avantage la période. L'augmentation du paramètre de Flory-Huggins est obtenue par la mise en place de nouveaux couples de polymères. En conservant une valeur du produit χN supérieur à 10,4 pour obtenir la micro-séparation des deux blocs, le degré de polymérisation de ces nouveaux copolymères peut alors être diminué (et de ce fait leur période). On peut citer, parmi les nouveaux couples le PS-*b*-PDMS ($\chi = 0,11$ à 150°C), le polystyrène-*bloc*-poly(acide lactique) PS-*b*-PLA ($\chi = 0,075$ à 150°C) (Sinturel, Bates, & Hillmyer, 2015), ou encore le PLA-*b*-PDMS ($\chi \approx 0,94$ à 25°C) qui possède une des valeurs de χ la plus proche de l'unité reportée

aujourd'hui. (Rodwogin, Spanjers, Leighton, & Hillmyer, 2010). D'autres copolymères à blocs à base de fer, moins connus, voient également le jour. (Chernyy et al., 2017)(Hempenius, Lammertink, Péter, & Vancso, 2003).

La hausse du paramètre de Flory-Huggins est accompagnée de plusieurs phénomènes :

- La diminution des masses molaires, et de ce fait de la **diminution de la période** des copolymères à blocs. La limite pour avoir un auto-assemblage dans les copolymères à blocs doit être telle que le produit χN (avec N le degré de polymérisation) soit supérieur à 10,4: ainsi, plus le paramètre χ est élevé et plus il est possible d'avoir une organisation avec des masses molaires faibles, et ainsi diminuer la période du copolymère à blocs. L'auto-assemblage de copolymères à blocs possédant des masses molaires inférieures à 2,2 kg/mol a été démontré avec une période de 6 nm (J. D. Cushen, Otsuka, et al., 2012) (Kwak et al., 2017).
- La **baisse des rugosités** des lignes de copolymère à blocs, synonyme d'une hausse de répulsion entre les deux blocs. L'augmentation de χ entraîne une augmentation de la répulsion entre les blocs : les domaines sont mieux définis et permettent de diminuer les rugosités (J. M. Kim et al., 2016).
- Le **contrôle de l'interface supérieure** : augmenter la valeur de χ a conduit à l'introduction de blocs à base de siloxanes dans les copolymères à blocs, nécessitant l'ajout d'une étape de contrôle de l'interface supérieure dans le procédé. La tension de surface des siloxanes avoisine les 20 mN/m, ce qui est très faible par rapport au bloc organique voisin qui lui approche plutôt les 30-40 mN/m. Cette forte différence d'énergie se traduit par la ségrégation sélective du bloc inorganique à l'interface avec l'air et accroît la difficulté de contrôler l'orientation du copolymère à blocs.
- L'**augmentation de la sélectivité à la gravure** : le bloc organique présent possède une meilleure résistance à la gravure, ce qui permet une amélioration de la fidélité des motifs du copolymère à blocs après transfert : les groupements inorganiques introduits dans les nouvelles structures de copolymères à blocs (PDMS, poly (ferrocenylsilane), ...), soumis à un plasma oxydant forment l'oxyde correspondant, très résistant à la gravure. La fidélité du motif d'origine (copolymère à blocs) est ainsi parfaitement conservée lors du transfert. (Jung & Ross, 2007)(Legrain et al., 2017)

Les matériaux high χ peuvent-être classés en plusieurs familles : ceux qui repartent de la structure du bien connu PS-*b*-PMMA en y intégrant des nouveaux groupes et de nouvelles fonctionnalités et ceux qui possèdent des blocs tout à fait différents du PS et du PMMA.

a) High χ par modification du PS-*b*-PMMA

D'autres auteurs sont repartis de la structure du PS-*b*-PMMA en y ajoutant un troisième monomère : c'est le cas par exemple de Zhou et al. qui introduisent du vinylnaphtalène dans la chaîne du bloc PS : le paramètre χ entre les deux blocs est ainsi doublé. (Zhou, Janes, Kim, Willson, & Ellison, 2016) Brewer et Arkema ont aussi développé un copolymère high χ dit PS-*b*-PMMA modifié (Guerrero et al., 2017).

b) High χ par introduction de nouvelles chimies de polymères

On peut citer entre autres le PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA (Rodwogin et al., 2010) dont le paramètre χ avoisine l'unité, le polystyrène-*bloc*-poly (2-vinylpyridine) PS-*b*-P2VP (Zhang et al., 2016) ou encore le PLA-*b*-PS-*b*-PLA (Vanderlaan & Hillmyer, 2016). La synthèse des blocs est assez rapide : les monomères sont largement utilisés en industrie, il n'y a donc pas besoin de réaliser de présynthèse de monomères. Enfin cette solution offre accès à une très large gamme de produits dont les propriétés sont bien connues. Le PLA est utilisé du fait de son caractère dégradabile, ce qui en fait un très bon groupe partant, et le PDMS est utilisé pour son caractère inorganique ce qui en fait un très bon masque lors de la gravure.

c) High χ par modification du bloc PS

Maher, Bates et Wilson sont les pionniers et les leaders de ces modifications : la plupart de leurs travaux sur les copolymères high χ est basée sur la modification du bloc styrène.

A partir d'une structure de base composée de deux groupements styrène représentée sur la **Figure I- 11**, La modification des groupements R1 et R2 permet d'augmenter ou de diminuer le χ de la molécule.

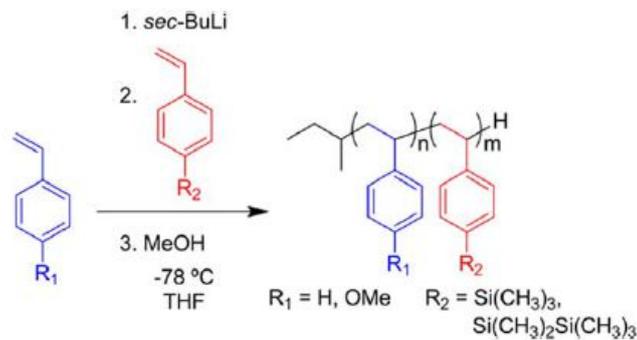


Figure I- 11: Modification des blocs pour copolymères high χ

Le bloc bleu est ici le bloc possédant la plus haute énergie de surface : l'ajout de fonctions type méthoxy augmente la polarité de la molécule et donc son énergie de surface (polaire et donc totale). Au contraire, le bloc rouge représente le bloc de plus faible énergie de surface : les fonctions silicones ajoutées tendent à diminuer l'énergie de surface, tout en ajoutant un composé inorganique qui va jouer un rôle de masque dur en gravure (Durand et al., 2015). La gamme de copolymères synthétisables, et donc de χ accessibles est très large : il existe la possibilité de créer une bibliothèque entière à partir deux blocs de base. Le seul inconvénient notable réside dans la synthèse des monomères qui peut parfois s'avérer compliquée et rajoute une étape au procédé de synthèse et de purification.

I32.C Les techniques d'assemblage des copolymères à blocs

Tels que déposés en film mince sur une plaque, les copolymères à blocs sont dans un état dit désordonné, où les domaines entre chaque bloc ne sont pas définis. Les différents paramètres de dépôt du film (vitesse de dépôt, évaporation du solvant, ...) peuvent légèrement influencer la forme des chaînes sur la plaque. Toutefois, l'ordre est figé à cette étape dû à la faible cinétique d'auto-assemblage des chaînes. La micro-séparation de phase est avant tout un phénomène thermodynamique, nécessitant un apport d'énergie au système pour engendrer la micro-séparation des chaînes.

La méthode la plus utilisée à ce jour est le recuit thermique. La plaque est déposée dans un four chauffé à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux blocs et inférieure à leur température de dégradation. La cinétique de la micro-séparation des phases est accrue due à la hausse de mobilité des chaînes : les domaines entre les blocs se forment.

La mise en place de l'auto-assemblage des chaînes par recuit sous vapeur de solvant (STVA *Solvent Thermal Vapor Annealing*) est utilisée depuis de nombreuses années. Soumis à une atmosphère saturée en solvant les chaînes de polymère gonflent et sont plastifiées, induisant une baisse de leur température de transition vitreuse. Cette baisse est accompagnée d'une augmentation de la mobilité des chaînes permettant la micro-séparation de phase. Bien que nécessitant une durée plus longue que le recuit thermique, le recuit sous vapeur de solvant a su trouver sa place, notamment par la possibilité d'organiser des copolymères à blocs à basse température de dégradation ou d'établir des surfaces d'affinité préférentielle (ou non) au niveau des interfaces. Le gonflement des chaînes permet de jouer à la fois sur la période L_0 et sur la commensurabilité due au confinement du film (Shelton, Jones, Dura, & Epps, 2016).

Des techniques combinant le recuit sous vapeur de solvant et le recuit thermique ont également vu le jour, cumulant les avantages des deux techniques (Cummins, Mokarian-Tabari, Andreazza, Sinturel, & Morris, 2016).

I32.D Le contrôle de l'orientation des copolymères à blocs

Les morphologies présentant un intérêt en micro-électronique sont les lamelles (pour des applications lignes – espace) et les cylindres (pour des applications contacts). Les blocs du copolymère doivent être orientés sur le substrat de telle sorte que les motifs définis par celui-ci puissent être transférés dans le substrat ou dans les matériaux sous-jacents. Ils doivent posséder une orientation perpendiculaire comme présenté sur la **Figure I- 12** (A et B), c'est-à-dire que les deux blocs du copolymère doivent être en contact avec la surface du substrat. Les lamelles orientées perpendiculairement forment une structure ligne / espace, et les cylindres orientés perpendiculairement des contacts. Certaines publications font référence à des cylindres orientés parallèlement en monocouche sur le substrat (**Figure I-12 D**), et ensuite transférés sous forme de ligne / espace. Cette technique requiert toutefois un contrôle très fin des paramètres de gravure (Girardot et al., 2014).

Après avoir obtenue l'orientation désirée, un des deux blocs est retiré, par dissolution ou gravure en fonction des matériaux présents (Geckeler & Nishide, 2010). Le bloc restant sert de masque pour le transfert par gravure des motifs dans un masque dur sous-jacent.

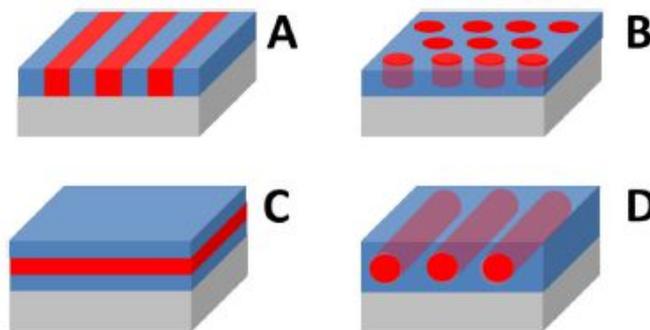


Figure I- 12: Orientation des blocs (A : lamelles perpendiculaires // B : cylindres perpendiculaires // C : lamelles parallèles // D : cylindres parallèles) (Morris, 2015)

I32.D -1 Effet de la commensurabilité avec l'épaisseur de film

L'orientation des copolymères à blocs en film mince est fonction des tensions interfaciales, à l'interface avec le substrat et à l'interface avec l'air. Une interface sans affinité préférentielle pour un des deux blocs du copolymère, communément appelée « neutre », oriente le copolymère à blocs perpendiculairement. Si l'interface présente une affinité préférentielle pour un des deux blocs une couche de mouillage se forme, orientant le copolymère à blocs parallèlement à l'interface. Trois termes sont assez récurrents dans la littérature : mouillage symétrique, mouillage asymétrique et neutre. La partie présente est basée sur l'explication des interfaces dans le cas de copolymères à blocs lamellaires. Toutefois, elle est également valable dans le cas de copolymères à blocs cylindriques.

La **Figure I- 13** présente les différents cas possibles, en fonction de l'affinité des interfaces.

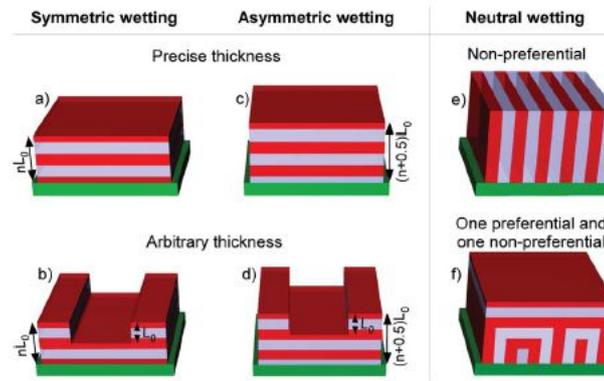


Figure I- 13: Orientation du copolymère à blocs et influence de l'affinité des interfaces en fonction de la commensurabilité ((Hu et al., 2014)

-Mouillage symétrique (**Figure I- 13** a) et b)): c'est le cas où l'affinité de l'interface inférieure et supérieure sont affines pour le même bloc : le même bloc mouille préférentiellement l'interface supérieure et inférieure. Le copolymère possède une épaisseur préférentielle proportionnelle à $n L_0$.

- Mouillage asymétrique (**Figure I- 13** c) et d)): c'est le cas où l'affinité de l'interface inférieure et supérieure ne sont pas préférentielles pour le même bloc : chaque bloc mouille une interface différente. Le copolymère possède une épaisseur préférentielle proportionnelle à $(n+0,5) L_0$.

- Mouillage neutre ou sans affinité préférentielle (**Figure I- 13** e) et f)): dans cette configuration, l'interface inférieure ne possède pas d'affinité préférentielle pour les blocs du copolymère. Les blocs sont alignés perpendiculairement. En revanche, en fonction de l'affinité de l'interface supérieure, l'alignement des blocs peut-être soit perpendiculaire sur toute l'épaisseur du film (cas e) soit perpendiculaire seulement à l'interface avec le substrat et posséder une couche de mouillage à l'interface supérieure (cas f).

Dans le cas où l'interface inférieure est préférentielle pour un bloc, deux cas peuvent se présenter, en fonction de l'épaisseur de film utilisée :

- L'épaisseur de film est proportionnelle à $n L_0$ (mouillage symétrique) ou $(n+0,5) L_0$ (mouillage asymétrique) (**Figure I- 13** a) et c): le film est plat. Le film est dit commensurable.

- L'épaisseur de film ne respecte pas la commensurabilité (**Figure I- 13** b) et d): les copolymères à blocs s'organisent sous forme d'ilots pour réduire leur énergie libre de manière à être commensurable avec la période du copolymère. Dans le cas d'un mouillage asymétrique (ex : énergie de surface de l'air et du substrat différent) le copolymère prend une épaisseur fonction de $(n + 0,5) L_0$. Des ilots ou des trous se forment dans le film de copolymère à blocs avec une hauteur (ou une profondeur en fonction des cas de $1 L_0$. Le système tend à retrouver une épaisseur commensurable, caractéristique d'une énergie libre minimale.

Kim et Bates ont développé une méthode utilisant la commensurabilité des copolymères afin de déterminer la neutralité de la sous-couche. (S. Kim et al., 2013) Cette méthode consiste à mesurer la hauteur de marche à l'intérieur des ilots et des trous formés dans le film afin d'obtenir des informations sur les interactions aux interfaces inférieures. Cette méthode trouve une application toute particulière dans le cas où un des deux blocs possède une forte affinité pour l'air : l'orientation des motifs ne peut être déterminée par simple observation de l'assemblage en vue de dessus, dû à la couche de mouillage supérieure qui empêche l'observation.

Deux cas peuvent se présenter :

- La hauteur de marche mesurée est égale à un multiple de L_0 : le cas est présenté sur la **Figure I- 13** b) et d) où les deux interfaces sont affines pour un bloc.
- La hauteur de marche mesurée est égale à une demi-période $0,5L_0$: une des deux interfaces possède alors une affinité non préférentielle pour le copolymère à blocs. La **Figure I- 14** présente les deux cas possibles :
 - a) Cas de gauche : L'air est neutre pour le copolymère. Les deux blocs sont présents à l'interface supérieure, et le substrat possède une affinité pour un des deux blocs (cas du PS-*b*-PMMA).
 - b) Cas de droite : L'air possède une affinité pour un des deux blocs. Les deux blocs du copolymère sont présents à l'interface inférieure, le substrat ne présente pas d'affinité préférentielle pour les blocs du copolymère (cas d'un copolymère high χ à base de siloxane).

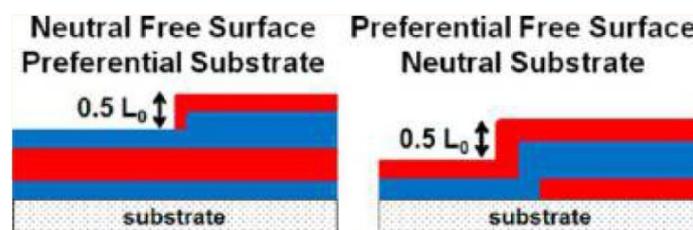


Figure I- 14: Représentation schématique de la marche de démouillage (S. Kim et al., 2013)

Différentes méthodes existent aujourd'hui pour orienter les copolymères à blocs perpendiculairement sur un substrat. La plus connue consiste à utiliser une sous-couche de copolymère statistique possédant les mêmes monomères que le copolymère à blocs, dite « neutre », c'est-à-dire qui présente la même tension interfaciale envers chacun des blocs du copolymère. Toutefois, d'autres méthodes moins utilisées ont été mises au point au cours des années et méritent un regard, comme présenté dans la partie suivante.

I32.D -2 Orientation des copolymères à blocs à l'interface inférieure

Quelle que soit la méthode utilisée, dans le cas où l'orientation du copolymère à blocs se fait via une sous-couche polymère, la sous-couche doit être greffée ou réticulée sur le substrat pour ne pas être dissoute lors de l'étape de dépôt du copolymère à blocs.

La première méthode utilisée pour contrôler les affinités de surface se base sur l'utilisation de produits à base de thiols appelés SAMs : « self-assembled monolayers » (monocouches auto-assemblées). Les SAMs sont des composés formés de deux groupements : un groupement de tête qui peut être fonctionnalisé, présentant une affinité pour une surface (thiols, silane ou phosphate) et un groupement de corps. Plus couramment, les SAMs sont formés d'un mélange d'alcane linéaires de thiols avec des extrémités de chaînes polaire et apolaires : $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{HS}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$, ... Elles possèdent l'avantage, de par leur structure cristalline, de rendre la surface plate et impénétrable. (Bain, Biebuyck, & Whitesides, 1989). Elles présentent des difficultés de greffage (faible épaisseur de sous-couche donc peu d'écrantage du substrat, composé volatiles) et de contrôle des énergies de surface (modification de l'énergie de surface après greffage, reproductibilité,..) par rapport à d'autres techniques. Elles ne sont utilisées que quand la synthèse d'un copolymère statistique greffable n'est pas possible.

La technique la plus couramment utilisée aujourd'hui vise à utiliser un copolymère statistique greffable. Il s'agit d'un copolymère comprenant les mêmes monomères que le copolymère à blocs, placés de manière aléatoire le long de la chaîne. Le copolymère statistique est greffé sur le substrat pour neutraliser la surface, la rendant ainsi tout autant attractive pour les deux blocs et permettant l'orientation perpendiculaire des blocs du copolymère. Le film de copolymère statistique greffé est couramment appelé sous-couche. Cette technique a été utilisée pour la première fois par Mansky et al. en 1997 avec un copolymère statistique poly (styrène – *stat*- méthacrylate de méthyle) P(S-*r*-MMA). La synthèse est réalisée en polymérisation radicalaire contrôlée avec le TEMPO (2, 2, 6,6-tetramethylpiperidinyloxy) comme agent de contrôle. En plus de permettre l'obtention d'une dispersité faible, l'agent de contrôle utilisé possède une liaison hydroxy terminale qui se greffe sur le substrat (dans le cas présent le silicium) par polycondensation. La neutralité du substrat est obtenue en faisant varier le ratio styrène/méthacrylate de méthyle dans le copolymère statistique pour obtenir une égalité telle que :

$$\Delta\gamma_f = \gamma_{M-f} - \gamma_{S-f} = 0 \Leftrightarrow \gamma_{M-f} = \gamma_{S-f}$$

Equation I - 5: Détermination de la neutralité d'une sous-couche pour un copolymère à blocs donné

Avec γ_{M-f} : Tension de surface entre l'homopolymère PMMA et le copolymère statistique fonction de la quantité de styrène notée f

γ_{S-f} : Tension de surface entre l'homopolymère PS et le copolymère statistique fonction de la quantité de styrène notée f

γ_f : Tension de surface du copolymère P(S-*r*-MMA)

Pour arriver à déterminer la neutralité de la sous-couche, ou sa non-affinité préférentielle, la tension de surface entre chaque homopolymère constitutif du copolymère à blocs est mesurée par rapport à une sous-couche, γ_{M-f} et γ_{S-f} puis la différence entre les deux tensions interfaciales est calculée $\gamma_{M-f} - \gamma_{S-f}$. Différents ratios entre les deux monomères au sein de la sous-couche sont testés afin d'obtenir un graphique représentant la composition de la sous-couche en fonction de

la différence de tension interfaciale. La courbe ainsi formée, présentée sur la **Figure I- 15**, coupe l'axe des ordonnées en zéro au point où $\gamma_{M-f} = \gamma_{S-f} = 0$ (la différence entre les deux tensions interfaciales est égale à zéro). A cette valeur correspond une composition de sous-couche sans affinité préférentielle pour les deux blocs du copolymère.

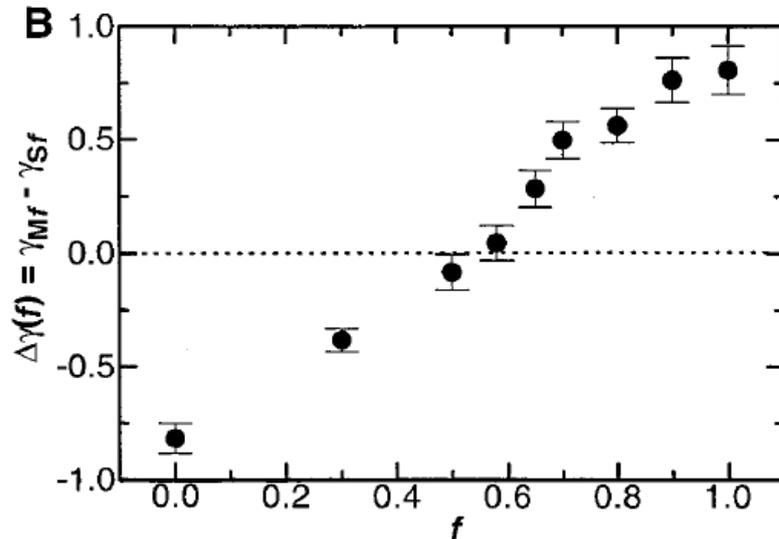


Figure I- 15: Evolution de la différence de tension interfaciale entre PS et PMMA vis à vis de sous-couches à différentes composition ((Mansky, Liu, Huang, Russell, & Hawker, 1997))

Une fois la sous-couche greffée, les interactions entre les polymères et la surface sont équilibrées : on considère le substrat (constitué du copolymère statistique) comme neutre. Dans le cas présent, la neutralité du substrat est obtenue avec une fraction volumique de styrène de 0,57, valeur à laquelle la surface n'a aucune affinité préférentielle pour les deux blocs du copolymère permettant l'orientation perpendiculaire de ces blocs (Mansky, Liu, Huang, Russell, & Hawker, 1997).

Afin d'illustrer ce phénomène, la **Figure I- 16** présente l'évolution de l'orientation d'un copolymère à blocs lamellaires PS-*b*-PMMA sur une sous-couche PS-*r*-PMMA à différentes fractions de PS (f_{PS}), fraction volumique s'étalant de $f_{PS} = 0,48$ à $f_{PS} = 0,74$ (de gauche à droite). Pour $f_{PS} = 0,48$ une orientation parallèle et perpendiculaire du copolymère à blocs est obtenue : la sous-couche possède une affinité pour le PMMA. Quand la fraction de PS augmente, telle que $0,53 < f_{PS} < 0,64$, le copolymère à blocs est orienté perpendiculairement sur toute la surface de l'échantillon. C'est la fenêtre de procédé de la sous-couche pour ce copolymère à blocs, où la sous-couche ne présente pas d'affinité préférentielle pour les deux blocs. Au-delà de $f_{PS} = 0,64$ une orientation mixte du copolymère à blocs est à nouveau obtenue, la sous-couche est affine pour le PS.

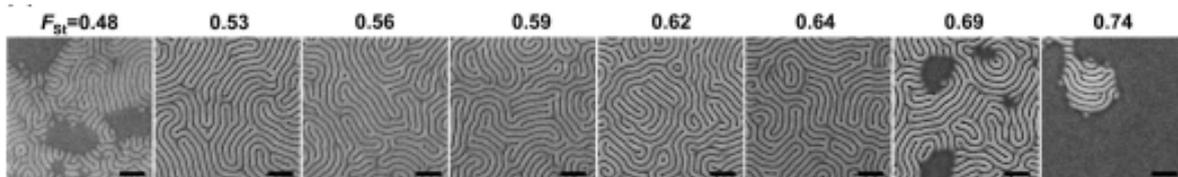


Figure I- 16: Evolution de l'orientation d'un copolymère à blocs lamellaire PS-*b*-PMMA en fonction de la composition de la sous-couche (Han, Stuen, La, Nealey, & Gopalan, 2008)

D'autres recherches ont mis en avant l'intérêt d'ajouter un troisième monomère, non aux extrémités des chaînes mais placé de manière aléatoire dans la chaîne au sein de la structure du copolymère statistique. Ce troisième monomère possède des fonctions greffables, telles que le 2-hydroxyéthylméthacrylate (noté HEMA) (US20140370198A1, 2014)(Ji, Liu, Son, et al., 2008) et permet d'augmenter la vitesse de greffage de la sous-couche à la surface du substrat.

D'autres méthodes font référence à l'ajout d'un monomère avec des fonctions réticulables tels que le méthacrylate de glycidyle (GMA), réticulable grâce à sa fonction époxyde (Han, Stuen, La, Nealey, & Gopalan, 2008), des monomères benzocyclobutène (Ryu, Shin, Drockenmuller, Hawker, & Russell, 2005), réticulables par l'ouverture du cycle tendu de butène, ou encore via l'introduction d'un monomère possédant un groupe azide, réticulable par température ou insolation UV (Bang et al., 2007).

L'impossibilité de synthétiser une sous-couche neutre à partir des monomères constituant le copolymère à blocs a déjà été rencontré plusieurs fois: le poly(styrène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) PS-*b*-PEO, le poly(isoprène)-*b*-poly(acide lactique) PI-*b*-PLA, le PS-*b*-PLA ou encore le PS-*b*-P2VP (Gu, Hong, & Russell, 2012) ne peuvent posséder une sous-couche de copolymère statistiques, dues aux fonctions de leurs monomères. Des sous-couches sans affinité préférentielle de nature chimique différente du copolymère à blocs sont alors nécessaires. Pour orienter perpendiculairement au substrat un copolymère à blocs PS-*b*-PDLA l'utilisation d'un copolymère statistique PS-*r*-PMMA est possible (Keen et al., 2012). L'orientation perpendiculaire d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA a également été rendue possible par l'utilisation de copolymères statistiques poly(styrène-*r*-4- azidovinyl-benzene) (C. M. Bates et al., 2011).

D'autres techniques ont également été mises au point, mais sont néanmoins moins utilisées que les copolymères statistiques greffables. Dans certains cas où il n'est pas possible de synthétiser des copolymères statistiques, l'utilisation d'un mélange d'homopolymères greffables de même nature que les constituants du copolymère à blocs peut se révéler être une solution intéressante. Afin d'éviter la séparation des phases, due à l'incompatibilité des deux monomères, plusieurs solutions ont été développées: ajout d'une seconde étape de greffage (G. Liu et al., 2009) (She, Lo, & Ho, 2013) ou ajout d'un compatibilisant. Le compatibilisant est un copolymère à blocs de faible masse molaire composé des deux homopolymères (Ji, Liu, Zheng, et al., 2008) permettant d'homogénéiser le mélange des deux homopolymères.

Outre l'utilisation d'homopolymères, des recherches font état de l'utilisation de copolymères à blocs en tant que sous-couche neutre, avec une masse molaire inférieure à celle du copolymère à blocs qui sera déposé à leur surface pour former les motifs, (Gu et al., 2012) allant jusqu'à utiliser des oligomères (masse molaire $M_n \approx 2500$ g/mol) (Ji, Liao, & Nealey, 2010).

Enfin, des méthodes physiques sont reportées en littérature : l'oxydation de sous-couches polystyrène par plasma O₂ (Stuen et al., 2007) ou son irradiation par insolation UV (Sun, Wang, & Liou, 2016) : dans les deux cas, les chaînes de PS sont oxydées, augmentant l'énergie de surface de la sous-couche de telle sorte qu'elle ne possède plus d'affinité préférentielle pour aucun des deux blocs du copolymère. D'autres techniques plus « exotiques » ont également vu le jour, tel que l'orientation par champ électrique (Amundson et al., 1991)(Morkved et al., 1996), l'orientation par champ magnétique (Majewski, Gopinadhan, & Osuji, 2012) ou encore l'orientation par cisaillement (Albalak & Thomas, 1994).

I32.D -3 Orientation des copolymères à blocs à l'interface supérieure

Le PS-*b*-PMMA, copolymère à blocs le plus étudié dans le domaine de la micro-électronique, est composé de deux blocs qui possèdent quasiment la même affinité vis-à-vis de l'air. Aucun contrôle de l'interface supérieure n'est nécessaire pour conserver l'orientation perpendiculaire à l'interface avec l'air (Mansky, Russell, et al., 1997). Seule la tension de surface de l'interface inférieure est à contrôler. Toutefois, dès que de nouvelles chimies de polymère sont utilisées, et notamment des structures dites high χ , de nouveaux problèmes apparaissent. Les structures dont le paramètre χ est différent possèdent la plupart du temps de fortes différences d'énergie de surface. Cette différence résulte en une ségrégation des domaines avec le bloc d'énergie de surface la plus faible placé à l'interface supérieure, perturbant alors l'assemblage. En migrant à l'atmosphère il crée une couche de mouillage (cas du polystyrène-*bloc*-poly (4-trimethylsilylstyrène)-*bloc*-polystyrène, avec le bloc polytrimethylsilylstyrène migrant à l'atmosphère), mais surtout une orientation parallèle des blocs par rapport à l'interface supérieure empêchant ainsi tout transfert des motifs par gravure dans le substrat. Il est nécessaire, outre le contrôle de l'interface inférieure, de veiller en fonction du copolymère à blocs à l'interface supérieure. Pour cela, une surcouche supérieure a été développée, appelée « *top-coat* » (C. M. Bates et al., 2012). Elle est déposée, généralement par « spin-coating », sur le copolymère à blocs, pour occulter l'effet de l'air. Comme les sous-couches neutres, elle ne possède pas d'affinité préférentielle pour les blocs, orientant ainsi le copolymère à blocs perpendiculairement au niveau de l'interface supérieure.

Un exemple schématique de « *top-coat* » est présenté sur la **Figure I- 17**:

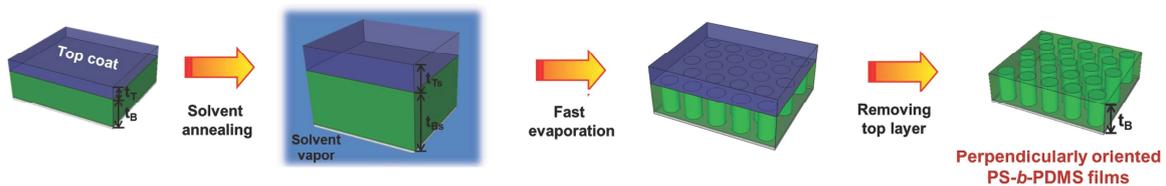


Figure I- 17: Représentation schématique d'une surcouche (topcoat) (E. Kim, Kim, Lee, Ross, & Son, 2014)

La composition du copolymère qui constitue le « *top-coat* » doit être choisie afin que l'affinité de chacun des blocs envers le « *top-coat* » soit égale. Le solvant de dépôt doit également être optimisé : si le copolymère à blocs est soluble dans ce dit-solvant, il ne sera pas possible de le déposer sur celui-ci. Kim et al. utilisent un copolymère poly (alcool vinylique) (PVA) hydrolysé, déposé par spin-coating dans une solution d'eau ou de méthanol (qui ne solubilisent pas le copolymère à blocs). Bates et al. utilisent quant à eux un anhydride maléique, présenté sur la **Figure I- 18**. Sous sa forme d'acide carboxylique il présente un fort caractère polaire et donc facilite son dépôt sur le copolymère à blocs dans un solvant polaire (dans lequel le copolymère à blocs n'est pas soluble). Une fois déposé, il est chauffé, ce qui induit la fermeture du cycle et la formation d'un composé chimique sans affinité préférentielle pour les blocs du copolymère. (C. M. Bates, Maher, Janes, Ellison, & Willson, 2014)

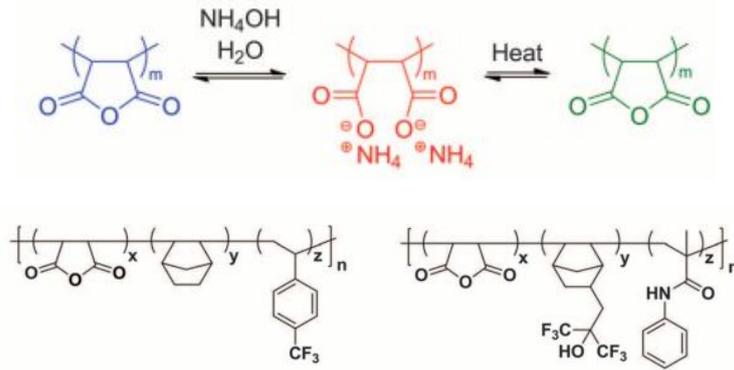


Figure I- 18: Mécanisme de changement de structure de l'anhydride maléique permettant le dépôt d'une surcouche et exemples de structures de « top-coat »

Les études reportent d'autres techniques afin d'obtenir un « top-coat » en s'affranchissant d'un anhydride maléique peu stable dans le temps. Zhang et Clark ont proposé une méthode innovante pour orienter perpendiculairement un copolymère high χ PS-*b*-P2VP sur toute l'épaisseur du film sur un substrat en le formulant avec un additif. Cet additif migre en surface du film durant l'étape de spin-coating et de recuit, formant ainsi un « top-coat ». Les énergies interfaciales entre le « top-coat » et les deux blocs du copolymère sont égales, le copolymère à blocs est ainsi orienté perpendiculairement au niveau de l'interface supérieure. (Zhang et al., 2016). IBM possède une méthode d'orientation de copolymère à blocs high χ avec un « top-coat » intégré au copolymère à blocs : le copolymère à blocs polystyrène-*bloc*-poly (méthyl 5-méthyl-2-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylate) PS-*b*-PTMC-Me est formulé avec un additif fluoré. L'affinité préférentielle de cet additif pour le bloc de plus forte énergie (PTMC-Me) contrebalance les effets de la migration du bloc PS. Ainsi, PS et (PTMC-Me plus additif) ont des tensions de surface quasiment identiques et s'orientent perpendiculairement à l'air. Le principal avantage de cette technique par rapport aux précédentes est l'absence totale de « top-coat » (retrait et/ou dépôt) ce qui permet de gagner un temps considérable dans le procédé (Vora et al., 2016).

La dernière technique évoquée ici dans le contrôle des interfaces supérieures est présentée par le CNRS, LTM et Arkema sur le copolymère à blocs high χ poly (1,1-diméthylsilacyclobutane)-*b*-polystyrène PDMSB-*b*-PS. Le PDMSB est un bloc inorganique qui migre à l'interface avec l'air du fait du silicium présent dans sa structure. Contrairement aux autres techniques, le copolymère à blocs est utilisé seul, mais déposé en surépaisseur et recuit dans des guides de fort rapport d'aspect obtenus par lithographie. Les blocs s'organisent perpendiculairement au fond des guides et parallèlement à l'atmosphère. La différence entre cette méthode et les autres réside dans l'absence de sous-couche greffée sur les guides avant le dépôt du copolymère à blocs, faisant gagner une étape au procédé (Bai, Gadelrab, Alexander-Katz, & Ross, 2015). Un procédé de gravure permet de retirer la surépaisseur où le copolymère est orienté parallèlement au substrat pour ne conserver que la partie où il est orienté perpendiculairement. L'image de gauche de la **Figure I- 19** est une image de microscopie électronique à balayage (MEB) présentant l'organisation des lamelles de PDMSB-*b*-PS dans les guides après l'étape de recuit. L'image de droite montre le bloc PDMSB après gravure de la couche supérieure et retrait sélectif des blocs PS (Legrain et al., 2017).

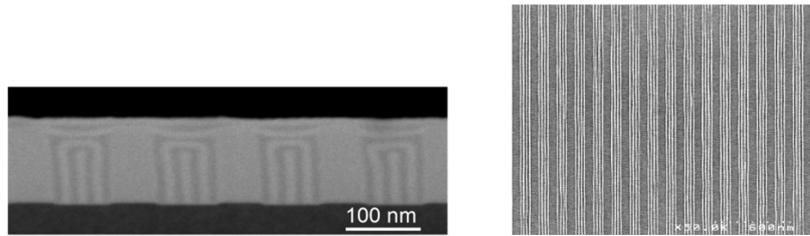


Figure I- 19: Contrôle des interfaces: procédé de planarisation par gravure

Toutefois il faut être précautionneux quant à l'épaisseur de copolymère à blocs déposée qui doit être conséquente. En surface libre, c'est-à-dire en l'absence de motifs directionnels, la chimie de gravure d'un tel procédé doit être telle qu'elle permette de graver le « top-coat » et s'arrête exactement à l'interface entre l'orientation parallèle et perpendiculaire du copolymère à blocs.

I32.E L'ordre dans les copolymères à blocs en surface libre

Dans le processus de caractérisation d'un copolymère à blocs, la première étape consiste à l'étudier sur une surface libre en configuration de film mince. Le copolymère à blocs est déposé sur une sous-couche sans affinité préférentielle pour un des blocs du copolymère et recuit afin d'engendrer l'auto-assemblage.

Les copolymères, en surface libre, ne possèdent pas d'ordre à longue distance : ils s'organisent de manière désordonnée. Des domaines sont formés, appelés réseaux (ou grains). Cette absence d'organisation à longue distance se traduit par des défauts au sein de l'organisation. Classiquement, le terme *fingerprint* de l'anglais empreinte digitale est utilisé pour caractériser la forme que prend l'assemblage du copolymère à blocs en l'absence de contrainte (physique ou chimique) pour le diriger (cf. **Figure I- 16**).

A l'interface des grains, des défauts d'uniformité sont présents. Dans le cas des copolymères à blocs lamellaires deux types de défauts sont présents :

- Les disinclinaisons, représentées sur l'image CD-SEM en vue de dessus (*Critical Dimension (CD)*) de gauche de la **Figure I- 20**, plus couramment appelés bloc isolés.
- Les dislocations, représentées sur les images CD-SEM du centre et de droite de la **Figure I- 20**, qui, en fonction du bloc concerné, sont appelées fins de chaînes ou multiplications.

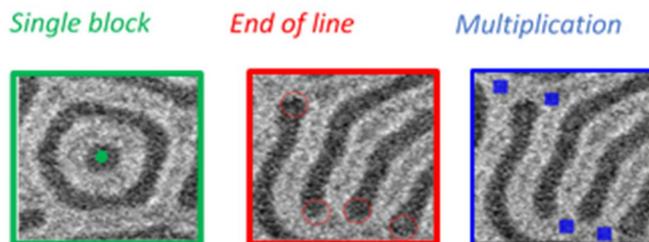


Figure I- 20: Images CD-SEM des défauts formés pendant l'auto-assemblage d'un copolymère à blocs lamellaire (adapté de (Claveau et al., 2016))

Une notion importante dans le cas des copolymères lamellaires est le réseau: un réseau regroupe un ensemble de lamelles d'un des blocs reliées une à l'autre. Deux types de domaines existent :

-Un domaine dit à haut degré de continuité qui présente un réseau étendu, c'est-à-dire de larges zones sans défauts.

-Un domaine dit à faible continuité qui présente au contraire un nombre plus importants de défauts, avec de nombreux segments distincts non reliés les uns aux autres. (Tong & Sibener, 2013)

I32-E-1 Optimisation de la composition d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA

La **Figure I- 21** représente deux copolymères à blocs lamellaires de deux compositions volumiques distinctes : PS / PMMA 55/45 à gauche et PS / PMMA 50/50 à droite. Pour chaque copolymère, la connectivité des réseaux pour chaque bloc est mise en avant. Les images de gauche représentent la continuité des domaines de PS et les images de droite la continuité des réseaux de PMMA, avec, pour chaque réseau différent, une couleur différente.

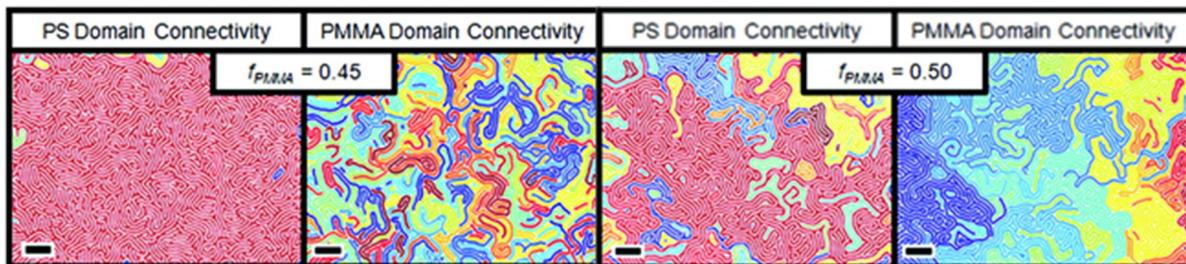


Figure I- 21: Connectivité des réseaux de PS et de PMMA pour (à gauche) un rapport de fraction volumique entre blocs 55-45 et (à droite) 50-50 (adapté de (Campbell, Lau, Feaver, & Stoykovich, 2012))

Dans le cas du copolymère de composition 55/45 le bloc PS (image de gauche) présente majoritairement dans le copolymère à blocs recouvre entièrement l'image avec un seul et même réseau. Le bloc PMMA (image de droite) est présent sous forme de nombreux segments, et aucun réseau ne recouvre l'image entièrement. Une légère différence de composition entraîne une forte variation de connectivité des réseaux des différents blocs.

Lorsque le PS et le PMMA sont en égales proportions, la connectivité des deux blocs est similaire : le copolymère à blocs possède une bonne symétrie. (Campbell, Lau, Feaver, & Stoykovich, 2012)

Des études sur l'asymétrie des copolymères à blocs ont montré qu'il est peu probable que le PS-*b*-PMMA soit parfaitement symétrique pour une fraction volumique $f_{PMMA} = 0,50$. La fraction de PMMA où la symétrie entre les deux blocs serait optimale, c'est-à-dire où le système n'a aucune courbure spontanée dépend plus précisément de la longueur du segment statistique (a) de chacun des blocs PS et PMMA du copolymère telle que précisé dans l'**Equation I-6**:

$$f_{PMMA,sym} = \frac{a_{PMMA}}{a_{PMMA} + a_{PS}}$$

Equation I - 6: Détermination de la fraction volumique de PMMA à laquelle le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA est symétrique (Campbell et al., 2012)

En utilisant les longueurs de segment statistique tel que $a_{PS} = 6,8 \text{ \AA}$ et $a_{PMMA} = 7,4 \text{ \AA}$, la fraction volumique de PMMA pour obtenir une symétrie parfaite est déterminée à $f_{PMMA} = 0,52$, c'est-à-dire dans un système légèrement plus riche en PMMA. Des études sur d'autres structures copolymères à blocs, le polystyrène-*bloc*-polyisoprène PS-*b*-PI et poly(éthylène)-*bloc*-poly(oxybutylène) ont montré que la valeur de symétrie pouvait même avoisiner une valeur $f = 0,59$ (Khandpur et al., 1995)(Ryan, Mai, Fairclough, Hamley, & Booth, 2001).

Outre les études théoriques mises en place, de nombreux paramètres expérimentaux peuvent être optimisés lors du passage du copolymère à blocs en masse (*bulk* en anglais) au copolymère à blocs sous forme de films minces pour augmenter la taille des grains et ainsi diminuer ses défauts (durée et température de recuit, épaisseur du film, degré de polymérisation du copolymère...).

I3.3 Diriger l'assemblage des copolymères à blocs

Un des plus importants enjeux pour l'intégration dans l'industrie microélectronique des copolymères à blocs reste l'absence d'ordre à longue distance à la surface du substrat, dû à l'absence de contrôle d'emplacement des motifs et aux différents réseaux et joints de grains. Afin de répondre à ce problème technique, des méthodes d'alignement externes sont nécessaires pour aligner le copolymère ou le diriger (d'où le terme *Directed* dans le nom DSA). Deux méthodes d'alignement existent: la grapho-épitaxie, qui se base sur des méthodes physiques, et la chemo-épitaxie, qui se base sur des méthodes chimiques, voire hybrides.

I33.A L'épitaxie physique ou grapho-épitaxie

La grapho-épitaxie utilise le contrôle physique pour aligner les copolymères à blocs: cette technique consiste à déposer le copolymère à blocs dans des motifs (ligne / espace ou contact) appelés guides obtenus par lithographie conventionnelle. La présence d'un guide physique de part et d'autre contraint le copolymère à blocs à s'orienter le long de ces lignes, et permet l'obtention d'un ordre à longue distance. La **Figure I- 22** présente l'alignement d'un copolymère à blocs lamellaires dans des guides par grapho-épitaxie.

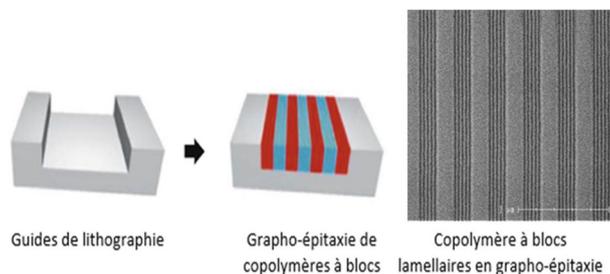


Figure I- 22: Schéma représentatif de la grapho-épitaxie et image CD-SEM de copolymère à blocs lamellaires aligné par grapho-épitaxie (adapté de (Jeong, Kim, Kim, Moon, & Kim, 2013))

I33.A-1 Influence de l'affinité des guides pour l'alignement des copolymères à blocs

En fonction de l'affinité des flancs et du fond des guides, plusieurs orientations du copolymère à blocs peuvent-être obtenues.

a) Rôle de l'affinité des flancs

L'affinité des flancs des guides est un paramètre à contrôler dans tout procédé de grapho-épitaxie. Dans le cas d'un copolymère PS-*b*-PMMA, ceux-ci peuvent avoir trois affinités : une affinité pour le bloc PS, une affinité pour le bloc PMMA, ou une absence d'affinité préférentielle pour les deux blocs.

Dans le cas où le fond des guides permet d'orienter perpendiculairement le copolymère à blocs, si les flancs ne présentent pas d'affinité préférentielle pour les deux blocs, ceux-ci s'orienteront perpendiculairement aux guides, formant alors un alignement en échelle. Cette

orientation ne possède pas d'utilité dans l'étude présente et n'est de ce fait pas approfondie dans cette partie.

Si les flancs possèdent une affinité pour un des deux blocs, deux alignements différents du copolymère à blocs peuvent être obtenus. La **Figure I- 23** présente l'organisation schématique d'un copolymère à blocs lamellaire en grapho-épitaxie en fonction de l'affinité (PS ou PMMA affine) des guides. Dans le cas précis où un CD de guide est égal à 2 fois la période du copolymère, deux types de structures peuvent être obtenues :

- Un guide avec une affinité pour le PS (schéma de gauche) possède un bloc de PS central et deux demi-blocs de PS de part et d'autre sur chacun des flancs, dû à leur affinité préférentielle pour le PS.
- Un guide avec une affinité pour le PMMA (schéma de droite) possède deux blocs de PS : les flancs sont mouillés par des demi-blocs de PMMA.

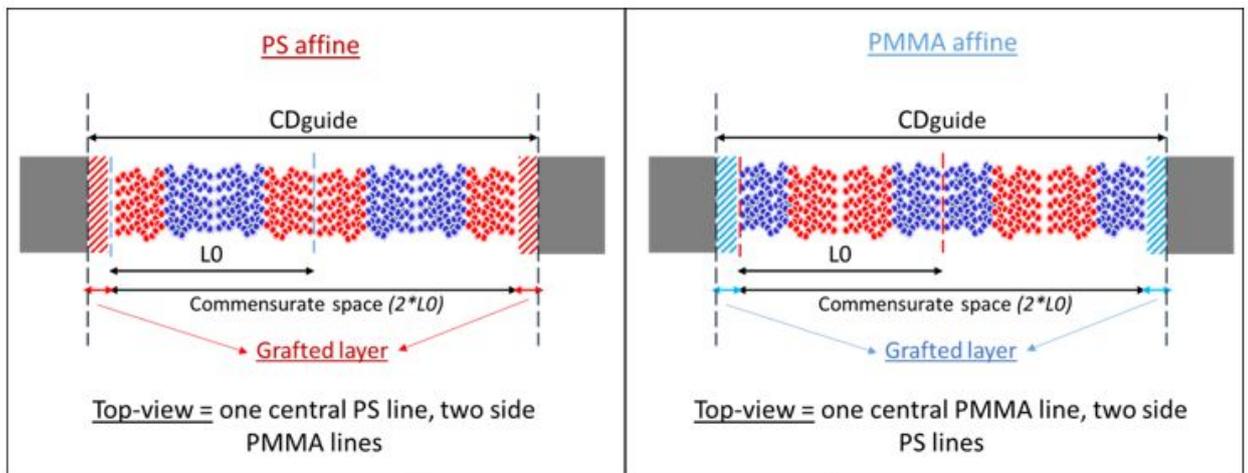


Figure I- 23: Représentation schématique de l'organisation d'un copolymère à blocs lamellaire en grapho-épitaxie en fonction de l'affinité des flancs de guide : A gauche des flancs possédant une affinité pour le PS, à droite des flancs possédant une affinité pour le PMMA

b) Rôle de l'affinité du fond des guides

En surface libre, il est nécessaire de greffer une sous-couche sans affinité préférentielle pour les deux blocs du copolymère avant de le déposer et de le recuire pour réaliser l'auto-assemblage. En l'absence de cette sous-couche, les lamelles sont parallèles au substrat et aucun transfert des motifs ne peut avoir lieu. En revanche, la grapho-épitaxie, de par la contrainte physique exercée sur le copolymère dans les guides n'impose pas cette contrainte. Une sous-couche homo PS greffée dans les guides permet après dépôt et recuit d'assemblage du copolymère à blocs d'obtenir des lamelles perpendiculaires et alignées le long des guides (Claveau et al., 2016).

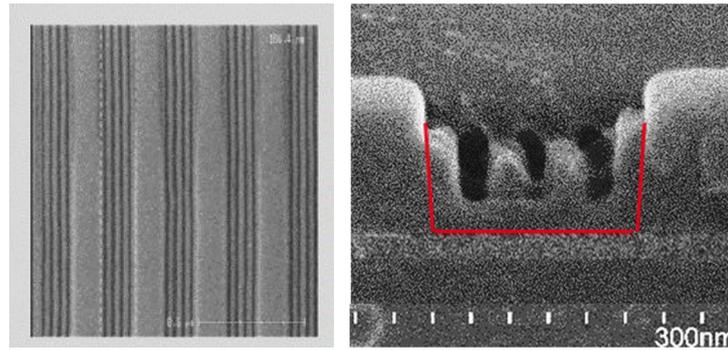


Figure I- 24: Alignement et orientation de copolymère à blocs de période 38 nm en grapho-épitaxie avec une sous-couche homo PS. A gauche : Image CD-SEM vue de dessus – A droite : Coupe MEB vue transverse, la ligne rouge correspondant à l'interface entre le guide de lithographie et le polymère

La **Figure I- 24** présente (à gauche) une image de microscopie (*Critical Dimension Scanning Electron Microscopy* (CD-SEM)) en vue de dessus de cet alignement et une coupe transverse au MEB (à droite) de l'alignement du copolymère à blocs après retrait du bloc PMMA par gravure sèche. Deux blocs de PS sont présents au centre des guides, et deux demi-bloc de PS sur les flancs, signe que les flancs sont affines pour le bloc PS. Toutefois, une couche de PS importante est visible à l'interface inférieure avec le substrat : cette couche, appelée couche de mouillage est du même matériau que le masque (PS dans ce cas) empêchant un transfert satisfaisant (rugosité, défektivité, etc.) des motifs dans le masque dur sous-jacent.

Afin de répondre à ce problème, l'affinité du fond du guide et des flancs doit être différente, de telle sorte que les flancs du guide soient affines pour un des deux blocs du copolymère à blocs et le fond du guide soit neutre, pour orienter le copolymère à blocs perpendiculairement sans former une couche de mouillage et l'aligner le long des guides.

La partie suivante présente les différentes techniques mises en place au cours des années pour répondre à ce problème de couche de mouillage. Ce problème est présent autant dans les applications contact avec des copolymères à blocs cylindriques que dans des applications ligne / espace avec des copolymères à blocs lamellaires.

I33.A-2 Optimisation de l'alignement des copolymères à blocs lamellaires

Des premières techniques consistant à utiliser des matériaux tels que l'or (Park et al., 2007) ou le platine (Bai, Gadelrab, Alexander-Katz, & Ross, 2015) ont donné des résultats prometteurs quant à l'orientation et l'alignement des lignes de copolymère à blocs. Toutefois, ces techniques ne tiennent pas compte des difficultés rencontrées lors de la gravure de couche de platine, et encore moins du fait qu'il est, au même titre que l'or, proscrit des salles blanches de semi-conducteurs, car tueur de circuits électroniques (dû à son caractère conducteur).

Différentes techniques ont vu le jour aux cours des années afin d'obtenir une sélectivité d'affinité de surface différentes entre le fond et le flanc du guide.

L'utilisation de sous-couches de faible affinité préférentielle dans le cas de PS-*b*-PMMA: les sous-couches greffées dans les guides sont légèrement enrichies en PS ou PMMA (cas d'un copolymère à blocs lamellaires PS-*b*-PMMA). La **Figure I- 25** présente trois alignements de copolymères à blocs lamellaires en grapho-épitaxie. Pour les sous-couches possédant une affinité pour un bloc (fraction de styrène dans la sous-couche $f_{St} = 0,47$ (gauche) ou $f_{St} = 0,78$ (droite)) les lamelles sont parallèles aux guides. En revanche, pour une sous-couche sans

affinité préférentielle, $f_{St} = 0,60$ les lamelles sont orientées perpendiculairement aux guides. (Han, Kang, Liu, Nealey, & Gopalan, 2010)

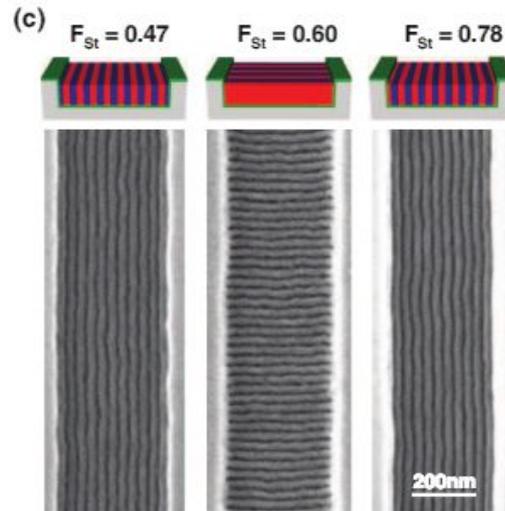


Figure I- 25: Alignement de copolymère à blocs lamellaire en grapho-épitaxie en fonction de trois sous-couches à différentes fractions massiques de PS

La composition de la sous-couche doit être définie avec précision : une sous-couche trop affine pour un bloc formerait une sous-couche de mouillage (cf. **Figure I- 24**) au fond des guides, alors qu'une sous-couche trop proche de la non-affinité préférentielle engendrerait des défauts d'alignement des lignes, augmentant la défektivité.

L'utilisation de sous-couches à greffage sélectif a été mise au point par l'IMEC, grâce à deux sous-couches possédant des extrémités de chaînes fonctionnalisées différentes. La première sous-couche, PS affine, se greffe préférentiellement sur les guides de grapho-épitaxie en SOC et très peu sur le substrat (SiN dans ce cas) présent en fond de guide. La seconde sous-couche, ne présentant pas d'affinité préférentielle pour les blocs, se greffe au contraire préférentiellement en fond de guide sur le substrat et très peu sur les guides de SOC, déjà recouverts par la première sous-couche PS affine. Ainsi, les flancs de guide sont PS affines et le fond de substrat ne possède pas d'affinité préférentielle. Le copolymère à blocs est orienté perpendiculairement au substrat et aligné parallèlement aux guides (Doise, Chan, Hori, & Gronheid, 2017)(Doise et al., 2015).

Une couche sacrificielle peut également être utilisée pour protéger la sous-couche en fond de substrat. Elle est utilisée pour protéger une sous-couche sans affinité préférentielle, déposée préalablement sur le substrat des différentes étapes de définition des guides (en particulier ouverture des guides par gravure sèche). La **Figure I- 26** présente schématiquement le procédé mis en place. Une sous-couche sans affinité préférentielle est greffée sur le substrat. Une couche sacrificielle de SiARC est déposée et réticulée sur la sous-couche. Le procédé de grapho-épitaxie est ensuite réalisé normalement, par lithographie et gravure de motifs dans un assemblage SOC / SiARC. Le SiARC, présent en sommet de guide, mais également en fond de guide, où il joue le rôle de couche sacrificielle, est modifié par plasma pour augmenter sa vitesse de gravure à l'acide fluorhydrique (HF) humide en fond de guide. Une fois gravé, des fonds de guides sans affinité préférentielle pour le copolymère à blocs et des flancs de guides PMMA affines (SOC) sont obtenus (Delachat et al., 2018).

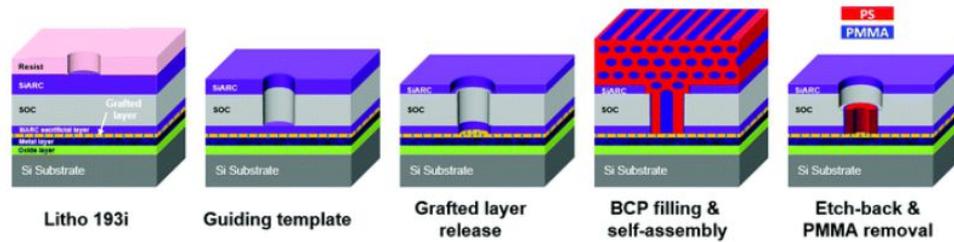


Figure I- 26: Représentation schématique de l'utilisation d'une sous-couche sacrificielle pour modifier les énergies de surface entre fonds et flancs en grapho-épitaxie (Delachat et al., 2018)

La dernière technique présentée ici se base sur l'insolation UV d'une sous-couche sans affinité préférentielle greffée dans des guides de grapho-épitaxie prédéfinis. La sous-couche sans affinité préférentielle pour un des blocs est greffée de manière uniforme au fond et sur les flancs du guide avec la même tension de surface. Une insolation UV est mise en place pour oxyder uniquement la sous-couche greffée sur les flancs du guide. Le contraste ainsi obtenu (sans affinité préférentielle en fond de cavité et affine pour un bloc au niveau des flancs) permet d'orienter le copolymère à blocs perpendiculairement et de l'aligner parallèlement le long des guides (Pimenta-Barros et al., 2018).

133.B L'épitaxie chimique ou chemo-épitaxie

La chemo-épitaxie ou épitaxie chimique est une autre méthode très répandue pour favoriser l'ordre à longue distance des copolymères à blocs utilisant un contrôle chimique de la surface. Au contraire de la grapho-épitaxie, elle ne repose pas sur une contrainte physique pour l'alignement des copolymères à blocs, mais sur une contrainte chimique au niveau du substrat. Comparée à la grapho-épitaxie, elle offre un gain de place avec un alignement du copolymère à blocs sur toute la surface de la puce définie : aucun espace n'est perdu au niveau des guides.

Le nombre de procédés de chemo-épitaxie présents aujourd'hui dans la littérature est important : outre le procédé LiNe (C.-C. Liu et al., 2013), le plus connu, d'autres procédés ont vu le jour tels que les procédés SMART (JiHoon Kim et al., 2015), Lift-Off (J. Y. Cheng et al., 2010), COOL (Yusuke Kasahara et al., 2016), CHEETAH (J. Cheng et al., 2015), ...

Quel que soit le procédé utilisé, le principe de la chemo-épitaxie se base sur l'alignement à longue distance d'un copolymère à blocs grâce à la présence de guides d'affinité chimique préférentielle pour un des deux blocs du copolymère présents sur le substrat. Le bloc du copolymère dit affine pour le guide, dont le CD correspond à la moitié de la période du copolymère à blocs, se place par affinité chimique au sommet du guide. Le motif de guide est répété plusieurs fois sur le substrat avec un pitch défini. Si l'écart entre chaque guide respecte les règles dites de commensurabilité, le copolymère à blocs peut alors être aligné sur de longues distances. Pour cela, l'espace entre chaque guide doit être proportionnel au facteur $(n+0,5)*L_0$ où L_0 est la période du copolymère à blocs et n le facteur de multiplication (noté MF), c'est-à-dire le nombre de périodes de copolymère à blocs présentes dans un pitch de guide.

Avec les procédés de chemo-épitaxie actuels, il est possible d'atteindre des facteurs de multiplication de 2 ou 3, voir 4. Au-delà, les facteurs de multiplication plus élevés génèrent une défektivité ne permettant plus d'intégrer le copolymère à blocs dans un procédé de production.

Afin de mieux comprendre les caractéristiques de chaque procédé, la partie suivante présente trois des principaux procédés, LiNe (I), SMART (II) et COOL (III) utilisés ce jour en micro-électronique pour l'orientation dirigée de copolymères à blocs.

I – Le procédé LiNe (Pathangi et al., 2015)(C.-C. Liu et al., 2011)

Mise en œuvre du procédé LiNe

La **Figure I- 27** décrit les différentes étapes du procédé de chemo-épitaxie appelé LiNe, du nom de ses inventeurs Nealey et Liu.

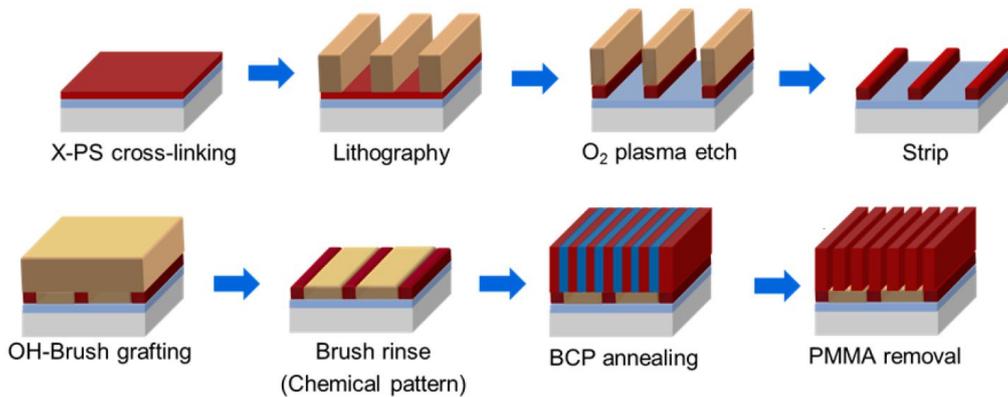


Figure I- 27: Représentation schématique du procédé LiNe (C.-C. Liu et al., 2013)

Dans un premier temps un homopolystyrène réticulable (rouge) est déposé et réticulé sur un substrat (de SiN dans le cas présent). Une résine de lithographie est déposée à sa surface puis exposée. Grâce à l'utilisation de la lithographie par immersion (ou lithographie e-beam suivant les cas), des pitches jusqu'à 75 nm et de CD 35 nm (environ) peuvent être obtenus. Les motifs définis dans la résine sont transférés dans la couche de polystyrène réticulée par un procédé de gravure sèche fortement anisotrope. Le CD des motifs est ensuite réduit: le terme *trimming* est couramment employé. Cette étape est poursuivie jusqu'à obtenir un CD correspondant à la moitié de la période du copolymère à bloc visé. La résine restante est retirée par voie humide (*stripping*) pour ne conserver qu'un guide de PS réticulé. Une sous-couche PS-*r*-PMMA (en jaune) est déposée, greffée et rincée de part et d'autre des guides de PS, permettant l'obtention d'une surface avec une alternance de lignes de PS réticulé et de PS-*r*-PMMA. Le copolymère à blocs est alors déposé et recuit. Il s'organise de manière à ce que les lamelles de bloc PS épousent les lignes de PS réticulé.

L'utilisation de résine de lithographie peut-être bloquante dans l'utilisation de ce procédé, notamment dû aux étapes de trimming et stripping. Ces deux étapes ne doivent en aucun cas modifier l'affinité de surface du guide de PS sous-jacent. De plus, l'étape de trimming a un impact sur la rugosité de ligne finale (lissage des flancs ou hausse de la rugosité des flancs), qui est un paramètre clé pour les performances électroniques des futurs transistors (Baravelli et al., 2007). Il est admis qu'en dessous de 15 nm, un guide obtenu par trimming présente une rugosité trop importante.

De ce fait le procédé LiNe tel que présenté ne peut être utilisé pour des copolymères à blocs dont la période est inférieure à 30 nm.

Guide directionnel

Plusieurs études, notamment appliquées au procédé LiNe et les procédés qui en découlent, mais aussi au procédé SMART (JiHoon Kim et al., 2015) ont mis en évidence l'importance

d'introduire une contrainte physique sur le substrat, c'est-à-dire posséder une épaisseur de guide plus importante que l'épaisseur de la sous-couche greffée pour favoriser l'alignement du copolymère à blocs et ainsi diminuer la défektivité. Deux effets principaux au sein du guide directionnel peuvent impacter l'alignement du copolymère à blocs : les différences d'affinité au sein du substrat (guide et sous-couche statistique) et la différence de topographie entre guide et sous-couche.

Le guide directionnel utilisé dans le procédé de chemo-épitaxie LiNe permet l'obtention de trois régions d'énergie de surface sur le substrat, comme présenté sur la **Figure I- 28**.

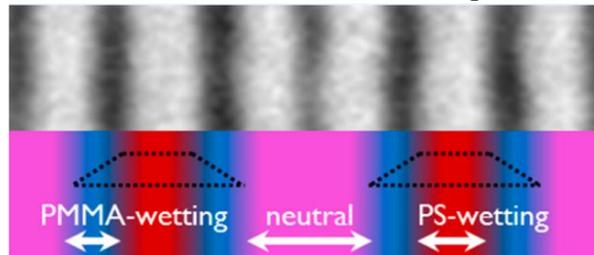


Figure I- 28: Représentation schématique et image CD-SEM du procédé LiNe à trois tonalités d'énergies de surface différentes (Williamson et al., 2016)

Outre la région au sommet du guide, affine pour le PS, et la région entre les guides où une sous-couche polymère est greffée, une troisième région est présente, sur les flancs du guide directionnel. Dû aux plasmas d'ouverture des guides et aux gravures de trimming, les flancs du guide de PS sont fortement oxydés. Ils possèdent une affinité pour le PMMA (cas du PS-*b*-PMMA). Cette combinaison de trois affinités renforce l'alignement du copolymère à blocs : les blocs de PMMA iront naturellement mouiller cette interface, encadrant le bloc de PS sur le guide. (Lane et al., 2017)

Le groupe de Willson a étudié l'impact de l'épaisseur du dit guide sur l'alignement du copolymère à blocs via la mise au point d'un procédé hybride chemo / grapho – épitaxie. Deux épaisseurs de marche de guide différentes sont étudiées : 0 nm (cas où le guide a la même épaisseur que la sous-couche) et 11 nm. Les résultats attestent d'un meilleur alignement dans le cas où une marche d'épaisseur notable est présente. (Blachut et al., 2016)

Le dernier point consiste à étudier le rapport entre le CD du guide (W) en fonction de la période du copolymère à blocs (L_0) pour aligner le copolymère à blocs. La **Figure I- 29** présente trois rapports de guide en fonction de la période du copolymère à blocs.

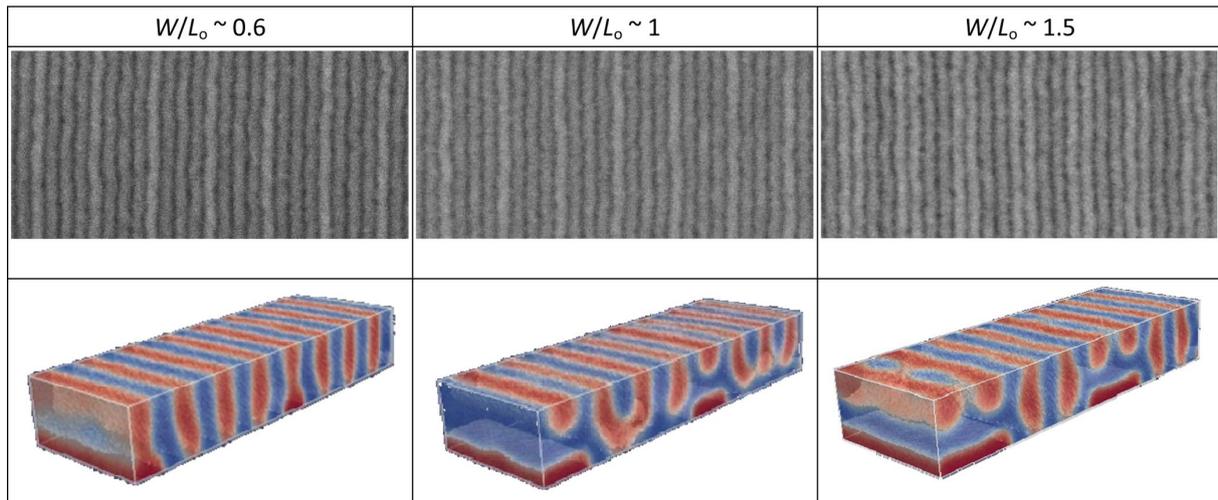


Figure I- 29: Images CD-SEM et simulations 3D de l'assemblage d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA avec un facteur de multiplication x 4 pour trois ratio différents : CD de guide XPS divisé par la période du copolymère à blocs W/L_0 (C.-C. Liu et al., 2014)

Tout d'abord, le procédé LiNe a été conçu pour n'orienter les copolymères à blocs que via une largeur de guide telle que $W / L_0 = 0,5$ soit la moitié de la valeur de la période du copolymère à blocs. Cette valeur a peu à peu été étendue et des fenêtres de procédé où l'alignement du copolymère à blocs est possible sont obtenues pour d'autres valeurs tels que 0,5, 1 et 1,5 L_0 . Toutefois, en fonction de cette valeur l'alignement du copolymère à blocs n'est pas le même.

Pour les trois ratios présentés sur la **Figure I- 29** à savoir $W / L_0 = 0,6, 1, 1,5$ le copolymère à blocs est aligné en surface comme justifié par les images CD-SEM. Les simulations 3D réalisées permettent d'obtenir des informations concernant l'alignement du copolymère à blocs dans l'épaisseur de film. Quand $W / L_0 = 0,6$ et $W / L_0 = 1,5$ les blocs sont alignés sur toute l'épaisseur du film. Au contraire dans le cas où $W / L_0 = 1$ les structures formées possèdent des géométries au sein du film relativement complexes ne débouchant pas à l'interface inférieure. Outre l'alignement du copolymère à blocs le nombre de lamelles présentes sur le guide est un paramètre clé. En effet, de par son épaisseur et sa structure réticulée il pourra induire des difficultés de gravure. Dans le cas où $W / L_0 = 0,6$ une seule lamelle de PS est présente au sommet du guide. Lorsque ce rapport augmente tel que $W / L_0 = 1$ une lamelle de PS est toujours présente au centre du guide, entourée cette fois de deux lamelles de PMMA, chacune à moitié supportée par le guide. Enfin, dans le dernier cas où $W / L_0 = 1,5$ trois lamelles sont alignées sur le guide, deux de PS et une de PMMA, les deux lamelles de PS ne débouchant là non plus pas à l'interface inférieure (d'après les simulations) (Segal-Peretz et al., 2016)(Williamson et al., 2016). Un CD de guide tel que $W / L_0 = 0,6$ est préféré, aussi bien en terme d'alignement du copolymère à blocs qu'en terme de gravure, le matériau de guide réticulé pouvant présenter une forte résistance.

Ouverture : Procédé à motifs à double paroi latérale

Un autre procédé, proche du procédé LiNe, a récemment fait son apparition, sous le nom de motifs à double paroi latérales, *double patterned sidewall scheme*. Il consiste à utiliser des guides dont les parois possèdent une forte affinité pour un des blocs du copolymère à blocs, au contraire du guide qui possède une affinité pour l'autre. Ce guide à double tonalité a montré

qu'il était possible d'intégrer des copolymères à blocs avec un CD de guide de $1 L_0$, contrairement à l'approche LiNe et ainsi de relâcher la contrainte lors de la préparation du guide par photolithographie. Le schéma de la **Figure I- 30** présente les deux procédés de chemo-épitaxie avec deux CD de guide différents, d'une largeur de 0,5 ou $1 L_0$ et l'alignement du copolymère à blocs au-dessus. (J. Cushen et al., 2015)

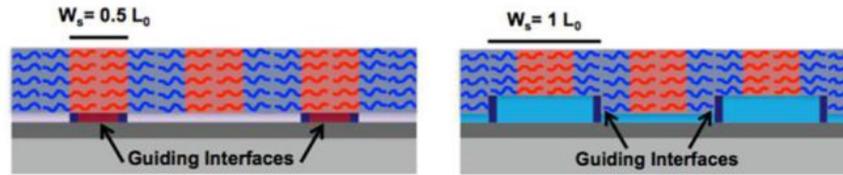


Figure I- 30: Comparaison de deux schémas d'alignement de copolymères à blocs. A gauche procédé de chemo-épitaxie LiNe standard. A droite: procédé de chemo-épitaxie dit *double patterned sidewall*

Mise en place de fenêtres de procédé

En fonction du CD du guide et du pitch de lithographie, l'alignement du copolymère à blocs est plus ou moins optimal. Afin de connaître l'étendue de l'alignement et le potentiel du procédé de chemo-épitaxie utilisé, des fenêtres de procédé sont réalisées et représentées par des cartographies de couleur. Le nombre de défauts en vue de dessus du copolymère à blocs est mesuré via un logiciel adéquat. La **Figure I- 31** présente cette cartographie dans le cas d'un copolymère à blocs de période 28 nm avec le procédé LiNe, avec en ordonnée le pitch de lithographie (à gauche) et le rapport pitch lithographie sur période du copolymère à blocs noté L_s/L_0 (à droite), et en abscisse le CD de la résine après trimming (en bas) et le rapport CD/ L_0 (en haut). Les zones bleues correspondent au cas où le copolymère à blocs n'est pas aligné, les zones bleues claires et jaunes où l'alignement des blocs est présent, avec toutefois des défauts et les zones marrons le cas où le copolymère est totalement aligné sans aucun défauts.

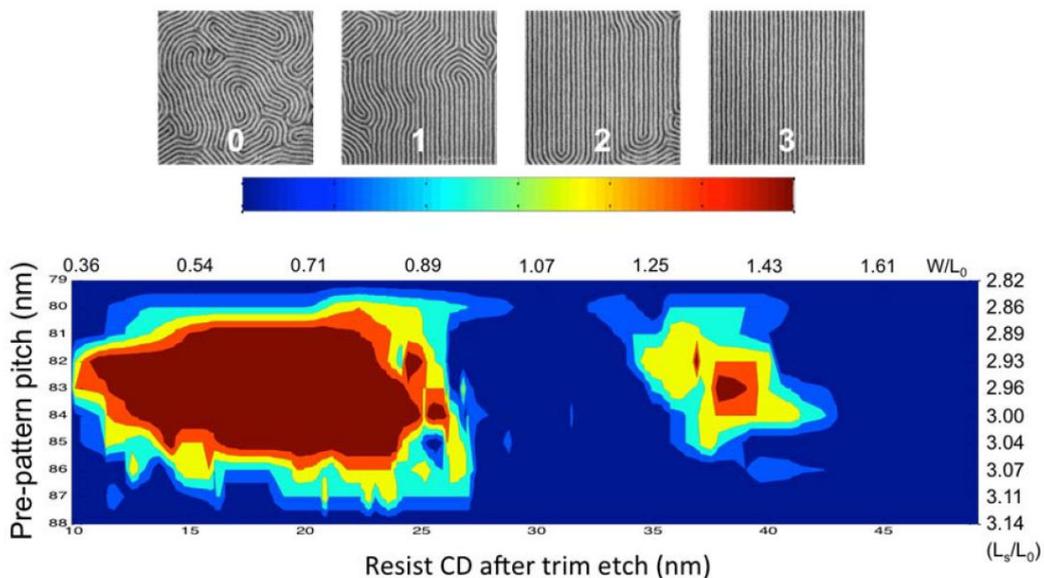


Figure I- 31: Fenêtre de procédé par cartographie de couleur dans le cas de l'alignement d'un copolymère à blocs de période 28 nm avec le procédé de chemo-épitaxie LiNe (Delgadillo, 2014)

Deux fenêtres de procédé distinctes ressortent de la cartographie de couleur présente. Une première fenêtre de procédé correspond aux zones où le CD du guide est compris entre une

valeur de W / L_0 de 0,40 et 0,90, pour un pitch compris entre 81 et 84 nm environ, soit 3 fois la période du copolymère à blocs. Une seconde fenêtre de procédé plus réduite est présente dans le cas où la valeur de W / L_0 est égale à 1,35 pour une période de 83 nm. Dans le cas où W / L_0 est égal à 1,0 ou 1,5 aucun alignement n'est observé sur le film de copolymères à blocs.

Performances

En janvier 2014, le procédé LiNe utilisé à l'IMEC sur une ligne pilote 300 mm sur un copolymère à blocs de période 28 nm possédait un nombre de défauts de 110 par cm^2 pour une durée d'assemblage du copolymère à blocs de 12h. En 2015, ce nombre est tombé à 24 défauts / cm^2 avec une durée de recuit de 2,5h (Pathangi et al., 2015).

II – Procédé SMART (JiHoon Kim et al., 2015)

La **Figure I- 32** présente le schéma correspondant au procédé SMART.

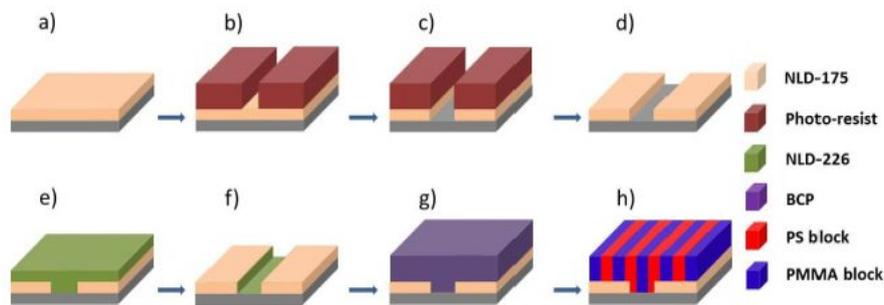


Figure I- 32: Représentation schématique du procédé SMART (JiHoon Kim et al., 2013)

Une sous-couche PS-*r*-PMMA est réticulée sur un substrat (a). Sur cette sous-couche, un procédé de lithographie est réalisé (b). L'ouverture des guides par gravure sèche engendre également une gravure de la sous-couche qui est alors retirée (c). La résine de lithographie est ensuite strippée (d). Un substrat avec une alternance de sous-couche PS-*r*-PMMA et de zones vacantes est obtenu. Toutefois, cette nouvelle surface ne permet pas d'aligner le copolymère comme il est souhaité. Pour cela, une deuxième sous-couche, affine à un bloc du copolymère, est déposée et greffée (e). A noter qu'elle ne se greffe que dans les zones où le substrat est libre de toute sous-couche. Une marche de quelques nanomètres est présente à l'interface entre les deux types de sous-couches: dû à l'introduction de topographie, les contraintes apportées au copolymère sont plus importantes et offrent ainsi un meilleur alignement du copolymère à blocs (h). La marche en question représente 30 à 40% de l'épaisseur de film du copolymère à blocs déposé par-dessus.

Mise en place de fenêtre de procédé

Plusieurs simulations de l'alignement des copolymères à blocs avec le procédé SMART existent. Elles mettent en avant le rôle de la taille du guide directionnel dans l'alignement du copolymère à blocs. La **Figure I- 33** présente différentes géométries de domaines pour un copolymère à blocs de période 32 nm atteignables en fonction de la commensurabilité du guide directionnel, à un pitch fixé de 128 nm correspondant à un facteur de multiplication de 4.

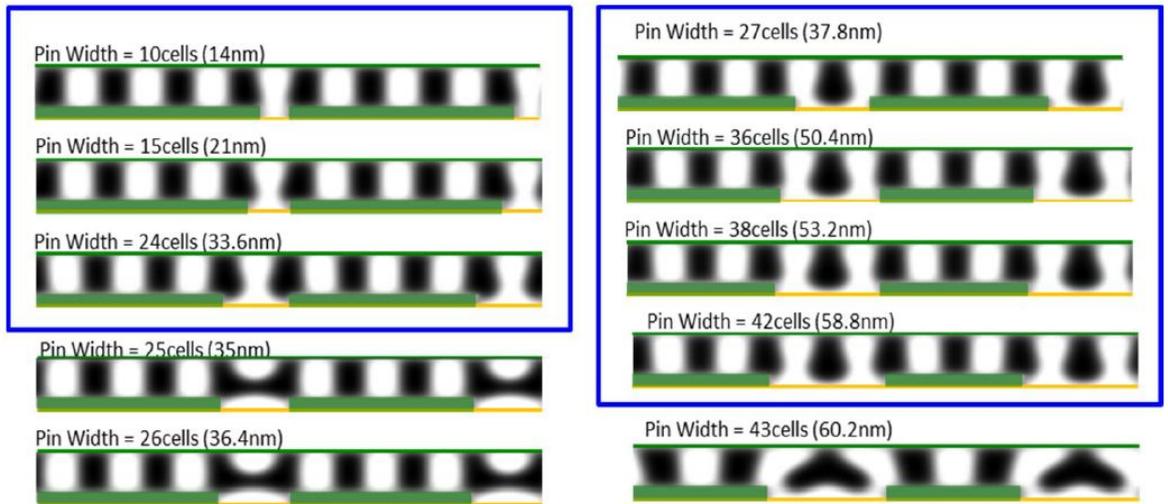


Figure I- 33: Simulation de l'orientation des blocs de copolymère à blocs dans le cas du procédé SMART pour différents CD de guide (Pw)

Dix CD de guide (nommés *pin width* sur la figure) sont étudiés. Les cadres bleus correspondent au cas où l'alignement du copolymère présente, d'après les simulations réalisées, de bonnes performances d'alignement en DSA. Deux zones de commensurabilité distinctes sont présentes, celles où le CD du guide est inférieur ou égal à la période L_0 du copolymère à blocs et celles où il est compris entre $1,2L_0$ et $1,8L_0$. Les cas intermédiaires montrent des blocs de PMMA (en noir ici) parallèles au substrat, induisant des défauts.

Pour les faibles CD de guide, un bloc de PS est localisé sur le guide. Quand le CD est plus relâché, un bloc de PMMA se trouve au centre, entouré par deux blocs de PS.

L'alignement du copolymère à blocs est possible avec une large gamme de CD de guide : ainsi, la valeur du CD semble n'avoir que peu d'influence sur l'alignement.

Ces résultats sont ensuite vérifiés expérimentalement. Comme dans le procédé LiNe, la commensurabilité du copolymère à blocs est étudiée à différents pitch et largeurs de guide pour estimer le potentiel du procédé. La fenêtre de procédé qui en ressort, dans le cas de l'alignement d'un copolymère à blocs de période 30 nm est présentée sur la **Figure I- 34**.

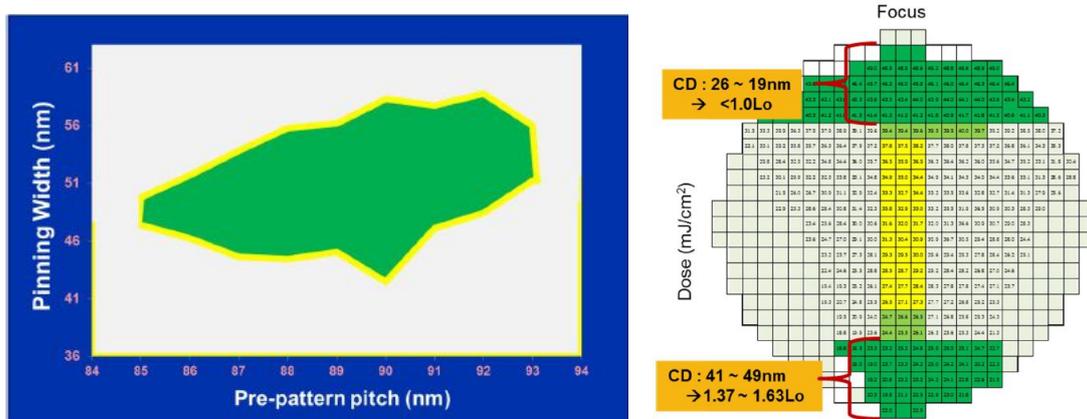


Figure I- 34: Fenêtres de procédé pour le procédé SMART avec un copolymère à blocs de période 30 nm (JiHoon Kim et al., 2015)

L'image de gauche correspond à la fenêtre de procédé du pitch en fonction du CD de guide directionnel pour un facteur de multiplication de 3 dans le cas où le CD du guide directionnel correspond à une valeur proche de $1,5L_0$. La zone verte correspond aux motifs où le copolymère à blocs est aligné : elle s'étend d'un pitch de 85 à 93 nm environ, soit environ 3 fois la période du copolymère à blocs, et d'un CD de guide directionnel comprise entre 45 et 55 nm, soit entre 1,5 et 1,8 L_0 , environ la moitié du pitch.

L'image de droite met en évidence la présence de deux fenêtres de procédé distinctes, l'une pour les valeurs de CD de guide directionnel allant de 19 à 26 nm, soit de 0,6 à 0,8 L_0 (inférieur à $1L_0$) et l'autre pour les valeurs plus élevées comprises entre 41 et 49 nm soit entre 1,37 et 1,63 L_0 . Les fenêtres de procédé sont ici plus restreintes que lors des simulations, mais confirment les résultats. (JiHoon Kim et al., 2015) Ces valeurs correspondent également aux valeurs déterminées plus tôt avec le procédé LiNe, où deux fenêtres de procédé étaient présentes aux mêmes dimensions de CD de guide.

Performances des procédés

En 2016, le nombre de défauts minimums avec le procédé SMART était de 2 défauts / cm^2 . Deux ans plus tard, le nombre de défauts minimums s'établit à 0,18 défauts / cm^2 (Muramatsu & Nishi, 2018) soit encore supérieur aux spécifications (cf. **I41.B**)

III – Procédé COOL (Y. Kasahara et al., 2015)

Le dernier procédé présenté dans cette partie est le procédé COOL (*COOrdinated Line epitaxy process*), dont le schéma de procédé est présenté sur la **Figure I- 35**, largement utilisé avec des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA.

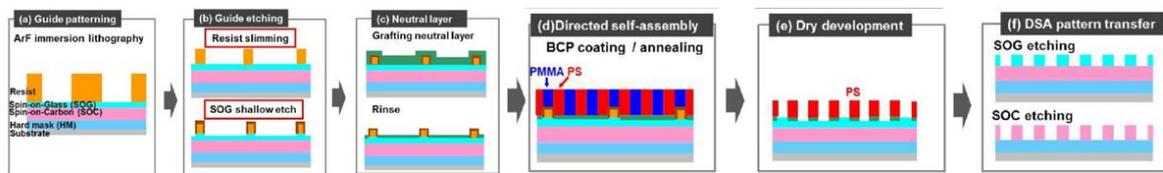


Figure I- 35: Représentation schématique du procédé COOL (Y. Kasahara et al., 2015)

Des motifs lignes / espaces sont définis par lithographie dans une résine *Spin On Glass* SOG. La résine constitutive des motifs est amincie, et le substrat (dans le cas présent un masque dur SiN légèrement gravé). Cette gravure modifie l'énergie de surface de la résine, la rendant plus hydrophile (un dépôt d'espèces chimiques a lieu sur le guide pendant l'étape de gravure) et la transformant ainsi en guide directionnel pour le procédé de chemo-épitaxie. Une sous-couche PS-*r*-PMMA est déposée à la surface du substrat. Elle ne se greffe sélectivement que sur le substrat, les guides de résines ne subissant aucun greffage. Le copolymère à blocs est alors déposé et recuit, et s'aligne par affinité chimique sur les guides directionnels précédemment définis. Pour obtenir le meilleur alignement possible, trois paramètres clés sont à contrôler, à savoir la hauteur du guide, son CD et son énergie de surface. (Yusuke Kasahara et al., 2016)

Ce procédé se rapproche beaucoup du procédé LiNe, à ceci près que le guide permettant l'alignement du copolymère à blocs n'est pas constitué d'un homopolymère d'un des blocs du copolymère.

Fenêtre de procédé

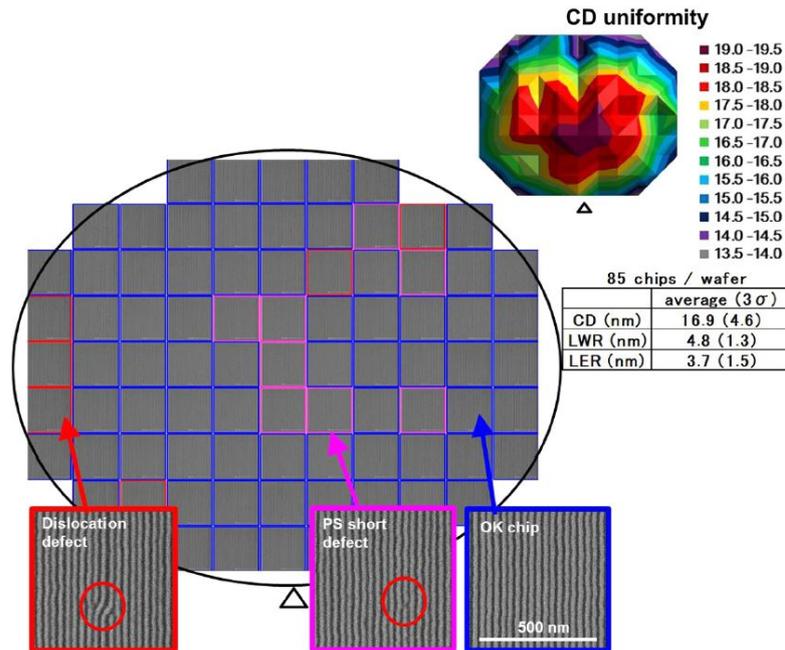


Figure I- 36: Images CD-SEM en vue de dessus et uniformité des CD de guides après amincissement et gravure du SOG pour le procédé COOL

La **Figure I- 36** présente les images CD-SEM en vue de dessus de l'alignement d'un copolymère à blocs de période 30 nm avec le procédé COOL sur une plaque 300 mm. En fonction de l'emplacement sur la plaque les CD de guide de SOG possèdent des valeurs différentes, favorisant ou non l'apparition de défauts dans l'alignement. Au centre de la plaque, les guides sont larges, avec des CD avoisinant les 18-19 nm de CD. L'origine des défauts proviendrait au centre de la plaque de CD de guides trop grands supérieurs à $0,6 L_0$ et en bords de plaque de CD de guide trop faibles inférieurs à $0,45 L_0$. (Seino et al., 2015)

Limitations des procédés de chemo-épitaxie actuels et introduction de copolymère à blocs high χ en chemo-épitaxie

Afin d'intégrer les copolymères à blocs high χ en chemo-épitaxie, la principale difficulté réside lors de la première étape de lithographie. Deux paramètres clés sont limitants, à savoir d'une part le pitch minimal accessible par les techniques de lithographie utilisées, notamment la lithographie à immersion, et les CDs de guides accessibles. Bien que les procédés LiNe et COOL trimment ou amincissent les guides pour réduire leur CD, cette étape de gravure n'est pas sans apporter de nouvelles contraintes, comme la modification chimique de la résine de lithographie utilisée rendant difficile son stripping, la modification d'affinité de la surface sous-jacente ou l'augmentation de la rugosité des guides.

Le procédé LiNe utilisant un guide affine de CD tel que $W = 0,5 L_0$ ne peut plus répondre aux périodes définies par les copolymères à blocs high χ de période inférieure à 20 nm. Au-delà d'une période de copolymères à blocs de 28 nm son intégration n'est plus possible, la définition des guides par lithographie 193 nm à immersion et le trimming de la résine apportant trop de défektivité et de rugosité au procédé. La réduction des périodes des copolymères est limitée par le pitch minimum obtenu par lithographie immersion, d'environ 80 nm.

Le procédé LiNe peut-être modifié en augmentant le CD du guide directionnel, de $0,5L_0$ à $1,5L_0$ pour relâcher les contraintes de la lithographie. Toutefois, cette augmentation de CD du guide ne va pas sans introduire de nouvelles contraintes au niveau du transfert des motifs dans le substrat, en particulier ceux présents sur le guide. Des copolymères à blocs de période 20 nm ont toutefois pu être intégrés avec des facteurs de multiplication de 4 ou 5 (Blachut et al., 2016). Récemment, l'utilisation du nano-imprint pour définir les guides directionnel a permis d'intégrer un copolymère à blocs de période 10 nm, avec un CD de guide correspondant à $1 L_0$ (Lane et al., 2017).

A titre de comparaison, le **Tableau I -1** présente les avantages et les inconvénients des différents procédés de chemo-épitaxie existants aujourd'hui.

	Avantages	Inconvénients
LiNe Procédé	Peu de défektivité (24 défauts / cm ²) Procédé à trois tonalités (fond, flanc et sommet guides) Présence d'une marche	Dépôt de résine de lithographie sur le matériau PS affine (futur guide) Trimming de résine : hausse de la rugosité, affinité Limité par la période de lithographie
CD guide	0,6-0,9 Lo et 1,25Lo (Delgadillo, 2014) 0,6 et 1,5 Lo (C.-C. Liu et al., 2013) Double patterned sidewall : 1 Lo (J. Cushen et al., 2015)	
COOL Procédé	Premières étapes du procédé en l'absence de sous-couche embarquée Absence d'étape de greffage du guide Absence d'étape de stripping de résine Présence d'une marche	Amincissement de résine : hausse de la rugosité Le guide n'est pas 100% affine pour un des deux blocs Limité par la période de lithographie
CD guide	$0,45 < Lo < 0,6$	
SMART Procédé	CD de guide pour le procédé large Présence d'une marche Peu de défektivité	Dépôt de résine de lithographie sur la sous-couche réticulée Limité par la période de lithographie
CD guide	Inférieur ou égal à 1 Lo et compris entre 1,2 et 1,8 Lo	

Tableau I - 1: Comparaison des différents procédés de chemo-épitaxie

I.4 Contexte et objectif de la thèse

I4.1 Application du DSA en micro-électronique

De par sa capacité à réaliser des motifs de haute résolution à bas coût, le DSA a montré une forte attractivité au cours des dernières années dans le domaine de la micro-électronique. La technique est pressentie pour être utilisée dans les mémoires vives S-RAM et D-RAM (*Static / Dynamic Random Access Memory*), avec des périodes minimum de 12 nm, ou dans les productions de mémoire flash *NAND* (en anglais ou NON-ET en français). C'est dans la technologie CMOS que le DSA a suscité le plus d'attention. Des différentes morphologies accessibles via les copolymères à blocs, ce sont les morphologies lamellaires et cylindriques qui ont été retenues, en particulier pour les applications lignes / espaces et contact / VIA.

I41.A Application de type contact / VIA

Au sein d'une puce, il est nécessaire d'alimenter les différents composants et de relier électriquement certains transistors pour former le circuit intégré désiré par les concepteurs de la puce. Tous les transistors ne sont pas connectés les uns aux autres sur le même plan 2D dû aux combinaisons possibles sur les milliards de transistors. Par conséquent, les transistors les plus proches (formant des portes logiques) sont reliés par le dessus via un premier niveau dit « contact ». Le niveau métallique suivant connecte ces groupes de transistors entre eux et ainsi de suite jusqu'à obtenir des groupes suffisamment gros et donc avoir besoin de moins de fils pour les relier entre eux réduisant de ce fait les coûts de production. Les différents niveaux métalliques sont reliés entre eux par des interconnexions (VIA pour *Vertical Interconnection Access*). On appelle « contact » la structure reliant le composant à alimenter avec le fil. Les interconnexions des différents niveaux sont clairement visibles sur la **Figure I- 37** (procédé Fin FET 14nm Intel).

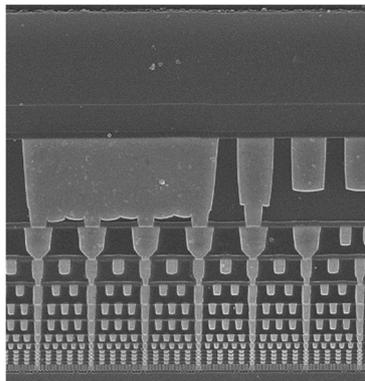


Figure I- 37: Image SEM en coupe des niveaux d'interconnexion d'un procédé 14 nm d'Intel.

Les copolymères à blocs cylindriques sont considérés pour la réduction (*contact shrink*) et la multiplication des contacts (*contact multiplication*), tous deux obtenus par grapho ou chemo-épitaxie. (Gharbi et al., 2015). Les travaux menés par Yi et al. sont un parfait exemple de la possibilité d'intégrer le DSA dans un procédé complet de micro-électronique pour les applications de contact. Ils ont démontré à partir d'un copolymère à blocs cylindrique de période 40 nm la mise en place du DSA pour interconnecter deux niveaux, à savoir la grille en poly-Si et la source active. (Yi et al., 2012)

I41.B Application ligne / espace

La partie **II.2** présentait les nouvelles structures de transistors autres que planaires, dit FinFet. Au fur et à mesure des années, la taille de ces canaux a été réduite. De nouvelles architectures « gate-all-around » à base de nanofils (nanowires) sont considérées pour remplacer les FinFET une fois leur dimension trop réduite pour leur bon fonctionnement électrique. Ces nanofils peuvent être disposés horizontalement ou bien verticalement pour une densité maximale (Schor, 2018).

Aujourd'hui, les applications ligne / espace requièrent beaucoup d'attention pour une application des copolymères à blocs lamellaires. Dès 2005, les premiers tests sur des transistors obtenus avec une étape de lithographie par DSA sont réalisés, utilisant un copolymère à blocs de 29 nm (Black, 2005). D'autres essais ont vu le jour par la suite, utilisant dans un premier temps la grapho-épitaxie pour aligner le copolymère à blocs (Tsai et al., 2014) puis la chemo-épitaxie (Doerk et al., 2013)(C.-C. Liu et al., 2014).

Depuis le nœud 65 nm le procédé de fabrication du niveau logique (où se situent les transistors) peut être caricaturalement résumé à un réseau de lignes parallèles (lines) que l'on vient découper (cuts) pour délimiter les transistors. Dans le cas du DSA, on peut soit commencer par définir la longueur des lignes via la délimitation d'une zone sur laquelle l'auto-assemblage aura lieu (« cut-first ») ou bien au contraire réaliser d'abord l'auto-assemblage et ensuite venir définir quelle zone garder via lithographie (« cut-last »), comme récapitulé sur la **Figure I- 38**.

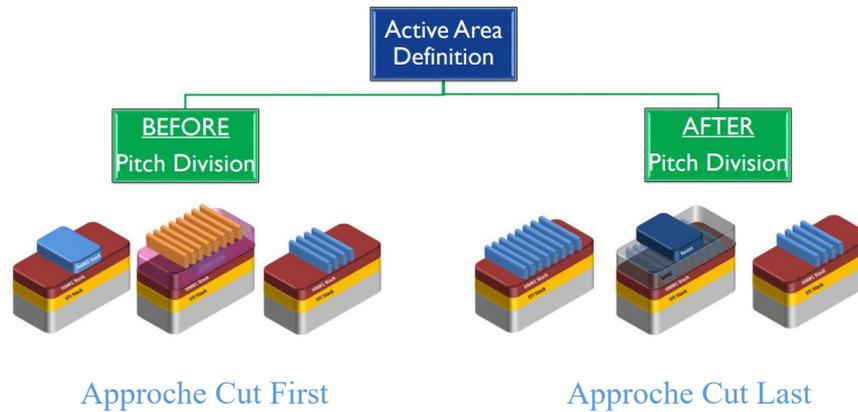


Figure I- 38: Représentation schématique des deux approches pour l'introduction de DSA dans les procédés FinFET. A gauche l'approche dite "cut first" et à droite l'approche dite "cut last" (adapté de (Sayan et al., 2014))

La **Figure I- 39** représente les quatre étapes clés pour l'obtention de transistors à partir de l'approche « cut last ».

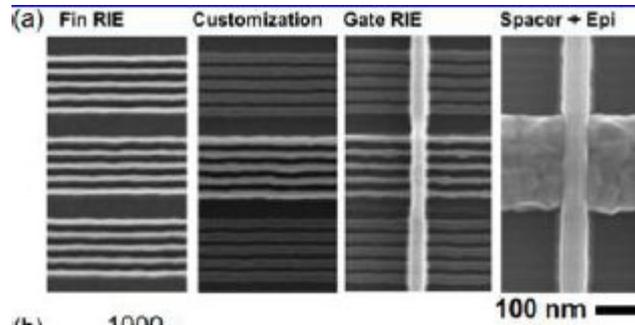


Figure I- 39: CD_SEM images représentant les différentes étapes d'obtention d'un transistor à partir de copolymères à blocs. De gauche à droite : lamelles obtenues par DSA transférées dans un masque dur (oxyde) / sélection des lignes d'intérêts par lithographie à 193 nm / formation du drain / formation de la source par croissance épitaxie (Tsai et al., 2014)

L'image de gauche représente des groupes de 5 lamelles, obtenues par grapho-épitaxie, transférées dans un masque dur à base d'oxyde. La seconde étape, faisant intervenir une lithographie à 193 nm par immersion, permet de sélectionner les lignes d'oxyde d'intérêt pour former le transistor. Par la suite, le matériau de grille est déposé sur toute la surface du wafer, puis soumis à une lithographie pour ne conserver qu'une grille isolée sur les lamelles restantes. La dernière étape consiste à fusionner les ailettes ainsi formées et le drain avec un procédé d'épitaxie sélectif au silicium dopé. (Tsai et al., 2014)

I41.C Place du DSA dans les futurs nœuds technologiques

Outre les résultats qu'apportent les copolymères à blocs lorsqu'ils sont intégrés dans un procédé FinFET, le DSA doit toutefois faire face à de nombreux défis.

La première consiste en la **non-variabilité de la période**. Pour un copolymère à blocs est associée une période: cette période ne peut évoluer en fonction des zones de la plaque.

La limite du DSA réside également dans la difficulté à créer des formes géométriques plus complexe (angles) ou des interruptions de lignes sans apporter une complexité trop importante au procédé. Ces limites de **règles de dessin** ralentissent l'intégration du procédé DSA pour une utilisation en milieu de production.

La **défectivité** est aussi un problème majeur. Bien que les dernières études tendent à montrer des résultats plus qu'encourageant, le taux de défauts reste toutefois, pour la plupart des industriels, un point bloquant quant à l'intégration du DSA dans des procédés de production type processeur (Neisser & Wurm, 2015). Le taux de défauts requis pour une application dans le domaine des mémoires est de 0,016 défauts / cm². A ce jour, le procédé de chemo-épitaxie SMART se rapproche d'un tel chiffre, avec un nombre de défauts minimal de 0,18 défauts / cm² mais encore 10 fois supérieur à la défektivité visée.

Un autre paramètre clé de l'industrie du semi-conducteur est la **rugosité** des structures. La réduction des dispositifs CMOS a entraîné une réduction des CD de lignes : toutefois, la rugosité des lignes n'a, quant à elle, pas diminué. Son impact sur le procédé est de plus en plus important, réduisant les performances des dispositifs (Baravelli et al., 2007). Certaines études montrent que le DSA possède, à pitch visé égal, une rugosité plus importante que certains procédés standards, notamment la lithographie à quatre étapes (*quadruple patterning*) (Somervell et al., 2015).

Le dernier point à prendre en compte est l'**impact des procédés de gravure** sur les motifs de copolymère initialement définis sur la plaque, notamment en termes de CD, de fidélité des motifs après gravure et de rugosité. (Chan et al., 2014) Cette modification est notable dans le cas du PS-*b*-PMMA, mais tend à se résoudre avec l'utilisation de composés high χ à base de silicium.

Malgré les limites du DSA, la technique reste toujours en lice, dû aux nombreuses difficultés rencontrées avec les autres techniques de lithographie à haute résolutions, en partie l'EUV, ainsi que par son prix plus attractif. La **Figure I- 40** présente les différentes techniques de lithographie alternatives, ainsi que les CD / pitch minimums accessibles pour des applications lignes / espaces. La taille minimale atteinte ce jour en production avec la lithographie à immersion correspond à un pitch de 32 nm et des motifs de CD de 20 nm, obtenus par une conjugaison de lithographie par immersion et de SAQP. Le DSA recouvre quant à lui une gamme de pitch allant de 40 à 16 nm, utilisé comme technique complémentaire à d'autres méthodes de lithographie.

		Uni-directional parallel line/space patterning techniques																					
		CD	40	38	36	34	32	30	28	26	24	22	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	
Exposure tool	Patterning technique	Pitch	80	76	72	68	64	60	56	52	48	44	40	36	32	28	24	20	16	12	8	4	2
Immersion	Single patterning	→	■																				
Immersion	LELE	→	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Immersion	SADP	→	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Immersion	SAQP	→												■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
EUV	Single patterning	→																					
EUV	SADP	→																					
Immersion	DSA [ps-b-PMMA]	→	Large features do not phase separate well by DSA																				
ArF, EUV, E-beam	High chi-DSA	→	Large features do not phase separate well by DSA																				
Nanoimprint	Nanoimprint	→																					
High NA EUV	Single patterning	→																					
E-beam	Single patterning*	→																					
E-beam	DSA [ps-b-PMMA]**	→																					

Consenses that technique has been used in production
 Published demonstrations from potential deployable equipment show opportunity for production
 Simulations, surface images, or research grade demonstration suggest potential for extendability

Figure I- 40: Différentes techniques de lithographie en cours de développement et pitch minimum accessible pour les applications lignes / espaces (Neisser & Wurm, 2015)

I4.2 Objectif de thèse

La thèse est réalisée dans le cadre d'un laboratoire commun entre Arkema et le LETI, au sein d'un consortium industriel, nommé «IDEAL». Ce consortium vise à intégrer les copolymères à blocs comme solution alternative de lithographie dans l'industrie de la micro-électronique. Depuis 2014, le LETI et Arkema travaillent conjointement sur la réalisation de transistors à base de nano fils de silicium à partir de DSA, l'alignement du copolymère à blocs étant obtenu par grapho-épitaxie. Les premiers résultats de cette étude, réalisée sur un copolymère à blocs lamellaire de période 38 nm, ont été menés jusqu'aux tests électriques (Pimenta-Barros et al., 2018). Toutefois, les dernières études et demandes clients font part de nouveaux besoins. Le premier consiste à diminuer la période des copolymères à blocs, c'est-à-dire de travailler sur des copolymères à blocs de nouvelle génération, les high χ , dont la période est inférieure à 20 nm. Le second est de s'orienter vers un alignement des copolymères à blocs par chemo-épitaxie. Cette technique offre une nouvelle approche par rapport à la grapho-épitaxie. Elle permet notamment plus de flexibilité lors de la conception des masques de lithographie puisque les zones actives sont définies à postériori par l'approche « cut last ».

L'objectif du consortium est de mettre en place un procédé de chemo-épitaxie permettant d'intégrer les copolymères à blocs high χ , en milieu industriel, c'est-à-dire sur des équipements dédiés aux plaques de 300 mm de diamètre. La plateforme technologique au sein du LETI, de par le nombre d'équipements disponibles, offre la possibilité de développer un tel procédé. D'autre part, le laboratoire commun avec Arkema et son partenaire Brewer Science permet l'accès aux copolymères à blocs et autres matériaux de dernière génération, et avec les critères de contaminations requis pour leur utilisation en salle blanche.

Comme expliqué dans la partie **I33.B**, la partie la plus limitante de tous les procédés en cours d'étude aujourd'hui consiste à former un guide dont le CD répond à la règle de commensurabilité $0,6 Lo < W < 1,5 Lo$ pour obtenir le meilleur alignement possible. Afin

d'assurer l'insertion des matériaux dits high χ dans les procédés de chemo-épitaxie, la formation de ces guides devient un challenge : le procédé LiNe, qui consiste à définir un guide par lithographie immersion et le trimmer jusqu'à obtenir un CD proche de $0,5L_0$ ne peut générer des guides dont la taille est inférieure à 10 nm. Augmenter la taille du guide pour se rapprocher de $1,5L_0$ est une solution, qui reste toutefois temporaire dues aux limitations des capacités de trimming et de stripping de la résine, à la constante réduction des périodes des copolymères à blocs utilisés mais surtout à l'augmentation de défektivité engendrée (réduction de la fenêtre de procédé par rapport à un guide de $0,5L_0$). Ainsi, l'orientation de copolymères à blocs dont la période est inférieure à 20 nm se révèle être un problème.

L'objectif de la thèse présentée ici consiste à développer un nouveau procédé de chemo-épitaxie, le procédé ACE (Arkema – CEA) : il doit permettre l'intégration des copolymères à blocs high χ en chemo-épitaxie tout en restant compatible avec les équipements de 300 mm en vue d'une future industrialisation. Il offre la possibilité, via la technologie de lithographie par espaceurs d'accéder à des tailles de guides inférieures à celles présentes aujourd'hui dans la littérature, et ce en utilisant des techniques de lithographie déjà utilisées en production, dont la lithographie optique. La taille de guide est contrôlée par l'épaisseur d'espaceur déposée, procédé présentant un très bon contrôle des CD visés. Le dépôt d'espaceurs de faible CD est un procédé mature utilisé en industrie depuis une dizaine d'années. Il permet l'obtention de motifs avec un CD jusqu'à 7 nm (Choi, King, & Hu, 2002).

Le procédé ACE, proposé au cours de la thèse, a fait l'objet de deux brevets (dépôt en cours). Le schéma de procédé utilisé pour réaliser la chemo-épitaxie à partir d'espaceurs est représenté sur la **Figure I- 41**.

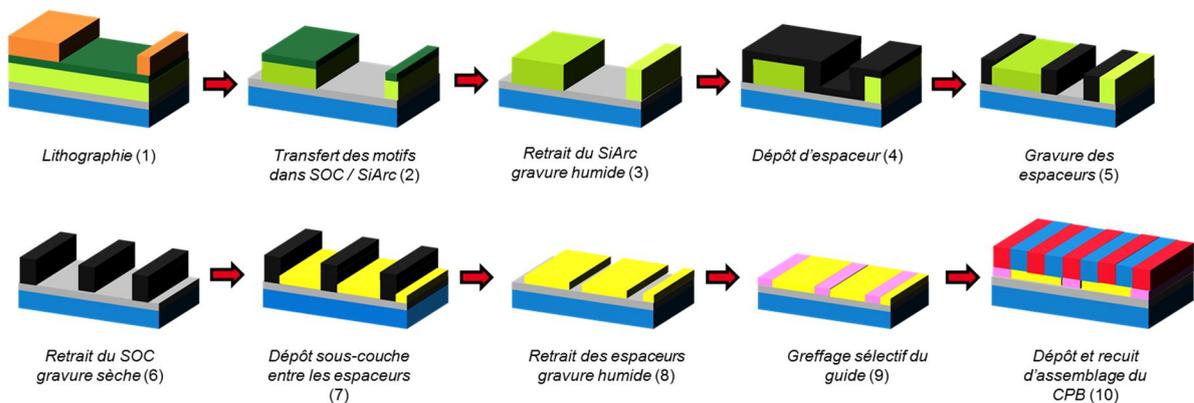


Figure I- 41: Représentation schématique du procédé de chemo-épitaxie ACE à base d'espaceurs

Une première étape (1) consiste à définir des guides par lithographie (e-beam ou optique). Ces guides sont transférés dans des masques durs SOC / SiARC (2). Le SiARC est retiré par gravure humide (3) pour ne laisser que le guide de SOC sur lequel est déposé le matériau constituant l'espaceur (SiN ou SiO₂, ...) (4). Deux étapes de gravure sèche constituent la suite du procédé : la première consiste à graver anisotropiquement les espaceurs jusqu'à déboucher sur les motifs de SOC (5), pour ensuite pouvoir retirer par gravure sèche ces derniers (6). Ces deux étapes de gravure sont réalisées en une seule fois au sein de l'équipement de gravure. Une sous-couche PS-*r*-PMMA sans affinité préférentielle pour chacun des blocs du copolymère est déposée entre les espaceurs (7) qui sont ensuite retirés par gravure humide (8) pour permettre le greffage sélectif d'un guide affine à un des blocs du copolymère dans les espaces vacants sur

le substrat (9). La dernière étape consiste à déposer le copolymère à blocs et à réaliser le recuit d'assemblage.

Dans le cas des copolymères à blocs, ce procédé permet de diminuer les contraintes de lithographie dans les étapes de formations de guides. En effet, la taille du guide est définie par la largeur de l'espaceur, elle-même définie par l'épaisseur de dépôt du matériau, contrairement au procédé LiNe où la résine de lithographie est trimmée jusqu'à posséder la taille d'une demi-période.

Le **Tableau I -2** compare les pitches de lithographie nécessaires pour orienter deux copolymères à blocs de période 18 et 30 nm avec un procédé de chemo-épitaxie type LiNe et avec le procédé ACE pour un facteur de multiplication 3.

Copolymère à blocs	Période 30 nm		Période 18 nm	
	LiNe	ACE	LiNe	ACE
Facteur de multiplication 3				
Pitch (nm)	90	180	54	108
CD guide directionnel nécessaire (nm)	15		9	
CD lithographie (nm)	15	75	9	45

Tableau I - 2: Comparaison des motifs de lithographie nécessaire entre le procédé LiNe et le procédé ACE pour deux copolymères à blocs à un facteur de multiplication de 3

Les pitches et les CD nécessaires en lithographie pour orienter les copolymères à blocs sont plus relâchés dans le cas du procédé ACE : l'utilisation des espaceurs permet d'utiliser pour un même facteur de multiplication un pitch de lithographie deux fois plus large.

Les copolymères à blocs de type high χ disponibles au début de la thèse n'étant pas matures en termes de synthèse (non-reproductibilité des synthèses) et en termes de pureté (étape de décontamination non reproductible d'un copolymère à l'autre), il a été décidé de se concentrer sur un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de période 32 nm. L'utilisation d'un copolymère à blocs dont les deux blocs sont bien connus permet de se concentrer entièrement sur le développement du procédé de chemo-épitaxie et de s'affranchir des problèmes de développement et d'optimisation des matériaux, ainsi que des difficultés d'affinité de surface.

La thèse s'est concentrée sur deux axes principaux :

Avant la réalisation du procédé de chemo-épitaxie sur plaques 300 mm, une première étape de faisabilité a été réalisée. Cette première partie est divisée en deux points d'étude principaux. Une première étude consiste à étudier les phénomènes entrant en jeu lors de l'étape de greffage sélectif, c'est-à-dire l'étape de greffage du guide de PS entre les motifs de fond de substrat constitués par la sous-couche PS-*r*-PMMA et appliqué au procédé ACE. Une deuxième étude est axée sur l'impact des paramètres du procédé ACE sur les sous-couches polymères, en étudiant les différents matériaux espaceurs et substrats disponibles.

Le deuxième axe de la thèse a consisté à étudier le procédé ACE sur des plaques avec des motifs. Après une première étude caractérisant les différentes étapes jusqu'au dépôt du copolymère à blocs, une seconde étude a permis d'optimiser le procédé en étudiant l'impact des modifications du procédé sur les fenêtres de procédé définies en fonction de la commensurabilité des guides (CD et pitch).

Chapitre II- Caractérisations et méthodes pour l'évaluation de copolymères à blocs en film minces

Ce chapitre est construit en deux parties. Une première partie présente les méthodes de caractérisation utilisées lors de cette thèse, aussi bien lors de l'étude des matériaux que de la compréhension du procédé ACE. Une seconde partie illustre les différentes étapes d'obtention des films de copolymères à blocs, orientés perpendiculairement, jusqu'au transfert dans le substrat. Le chapitre introduit les caractéristiques du procédé ACE, le choix des matériaux et l'obtention des espaceurs. Pour finir, la mise au point de fenêtres de procédé pour définir la commensurabilité optimale pour alignement des copolymères à blocs pour le procédé ACE est détaillée.

II.1 Méthodes de caractérisation

L'étude de l'auto-assemblage des copolymères à blocs et l'étude du procédé ACE font intervenir plusieurs étapes. Différentes méthodes de caractérisation sont nécessaires afin de déterminer entre autres les épaisseurs des matériaux utilisés, le CD des guides définis, leur topographie... La partie présente introduit les principales techniques de caractérisation utilisées dans cette thèse.

II.1.1 Caractérisations morphologiques

II.1.1.A Microscopie électronique

Afin d'observer la morphologie d'une surface, mesurer les CD de motifs ou encore observer l'orientation des blocs d'un copolymère en surface, la méthode la plus rapide consiste à utiliser un microscope électronique à balayage (SEM de l'anglais *Scanning Electron Microscopy*). La microélectronique utilise des microscopes électroniques à balayage permettant de mesurer de manière automatique les CD des lignes de résine, et ce en observant la surface du film : il s'agit d'un **CD-SEM** (en anglais *Critical Dimension Scanning Electron Microscopy*).

Comme dans le cas d'un SEM classique, la caractérisation par CD-SEM utilise l'irradiation de la surface du film par des électrons primaires d'énergie faible (dans le cas présent à un maximum de 1 keV). Des électrons secondaires sont collectés, dont l'énergie perçue dépend du numéro atomique et de la topographie de la surface. Ainsi, un contraste est visible sur les images. Plus l'énergie d'irradiation des électrons est élevée et plus les électrons interagissent avec la surface et le volume de proche surface du film, offrant un meilleur contraste facilitant ainsi la reconnaissance des structures. Néanmoins, dans le cas des films de polymère, une énergie trop élevée peut dégrader le film. Dans le cas des copolymères à blocs une énergie de 500 eV est utilisée.

Cette technique, non destructive, est très utilisée d'une part grâce à l'absence de préparation de l'échantillon avant la mesure, et surtout grâce à la vitesse de l'équipement permettant d'obtenir un grand nombre de mesure sur les différentes puces de la plaque en un temps très court.

Dans cette thèse, deux équipements CD-SEM sont utilisés : un équipement **HCG4000** d'Hitachi et un équipement **Verity 4i+** d'Applied Materials. Chaque étape du procédé ACE est caractérisée par CD-SEM pour mesurer les CD de guides ou les CD des espaceurs, ou pour observer l'état de surface après gravure humide HF. L'ensemble des fenêtres de procédé d'alignement du copolymère à blocs est obtenu à partir de la prise d'image CD-SEM. La **Figure II - 1** présente deux images obtenues par CD-SEM et la mesure de CD associée, sur des guides de SOC (à gauche) et sur des espaceurs (à droite), obtenues lors de la mise en place du procédé ACE.

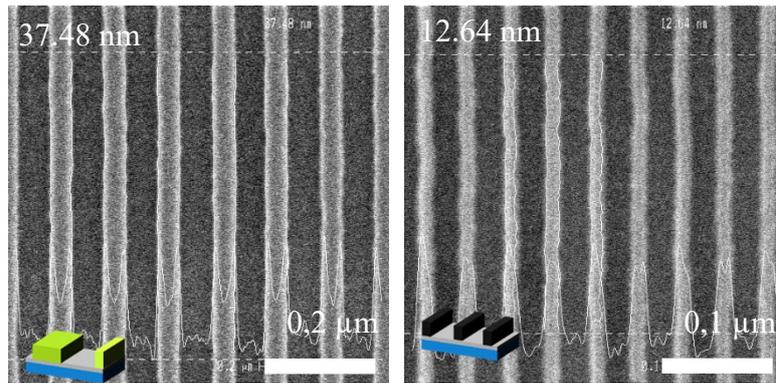


Figure II - 1: Exemple d'images obtenues par CD-SEM. A gauche: guide de SOC. A droite: Espaceurs en SiN

III.1.B Microscopie électronique à transmission

L'observation et la caractérisation de la surface d'un échantillon apporte de nombreuses informations mais elles ne sont pas suffisantes. D'autres informations, indispensables à la compréhension, sont accessibles par des coupes transverses. Pour ce faire, la combinaison d'imagerie par faisceau d'ions localisés (*Focus Ion Beam FIB*) et un microscope à balayage électronique à transmission (*Scanning Transmission Electron Microscopy STEM*) est nécessaire : le terme **FIB-STEM** sera utilisé.

Le FIB est utilisé pour créer des sections transversales d'environ un micromètre sur une zone précise d'un motif. Cette section est ensuite utilisée dans un équipement STEM : via un faisceau d'électrons, les motifs sont imagés. Le faisceau d'électrons traverse la section précédemment obtenue sous forme de lame amincie. Les électrons transmis ou diffractés sont collectés par différents détecteur, permettant la formation d'une image. Les éléments possédant un numéro atomique Z élevé diffractent les électrons, engendrant une déviation, au contraire des éléments à Z plus faible qui ne les dévient que peu. Ainsi, sur l'image finale obtenue, les éléments atomiques élevés apparaissent en sombre, et les éléments à numéro atomique faible en plus clairs. Les résolutions minimales pouvant être atteintes sont de l'ordre de 90 à 200 pm pour les équipements de dernière génération. La **Figure II - 2** présente un exemple d'images FIB-STEM obtenue sur des espaceurs en nitrure de silicium.

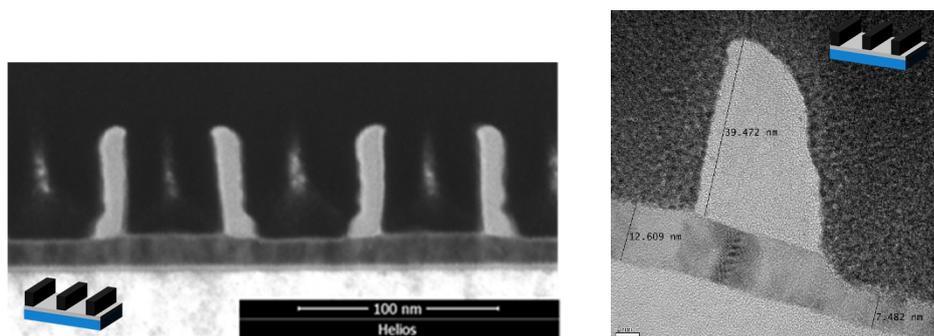


Figure II - 2: Images FIB-STEM d'espaceurs en SiN sur substrat en TiN

Toutefois, le temps de préparation de l'échantillon est important, en particulier par rapport à une coupe SEM classique. De plus, certains matériaux, en particulier les matériaux polymères, peuvent fluer sous le faisceau d'électrons. Ainsi l'observation d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA ne pourra pas être réalisée au LETI. Il nécessite le passage sur des équipements tels que le cryo-STEM ou l'incorporation de marqueurs, non disponibles.

III.1.C Microscopie par force atomique

Outre une observation microscopique au CD-SEM, qui donne une image précise des motifs mais pas d'informations sur l'épaisseur, la microscopie à force atomique (*Atomic Force Microscopy AFM*) permet l'obtention de données très précises (au nanomètre près voir plus précis dans certains cas) sur la topographie et la rugosité à la surface du film.

Une pointe très fine de 2 à 12 nm, reliée à un micro-levier flexible entre en contact avec la surface. L'analyse des flexions de ce micro-levier et les interactions entre la pointe et le film permettent de remonter au parcours de la pointe sur l'échantillon et de définir avec précision la topographie de la surface du film étudié. En revanche, pour les motifs à fort rapport d'aspect, la pointe en fonction de son diamètre et de sa longueur, peut ne pas rentrer en fond des cavités et donner des informations faussées.

Deux types de caractérisation par AFM ont été utilisés dans cette thèse:

- l'analyse par tapotement (*tapping mode*). L'amplitude des oscillations de la pointe est maintenue constante pendant toute la mesure. Cette méthode est simple et rapide, mais ne permet pas de contrôler la force appliquée, et de ce fait ne donne que des informations sur la topographie de la surface.
- L'analyse par pic de force (*peak force tapping*). L'amplitude des oscillations n'est plus constante, la force appliquée à la pointe est contrôlée. Des informations sur les propriétés mécaniques de l'échantillon analysé sont apportées, telles que l'adhésion, la déformation et la dissipation. Toutefois, cette méthode nécessite des étapes de calibration souvent longues.

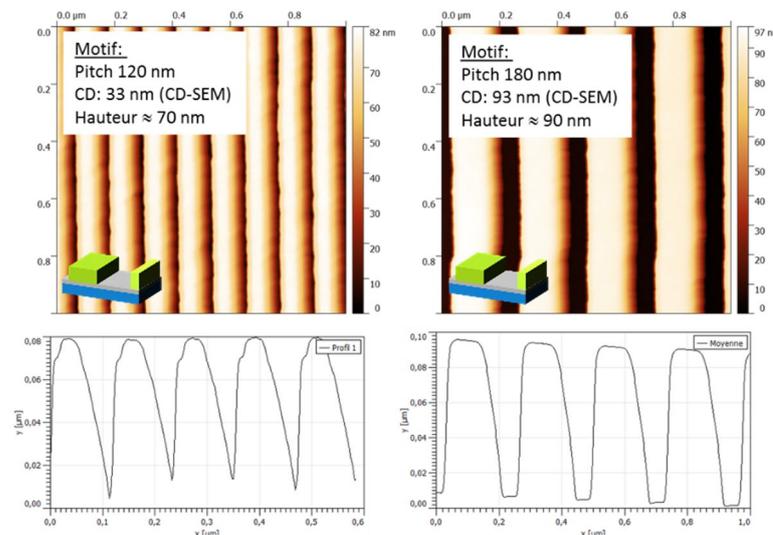


Figure II - 3: Images AFM de guides de SOC. A gauche: pitch 120 nm et CD 33 nm. A droite: pitch 240 et CD 93 nm (rayon de la pointe 5-12 nm)

La Figure II - 3 présente deux images AFM de guides de SOC. Sur l'image de gauche, le fond des motifs n'est pas plan, signe que la pointe n'est pas assez longue et trop large pour pénétrer jusqu'au fond du guide. Sur l'image de droite, un retour à la ligne de base a lieu après chaque mesure. Toutefois, il est possible que la pointe ne soit pas assez longue pour pénétrer jusqu'au fond du motif et reste bloquée après avoir pénétré de 90 nm. Les mesures de hauteur de marche, en particulier pour les motifs à fort rapport d'aspect, sont à prendre de manière qualitative.

Un équipement AFM **FastScan** de Bruker est utilisé pour mesurer la rugosité de surface des films, en particulier les films de sous-couches, et pour caractériser, avec des informations sur la topographie, les différentes étapes du procédé ACE : hauteur du SOC, hauteur des espaceurs, topographie du guide directionnel.

II.1.2 Caractérisations physico-chimiques

II.1.2.A Mesure des épaisseurs de film par ellipsométrie

Les épaisseurs de films déposés sont mesurées par **ellipsométrie spectroscopique**. Cette mesure, non destructive, permet d'obtenir des informations sur l'épaisseur des matériaux utilisés ou leur constante optique mais pourrait être utilisée pour caractériser la composition, la cristallinité, la rugosité, ou tout autre phénomène associé à une modification des constantes optiques des matériaux.

Le film est soumis à un faisceau lumineux : l'équipement récupère les informations sur le changement d'ellipse de polarisation dans un film en fonction de la transmission ou de la réflexion de la lumière. En fonction de l'indice de réfraction des matériaux qu'elle traverse, la lumière n'est pas transmise ou réfléchi de la même manière. La mesure obtenue dépend des propriétés optiques du matériau qui doivent être défini avec précaution. Afin de mesurer l'épaisseur d'un film de matériau, son indice de réfraction doit être connu. Pour cela, le matériau est déposé en film d'épaisseur supérieure à 50 nm. Une fois l'indice de réfraction mesuré, des épaisseurs de films de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres peuvent être mesurées. Cette technique ne pourra en revanche pas être appliquée au greffage successif de deux sous-couches, c'est-à-dire au greffage de deux sous-couches de composition différentes l'une sur l'autre : la composition finale du matériau, et de fait son indice de réfraction ne sont pas connus. La faible épaisseur de film (inférieure à 10 nm) empêche toute mesure de l'indice de réfraction et de ce fait d'épaisseur de film.

Le **Tableau II - 1** présente les indices de réfraction des différents matériaux mesurés qui seront utilisés lors de cette étude à une longueur d'onde de 632,8 nm.

Matériaux $\lambda = 632,8 \text{ nm}$	TiN	SiO ₂	SiN	PS- <i>r</i> -PMMA (SC-1 par la suite)	PS	PMMA
Indice de réfraction	2,157	1,462	1,868	1,551	1,589	1,492

Tableau II - 1 : Indices de réfraction mesurés des différents matériaux utilisés à $\lambda = 632,8 \text{ nm}$

La sous-couche PS-*r*-PMMA possède un indice de réfraction très proche de celui du SiO₂ de seulement 0,089. La mesure d'épaisseur d'un film de polymère sur un substrat SiO₂ donnera une valeur d'épaisseur totale de l'assemblage mais ne pourra pas être obtenue avec précision pour chacun des matériaux. En revanche, les autres matériaux, le TiN et le SiN possèdent des indices de réfraction nettement différents de celui des sous-couches PS-*r*-PMMA permettant lors de la mesure d'un assemblage des deux matériaux, de mesurer leur épaisseur indépendamment l'un de l'autre.

La mesure d'épaisseur des films est réalisée sur un appareil **Atlas XP +** de Nanometrics. Elle est réalisée pour tous les matériaux présents dans le procédé ACE : substrat, espaceurs (en

surface sans motifs), polymères, résines de lithographie, chaque matériau étant au préalable caractérisé pour définir son indice de réfraction.

II.12.B Mesure d'énergie de surface

Pour obtenir des informations sur la composition d'un film et à son affinité en surface avec l'air, la mesure de l'énergie de surface du film est nécessaire. Les énergies de surface (ou tension de surface) des films de polymères sont mesurées par **mesure de l'angle de contact** dans un système à trois composantes : la goutte, le substrat et l'air. Il s'agit d'une mesure de surface.

L'énergie de surface est le résultat de la mesure d'angle de trois liquides déposés, sous forme de goutte, à la surface du film: l'eau, le diiodo-méthane et l'éthylène glycol, comme présenté sur la **Figure II - 4**.

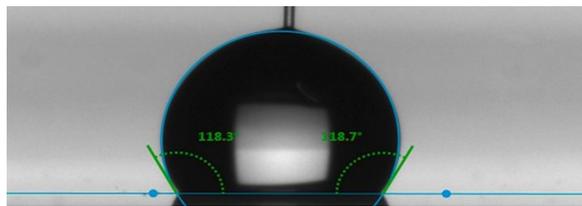


Figure II - 4: Mesure d'angle de contact de l'eau sur une surface

Chaque liquide possède des composantes polaires et dispersives particulières. L'utilisation de ces trois liquides permet de remonter à une mesure d'énergie de surface, comprenant une composante polaire et une composante dispersive. De nombreux modèles existent pour remonter de la valeur des angles de contact à l'énergie de surface du film (*Owens-Wendt Rabel and Kaelble* OWRK (Owens and Wendt 1969), *Fowkes* (Fowkes 1964), *Schultz* (Schultz, Tsutsumi, and Donnet 1977), *Zisman* (Zisman 1964)...). De toutes les différentes méthodes existantes aujourd'hui, celle de OWRK est retenue : elle est très adaptée à l'étude de matériaux de faibles énergies de surfaces (types polymères) et permet l'obtention d'une valeur d'énergie de surface totale en fonction de composantes polaires et dispersives, via une régression linéaire sur les valeurs d'énergie polaire et dispersive obtenues pour les trois liquides. L'**Equation II - 1** permet de remonter à la valeur de la tension interfaciale à partir de la valeur des angles mesurés au contact des différents liquides :

$$1 + \cos\theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left(\frac{\gamma_l^d}{\gamma_{lv}} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^h} \left(\frac{\gamma_l^h}{\gamma_{lv}} \right)$$

Equation II - 1: Equation de Owens-Wendt Rabel et Kaelble (Owens and Wendt 1969)

Avec θ l'angle de contact mesuré formé par le liquide (l) déposé sur la surface (s) sous atmosphère d'air (v). γ_x correspond à l'énergie de surface des trois composantes du système. Les indices h et d correspondent aux composantes dispersives d et polaires h des produits.

La mesure d'énergie de surface est une mesure couramment utilisée dans le monde de la micro-électronique, bien que jugée peu fiable due aux nombreuses incertitudes qui peuvent accompagner le résultat (changement de manipulateur, changement d'appareil, préparation de la surface, masse molaire du polymère ...). Dans le cas du PS et du PMMA, les valeurs d'énergie de surface sont très proches : $\gamma_{PS} = 39,4$ mN/m pour un polymère de masse molaire $M_n = 9\,300$ g/mol à 20°C et $\gamma_{PMMA} = 41,1$ mN/m pour un polymère de masse molaire $M_n = 3\,000$ g/mol à 20°C (Brandrup et al. 1999). L'appareil utilisé pour l'étude donne une incertitude

de mesure de l'énergie de surface variant, en fonction des matériaux, de 1 à plus de 10 mN/m. Une étude fine des variations des énergies de surface de sous-couches PS-*r*-PMMA ne peut pas être concluante dû à leurs valeurs trop proches. Pour ce faire la mesure d'angle de contact avec l'eau seule est utilisée pour la compréhension des phénomènes. Dans le cas bien particulier du PS, du PMMA et des sous-couches PS-*r*-PMMA, une linéarité entre l'angle de contact avec l'eau et la composition des sous-couches est présente. La **Figure II - 5** présente un graphe superposant la mesure d'énergie de surface et la mesure d'angle de contact de l'eau sur différentes sous-couches PS-*r*-PMMA en fonction de la fraction massique de PS au sein des sous-couches. Dans le cas des énergies de surface (courbe orange), les valeurs s'étalonnent de 41 à 48 mN/m, avec des incertitudes de plus ou moins 10 mN/m. Lorsque la mesure de l'angle de contact de l'eau sur les sous-couches est réalisée, une droite linéaire, de coefficient de régression $R^2 = 0,9982$ est obtenu, avec des valeurs s'échelonnant de 65° pour les sous-couches de hPMMA pures à 87° pour les sous-couches de hPS, avec une incertitude de plus ou moins 1°.

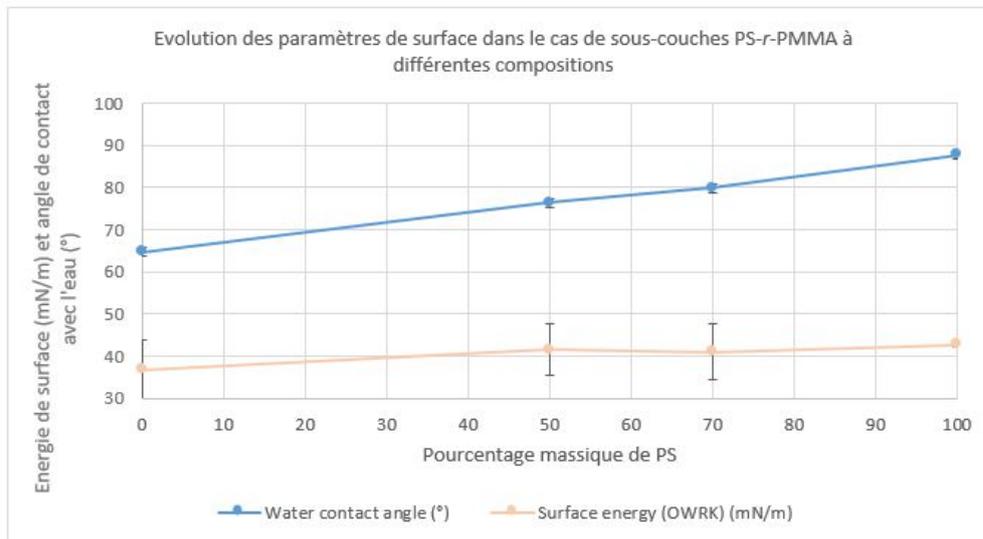


Figure II - 5: Comparaison de l'évolution des énergies de surface et de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la fraction massique de PS dans une sous-couche PS-*r*-PMMA

La mesure d'angle de contact de l'eau sur les films de polymère est réalisée sur un équipement **DSA Krüss 100** de Krüss. Elle est utilisée dans cette thèse d'une part pour caractériser les énergies de surface des sous-couches et d'autres part pour étudier le greffage sélectif pour le procédé ACE, c'est-à-dire la modification de la surface lors du greffage d'une sous-couche sur une sous-couche déjà présente sur le substrat. L'utilisation de l'angle de contact de l'eau n'est utilisée exclusivement que dans le cas où la sous-couche est constituée de styrène et de méthacrylate de méthyle. Pour les autres couples de monomères la linéarité de l'angle de contact doit d'abord être vérifiée. Les angles avec les autres liquides et l'énergie de surface sont mesurés et calculés, mais peu utilisés pour la compréhension, en particulier dû aux incertitudes importantes (plusieurs mN/m) sur les énergies.

II12.C Spectroscopie infrarouge

La caractérisation par **spectroscopie infrarouge** (IR) est mise en place pour compléter les informations obtenues par les mesures d'angle de contact. En détectant des raies d'absorbances

caractéristiques de fonctions chimiques, elle permet d'obtenir des informations sur la composition du film. Il s'agit d'une mesure dans l'épaisseur du film.

L'infrarouge se base sur l'étude des modes de vibrations des liaisons chimiques activées par irradiation infrarouge. Deux modes peuvent être utilisés : l'infrarouge à transformée de Fourier (*Fourier Transform InfraRed spectroscopy* FTIR), permettant de collecter des informations sur une large gamme de longueur d'onde, de 1500 à 4000 cm^{-1} ou le mode de moyen infrarouge (MIR) permettant de cibler la gamme des faibles longueurs d'onde, inférieure à 1500 cm^{-1} . Les résultats présentés dans cette thèse sont obtenus par FTIR. La **Figure II - 6** représente une superposition de deux spectres obtenus par infrarouge pour une sous-couche PS-*r*-PMMA, de ratio massique PS/PMMA 60/40 (spectre bleu) utilisée pour orienter perpendiculairement les copolymères à blocs lamellaires et une sous-couche homopolymère (hPS) (spectre rouge).

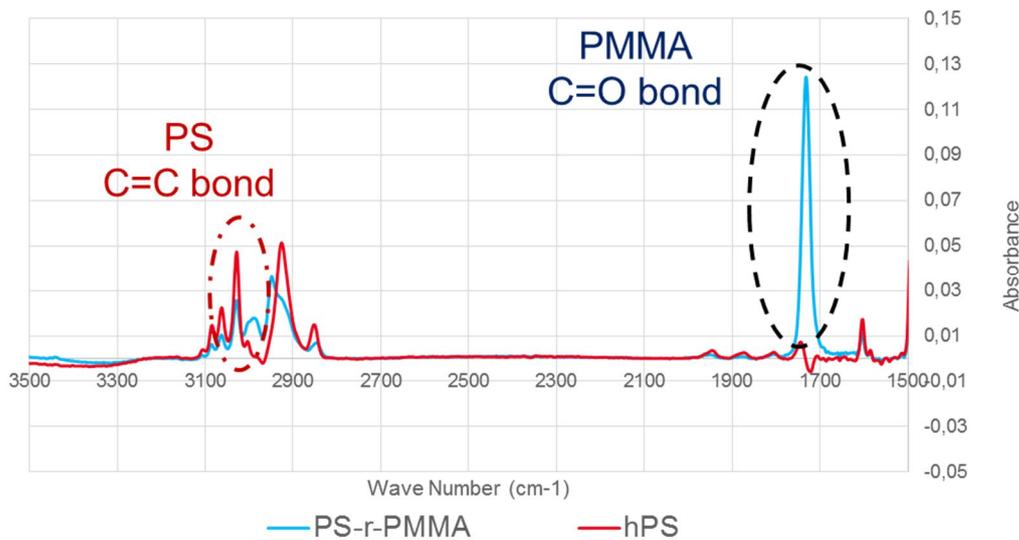


Figure II - 6: Superposition de deux spectres infrarouge obtenus par FTIR représentant la longueur d'onde en fonction de l'absorbance pour une sous-couche PS-*r*-PMMA (spectre bleu) et une sous-couche hPS (spectre rouge)

Les deux spectres possèdent des signatures très différentes : la sous-couche PS-*r*-PMMA possède une raie d'absorbance très nette pour les longueurs d'onde de 1730 cm^{-1} , dû à la présence du carbonyle du bloc PMMA et absente dans le cas de la sous-couche hPS. La zone de longueur d'onde caractéristique des groupements alcènes, aux alentours de 3000 cm^{-1} est plus intense dans le cas d'une sous-couche entièrement hPS. Elle met en évidence une différence entre les deux types de sous-couches dues à leur composition. Dans la suite de cette thèse, la spectroscopie infrarouge est principalement utilisée pour la compréhension du greffage successif de deux sous-couches l'une sur l'autre. Le film contenant les deux sous-couches ainsi formé est analysé par infrarouge. Pour déterminer la composition en PS et en PMMA du film nouvellement formé, le ratio entre deux bandes d'absorption, l'une caractéristique du PS ($\sigma_{\text{C=C}} = 3030 \text{ cm}^{-1}$) et l'autre caractéristique du PMMA ($\sigma_{\text{C=O}} = 1730 \text{ cm}^{-1}$) est réalisé tel que :

$$\text{Ratio d'absorbance AR} = \frac{\text{Absorbance C=O bond (1730 cm}^{-1}\text{)}}{\text{Absorbance C=C bond (3030 cm}^{-1}\text{)}}$$

Equation II - 2: Ratio d'absorbance entre deux bandes d'absorption caractéristiques du PMMA et du PS sur un spectre d'infrarouge

Dans le cas d'une sous-couche hPS le ratio est automatiquement égal à 0, celle-ci ne possédant pas de fonction carbonyle.

La **Figure II - 7** présente l'évolution du ratio d'absorbance pour différentes sous-couches PS-*r*-PMMA de composition différentes.

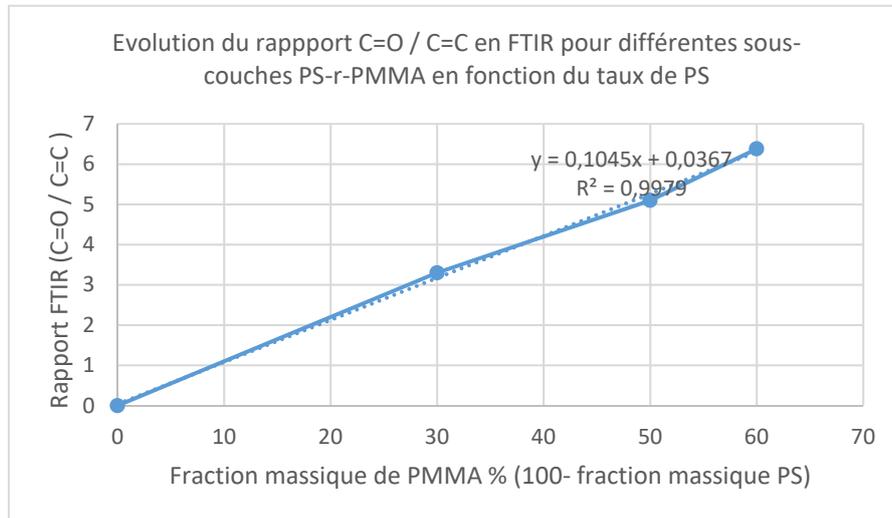


Figure II - 7: Evolution du ratio d'absorbance déterminé par FTIR pour des sous-couches PS-*r*-PMMA en fonction de la concentration massique en PMMA

Pour les quatre sous-couches étudiées, les points correspondant au ratio entre les deux raies d'absorbance, l'une caractéristique du PS et l'autre caractéristique du PMMA suivent une régression linéaire, avec un coefficient de détermination R^2 de 0,9979, validant l'utilisation de cette technique pour la mesure de la composition d'une sous-couche par FTIR.

La droite ainsi obtenue sert de courbe d'étalonnage : pour plus de clarté dans la lecture et l'analyse des résultats, les valeurs issues des caractérisations infrarouges des sous-couches greffées (ou ayant subies un double greffage) seront données en fonction de la fraction massique en PS au sein du film obtenue via la courbe précédente. Une sous-couche hPS possèdera ainsi une valeur de 100% et une sous-couche orientant les copolymères à blocs lamellaires perpendiculairement une valeur comprise entre 50 et 60%. La mesure possède une répétabilité avec une précision à 3%.

Certaines études mesurent la composition des sous-couches par structure fine d'absorption des rayons X près du bord (*Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure* NEXAFS). La composition des matériaux est obtenue par ajustement des spectres par rapport aux homopolymères. Cette méthode, plus précise que le FTIR, est en revanche beaucoup plus difficile à mettre en place, et nécessite le passage sur des grands instruments type Synchrotron, non accessibles au moment de l'étude (G. Liu et al. 2009).

II.2 Procédé d'obtention de films minces de copolymères à blocs

II2.1 Copolymères utilisés

La thèse est axée sur l'étude de copolymère à blocs PS-*b*-PMMA. L'ensemble des copolymères, statistiques et à blocs sont constitués de styrène et de méthacrylate de méthyle. Les techniques de caractérisation physico-chimiques propres aux copolymères sont présentées en **Annexe n°4 : Techniques de caractérisation physico-chimiques des polymères**

II21.A Copolymères à blocs PS-*b*-PMMA

Différents copolymères à blocs sont utilisés. Le plus représenté est un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA lamellaire de période 32 nm nommé par la suite L32. La synthèse du matériau, réalisée sur le site d'Arkema, est présentée en **annexe n°1 : Synthèse des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA**. Le copolymère à blocs est fourni par Arkema et est reçu au CEA décontaminé et en solution dans l'acétate d'éther mono-méthyle du propylène glycol (PGMEA). Outre une bonne solubilité des deux blocs PS et PMMA, ce solvant est également couramment utilisé en lithographie comme solvant pour de nombreuses résines. Ainsi, l'utilisation de ces produits sur les équipements 300 mm n'implique pas de modifier les paramètres de dépôt ou de rinçage et nettoyage.

Le copolymère à blocs est reçu à une concentration massique comprise entre 0,75 et 1,5%, permettant l'obtention de films allant d'une épaisseur de 22 à 43 nm en fonction de la vitesse de rotation de la plaque lors du dépôt (*cf.* partie **II23.B**).

La composition et la dispersité du copolymère à blocs L32 utilisé dans cette thèse est présentée dans le **Tableau II - 2**.

	PMMA	PS	Copolymère à blocs
Masse molaire Mn (kg / mol)	35	35	70
Composition (% massique)	50	50	/
Taux d'homopolymère (% massique)	<1	<1	/
Dispersité	/	/	< 1,08

Tableau II - 2: Propriété du copolymère à blocs L32 utilisé

Un autre copolymère à blocs sera aussi utilisé dans cette thèse. Il s'agit d'un copolymère à blocs high χ composé de blocs PS et PMMA modifiés, tel qu'il atteint une période de 18 nm. Il sera communément appelé L18 par la suite (Guerrero et al., 2017).

II21.B Copolymères statistiques PS-*r*-PMMA

L'orientation perpendiculaire des copolymères à blocs par rapport au substrat est réalisée grâce à l'insertion entre le substrat et le copolymère à blocs d'une sous-couche de quelques nanomètres sans affinité préférentielle pour un des deux blocs du copolymère (*cf.* partie **I3.2**). La sous-couche est un copolymère statistique constitué des mêmes monomères que le copolymère à blocs, soit ici une sous-couche PS-*r*-PMMA. Elle peut-être soit réticulée, soit greffée au substrat : ainsi, lors du dépôt du copolymère à blocs (dans une solution de PGMEA) elle ne sera pas dissoute.

Différents copolymères statistiques sont utilisés comme sous-couche au cours de la thèse. Deux types de sous-couches sont disponibles, des sous-couches greffables et réticulables.

Les sous-couches greffables sont déposées en surépaisseur (de 2 à 10 fois leur épaisseur greffée visée). La surface entière du substrat est recouverte par les sous-couches, peu importe les inhomogénéités présentes. Un recuit de greffage a lieu pour greffer les chaînes au substrat. Les polymères statistiques comprennent une fonction hydroxyle qui se condense sur les silanols présents en surface du silicium formant alors une liaison covalente permettant le greffage. Deux types de sous-couches possédant des extrémités de chaînes différentes sont disponibles. En fonction de leurs extrémités de chaînes, deux cinétiques de greffage différentes coexistent. Le terme greffage rapide et greffage lent sera utilisé par la suite pour différencier les deux types de greffage dus aux deux types d'extrémités de chaînes présents. Par la suite les chaînes non greffées sont retirées par rinçage au PGMEA (solvant de dépôt), laissant une épaisseur de sous-couche sur le substrat fonction de la masse molaire des chaînes.

Les sous-couches réticulables sont au contraire déposées à leur épaisseur d'utilisation. Le recuit de réticulation lie les chaînes de polymères entre elles rendant la structure insoluble dans les solvants. Un rinçage ultérieur par le solvant de dépôt, là encore le PGMEA, a lieu pour retirer les agents de réticulation n'ayant pas réagi.

Les matériaux sont reçus en solution dans le PGMEA à des concentrations massiques comprises entre 0,5 et 2 %. Le **Tableau II - 3** présente les différences de procédé lors du greffage et de la réticulation des sous-couches.

Type de sous-couche	Greffables		Réticulables
	Greffage rapide	Greffage lent	/
Concentration solution (% massique)	2%	0,5%	0,75%
Epaisseur déposée (nm)	70	15	12
Conditions de greffage / réticulation	200°C / 75 sec	250°C / 5 min	250°C / 5min
Epaisseur finale	Fonction Mn	Fonction Mn	Egale à l'épaisseur déposée

Tableau II - 3: Différences de procédé en fonction des types de sous-couches utilisées

Le descriptif complet des sous-couches utilisées est présent dans la partie **III.1.1**. Des informations sur la synthèse des sous-couches dites à « greffage rapide » sont disponibles en **Annexe n°2 : Extrémités de chaînes des sous-couches statistiques**. La composition des sous-couches dites à « greffage lent » est gardée confidentielle.

Le tableau en **Annexe n° 3 : Caractéristiques des sous-couches statistiques** fournit les caractéristiques des différentes sous-couches.

II.2 Taille des échantillons

L'étude des copolymères à blocs en film mince est réalisée sur un substrat silicium soit sous forme d'échantillons carrés de taille 27*27 mm soit sous forme de plaques de 300 mm de diamètre, chacun sur des équipements dédiés.

L'étude sur échantillon correspond à une échelle dite laboratoire. Le principal avantage à utiliser des échantillons consiste en la quantité de résultats pouvant être générés en relativement

peu de temps. Ce type d'évaluation possède également un faible coût, étant donné la quantité d'échantillons pouvant être découpés sur une seule plaque. Le nombre de résultats et d'essais réalisés par plaque est alors maximisé. Les premières études sont intégralement réalisées sur échantillon. Une fois la compréhension des phénomènes établie, le passage à des plaques 300 mm et des équipements dédiés est effectué.

Les plaques 300 mm correspondent à une échelle pilote voir industrielle. Bien que le temps nécessaire et le coût de travail sur des plaques de 300 mm soit plus élevé, la qualité et la variété des résultats est plus large et plus représentative du milieu industriel. Tout d'abord, le nombre d'équipements dédiés au 300 mm au sein du LETI est conséquent. Des équipements de caractérisations fines (FIB-STEM) et des équipements permettant un traitement automatique des données (prise d'images automatique en CD-SEM) sont disponibles. De plus, les pistes de lithographie sont optimisées et qualifiées de manière à posséder une reproductibilité et une uniformité de procédé égale aux procédés de production. Travailler sur plaques 300 mm sur les équipements dédiés permet de se rapprocher de l'intégration finale avant un passage en production.

Les résultats présentés dans cette thèse, bien que pour la plupart établis sur échantillon, ont tous été validés sur 300 mm. Sauf précision, les résultats présentés sont obtenus sur des plaques 300 mm.

II.2.3 Procédé de formation de films minces de copolymère à blocs en surface libre

II.2.3.A Vue d'ensemble du procédé

Les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'un film de copolymère à blocs orienté perpendiculairement sur un substrat sont présentées sur la **Figure II - 8**.

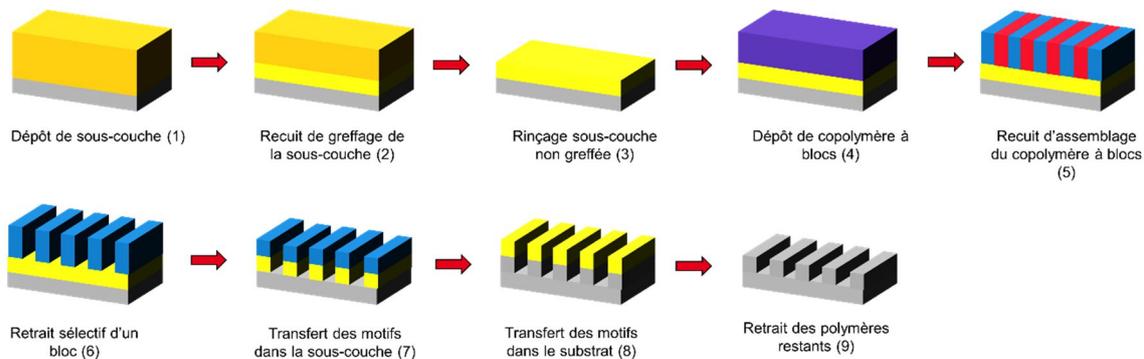


Figure II - 8: Procédé d'obtention d'un film de copolymère à blocs perpendiculaire au substrat et étapes de gravures nécessaires pour le transfert dans le substrat

La première étape consiste à déposer un copolymère statistique en surépaisseur sur un substrat (1). Un recuit de greffage a lieu pour former une liaison covalente entre la sous-couche et le substrat : la sous-couche est greffée (2). Un rinçage par solvant de la sous-couche est réalisé pour retirer les chaînes non greffées (3). L'épaisseur de sous-couche alors greffée est fonction de la masse molaire (M_n) du copolymère statistique utilisé et de ses conditions de greffage. Le copolymère à blocs est ensuite déposé à l'épaisseur souhaitée sur la sous-couche précédemment obtenue (4). Un recuit d'assemblage a lieu (5). Dans le cas où la sous-couche ne possède pas d'affinité préférentielle pour les blocs du copolymère, celui-ci est orienté perpendiculairement

au substrat. Afin de transférer les motifs ainsi formés dans le substrat, plusieurs étapes de gravures successives prennent place. Tout d'abord, un des deux blocs (le PMMA dans le cas du PS-*b*-PMMA) est retiré sélectivement, par gravure sèche ou humide (6). Le bloc restant (le PS) sert alors de masque au transfert des motifs. Ceux-ci sont transférés dans la sous-couche (7) puis dans le substrat (8). Chaque gravure consomme progressivement le bloc de polymère restant. La dernière étape du procédé consiste à retirer tout le polymère restant (sous-couche et blocs) pour ne conserver que les motifs correspondant aux lignes du copolymère à blocs transférées dans le substrat (9).

II23.B Dépôt des copolymères

Les copolymères (statistiques et à blocs) sont déposés sous forme de films minces sur le substrat (échantillon ou plaque) par enduction centrifuge ou enduction par centrifugation, plus connue sous le nom anglais de *spin-coating*. Cette technique est aujourd'hui la plus employée en micro-électronique, et particulièrement en lithographie, pour déposer des films fins de polymère, de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur sur des substrats. Son principal avantage réside dans sa rapidité et sa reproductibilité.

Pour ce faire, les polymères sont dissous en solution dans du PGMEA à faible concentration massique (0,75 à 2 %). Le schéma de la **Figure II - 9** décrit cette technique.



Figure II - 9: Représentation schématique du spin-coating

Sur le substrat sont déposés quelques millilitres de la solution contenant le polymère (ou la résine) à étaler en film mince. Le substrat, maintenu sous vide en face arrière, tourne à grande vitesse (de 700 à 2500 rpm). Cette étape permet l'étalement du film. Une bonne partie de la solution est éjectée à l'extérieur du substrat. A la fin de l'étape de spin-coating, un résiduel de quelques pourcents massique maximum de solvant est présent dans le film (Zhang et al. 2010). Dans le cas où le dépôt est réalisé sur un équipement dédié aux plaques 300mm, une extraction placée au-dessus de la plaque retire le solvant par aspiration pour éviter l'obtention d'une atmosphère saturée. Le dépôt des copolymères par spin-coating est réalisé sur une piste de lithographie **Sokudo Duo** dédiée, développée par SCREEN.

L'épaisseur de film est fonction principalement de la concentration du polymère dans la solution et de la vitesse de rotation de l'échantillon. La viscosité de la solution, la température, la pression de vapeurs sont aussi des paramètres qui peuvent influencer l'épaisseur du film. Outre la concentration de la solution, qui peut être modifiée par des dilutions, la vitesse peut également être modifiée pour obtenir l'épaisseur souhaitée. Dans cette thèse, la durée d'étalement est fixée à 30 secondes, suffisant pour retirer l'excès de solvant présent dans le film de copolymère. La gamme de vitesse utilisée varie de 500 à 2500 tours par minutes (rpm).

Afin de connaître la vitesse de spin-coating nécessaire pour obtenir l'épaisseur visée, différentes équations ont été formulées au cours des années, reliant l'épaisseur de film à l'inverse de la racine carré de la vitesse de dépôt. Une de ces équations est présentée dans l'**Equation II - 3**.

$$e \propto \frac{1}{\sqrt{w}}$$

Equation II - 3 : Equation d'épaisseur de film déposé par spin-coating

Lors du processus de caractérisation d'un film mince, des abaques d'épaisseurs sont mises en place. Des solutions de polymères à différentes concentrations massiques et dans le même solvant sont déposées à différentes vitesses, à temps et accélération fixes. Un exemple d'abaque d'épaisseur est présenté sur la **Figure II - 10** dans le cas d'un PS-*b*-PMMA dissous à différentes concentrations (c), de 0,5 à 2% dans le PGMEA. L'épaisseur de film est mesurée par ellipsométrie.

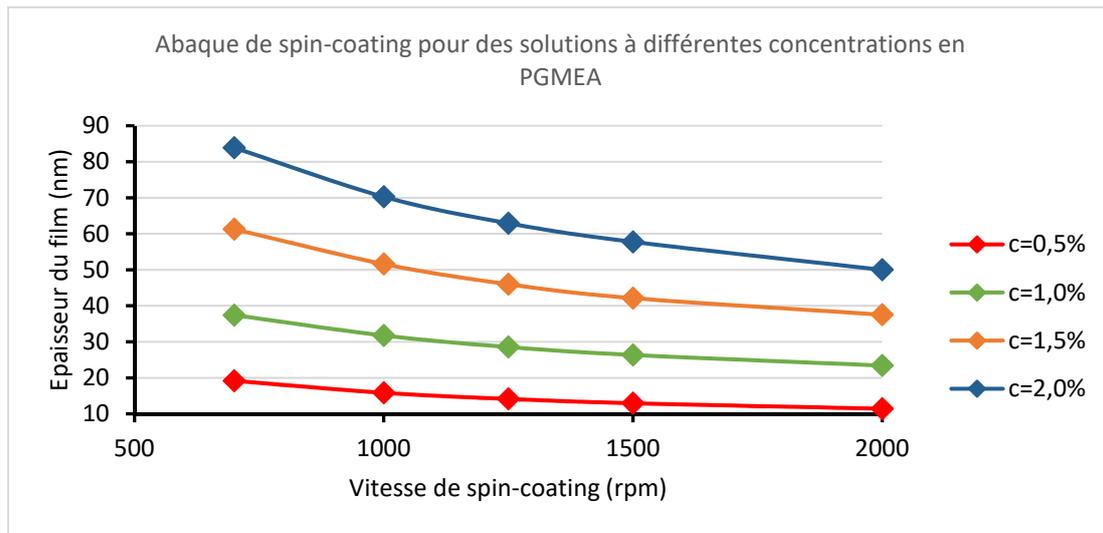


Figure II - 10: Abaques d'épaisseur d'un film PS-*b*-PMMA à différentes concentrations massiques (c)

A vitesse de rotation identique, plus la concentration en polymère de la solution est élevée (viscosité de solution plus importante) et plus l'épaisseur de film est élevée: à 1000 rpm une concentration de polymère à 2% massique donne une épaisseur de film de 70 nm contre 32 nm pour une concentration de 1%. De même, plus la vitesse de rotation est élevée et plus le film est fin, due à l'augmentation de la force centrifuge : pour une solution à 2%, les épaisseurs de film s'échelonnent de 50 nm à 2000 rpm à 85 nm à 700 rpm.

A conditions de spin-coating identiques une modification du solvant utilisé entraîne une modification de l'épaisseur de film dû à la différence de vitesse d'évaporation et de viscosité du solvant (Wadley et al. 2012).

II23.C Recuit des films de copolymères

Après dépôt sous forme de films minces les copolymères sont recuits (ou greffés dans le cas de sous-couche). Cette étape permet d'apporter au copolymère à blocs une énergie suffisante pour s'auto-assembler. Sur échantillon, le copolymère à blocs est recuit sur une plaque chauffante à l'air. Sur plaque 300 mm le recuit est effectué sur la piste de lithographie **Sokudo Duo** dans un four dédié sous un flux d'azote. Le four est paramétré de telle sorte que la température que reçoit chaque zone de la plaque (bord, centre, ...) soit identique au dixième de degré près. Dès que la durée de recuit atteint la limite de temps fixée, la plaque est automatiquement retirée du four pour être déposée dans un module de refroidissement à environ 23°C.

II23.D Retrait d'un bloc

Pendant le recuit thermique, le copolymère à blocs est auto-assemblé. Afin de transférer les motifs définis par le copolymère dans un masque dur sous-jacent, une étape de retrait d'un des blocs a lieu. Le bloc PMMA est facilement retiré du à l'énergie de liaison faible des chaînes et de l'enchaînement des monomères. Il est plus facilement retiré que le bloc PS, qui lui, outre l'absence d'oxygène au sein de sa structure, possède un cycle aromatique le rendant plus résistant à la gravure.

Deux types de gravure sont généralement utilisés: la gravure sèche, à base de plasma, et la gravure humide, par une combinaison de solvants et d'UVs.

Retrait par gravure sèche

La gravure sèche est réalisée par gravure ionique réactive (*Reactive Ion Etching* RIE). Un plasma est constitué d'électrons et d'atomes chargés en mouvement dans une chambre fermée. Les ions réactifs ayant acquis de l'énergie dans les champs électriques dissocient les molécules présentes au sein du film de polymère et engendrent, à température ambiante, des réactions chimiques qui nécessiteraient des températures élevées (ruptures de liaisons chimiques par exemple).

De nombreuses études se sont intéressées à l'impact des différentes chimies de gravure sur les matériaux PS et PMMA. Le plasma ou le mélange de plasma utilisé doit répondre à un cahier des charges précis, prenant en compte la rugosité du bloc restant, la sélectivité entre les deux blocs, la conservation de la fidélité des structures ou encore l'absence d'effondrement des motifs. Un plasma d'argon (Ar) produit une très bonne sélectivité entre les blocs mais augmente considérablement la déformation et la rugosité du bloc PS restant. Un plasma d'oxygène (O₂) possède une vitesse de gravure relativement élevée pour les deux blocs, n'offrant que peu de sélectivité. Les chimies à base de plasmas fluorés (CF₄, CH₃F, ...) ne génèrent quant à elles que peu de rugosité : en contrepartie, la sélectivité entre les deux blocs PS et PMMA est réduite. Afin d'optimiser la gravure, les recherches se sont orientées vers les mélanges de gaz qui ont prouvé leur efficacité : des plasmas Ar / O₂ ont démontré un fort potentiel (Ting et al. 2008) conjuguant les atouts des plasmas purs seuls, ainsi que les cycles de plasmas CO / CO-H₂ (Sarrazin et al. 2018).

Dans le cas du copolymère à blocs L32, les gaz de gravure utilisés sont les suivants : CH₃F, Ar et O₂. La durée de gravure est fonction de l'épaisseur du film, et de la gravure ultérieure de la sous-couche. Pour un film de 30 nm, une durée de gravure de 10 secondes est utilisée pour retirer tout le bloc PMMA. Cette durée est augmentée de 2 secondes si la sous-couche polymère doit être gravée. L'équipement est un **Lam Versys** de Lam Research.

Retrait par gravure humide

Afin de réaliser le retrait sélectif du PMMA par gravure humide, un bon solvant du PMMA et un mauvais solvant du PS est nécessaire. Toutefois, le rinçage par solvant ne permet pas de casser la liaison covalente existante entre les blocs. Pour cela, une insolation via une lumière ultra-violet est nécessaire. L'insolation a lieu dans un module dédié sur une piste de lithographie, équipée d'une lampe au xénon de longueur d'onde inférieure à 195 nm. Pour un copolymère à blocs L32 d'épaisseur 30 nm, une dose de 30 mJ/cm² est appliquée. Le PMMA est dégradé par UV, dû à des scissions au sein de sa chaîne. Le PS subit, quand à lui, un

processus plus complexe, une combinaison de réticulation – oxydation – scissions de chaînes. Sa solubilité est toutefois nettement moins importante, après insolation UV, que celle du PMMA. (Thurn - Albrecht 2000)

L'état de l'art présente deux méthodes de gravure humide, à base d'UV :

- Acide acétique + UV

L'acide acétique est un bon solvant du PMMA, au contraire du PS. Ainsi, lorsque le copolymère à blocs est soumis à un rinçage à l'acide acétique, les chaînes de PMMA gonflent, remontant à l'interface supérieure du film de copolymère à blocs. L'insolation UV à l'étape d'après brise les liaisons au sein des chaînes de PMMA. Le polymère est d'autant plus accessible à cette étape dû à l'effet de l'acide acétique. La **Figure II - 11** présente trois images SEM en vue de dessus de copolymère à blocs cylindriques, et la topographie AFM correspondante à trois étapes différentes.

- (a) Le copolymère à blocs est recuit – la surface du film est homogène (rugosité de plus ou moins 5 nm). L'épaisseur de film est de 50 nm.
- (b) Le copolymère à blocs est soumis à un rinçage à l'acide acétique – la surface du film n'est plus homogène. Des variations d'épaisseur de film jusqu'à 30 nm sont présentes : les chaînes de PMMA ont gonflé lors de l'étape de rinçage
- (c) Le copolymère à blocs est irradié par UV puis rincé à l'acide acétique – les cylindres de PMMA sont retirés, laissant des trous de 40 nm de profondeur.

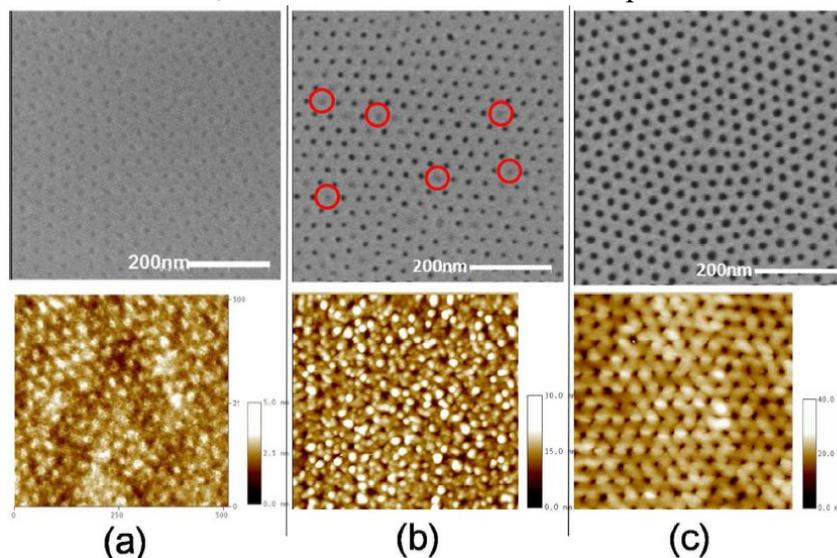


Figure II - 11: Images CD-SEM et topographie AFM d'un copolymère à blocs cylindriques à trois étapes: (a) post recuit / (b) post rinçage acide acétique (c) post rinçage acide acétique puis irradiation UV (adapté de (Gharbi et al. 2015))

- UV + rinçage par un solvant organique

L'acide acétique n'étant pas un solvant couramment utilisé sur les pistes 300 mm de salle blanches, d'autres études ont portées sur l'utilisation de solvants organiques plus usuels pour le retrait du PMMA. Le copolymère à blocs, après recuit d'auto-assemblage, est directement irradié par UV : les chaînes du bloc PMMA subissent une scission importante, et celles du bloc PS le processus de réticulation – oxydation – scissions évoqué précédemment. Les paramètres de solubilité de chacun des blocs sont ainsi modifiés. Un rinçage par un non-solvant du PS retire les morceaux de chaînes de PMMA

restant, laissant intact le bloc PS. La durée d'irradiation doit être adaptée en fonction du solvant organique utilisé pour le rinçage (Gharbi et al. 2015).

Une limitation de cette technique est l'effondrement des motifs, plus couramment appelé *pattern collapse*, notamment lors de l'augmentation du rapport d'aspect (hauteur de film versus CD) des blocs PS, en particulier avec des copolymères à blocs lamellaires. Cet effet est plus important avec une gravure humide qu'avec une gravure sèche. (C.-C. Liu et al. 2007).

II.2.4 Détail des étapes technologiques dans le procédé ACE

Comme il a été vu dans le premier chapitre, les copolymères à blocs ne s'alignent pas sur de longues distances en l'absence de guides (physiques ou chimiques). Il est donc nécessaire de mettre en place des outils tels que la grapho-épitaxie ou la chemo-épitaxie. La partie présente introduit le procédé de **chemo-épitaxie ACE** par la technologie de lithographie par espaceur, comme présenté sur la **Figure II - 12**:

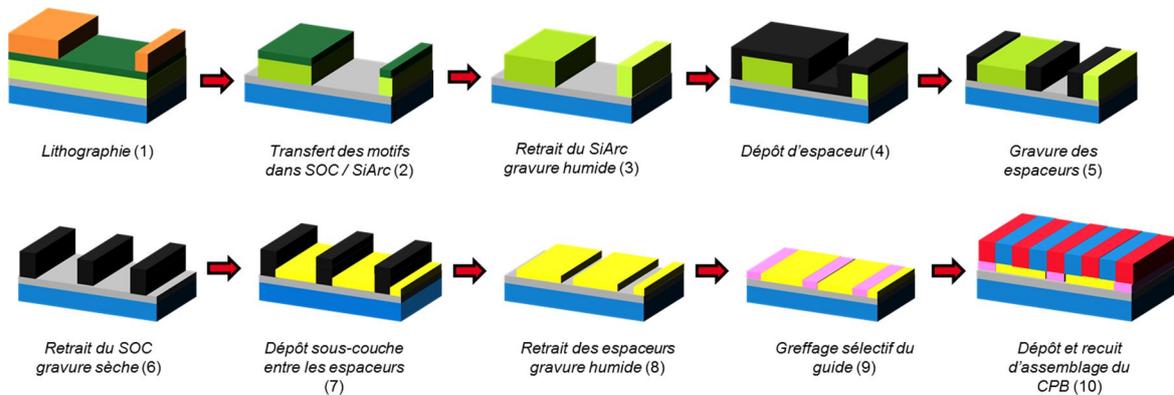


Figure II - 12 : Représentation schématique du procédé de chemo-épitaxie ACE à base d'espaceurs

II24.A Réalisation d'espaceurs pour le procédé ACE

Dû aux différentes étapes présentes dans le procédé ACE il est nécessaire de vérifier la compatibilité des matériaux entre eux et avec les différentes étapes qui seront réalisées. Bien que le procédé de formations des espaceurs soit un procédé standard en micro-électronique, il doit être adapté à l'intégration choisie ici.

Une première étape de lithographie définit des guides dans une résine de lithographie (orange) (étape1) qui sont transférés dans un masque dur SOC (vert clair) / SiARC (vert foncé) (étape 2). Le SiARC/SOC est nécessaire afin d'empêcher la réflexion de la lumière lors de l'étape d'insolation de la résine. Tous deux servent ensuite de masque dur pour le transfert des motifs de la résine définis lors de l'étape de lithographie. Il est retiré par gravure humide (étape 3). Les guides de SOC servent mandrel pour le dépôt du matériau formant l'espaceur (noir) (étape 4). Ce matériau est ensuite gravé (étape 5) et le guide de SOC issu de la première étape de lithographie est retiré (étape 6). Une sous-couche PS-*r*-PMMA (jaune) est déposée entre les espaceurs qui sont ensuite retirés par gravure humide d'acide fluorhydrique (HF) (étape 8). Une étape de greffage sélectif permet de greffer sélectivement un guide de PS (rose) dans les espaces laissés vacants par l'espaceur sans modifier la sous-couche PS-*r*-PMMA présente (étape 9). Une surface avec deux tonalités est obtenue sur laquelle est déposé et recuit le copolymère à blocs (étape 10).

II24.B Choix du matériau de mandrel

Le matériau servant de mandrel pour l'intégration du procédé est le masque dur de SOC. Il doit répondre à deux caractéristiques principales : résister à la température de dépôt des espaceurs et posséder une sélectivité de gravure par rapport à ceux-ci.

Les espaceurs sont déposés sur les mandrels (le masque dur de SOC) obtenues par lithographie. Le choix du matériau du mandrel est un point clé de cette étape. En effet, la température de dépôt des espaceurs est élevée par rapport aux températures utilisées en lithographie (généralement supérieure à 300°C). Le mandrel présent doit être résistant aux températures élevées, afin de ne pas subir de dégradation (perte d'épaisseur ou perte de CD) lors du dépôt des espaceurs (étape 4). Les résines de lithographie (optique ou e-beam) ne répondent pas à cette caractéristique. En revanche le SiARC, grâce à sa composition proche d'un oxyde de silicium ou le SOC, de par sa matrice carbonée durcie par réticulation, répondent en revanche à ces caractéristiques. Une température élevée (jusqu'à 350°C) n'engendrera pas de fluage ou de dégradation.

Outre sa résistance à des températures élevées, le mandrel doit posséder une sélectivité de gravure par rapport aux espaceurs. A l'étape 6 le retrait du mandrel doit être total. Les plasmas permettant son retrait ne doivent en revanche pas impacter les espaceurs, en modifiant leur épaisseur ou leur CD. Les matériaux d'espaceurs étant pour la plupart constitués de matériaux inorganique, le SOC trouve ici tout son intérêt, étant pour sa part complètement organique et facilement retiré par des gravures oxydantes n'impactant pas la topographie des espaceurs. Le SiARC de par sa structure inorganique est gravé par des plasmas de gravure à base de chimies fluorés trop proches de ceux utilisés pour la gravure des espaceurs et ne peut pas être conservé. Il est retiré (étape 3) afin de ne conserver qu'un guide de SOC.

II24.C Variation du CD du mandrel

Le CD de guide issu de la lithographie est soumis à des variations en fonction de la dose utilisée pour exposer les motifs (lithographie e-beam ou optique). La valeur du CD final n'est alors pas la même que celle définie sur le masque (lithographie optique) ou sur la base (lithographie e-beam). Au contraire de la lithographie optique qui offre une reproductibilité de plaque à plaque de l'ordre de 1 nm, la lithographie e-beam présente une variabilité de 4 à 5 nm.

Après lithographie e-beam (cf. II25.B) et gravure, des variations de CD pouvant aller jusqu'à 10 nm entre plaques et une diminution du CD de 8 nm sont présentes par rapport au CD défini sur la base.

Dans le but de travailler avec les valeurs de CD de SOC telles que présentes sur la plaque qui diffèrent après les étapes de lithographie et de gravure des valeurs présentes sur la base, une étape de mesure de CD du SOC par CD-SEM est nécessaire en fin d'étape 3 après le retrait du SiARC.

La **Figure II - 13** présente pour un lot de 23 plaques le CD du SOC mesuré sur un motif de référence, de valeur théorique de 45 nm. Sur les 23 plaques présentes, toutes possèdent un CD mesuré inférieur à 40 nm, voir dans certains cas inférieur à 30 nm, ce qui représente une variation de plus de 15 nm par rapport à la valeur théorique. Les barres d'erreur montrent la variabilité du CD du SOC sur 4 puces d'une même plaque, pouvant être, entre les valeurs maximales et minimales, de 10 nm.

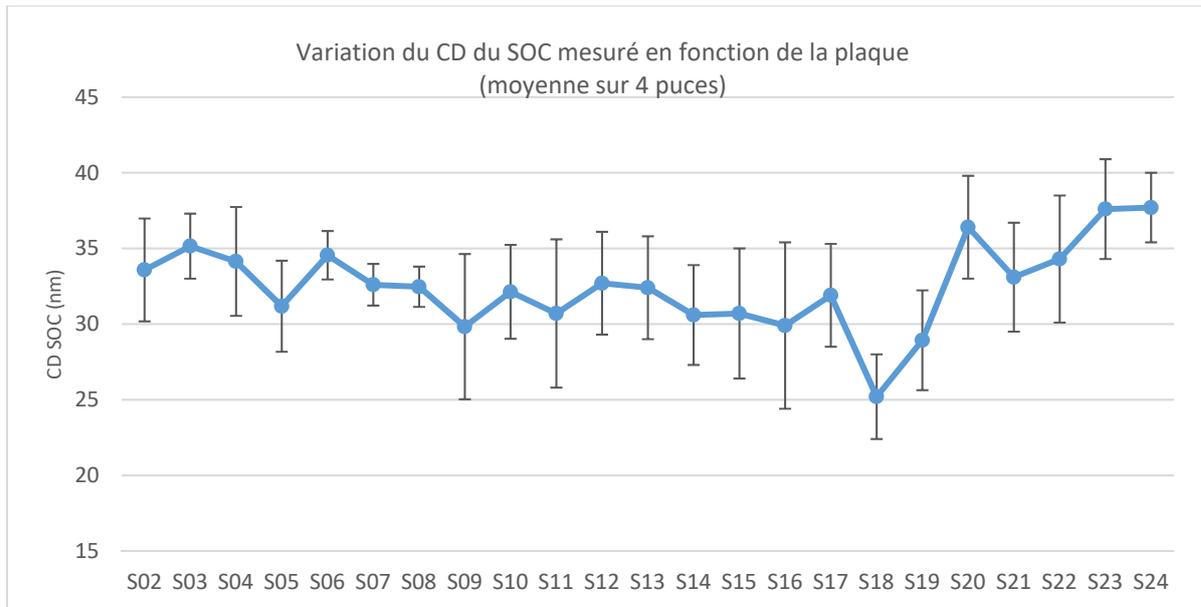


Figure II - 13: Graphe représentant la valeur moyenne sur 4 puces du CD du SOC pour un lot de 23 plaques - mesure effectuée par CD-SEM

II24.D Dépôt d'espaceurs

Dus à la présence d'un guide de SOC organique, peu résistant aux températures de dépôt utilisées dans les procédés standards (température de dégradation aux alentours de 350°C), des matériaux d'espaceurs déposés à faible température sont sélectionnés. Deux types de matériaux sont utilisés, le nitrure de silicium (Si_3N_4 , plus communément appelé SiN dans la suite du manuscrit) déposé par vapeur chimique assisté par plasma (*Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* PECVD) à une température de 320°C et le SiO_2 par dépôt par couche atomique assisté par plasma (*Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* PEALD) à une température de 50°C. La conformité du matériau déposé, c'est-à-dire son uniformité d'épaisseur sur la plaque est fonction de la méthode de dépôt. Une technique de dépôt par ALD fournit ainsi un matériau plus conforme qu'une technique CVD. Dans le cas de la PECVD, une température faible de dépôt implique en revanche une « mauvaise » qualité d'espaceur, c'est-à-dire un dépôt peu conforme dû à des inhomogénéités du plasma. En règle générale, et peu importe la technique de dépôt, plus la température de dépôt est faible et plus le matériau obtenu possède de nombreuses impuretés et d'inhomogénéités le rendant peu résistant à la gravure. (Huang et al. 2006)

Dépôt de SiN par PECVD

Deux techniques de dépôt pour déposer des films de nitrure de silicium sont disponibles : le dépôt par vapeur chimique à basse pression (*low-pressure chemical vapor deposition* LPCVD) ou le dépôt par vapeur chimique assisté par plasma (PECVD) réalisé quant à lui à plus faible température (200-300°C) et utilisé dans cette thèse. Ce dernier trouve un fort intérêt dans la fabrication de microsystemes électromécaniques (*MicroElectroMechanical Systems* MEMS) qui dispose de matériaux sensibles aux températures élevées. Les gaz utilisés lors du procédé de dépôt de nitrure de silicium, quelle que soit la technique de dépôt, sont le silane SiH_4 , l'ammoniac NH_3 et l'diazote N_2 utilisé comme gaz réactif et diluant. L'utilisation d'un plasma (hélium He) permet, malgré les températures faibles (200-300°C) de dépôt utilisées en PECVD,

d'exciter les espèces en présence et d'amorcer une réaction, qui a lieu normalement lorsque la température est élevée. En l'absence de plasma, à 320°C, aucun dépôt n'a lieu.

La réaction de synthèse du matériau, en deux étapes, est la suivante (Smith et al. 1990):



Equation II - 4: Réaction de synthèse du nitrure de silicium déposé par PECVD

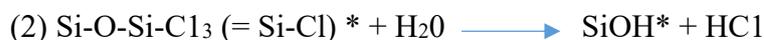
Le gaz d'ammoniac utilisé ici joue également un rôle d'accompagnant pour le transport et le dépôt du silicium sous forme d'aminosilane. Plus la température du substrat est élevée et plus le taux d'hydrogène dans le matériau final est faible (**Equation II - 4 - 2**), soit plus le ratio *Si* : *N* est proche de 1. Un ratio proche de 1 (c'est-à-dire en l'absence d'hydrogène dans sa structure) correspond à un matériau dense, dont le module de Young est élevé et possédant une résistance à la gravure élevée (Huang et al. 2006).

Le dépôt de nitrure de silicium utilisé dans cette thèse est réalisé en salle blanche sur plaques 300 mm, sur un appareil **Producer** de Applied Materials. La vitesse de dépôt est aux alentours de 200 nm/min après stabilisation et mise sous atmosphère (SiH_4) de la chambre. Une épaisseur moyenne par rapport à l'épaisseur visée est obtenue, de l'ordre de 20 à 50 nm, avec des déviations de 3 à 10 % d'épaisseur au sein du film.

Dépôt de SiO_2 par PEALD

Le dépôt de matériau par ALD est un procédé dérivé du CVD. Son dépôt par couche atomique permet d'obtenir une épaisseur de film parfaitement contrôlée, associée à un excellent contrôle des uniformités et des conformités (George 2010). Le dépôt de SiO_2 par ALD peut se faire sans catalyseur, en utilisant du tétra-chlorosilane (SiCl_4) et de l'oxyde de dihydrogène (H_2O) comme réactifs, avec toutefois un temps de réaction long et des températures élevées. Pour diminuer la durée de dépôt et la température, des catalyseurs sont utilisés. Généralement, ce sont des amines tels que la pyridine ou l'ammoniac, voir des structures plus complexes telles que le bisdiéthylamino silane (BDEAS, $\text{H}_2\text{Si} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$), associé à un plasma oxygène. (Dingemans et al. 2011) (Lim, Yun, and Lee 2005).

La réaction de synthèse se produisant au niveau du substrat est telle que :



Equation II - 5: Réaction de synthèse du SiO_2 déposé par PEALD

Les (*) correspondent aux espèces présentes sur le substrat, au contraire des autres espèces qui sont sous forme gazeuse. Les réactions (**Equation II - 5**) se reproduisent couche atomique par couche atomique, augmentant à chaque nouveau cycle l'épaisseur de la couche de SiO_2 formée (Sneh et al. 1995). Dans un premier temps les silanols en surface du substrat réagissent avec le SiCl_4 formant une nouvelle couche atomique Si-O-Si-Cl_3 (**Equation II - 5 - 1**). Cette couche est ensuite ré-oxydée par l'ajout d'eau sous forme gazeuse via une substitution nucléophile sur le Si (**Equation II - 5 - 2**).

Le rôle du catalyseur est plus complexe, et n'apparaît pas dans l'équation précédente. Plusieurs mécanismes ont été proposés au cours des années.

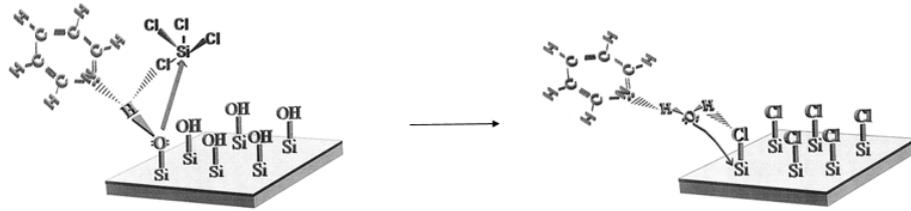


Figure II - 14: Représentation schématique du rôle du catalyseur lors de la synthèse de SiO₂ par PEALD (adapté de (Klaus, Sneh, and George 1997))

La **Figure II - 14** présente un mécanisme possible. Les liaisons silanols en surface du silicium sont connues pour avoir une interaction forte avec les bases de Lewis, comme les amines, et, dans le cas présent de la pyridine. Une liaison hydrogène est formée entre l'hydrogène du groupement hydroxyle en surface du silicium et la pyridine. Cette liaison affaiblit la force de la liaison O-H, tout en augmentant la nucléophilie de l'oxygène : il réagit ainsi plus facilement sur le silicium du gaz SiCl₄ (**Equation II - 5 - 1**). Outre son rôle dans la première équation de réaction, la pyridine peut jouer un rôle dans la seconde équation, lors de la ré-oxydation de la couche de Si nouvellement formée. La pyridine peut catalyser la réaction à cette étape en formant une nouvelle liaison hydrogène avec l'hydrogène de l'eau, augmentant la nucléophilicité de son oxygène et favorisant la substitution du chlore (**Equation II - 5 -2**)

Le dépôt d'oxyde de silicium utilisé dans cette thèse est réalisé en salle blanche sur plaques 300 mm, sur un appareil **Polygon 8300** de ASM. La vitesse de dépôt est aux alentours de 1,5 nm / min après stabilisation et mise sous atmosphère de la chambre. Une épaisseur moyenne est obtenue, de l'ordre de 15 à 30 nm, avec de très faibles déviations au sein de la plaque de l'ordre de 1 % d'épaisseur au sein du film.

II24.E Retrait des espaceurs

a) Retrait des espaceurs par voie humide

Retrait par gravure humide à l'acide phosphorique chauffé

L'acide phosphorique en solution dans l'eau H₂O-P₂O₅, via un bain chauffé à reflux à 180°C peut graver le nitrure de silicium mais pas le SiO₂ (Gelder and Hauser 1967). Toutefois, cette gravure par voie humide n'est pas applicable dans le cadre de cette étude, l'appareil n'étant pas disponible pour les plaques 300mm.

Retrait par gravure humide à l'acide fluorhydrique

Une autre possibilité de gravure humide des espaceurs (SiN et SiO₂) réside dans l'utilisation d'acide fluorhydrique dilué.

La **Figure II - 15** est une représentation schématique du mécanisme de gravure du nitrure de silicium par HF. Les films ou espaceurs de nitrure de silicium ne sont pas totalement purs, et possèdent, en surface, des groupements aminosilanes SiNH₂ (plus nombreux lorsque la température de dépôt est faible). En fonction du pH de la solution de rinçage, ces groupements se protonent pour former des groupements SiNH₃⁺ (**Equation II - 4**). Au niveau de la liaison Si-N, où l'atome de silicium est fortement électrophile, une substitution nucléophile a lieu, permettant la formation d'une liaison Si-F. Les liaisons Si-N sont progressivement cassées pour être remplacées par les liaisons Si-F jusqu'à former un composé SiF₄ soluble dans l'eau. Le nitrure de silicium est ainsi gravé couche par couche par le HF.

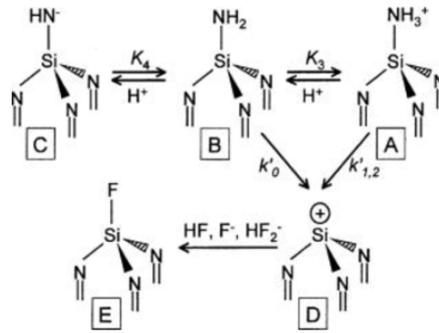


Figure II - 15: Possible mécanisme pour la gravure de Si_3N_4 par HF (Knotter and Denteneer 2001)

Il a été montré que les films de SiN peuvent être déposés en faisant varier les ratios de gaz réactifs, ce qui a pour effet de varier le ratio final Si:N sur le substrat. En fonction de la composition du matériau, Jeon et al. ont montré que l'effet du HF n'était pas le même : dès que le rapport $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$ est supérieur à 1 (cas des espaceurs utilisés dans cette thèse), la vitesse de gravure du SiN par voie humide ne fait que augmenter (Jeon et al. 2006). La **Figure II - 16** présente, pour différents ratio $[\text{NH}_3]/[\text{SiH}_4]$ l'évolution de la vitesse de gravure humide au HF.

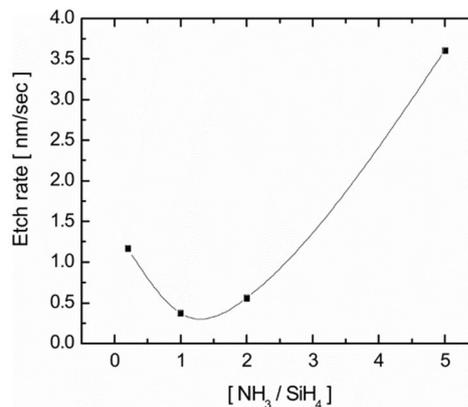


Figure II - 16: Vitesse de gravure de films SiN (possédant des hydrogènes) déposés avec différents ratios de gaz NH_3/SiH_4 par rinçage HF dilué à 5% (Jeon et al. 2006)

La gravure des espaceurs à base de SiO_2 est basée sur le même principe, c'est-à-dire sur les impuretés présentes au sein des films déposés. Plus le taux d'hydrogène est important, plus les fins de chaînes et les défauts au sein du film seront nombreux, augmentant la vitesse de gravure à l'acide fluorhydrique.

Le mécanisme de gravure de cet oxyde est proche de celui du nitrure de silicium dans le sens où, pour participer au départ du groupement hydroxyle, un proton est additionné pour former le groupement protoné Si-OH_2^+ . Néanmoins, sans aucune aide, la liaison Si-O, du fait de la force de sa liaison (Si-O 799 kJ/mol contre Si-N 470 kJ/mol) ne peut être rompue. Pour ce faire, ce sont des espèces HF_2^- qui protonent les groupements silanols. Les difluorides aident à la rupture de la liaison Si-O en interagissant avec les doublets non liants présents sur l'atome d'oxygène. Cette interaction polarise la liaison Si-O et rapproche l'autre atome de fluor proche de l'atome de silicium, permettant, en même temps, de rompre une liaison Si-O et de former une liaison Si-F. D'un point de vue énergétique, rompre une liaison de Si-O seule n'est pas favorable. Après rupture des liaisons Si-O et formation des liaisons Si-F un composé SiF_4 soluble dans l'eau est formé (Knotter 2000).

La **Figure II - 17** présente la structure du SiO_2 et la fixation du proton de HF_2^- sur le doublet non liant de l'oxygène.

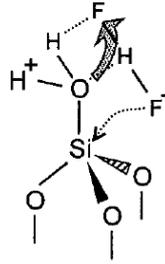


Figure II - 17: Fixation du proton HF_2^- sur le doublet non liant de l'oxygène dans le cas de la gravure humide de SiO_2 par HF (adapté de (Knotter 2000))

Les espaceurs sont gravés sur un équipement **Raider 4B** de Semitool. La plaque à graver est insérée dans l'équipement et retournée. La gravure se fait par projection de gouttelettes d'HF diluées à la concentration souhaitée (0,1, 1 voire 5%) dans l'eau sur la plaque. Une fois le temps de gravure défini terminé, la plaque est de nouveau retournée, puis séchée par vapeur d'isopropanol (IPA).

Le mode « chimie perdue » est utilisé, c'est-à-dire que le bain d'HF, une fois au contact de la plaque, n'est pas recyclé et réutilisé pour graver d'autres plaques. Ce mode a été choisi dû à la présence de matériaux polymères présents sur la plaque lors de l'étape de gravure afin de ne pas contaminer les plaques provenant d'autres procédés qui peuvent également être gravées sur l'équipement.

II24.F Choix du substrat

Le substrat choisi pour réaliser le procédé est un substrat de nitrure de titane (TiN). Il est connu pour être résistant aux gravures humides à base d'HF tout en permettant le greffage de sous-couches (Delachat et al. 2018). Il est de plus compatible avec l'ensemble des étapes du procédé. D'autres substrats (oxyde, silicium, et dioxyde d'hafnium) seront étudiés par la suite en remplacement du TiN (cf. **III2.2**).

Le TiN est déposé sur un équipement **ENDURA 300A** de Applied Materials par dépôt physique en phase vapeur (*Physical Vapor Deposition* PVD) à température ambiante sous une pression de 25 mTorr.

Au cours des essais menés, différents problèmes sont apparus sur le substrat TiN (présentés dans la partie **III2.5**). Une couche de 100 nm d'oxyde est insérée entre le silicium et le nitrure de titane pour remédier à une partie de ces problèmes.

II24.G Bilan

Le **Tableau II - 4** récapitule les différents matériaux et procédés de gravure utilisés permettant l'obtention d'espaceurs pour une future utilisation dans le procédé ACE.

Rôle	Nature	Epaisseur (nm)	Conditions d'obtention	Gravure
Résine lithographique	Résine négative	85	Spin-coating	
Masque dur	SOC (= mandrel)	70	Spin-coating 245°C / 60 sec	HBr / O ₂ (masque dur) O ₂ (retrait mandrel)
	SiARC	30	Spin-coating 215°C / 60 sec	CH ₂ F ₂ / He (masque dur) HF 1% (retrait avant dépôt espaceur)
Espaceur	SiN	15 – 50	PECVD – 320°C	CH ₂ F ₂ / CF ₄ / O ₂
	SiO ₂	15 – 30	PEALD – 50°C	CH ₂ F ₂ / CF ₄ / He
Substrat	TiN	15	PVD	/
Sous-couche	PS et PMMA	< 10 nm	Spin-coating	CH ₃ F, Ar et O ₂
Copolymère à blocs	PS et PMMA	25 à 40 nm	Spin-coating et recuit	CH ₃ F, Ar et O ₂

Tableau II - 4: Tableau récapitulatif des différents matériaux et méthodes dans le procédé ACE

II2.5 Protocole d'obtention de fenêtre de procédé

II25.A Commensurabilité

Une fois les différents matériaux choisis la seconde étape consiste à déterminer les tailles des motifs nécessaires pour aligner le copolymère à blocs. Elles doivent être optimisées en fonction de la période du copolymère à blocs utilisé et du facteur de multiplication visé (étape 1 et 2). La commensurabilité idéale est fonction du pitch et du CD du SOC, ainsi que de du CD des espaceurs, comme mis en évidence sur la **Figure II - 18**, représentant l'alignement d'un copolymère à blocs avec un facteur de multiplication 2.

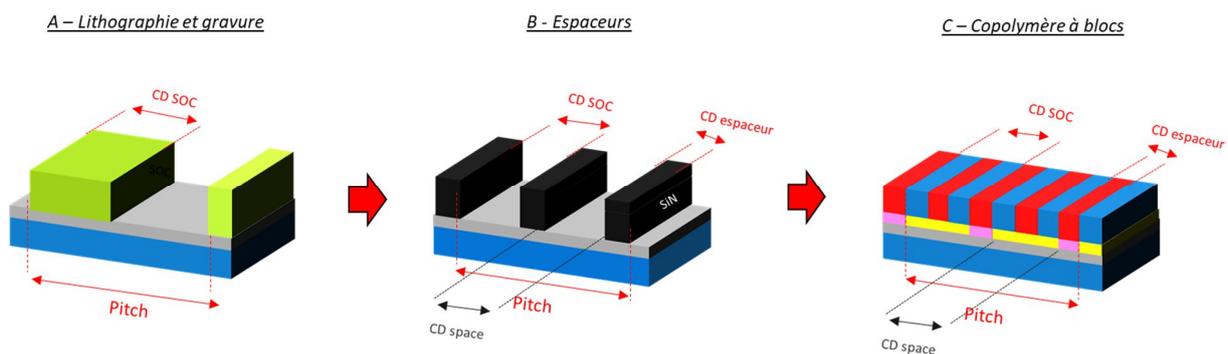


Figure II - 18: Commensurabilité des motifs pour l'orientation d'un copolymère à blocs (facteur de multiplication MF =2)

Trois dimensions sont à prendre en compte, certaines dès l'étape de lithographie, qui seront retrouvées lors de l'assemblage du copolymère à blocs :

- Le **pitch** de lithographie : il correspond à $2n * L_0$, n étant le facteur de multiplication. Avec un copolymère à blocs de période $L_0 = 32$ nm et pour un facteur de multiplication

$n = 2$ le pitch doit être égal à 128 nm, et respectivement à 192 nm pour un facteur de multiplication $n = 3$.

- Le **CD du SOC** : il correspond à l'espace entre les espaceurs (intérieur des espaceurs). Pour un facteur de multiplication 2, à l'étape copolymère à blocs 3 blocs sont présents. Un CD correspondant à $(n-0,5) L_0$ est nécessaire. Avec un copolymère à blocs de période $L_0 = 32$ nm, un CD de SOC de 48 nm est attendu pour un facteur de multiplication 2, et 80 nm pour un facteur de multiplication 3.
- Le **CD de l'espaceur** : l'espaceur est déposé à une épaisseur définie de telle sorte que son CD sur le flanc des guides de SOC possède une dimension correspondant à la moitié de la période du copolymère à blocs, soit la taille d'un bloc de polymère, afin de servir de guide pour l'alignement. Un CD correspondant à $0,5 L_0$ indépendant du facteur de multiplication est ainsi visé. Avec un copolymère à blocs de période $L_0 = 32$ nm, la valeur de CD de l'espaceur attendue est de 16 nm.
- Outre l'intérieur des espaceurs où se trouvait anciennement le SOC, le CD à l'extérieur des espaceurs, appelé « space » joue un rôle dans l'alignement du copolymère. A l'étape espaceur (**Figure II-18 B**), son CD est tel que $CD_{space} = pitch - CD_{SOC} - 2 * CD_{espaceur}$, et à l'étape copolymère à bloc (**Figure II-18 C**) son CD est tel que $CD_{space} = (n + 0,5) L_0$. Pour des raisons de clarté sa valeur n'est pas prise en compte dans cette thèse, et l'étude se fera à partir de la valeur du CD du SOC.

Le **Tableau II - 5** récapitule les tailles des motifs visées pour le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de période 32 nm (L32) étudié dans cette thèse, et pour le copolymère high χ à blocs PS-*b*-PMMA modifiés de période 18 nm (L18). Le CD des espaceurs est égal à la demi-période du copolymère à blocs, soit 9 nm pour le L18 et 16 nm pour le L32.

Facteur multiplication	2		3		4	
	Pitch	CD SOC	Pitch	CD SOC	Pitch	CD SOC
L32	120	45	180	75	240	105
L18	72	27	108	45	144	63

Tableau II - 5 : Pitch et CD de résine nécessaires pour l'alignement de copolymères à blocs avec le procédé de chemo-épitaxie ACE

II25.B Choix de la lithographie

D'après le **Tableau II - 5**, pour un copolymère à blocs L32, seuls les facteurs de multiplication 3 et 4 sont accessibles avec la lithographie optique à 193 nm qui a une résolution de CD minimale de lignes de 90 nm (pitch minimal de 180 nm). Dans le cas du copolymère à blocs L18 les facteurs de multiplication de 2 et 3 ne peuvent pas être atteint via ce type de lithographie. La lithographie optique nécessite l'utilisation d'un masque avec des motifs prédéfinis. Au moment des essais les motifs présents sur les masques disponibles ne permettent pas de définir des fenêtres de procédé ou des mesures de défektivité précises. Seuls quelques tests ont été réalisés en lithographie optique à 193 nm, utilisée pour mettre en place des vitesses de gravure et preuves de concept et seront présentés dans le chapitre IV.

Le choix de la lithographie s'est orienté vers une lithographie e-beam. La lithographie e-beam, au contraire de la lithographie optique ne nécessite pas la présence d'un masque de lithographie « physique ». Le faisceau d'électrons est adressé sur la plaque à exposer en fonction d'une base modèle mis au point auparavant. Bien que les durées d'exposition soient longues, la lithographie e-beam est une technique rapide et à bas coût pour des applications de recherche, dû à l'absence de fabrication de masque physique et qui permet d'atteindre des résolutions de lignes de 30 nm et des pitches de 60 à 70 nm.

La partie précédente **II25.A** a permis d'introduire les tailles de guide théoriques nécessaires à l'alignement des copolymères à blocs pour le procédé ACE. Afin de tester l'étendue du procédé, une base d'e-beam est conçue (ou désignée d'après le terme anglais), avec des pitches s'étalant de 40 à 265 nm et des CD de 20 à 155 nm avec un pas de 1nm, portant le nom de **CHEMOX (Figure II - 19)**.

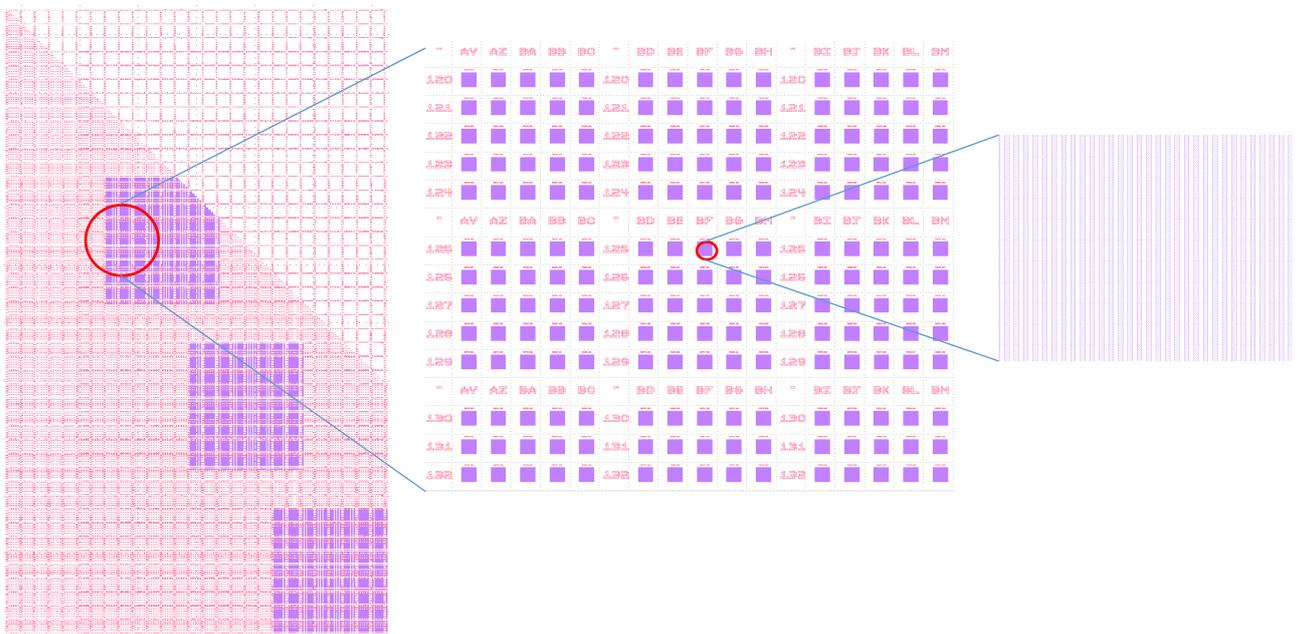


Figure II - 19: Représentation de la base d'e-beam CHEMOX utilisée pour mettre au point des fenêtres de procédé DSA

La base complète possède 25 800 motifs de taille 50*50µm, chacun possédant un couple pitch / CD différent de 1 nm. Afin de limiter la durée d'exposition, trois zones sont définies sur cette plaque, correspondant aux CD et pitch les plus proches de l'alignement théorique optimal du copolymère à blocs étudié, et ce pour les trois facteurs de multiplication étudiés. Le nombre de motifs par puce est alors réduit à 5 500, Chaque plaque, comportant 4 puces, alignées de gauche à droite du wafer, nécessite une heure d'exposition avec cette base réduite.

Les premiers tests sont réalisés avec une résine positive, l'EP555. Néanmoins, sa rugosité étant importante, une résine négative, la CAN 38 est mise en place. Le changement de résine et de conditions de procédé associées induisent une rugosité moins importante.

Une fois le procédé réalisé, l'alignement du copolymère à blocs est étudié par CD-SEM. Des recettes automatiques dédiées pour chaque base ou masque sont utilisées, permettant de fournir des images en vue de dessus de l'assemblage et de l'orientation du copolymère à blocs.

Dans un premier temps, la plaque est insérée dans l'équipement de microscopie via un bras mécanique. Chaque plaque possède des marques d'alignement gravées dans le silicium à une profondeur de 200 nm visibles quels que soit les matériaux déposés lors du procédé. Ces marques sont utilisées par les CD-SEM pour aligner les plaques avec précision. L'équipement reconnaît le motif d'alignement, préalablement appris lors de la création de la recette. En général, cinq motifs sont utilisés pour aligner la plaque à la fois en X et en Y. Le premier alignement se fait en optique, puis un second est réalisé en SEM pour plus de précision. La distance des motifs par rapport à ces marques est parfaitement connue.

La prise d'image est réalisée sur une zone définie de motifs, sous forme de matriçage. Une image par motif de la base e-beam est obtenue. L'image est prise au centre du motif, et possède une taille de $1 \mu\text{m}^2$ (contre $2\,500 \mu\text{m}^2$ pour le motif total). La prise d'une image sur l'équipement Verity 4i+ utilisé nécessite, outre la durée de l'alignement de la plaque, 4 secondes (dans les conditions de prise d'image définies, pour un nombre de pixels donné). A titre d'exemple, la prise d'image sur la puce entière, forte de ses 5500 images, nécessiterait 6h, et la prise d'image de l'ensemble des motifs des 4 puces de la plaque 24h. Pour un équipement utilisé par l'ensemble de la plateforme silicium du CEA, de telles durées d'utilisation ne sont pas envisageables. Des recettes de prise d'image automatiques sont mises en place où chaque zone précédemment définie sur la base CHEMOX est découpée en trois recettes de 30 minutes chacune, avec une prise d'image de 300 motifs.

A la fin de la prise d'image, un dossier regroupant l'ensemble des images représentant l'alignement du copolymère à blocs pour un pitch et un CD de SOC donné (exemple d'image **Figure II - 20**) est obtenu.

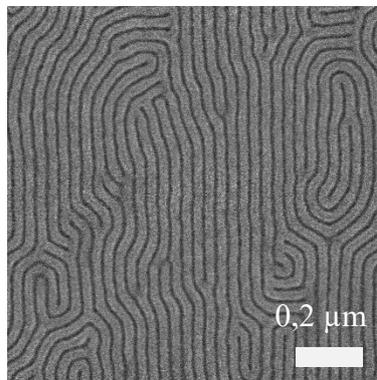


Figure II - 20: Exemple d'image CD-SEM de copolymère à blocs L32 obtenu sur l'équipement Verity 4i+ lors d'une prise d'image automatique sur les motifs de la base e-beam

Etude de la défektivité du copolymère à blocs

Entre chaque image obtenue par CD-SEM sur chaque motif de la puce, des différences sont observables lors d'une simple observation visuelle. Néanmoins, cette observation n'est pas suffisante pour quantifier avec précision le nombre de défauts présents sur les motifs. Pour cela, un logiciel mis au point au CEA-LETI, **Deboara**, est utilisé afin de quantifier le nombre de défauts du copolymère à blocs sur chaque image. Chaque image du copolymère à blocs en vue de dessus est téléchargée dans le logiciel. Afin d'extraire les informations, l'image CD-SEM est binarisée avec un seuil de niveau de gris pouvant être modifié par l'utilisateur du logiciel en fonction des images à analyser. Afin d'obtenir des mesures reproductibles et comparables, chaque condition de procédé doit correspondre à un niveau de gris fixé inchangé. L'image

binarisée ne possède alors que deux couleurs (noirs et blancs) : le squelette des lignes de polymère avec les défauts (fins de chaînes, ...) est ainsi facilement repérable par le logiciel. Toute irrégularité à une ligne droite est notifiée et comptabilisée comme un défaut. La **Figure II - 21** présente les différentes étapes associées au traitement de l'image.



Figure II - 21: Différentes étapes de traitement d'une image par le logiciel Deboara pour la mesure du nombre de défauts

Dans un cas idéal où la défektivité serait égale à 0, l'image CD-SEM correspondrait à une suite de ligne droites parallèles et sans fin. Toutefois, en fonction de la commensurabilité des guides, des défauts apparaissent. Leur nombre est mesuré sur chaque image avec précision. Les défauts correspondent aux fins de lignes, aux jonctions de lignes, et aux blocs isolés (**Figure II - 22**).

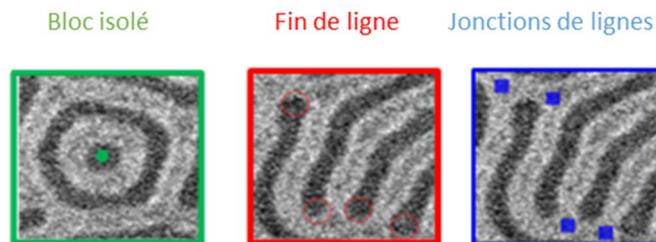


Figure II - 22: Images CD-SEM des défauts détectés lors de la mesure défektivité d'un copolymère à blocs

Outre le nombre de défauts, la période du copolymère à blocs est également mesurée par le logiciel. Une transformée de Fourier est appliquée sur chaque image afin d'extraire les distances récurrentes, dans le cas présent la période du copolymère à blocs.

Le logiciel extrait des images CD-SEM chargées un dossier Excel comprenant, pour chaque image, son nom, la période du copolymère à blocs, le nombre de défauts, en séparant le nombre de blocs isolés, le nombre de fins de lignes et le nombre de jonctions de chaînes pour chacun des blocs.

En surface libre, c'est-à-dire en l'absence de motifs, la mesure de la défektivité d'un copolymère à blocs se fait par la cartographie de 25 images sur l'ensemble de plaque. La mesure du nombre de défauts est mesurée par le logiciel Deboara. Elle donne une valeur moyenne du nombre de défauts sur l'ensemble de la plaque ainsi que la dispersité des défauts (valeur maximale moins minimale).

Une fois les images CD-SEM obtenues et le nombre de défauts mesurés, des fenêtres de procédé sont mises en place via une cartographie de couleur (**Figure II - 23** gauche). Chaque motif, correspondant à un couple pitch / CD SOC défini par lithographie correspond à un carré. Sur la **Figure II - 23** 600 motifs sont représentés. Le nombre de défauts est représenté par une échelle de couleur : les couleurs bleus correspondent à des taux de défauts inférieurs à 100

défauts / μm^2 , caractéristiques d'un alignement sur une majeure partie de la zone observée (**Figure II - 23** – image CD-SEM bleue). Les couleurs rouges et oranges au contraire correspondent à des nombres défauts supérieurs à 200 défauts / μm^2 et correspondent à des zones où des défauts d'assemblage sont présents (ouverture non totale de l'espaceur, arrachement de sous-couche pendant l'étape de gravure humide...) (**Figure II - 23** – image CD-SEM orange). Les couleurs vertes et jaunes intermédiaires correspondent à des images où le copolymère à blocs n'est que peu aligné ou alors lorsqu'il est dans une configuration proche de la surface libre (**Figure II - 23** – image CD-SEM verte).

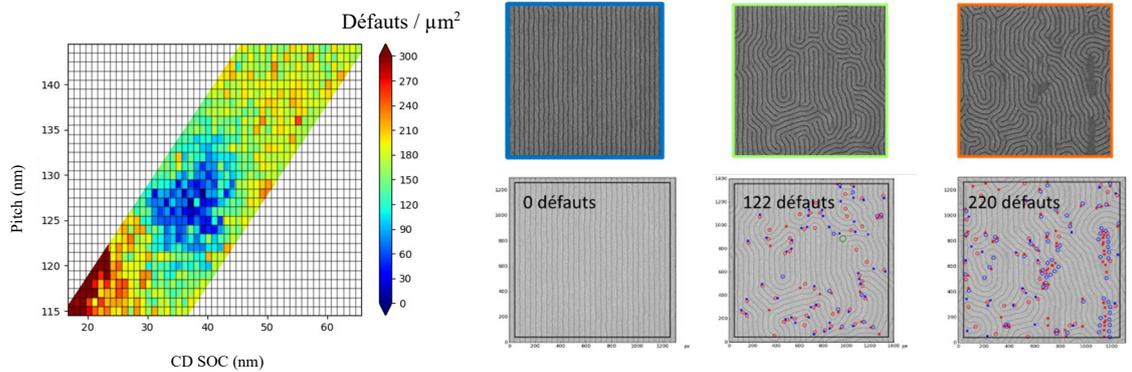


Figure II - 23: A gauche : cartographie de couleur représentant l'alignement d'un copolymère à blocs en fonction de la commensurabilité (pitch / CD SOC) des guides. A droite : Image CD-SEM (en haut) et images CD-SEM traitées sous Deboara (en bas) avec le nombre de défauts associés pour trois alignement différents de copolymères à blocs avec le procédé ACE

Les cartographies de couleur, représentatives de l'alignement des blocs pour le procédé sont réalisées via un logiciel développé en interne sur la base Python. Le nombre de défauts est exprimé en fonction du CD des lignes de SOC et du pitch obtenus par lithographie (**Figure II - 18**). Le pitch est une valeur fixe quelles que soient les variations induites par le procédé (lithographie, gravure, ...). En revanche, le CD SOC varie de plaque à plaque dû à la dose appliquée en e-beam et le temps de sur-gravure appliqué pour l'ouverture des guides (étape 1). La cartographie est ainsi, pour chaque plaque, réadaptée pour présenter le plus de fidélité possible entre la valeur théorique et la valeur mesurée du CD SOC à l'étape (2). Chaque cartographie est associée à une plaque avec un axe des abscisses différent.

Chapitre III- Caractérisation et compréhension des phénomènes à l'interface inférieure en chemo-épitaxie

Ce chapitre concerne la mise en place du procédé ACE par le choix des matériaux. Il est divisé en deux parties majeures.

La première partie présente les contraintes liées au greffage sélectif, c'est-à-dire les différents phénomènes entrant en jeu lors du greffage d'un guide PS entre les motifs d'une sous-couche PS-*r*-PMMA (sans affinité préférentielle pour les blocs du copolymère à blocs) déjà greffée sur le substrat. L'effet du greffage du guide PS sur ces sous-couches est investigué en étudiant la combinaison du greffage d'une sous-couche hPS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA déjà greffée ne possédant pas de motifs afin de déterminer le meilleur système hPS / PS-*r*-PMMA pour l'intégrer au procédé de chemo-épitaxie.

La seconde partie présente le choix des matériaux pour la mise en place du procédé ACE en prenant en compte les contraintes procédés en particulier l'étape de gravure humide de HF utilisée pour retirer les espaceurs. Il est axé sur une étude des matériaux espaceurs, substrat et sous-couche polymères en l'absence de motifs.

III.1 Greffage sélectif pour des applications de chemo-épitaxie

La partie présente introduit les différents essais menés sur ce qui sera communément appelé le « greffage sélectif ». L'objectif est de modifier localement l'énergie de surface d'un substrat via le greffage d'une sous-couche. La principale application se trouve dans les procédés d'auto-assemblages dirigés des copolymères à blocs par chemo-épitaxie où les copolymères sont guidés par des guides d'affinité préférentielle. Le greffage d'une deuxième sous-couche par-dessus les motifs de la première sous-couche déjà présents doit être optimal dans des espaces vacants (ne possédant pas de sous-couche) et ce sans altérer l'énergie de surface des sous-couches préalablement greffées sur les autres endroits du substrat. Deux types de configuration sont possibles :

- Le greffage d'une sous-couche sans affinité préférentielle ou avec peu d'affinité préférentielle pour un des blocs du copolymère à blocs (généralement une sous-couche PS-*r*-PMMA) de part et d'autre d'une guide affine pour un bloc (généralement un guide PS) permettant d'orienter le copolymère à blocs perpendiculairement au substrat (**Figure III - 1 – Approche 1**). C'est le cas du procédé LiNe (C.-C. Liu et al. 2013).
- Le greffage d'un guide affine (généralement une sous-couche hPS) pour un des blocs (généralement le PS) dans des espaces laissés vacants par une sous-couche PS-*r*-PMMA sur le substrat (**Figure III - 1 – Approche 2**). C'est le cas du procédé SMART (J. Kim et al. 2015), mais également de l'approche principale qui est développée dans cette thèse sur le procédé ACE. Les résultats de ce chapitre concernant exclusivement cette approche.

Quel que soit l'approche, une première sous-couche (greffée ou réticulée) est présente et préalablement structurée sur le substrat (étape 1). Une deuxième sous-couche greffable est déposée en surépaisseur (étape 2) à la fois sur la sous-couche déjà présente, mais également dans les espaces laissés vacants où elle doit se greffer. Le recuit de greffage entraîne le greffage sélectif de la deuxième sous-couche dans les endroits où le substrat était vacant. Un rinçage au PGMEA permet de retirer les chaînes non greffées et d'obtenir une surface à deux tonalités différentes sur laquelle est déposé le copolymère à blocs.

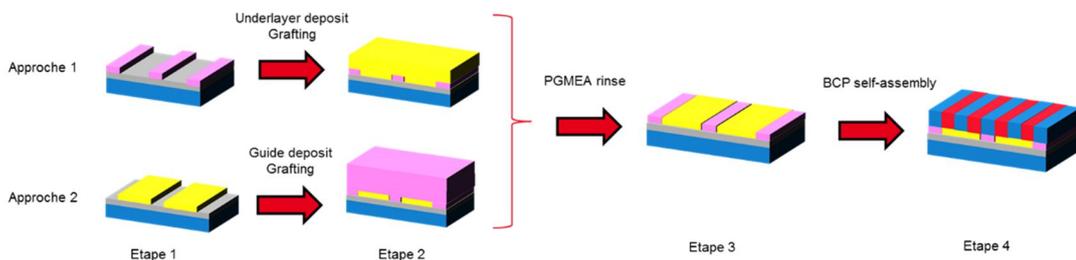


Figure III - 1: Représentation schématique des deux types de greffage sélectif possible en chemo-épitaxie (en rose les sous-couches hPS et en jaune les sous-couches PS-*r*-PMMA)

Sur le plan expérimental, deux catégories de sous-couches sont étudiées : les sous-couches greffables et les sous-couches réticulables. L'ensemble des essais réalisés sont menés dans un premier temps en pleine plaque, afin de déterminer différents points de fonctionnement avant de réaliser l'ensemble des étapes du procédé ACE sur des plaques avec des motifs.

Une sous-couche PS-*r*-PMMA sans affinité préférentielle pour un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA lamellaire est greffée dans ses conditions standards de procédé, permettant d'engendrer un greffage maximal sur un substrat (silicium, TiN, ...). Une sous-couche PS est alors déposée (en surépaisseur) et greffée sur la première, également dans ses conditions standards de procédé (**Figure III - 2**).

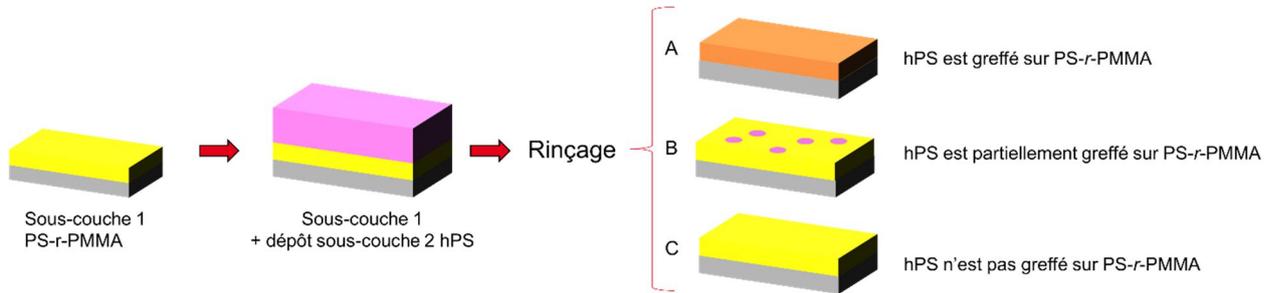


Figure III - 2: Mise en place des essais pour l'étude du greffage sélectif en pleine plaque (en rose les sous-couches hPS et en jaune les sous-couches PS-*r*-PMMA)

Après le retrait de la surépaisseur de sous-couche PS par rinçage les échantillons se trouvent dans une des trois configurations suivantes :

- (A) La sous-couche PS est entièrement greffée sur la première sous-couche, engendrant une modification de l'épaisseur de film et de l'énergie de surface
- (B) La sous-couche PS est partiellement greffée sur la première sous-couche, engendrant une modification partielle de l'épaisseur de film et de l'énergie de surface
- (C) La sous-couche PS n'est pas greffée sur la première sous-couche, aucune modification n'a lieu.

Le système des deux sous-couches formé est caractérisé en termes d'énergie de surface par mesure d'angle de contact (angle de contact de l'eau principalement – cf. **III2.B**) et en termes de composition par spectroscopie infrarouge (cf. **III2.C**). L'orientation d'un copolymère à blocs lamellaire, à trois épaisseurs différentes obtenues sur les différentes sous-couches est également caractérisée par CD-SEM. Dès que le film de copolymère à blocs présente des défauts pour l'une des trois épaisseurs, le système de sous-couche formé est considéré comme partiellement ou fortement affiné pour un des blocs. Il est exclu de l'étude pour une application en chemo-épitaxie avec le procédé ACE. Pour des raisons de clarté seule une seule image représentative de l'alignement aux trois épaisseurs sera représentée dans la suite du chapitre. Le suivi des épaisseurs par ellipsométrie ne peut être réalisé que dans le cas où les deux sous-couches successivement greffées possèdent la même composition. En effet, le greffage successif de deux sous-couches de composition différentes forme un film de polymères dont l'indice de réfraction n'est pas connu, entraînant alors une mesure d'épaisseur faussée. Les épaisseurs de films des sous-couches ainsi obtenues sont trop faibles (inférieure à 15 nm) pour déterminer avec précision l'indice de réfraction et effectuer une mesure précise.

Le but de cette partie est, outre la compréhension, de mettre en place des systèmes de sous-couches utiles pour le greffage sélectif en chemo-épitaxie pour le procédé ACE, tel que le greffage d'une sous-couche hPS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA déjà greffée ne modifie pas ses propriétés d'affinité de surface (cas C de la **Figure III-2**).

Préambule

Un des termes récurrent lors de l'étude d'une sous-couche greffée est la densité de greffage des chaînes notée σ caractérisant le nombre de chaînes greffées par unité de surface (chaînes / nm²). Elle est fonction de plusieurs paramètres tels que l'épaisseur (e) du film de polymère, de la densité (ρ) en mélange du polymère étudié, de sa masse molaire (M_n) et du nombre d'Avogadro (N_A) tel que :

$$\sigma = \frac{e \rho N_A}{M_n}$$

Equation III - 1: Expression de la densité de greffage (G. Liu et al. 2009)

La densité de greffage est inversement proportionnelle à la masse molaire des sous-couches : ainsi, plus la masse molaire des chaînes greffées est faible et plus le nombre de site de greffage est élevé. L'encombrement stérique est réduit, dû à une masse molaire moins importante, rendant les sites de greffage plus accessibles mais moins nombreux.

Outre la densité de greffage, la forme du polymère à la surface du substrat possède également un rôle important. Un polymère greffé à une surface peut être soumis à deux régimes : les régimes où les chaînes greffées ont une conformation dites en brosse (*brush*) et les régimes où elles possèdent une conformation dites en champignon (*mushrooms*). Ce paramètre est important à prendre en compte avant toute étude sur des sous-couches de polymères greffées : les sous-couches type « *brush* » possèdent un fort étirement de leurs chaînes, au contraire des sous-couches type « *mushrooms* » qui sont recroquevillées sur elles-mêmes (**Figure III - 3**). Afin de quantifier ce phénomène, un paramètre est souvent utilisé : il s'agit de la densité greffée réduite (Σ). Physiquement, Σ correspond au nombre de chaînes occupant une aire qu'une chaîne de polymère libre sans recouvrement occuperait normalement sous les mêmes conditions expérimentales.

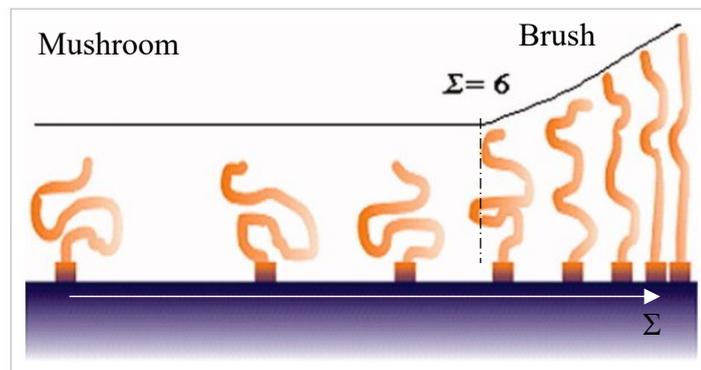


Figure III - 3: Conformation des chaînes de polymères greffées en fonction de la densité de chaînes réduites (Σ) – de gauche à droite passage d'une conformation « mushrooms » à une conformation « brush » (adapté de Brittain and Minko 2007)

Σ est un paramètre clé pour estimer la forme que prennent les chaînes de polymères greffées sur un substrat. Pour une valeur de $\Sigma < 1$, les chaînes sont sous formes dites « *mushrooms* ». Pour les valeurs de $\Sigma > 6$, les chaînes sont sous formes de « *brush* », étirées et non recroquevillées sur elles-mêmes. Pour les valeurs intermédiaires $1 < \Sigma < 6$ les chaînes sont dans un état transitoire, c'est-à-dire partiellement recroquevillées et partiellement étirées (Brittain and Minko 2007) (Wu, Efimenko, and Genzer 2002). Le paramètre Σ peut s'exprimer en

fonction de la densité de greffage des chaînes (σ , exprimée en nombre de chaînes par nm^2) et du rayon de giration d'une chaîne isolée en solution (R_g) tel que :

$$\Sigma = \sigma \pi R_g^2$$

Equation III - 2 : Expression de la densité de chaînes de polymères réduite (Σ) (Brittain and Minko 2007)

De manière générale, toutes les sous-couches greffables utilisées dans cette partie font partie de la catégorie où $\Sigma > 6$: le régime étudié est celui de chaînes dites « *brush* ». Le **Tableau III - 1** récapitule les valeurs des paramètres de densité de chaînes de polymères réduite Σ et de densité de greffage σ pour deux sous-couches PS-*r*-PMMA (notée SC-1 et SC-2 dans la suite du chapitre) en fonction de leurs masses molaires.

PS- <i>r</i> -PMMA	Masse molaire approximative (kg / mol)	Rayon de giration R_g (nm)	Densité de greffage σ (nombre de chaînes / nm^2)	Densité chaînes de polymères réduite Σ
SC-1	> 15	3,6	0,36	44,6
SC-2	< 5	1,7	0,70	10,5

Tableau III - 1: Paramètres de deux sous-couches PS-*r*-PMMA

Le rayon de giration R_g est calculé tel que $R_g = (N \cdot b^2 / 6)^{0.5}$ avec N le degré de polymérisation et b la longueur de segment statistique moyenne, telle que égale à 0,68 pour le PS et 0,69 pour le PMMA. Confirmant ce qui a été affirmé précédemment, la valeur de densité de chaînes de polymère réduite possède une valeur supérieure à la valeur limite de 6 : les chaînes de polymères des sous-couches sont sous forme de brush. La densité de greffage, entre une masse molaire de 5 et 15 kg/mol est doublée, passant de 0,36 à 0,70 chaînes / nm^2 .

III1.1 Sous-couches utilisées

Différentes sous-couches polymères sont utilisées dans cette étude. Elles sont présentées dans le tableau ci-dessous en termes de composition massique, masse molaire, épaisseur et angle de contact avec l'eau mais également en termes de procédé de greffage et réticulation. D'autres informations plus complètes sont disponibles en **Annexe n° 3 : Caractéristiques des sous-couches statistiques**.

Nom	Greffage	Composition massique PS / PMMA (% wt)	Masse molaire (kg / mol)	Epaisseur après greffage (nm)	Angle de contact avec l'eau (°)
PS-<i>r</i>-PMMA					
SC-1	200°C/75 sec (rapide)	60-40	> 15	9	76,8 +/- 0,5
SC-2	200°C/75 sec (rapide)	60-40	< 5	4	76,7 +/- 0,4
SC-3	200°C/75 sec (rapide)	45-55	> 15	8	75,3 +/- 0,5
SC-4	250°C/5 min (lent)	50-50	10-15	5	74,8 +/- 0,3
SC-5	Réticulation 250°C/5 min	50-50	10-15	14	76,9 +/- 0,3
PS					
SC-6	200°C/75 sec (rapide)	100	> 15	8	87,7 +/- 0,7
SC-7	200°C/75 sec (rapide)	100	5-10	4	85,3 +/- 0,7
SC-8	250°C/5 min (lent)	100	10-15	8	88,0 +/- 0,1
SC-9	250°C/5 min (lent)	100	> 15	7	88,4 +/- 0,2

Tableau III - 2 : Tableau récapitulatif des principales sous-couches greffées et réticulée utilisées et de leurs propriétés (pour des raisons de confidentialité, les valeurs précisées dans ce tableau sont approximatives)

Les sous-couches possèdent des conditions de greffage ou de réticulation qui leur sont propres en fonction de leurs extrémités de chaînes, dit greffage rapide ou greffage lent. Elles ont été caractérisées lors de précédentes études non présentées ici. Leurs conditions de procédé pour orienter un copolymère à blocs lamellaires perpendiculairement au substrat, avec un réseau le plus large possible sont telles que :

- Les sous-couches à greffage rapide sont déposées à une épaisseur de 80 nm avant de subir un recuit de 200°C pendant 75 secondes engendrant le greffage des chaînes. Un rinçage au PGMEA retire les chaînes de polymères non greffées. Des épaisseurs allant de 9 à 4 nm sont obtenues. Les sous-couches peuvent cependant être déposées à 15 nm : toutefois, un risque de non-occultation de certains endroits est possible. L'épaisseur de 80 nm est préférée.
- Les sous-couches à greffage lent sont déposées à une épaisseur de 15 nm avant de subir un recuit à 250°C pendant 5 minutes engendrant le greffage des chaînes. Un rinçage au PGMEA retire les chaînes de polymère non greffées. Une épaisseur de 5 à 8 nm est obtenue. Etant donné que le greffage se fait à température et durée plus élevées, le terme greffage lent est utilisé par rapport aux sous-couches précédentes.
- La sous-couche réticulée SC-5 est réticulée à une température de 250°C pendant 5 minutes avant de subir un rinçage au PGMEA. Le rinçage au PGMEA ne modifie pas son épaisseur puisque l'ensemble du film déposé subit la réticulation. Le rinçage retire les agents de réticulation n'ayant potentiellement pas réagis.

Avant d'étudier le greffage sélectif, l'orientation du copolymère à blocs sur les sous-couches PS-*r*-PMMA est observée. Le **Tableau III - 3** présente les images CD-SEM de l'orientation d'un copolymère à blocs L32 (cf. **II21A**) sur la surface des sous-couches PS-*r*-PMMA étudiées. Le nombre de défauts présenté ici correspond à une moyenne des défauts mesurés (détermination du nombre de défauts **II25.C**) sur 25 images de $1\mu\text{m}^2$ réalisées à différents endroits sur une plaque de 300 mm. **Une différence de 15 défauts / μm^2 est considérée comme significative** : elle correspond à 10% du nombre de défauts moyens mesurés avec la SC-1 (sous-couche de référence).

En toute rigueur, il faudrait mesurer la longueur de corrélation, plus représentative de la taille des réseaux du copolymère à blocs. Par souci de simplicité, seul le nombre de défauts est mesuré dans cette thèse. Les valeurs obtenues sont plus facilement comparables à la défektivité mesurée lors du procédé de chemo-épitaxie.

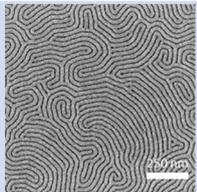
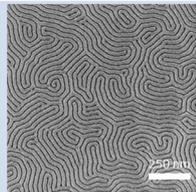
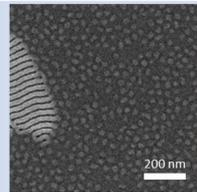
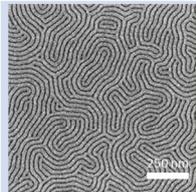
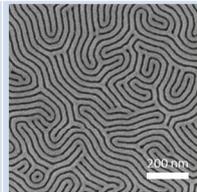
Sous-couche	SC-1	SC-2	SC-3	SC-4	SC-5
Orientation					
Défauts ($d/\mu\text{m}^2$)	148	183	/	153	158
Max – Min	65	112	/	55	45

Tableau III - 3: Orientation du copolymère à blocs L32 (épaisseur de film de 33 nm) sur les différentes sous-couches PS-*r*-PMMA - nombre de défauts (moyenne sur 25 images) et plage de distribution des défauts (max – min)

De toutes les sous-couches étudiées, seule la sous-couche SC-3 plus riche en PMMA n'oriente pas le copolymère à blocs perpendiculairement au substrat. Les autres sous-couches permettent une orientation perpendiculaire sur toute la surface de la plaque. Le nombre de défauts moyen est similaire pour toutes les sous-couches, aux alentours de 150 défauts / μm^2 . Seule la sous-couche SC-2, de faible masse molaire et avec un greffage rapide, possède un nombre de défauts plus important, de 183 défauts / μm^2 et une dispersité de défauts plus large de 112. Ce phénomène peut-être due à la faible épaisseur de sous-couche greffée, qui n'écrante pas totalement le substrat, ou à un ratio entre PS et PMMA non optimal (une nouvelle synthèse de sous-couche de même masse molaire mais de composition différente serait nécessaire pour conclure sur ce point). Les sous-couches sont caractérisées par AFM et présentent une surface homogène.

III1.2 Compréhension du greffage sélectif avec des sous-couches greffées

Pour comprendre les phénomènes de greffage sélectif entrant en jeu, plusieurs études ont été menées au cours des années. L'introduction d'une sous-couche PMMA à extrémités de chaînes hydroxyles dans une sous-couche de polystyrène greffée a été démontrée par Liu et al. (G. Liu et al. 2009) : ils ont montré qu'il était possible d'insérer des chaînes de polymères de PMMA greffables dans une sous-couche de PS greffée sur un substrat jusqu'à obtenir une surface sans affinité préférentielle pour les blocs PS et PMMA orientant un copolymère à blocs

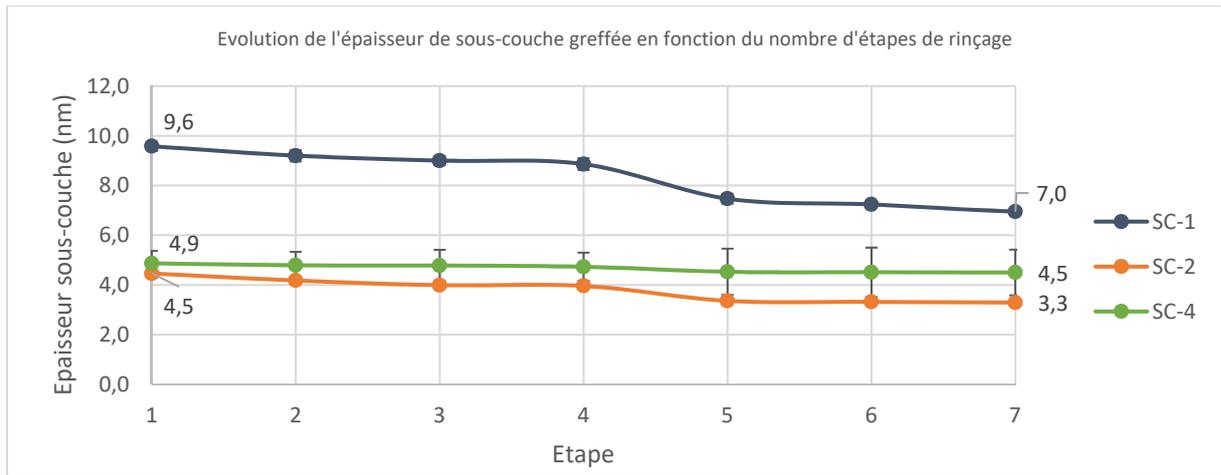
lamellaires perpendiculairement au substrat. Ainsi un effet du second greffage sur la sous-couche greffée est présent, ce qui modifie l'énergie de surface pouvant introduire (ou supprimer) des défauts dans l'assemblage du copolymère à blocs. Les chaînes de polymères greffables possèdent des comportements différents en fonction de leurs extrémités de chaînes et de leurs masses molaires des comportements différents. Dans la partie présente, différentes caractéristiques des sous-couches sont étudiées : épaisseur, masse molaire, composition et extrémités de chaînes afin de déterminer les paramètres clés lors de la modification d'une sous-couche par une autre et de déterminer le système de sous-couche PS-*r*-PMMA / hPS idéal pour une intégration du procédé ACE.

III12.A Variation de l'épaisseur lors du greffage successif

L'épaisseur d'une sous-couche est fonction de sa masse molaire : plus celle-ci est élevée et plus l'épaisseur greffée est élevée et inversement (Sparnacci et al. 2015) (Iyer and Luzinov 2004). Outre la masse molaire, l'épaisseur de sous-couche greffée peut varier en fonction des paramètres de greffage tel que le temps et la température. D'un point de vue procédé et intégration, une épaisseur élevée de sous-couche induit une gravure plus difficile pour transférer les motifs du copolymère à blocs servant de masque pour le transfert. En effet, la consommation des motifs du copolymère à blocs peut s'avérer problématique lors de la gravure de la sous-couche engendrant une hausse de défektivité. En revanche, plus l'épaisseur de film est faible et plus l'influence du substrat sous-jacent est présente, engendrant des défauts dans l'auto-assemblage du copolymère à blocs.

Des études portant sur l'épaisseur minimale de sous-couche greffée nécessaire pour occulter l'effet du substrat ont mis en avant une épaisseur limite de 5 nm en dessous de laquelle l'effet du substrat est présent au niveau de l'interface. Au-dessous de 5 nm, le copolymère à blocs pénètre dans la sous-couche et interagit avec le substrat ce qui modifie son orientation (Ryu et al. 2007). Pour les épaisseurs inférieures à 5nm, il a été démontré que le substrat est occulté en fonction de la masse molaire de la sous-couche. Une épaisseur correspondant à deux fois le rayon de giration du copolymère est le minimum nécessaire pour s'affranchir des effets du substrat sous-jacent et obtenir une affinité non préférentielle pour les blocs du copolymère (Sparnacci et al. 2015). Dans le cas de la sous-couche SC-2 dont l'épaisseur est inférieure à 5 nm, la valeur du rayon de giration calculée est de 1,7 nm (**Tableau III - 1**). Une épaisseur minimale de deux fois le rayon de giration est nécessaire, soit 3,4 nm. L'épaisseur après procédé de greffage étant de 4,2 nm, l'utilisation de cette sous-couche pour orienter un copolymère à blocs perpendiculairement au substrat est validée.

La première étude menée concerne la quantité de chaînes de polymères non rincées au sein des sous-couches SC-1, SC-2 et SC-4. Dû à la méthode de greffage des sous-couches (dépôt en surépaisseur, greffage et rinçage), des chaînes non greffées peuvent être présentes au sein du film. Chaque sous-couche est greffée dans ses conditions standards de procédé puis rincée 7 fois au PGMEA. L'épaisseur des sous-couches après chaque rinçage est mesurée par ellipsométrie. Les étapes de rinçage sont répétées afin d'exacerber les phénomènes et d'observer une réelle évolution de l'épaisseur. Le graphe de la **Figure III - 4** suit l'évolution des épaisseurs des sous-couches en fonction des étapes de rinçage.



Sous-couche	SC-1	SC-2	SC-4
Epaisseur restante après 7 rinçages	9,6 → 7,0 nm 73 % restant	4,5 → 3,3 nm 74 % restant	4,9 → 4,5 nm 92% restant

Figure III - 4: Evolution de l'épaisseur de sous-couche PS-r-PMMA après différentes étapes de rinçage (30 secondes sur piste 300mm Sokudo)

La sous-couche SC-1 possède une épaisseur greffée initiale de 9,6 nm. Cette épaisseur diminue au cours des rinçages jusqu'à atteindre un plateau de 7,0 nm environ. Après le procédé de greffage 2,6 nm de l'épaisseur de sous-couche mesurée correspondent à des chaînes de polymères non greffées sur le substrat, soit 73%. Cette même valeur est obtenue dans le cas de la sous-couche SC-2 de masse molaire plus faible que la SC-1. Là encore, 74% de l'épaisseur de sous-couche est présente après les 7 étapes de rinçage (de 4,5 à 3,3 nm). L'enchevêtrement des chaînes de polymères au sein de la sous-couche peut expliquer le retard au rinçage observé. La comparaison avec une sous-couche SC-4 dont les extrémités de chaînes et la cinétique de greffage sont différentes est réalisée. Au contraire des deux premières sous-couches elle conserve après les étapes de rinçage 92% de son épaisseur initiale. Dans le cas d'un greffage lent (SC-4) la durée et la température de greffage sont plus importantes (250°C pendant 5 minutes contre 200°C pendant 75 secondes) : la mobilité des chaînes de polymères est alors plus importante, et pendant une durée plus longue, pouvant expliquer la quantité de chaînes greffées plus importantes.

Quelle que soit la sous-couche utilisée, l'épaisseur finale mesurée après rinçage correspond à un mélange entre chaînes de polymères greffées et chaînes de polymères non-greffées. En fonction des extrémités de chaînes de polymères des sous-couches, le greffage est plus ou moins optimal, de 73 à 92% de chaînes greffées au substrat.

La deuxième étude présentée dans cette partie concerne l'évolution des épaisseurs lors du greffage successif de deux sous-couches d'épaisseur (et donc de masse molaire) différentes. Afin de s'affranchir des erreurs d'indice des mesures ellipsométriques, les SC-1 et SC-2 sont étudiées. Elles possèdent la même composition chimique et des extrémités de chaînes identiques. Les épaisseurs des films de sous-couche résultantes peuvent ainsi être mesurées avec un seul indice de réfraction, le ratio PS et PMMA dans le film étant identique. Due à leur

différence de masse molaire une différence d'épaisseur après greffage entre les deux sous-couches est observée : la sous-couche SC-1 possède une épaisseur de 9,4 nm et la sous-couche SC-2 une épaisseur de 4,2 nm.

L'évolution des épaisseurs, après deux (ou plusieurs) procédés complets de greffage (dépôt, greffage et rinçage) est présentée sur le graphe de la **Figure III - 5**.

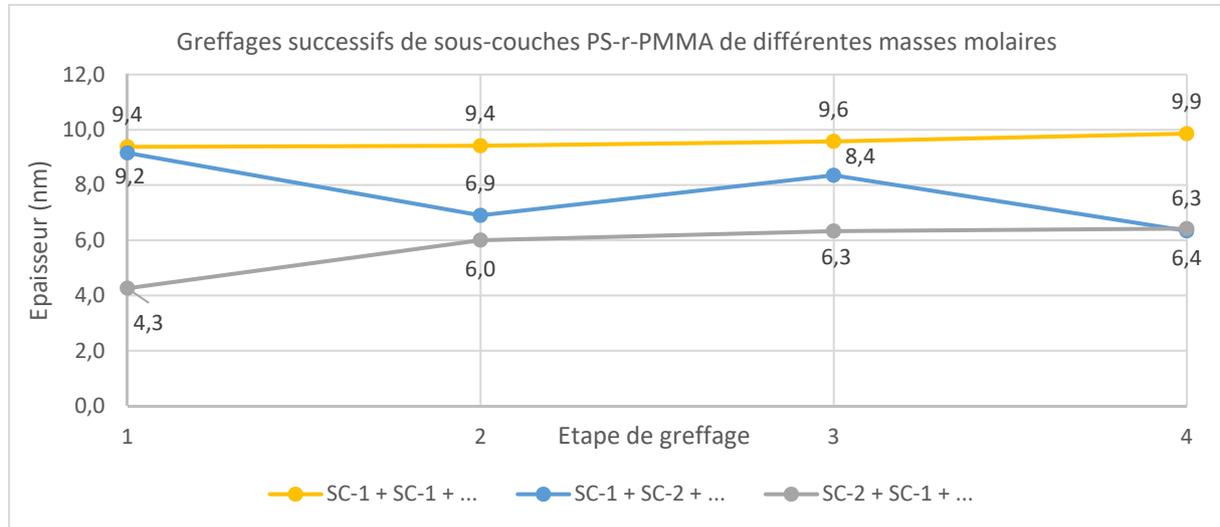


Figure III - 5: Evolution des épaisseurs lors du greffage successif de deux sous-couches de masse molaire différentes

- *Greffage successif de SC-1 (courbe jaune)*

La sous-couche PS-*r*-PMMA est greffée successivement 4 fois. Son épaisseur à la suite de chaque nouveau greffage est mesurée. Une légère augmentation est observée au bout de 4 greffages, de 9,4 à 9,9 nm, restant toutefois dans l'incertitude de mesure de 0,5 nm.

Greffage successif de SC-1 puis SC-2 (courbe bleue)

Les sous-couches SC-1 et SC-2 sont greffées alternativement 4 fois, avec la sous-couche SC-1 greffée en premier. Suit alors le greffage de SC-2 puis de nouveau SC-1 et SC-2. La courbe présente une variation d'épaisseur correspondant à une perte puis à un gain d'épaisseur et ainsi de suite. Les films de deux premiers greffages sont analysés par AFM et ne présentent pas d'augmentation de rugosité. La variation d'épaisseur visible après le second greffage peut-être expliquée par la composition de la sous-couche SC-1 : elle possède dans sa structure des chaînes de polymères non greffées représentant une épaisseur de 2,5 nm environ qui sont enchevêtrées aux chaînes de polymères greffées au substrat. La sous-couche SC-2 de plus faible masse molaire peut pénétrer entre les chaînes de polymères de la SC-1 permettant aux chaînes de polymères non greffées d'être plus facilement retirées par rinçage. L'épaisseur de la sous-couche après le greffage diminue de 9,2 à 6,9 nm soit environ 75% de son épaisseur initiale, le même pourcentage que déterminé précédemment dans le cas des rinçages successifs.

- *Greffage successif de SC-2 puis SC-1 (courbe grise)*

La courbe grise présente le greffage inverse à savoir le greffage de la sous-couche de plus faible masse molaire SC-2 suivi du greffage de celle de masse molaire plus élevée SC-1. Au contraire de la courbe précédente qui fluctue à chaque nouveau greffage celle-ci croit après deux greffages avant d'atteindre un plateau à environ 6,5 nm proche de la valeur de 6.5 nm précédemment obtenue. Cette valeur correspond à la valeur finale

obtenue dans l'essai précédent. La sous-couche SC-2 est recouverte par les chaînes de polymères de SC-1 de masse molaire plus élevée. La hausse d'épaisseur du film de quasiment 2 nm signifie qu'une partie des chaînes de polymère de SC-1 sont greffées au substrat, ou tout du moins imbriquées à celle de la sous-couche SC-2 préalablement greffée. Toutefois, l'épaisseur finale obtenue est inférieure à l'épaisseur de sous-couche SC-1 seule. La sous-couche SC-2 possède grâce à sa faible masse molaire une densité de greffage élevée. Ainsi seule une partie des chaînes de polymères de SC-1 peuvent se greffer probablement dû à l'absence de sites de greffages vacants.

Au bout de quatre étapes de greffage une épaisseur commune de 6,4 nm est obtenue, et ce peu importe l'ordre de greffage des deux sous-couches.

III12.B Etude de la composition des films de sous-couches greffées lors du greffage successif

L'étude des épaisseurs des sous-couches successivement greffées, à composition identique, ne permet pas de conclure réellement quant à la quantité de seconde sous-couche greffée au sein de la première. Pour cela, une caractérisation plus poussée, basée à la fois sur la composition chimique du système de sous-couches résultant de deux greffages et de son affinité de surface est étudiée. Deux techniques de caractérisation sont utilisées dans cette partie, la mesure d'angle de contact avec l'eau, qui donne des informations sur l'interface supérieure du film, et la mesure de la composition du film par FTIR qui donne des informations sur la composition du film dans toute son épaisseur (cf. II12.B et C). Outre ces deux techniques quantitatives, l'orientation du copolymère à blocs sur les nouvelles sous-couches obtenues est observée par CD-SEM. Différents paramètres sont étudiés dans les parties suivantes, avec pour but de comprendre d'une part les phénomènes présents lors du greffage sélectif et d'autre part de déterminer des systèmes de sous-couches PS-*r*-PMMA / hPS pouvant être utilisés dans le procédé ACE.

a) Greffage successif de sous-couches de même masse molaire

Afin de confirmer la modification d'une sous-couche par le greffage d'une seconde sous-couche par-dessus, trois essais sont réalisés et sont présentés sur les images CD-SEM de la **Figure III - 6** à partir de deux sous-couches de masse molaire identiques, une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 et une sous-couche hPS SC-6.

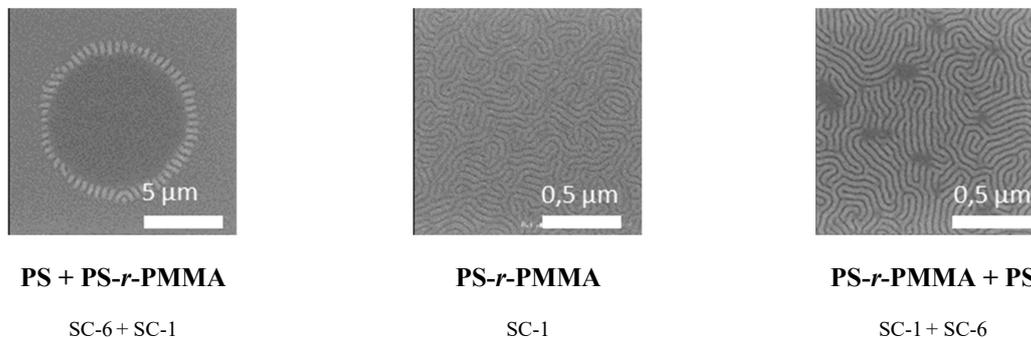


Figure III - 6: Images CD-SEM présentant l'orientation d'un copolymère à blocs L32 après greffage d'une sous-couche de polymères sur une sous-couche polymère préalablement greffée

La **Figure III - 6** présente l'assemblage d'un copolymère à blocs de période 32 nm recuit selon son procédé de référence sur la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 (au centre) et les systèmes de sous-couche SC-6 + SC-1 (à gauche) et SC-1 + SC-6 (à droite). La sous-couche sans affinité préférentielle SC-1 oriente le copolymère à blocs perpendiculairement au substrat sur toute la surface. Lorsqu'une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 est greffée sur une sous-couche SC-6 (SC-6 + SC-1) le copolymère à blocs démouille, caractérisé par la zone arrondie et l'orientation perpendiculaire de ses blocs tout autour. Enfin, lorsque une sous-couche de hPS SC-6 est greffée sur une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 déjà présente, des défauts, caractérisés par des tâches noires dans l'assemblage du copolymère à blocs sont visibles, signe que les chaînes de polymères de hPS modifient la surface de la sous-couche préalablement greffée. La sous-couche ainsi formée possède dès lors une affinité légèrement préférentielle pour un des deux blocs du copolymère (ici le PS).

Ce phénomène peut être expliqué par l'insertion de chaînes de polymères dans la sous-couche, qui se greffent (ou non) sur les sites de greffage du silicium laissés vacants produisant un film fin avec les deux sous-couches de polymère greffable de nature différente.

Afin de comprendre les défauts et l'orientation des blocs observée, les angles de contact avec l'eau des différentes sous-couches sont mesurés et récapitulés dans le **Tableau III - 4**, avec l'énergie de surface totale et polaire.

	SC-1	SC-1 + SC-6	SC-6 + SC-1	SC-6
Angle contact eau (°)	76,8 +/- 0,5	79,1 +/- 0,3	83,7 +/- 0,8	87,7 +/- 0,7
Energie surface (mN/m)	42,2 +/- 10,5	41,5 +/- 10,2	41,9 +/- 2,8	42,7 +/- 0,7
Energie polaire (mN/m)	3,7 +/- 2,6	3,2 +/- 2,3	0,8 +/- 0,5	0,4 +/- 0,4

Tableau III - 4: Energie de surface des sous-couches greffées homo PS et PS-*r*-PMMA en fonction de leur ordre de greffage

Les énergies de surface polaires, et surtout totales étant trop proches et leur incertitude trop élevée pour comparer les différents systèmes, l'interprétation est faite en fonction de l'angle de contact avec l'eau. Le greffage d'une sous-couche PS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-1 + SC-6) ne présente pas la même valeur d'angle de contact avec l'eau qu'une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-6 + SC-1) greffée sur une sous-couche PS. Les deux systèmes de sous-couches greffées nouvellement obtenues conservent une affinité plus importante envers la première sous-couche greffée, à masses molaires identiques.

Pour la caractérisation par FTIR chaque mesure est ramenée à un ratio entre deux raies d'absorption, une caractéristique du PMMA (1730 cm⁻¹) et une caractéristique du PS (3030 cm⁻¹) comme expliqué dans la partie III.3.A. Le graphique de la **Figure III - 7** ci-dessous récapitule les résultats obtenus.

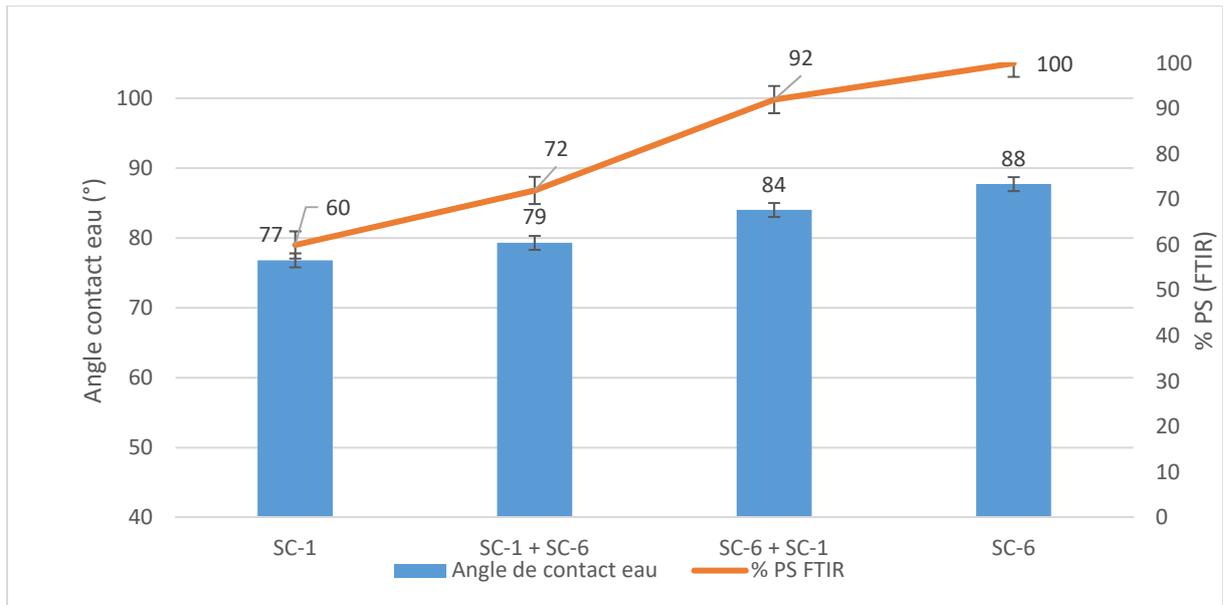


Figure III - 7: Angle de contact avec l'eau et rapport d'intensité normalisé (FTIR) des sous-couches greffées successivement : raie carbonyle 1730 cm^{-1} et raie des alcènes 3030 cm^{-1} et angle de contact avec l'eau

L'histogramme représente les angles de contact de l'eau avec les sous-couches, et la courbe orange la composition en PS des systèmes de sous-couches obtenue par FTIR. Comme dans le cas des angles de contact avec l'eau, l'effet du second greffage est bien marqué. Dans le cas d'un greffage de hPS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-1 + SC-6) un gain de 12 % massique en PS est obtenu. Dans le cas du greffage de PS-*r*-PMMA sur une sous-couche hPS (SC-6 + SC-1) une baisse de la composition massique de PS de 8% au sein de la sous-couche est présente par rapport à une sous-couche hPS seule.

Ces résultats sont en accord avec les conclusions issues des mesures d'angle de contact avec l'eau, à savoir que les surfaces résultantes après les greffages successifs de deux sous-couches de même masse molaire conservent une plus forte affinité pour la sous-couche greffée en premier lieu.

Au vu des résultats obtenus, le greffage de hPS SC-6 sur une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 ne peut pas être utilisé dans l'approche ACE puisqu'il induit des défauts dans le film de copolymère à blocs, dû à la modification de la sous-couche par le hPS.

b) Effet du rinçage et du greffage multiple lors de greffage successif de sous-couches de même masse molaire

Arkema et le CEA disposent d'un brevet mettant en avant l'intérêt du greffage multiple de sous-couche sur un substrat, c'est-à-dire le greffage successif de la même sous-couche un nombre de fois défini pour maximiser le nombre de sites de greffage potentiels et occulter au maximum le substrat sous-jacent (Navarro et al. 2014). La sous-couche SC-1 est déposée, greffée et rincée successivement cinq fois sur une surface de silicium afin d'occuper le nombre maximal de sites de greffage. Les sous-couches hPS auront donc moins de possibilités de se greffer et de modifier la sous-couche PS-*r*-PMMA déjà greffée. Le graphique de la **Figure III - 8** ci-dessous présente le rapport d'intensité entre deux raies (caractéristiques du PS et du

PMMA) caractérisées en FTIR et l'angle de contact de l'eau pour quatre types de greffage successifs :

- *SC-1 + SC-6* : la sous-couche SC-1 est greffée puis la sous-couche hPS SC-6 est greffée par-dessus.
- *SC-1 Rinçage SC-6* : la sous-couche SC-1 est greffée puis rincée successivement 5 fois de manière à retirer toutes les chaînes non greffées. Par-dessus est greffée la sous-couche SC-6.
- *SC-1*5 + SC-6* : la sous-couche SC-1 est greffée successivement 5 fois, puis la sous-couche SC-6 est greffée par-dessus.
- *SC-1*5 + SC-6 rinçage* : la sous-couche SC-1 est greffée successivement 5 fois, puis la sous-couche SC-6 est greffée par-dessus. Le film final de polymère ainsi formé est alors rincé 5 fois pour retirer les chaînes non greffées.

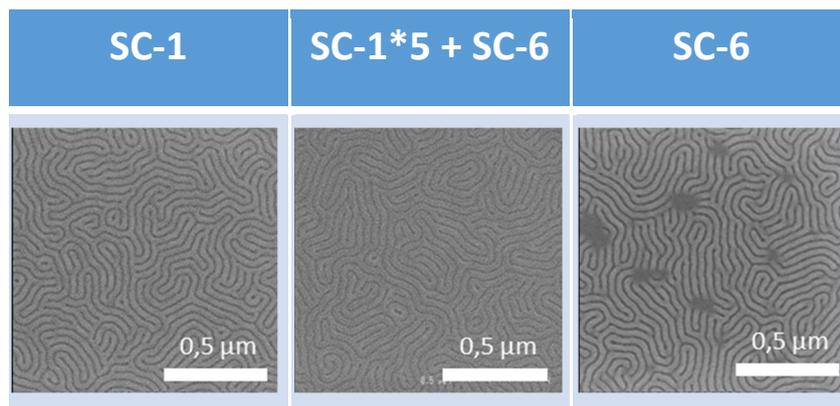
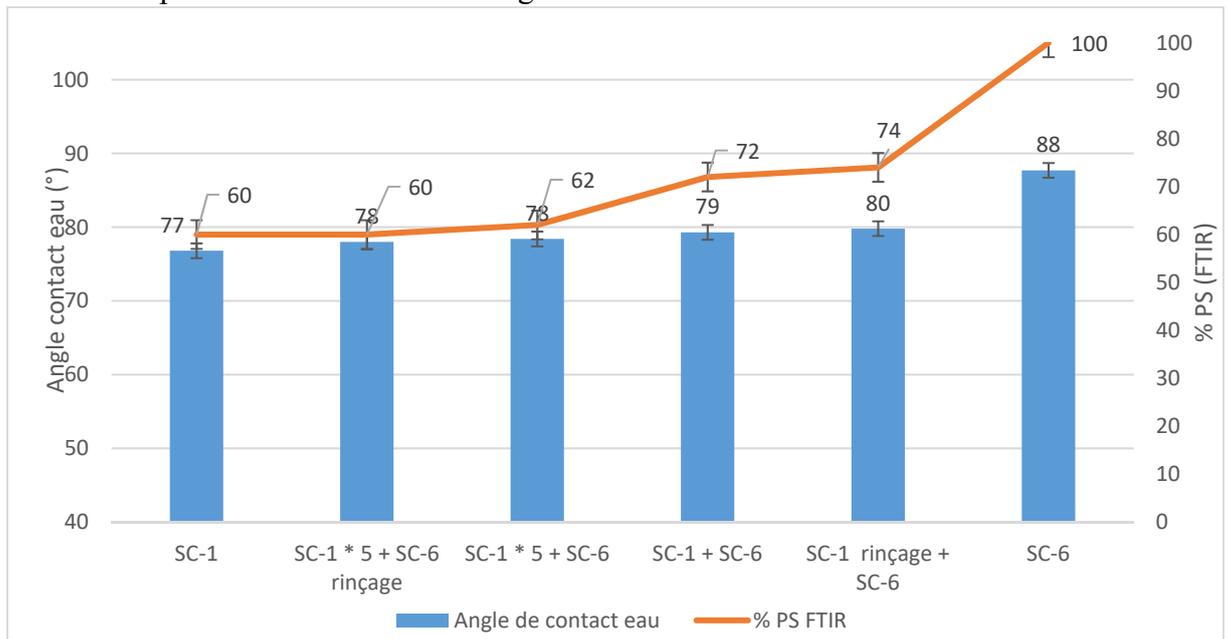


Figure III - 8 : Angle de contact avec l'eau et rapport d'intensité normalisé (FTIR) des sous-couches greffées successivement : raie carbonyle 1730 cm^{-1} et raie des alcènes 3030 cm^{-1} angle de contact avec l'eau et image CD-SEM de l'orientation d'un copolymère à blocs L32 lamellaire. Application pour un greffage multiple de SC-1 avant greffage de SC-6

Il ressort de la **Figure III - 8** que le greffage multiple (*SC-1 * 5 + SC-6*) permet de conserver les propriétés de la première sous-couche greffée (PS-*r*-PMMA) en termes d'angle de contact de l'eau et de composition massique en PS. Au niveau de l'assemblage du copolymère à blocs,

les défauts visibles auparavant par des points noirs sont supprimés. Un greffage multiple (5 fois ici) d'une sous-couche maximise le nombre de sites de greffage augmentant ainsi la densité de chaînes présentes dans le film. Ainsi, plus le film est dense et moins le second greffage est efficace, l'insertion et le greffage des chaînes de hPS étant ralenti.

L'introduction de plusieurs étapes de rinçage après greffage de la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 retire les chaînes de polymères non greffées et diminue l'épaisseur du film. L'enchevêtrement des chaînes est alors moindre et facilite l'insertion des chaînes du hPS SC-6.

Le cas optimal consiste à une combinaison entre le greffage multiple (SC-1 * 5) et le rinçage successif des chaînes de polymères hPS une fois greffées sur la sous-couche (SC-1 *5 + SC-6-Rinçage) qui montre la conservation des propriétés de la sous-couche SC-1.

Pour obtenir des mesures plus précises et diminuer l'incertitude de mesure, des mesures avec des équipements plus poussés seraient nécessaires, au moins pour conclure quant à la modification fine de la composition du film. Pour cela, des analyses types NEXAFS (Spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X ou en anglais *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) réalisables en Synchrotron pourraient être menées, comme utilisées dans certaines publications (G. Liu et al. 2009).

c) Greffage successif avec des sous-couches PS-*r*-PMMA possédant une affinité préférentielle pour le PMMA

Les essais précédents ont mis en évidence l'insertion de hPS dans une sous-couche PS-*r*-PMMA lors d'un greffage successif, visible par une augmentation de l'angle de contact de l'eau de la surface et de la composition en PS du film final. Afin de profiter de cette modification, la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-3 est introduite. Elle possède des extrémités de chaînes engendrant un greffage rapide et une masse molaire proche des sous-couches SC-1 et SC-6 étudiées. Cette sous-couche possède une composition massique de PMMA plus élevée que la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 précédemment utilisée. De ce fait, elle est affine pour le PMMA, et n'oriente pas le copolymère à blocs lamellaire perpendiculairement au substrat. Le greffage d'une sous-couche hPS (SC-6) sur cette première sous-couche pourrait ainsi modifier son énergie de surface et sa composition en augmentant sa composition massique en PS offrant ainsi une sous-couche sans affinité préférentielle pour les blocs d'un copolymère lamellaire.

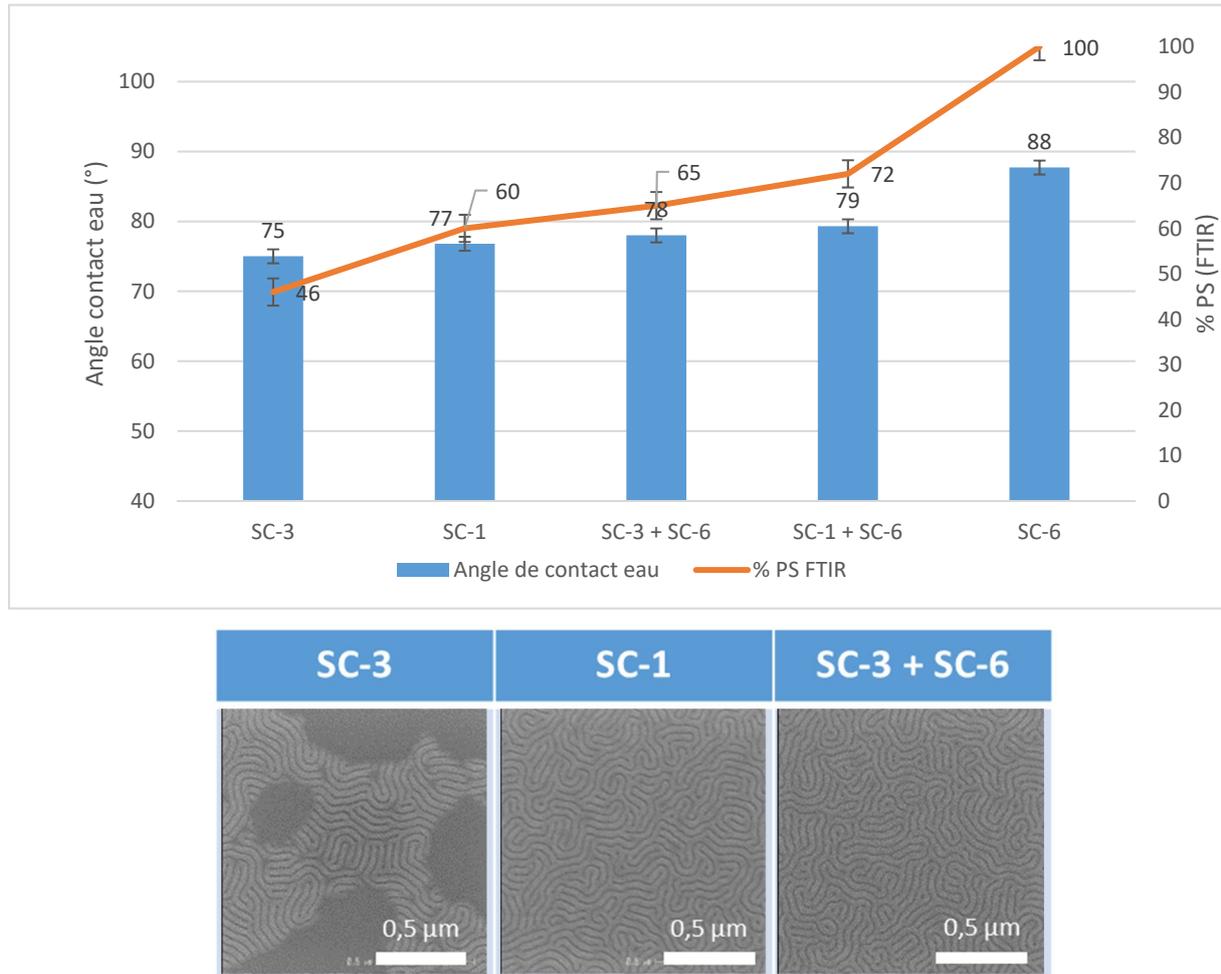


Figure III - 9: Angle de contact avec l'eau et rapport d'intensité normalisé (FTIR) des sous-couches greffées successivement : raie carbonyle 1730 cm^{-1} et raie des alcènes 3030 cm^{-1} angle de contact avec l'eau et image CD-SEM de l'orientation d'un copolymère à blocs L32 lamellaire. Application pour le greffage de hPS SC-6 sur une sous-couche riche en PMMA SC-3 (gauche) et orientation d'un copolymère à blocs sur différentes sous-couches

La sous-couche SC-3 est caractérisée en termes d'angle de contact avec l'eau (75°), de ratio entre PS et PMMA par FTIR (46 % PS) et en termes d'orientation du copolymère à blocs. Dans les conditions présentes, le film de copolymère à blocs déposé sur cette sous-couche présente des défauts, dû à sa composition massique plus faible en PS que dans la sous-couche SC-1 (environ 46 % contre 60 %). Le greffage de SC-6 sur cette sous-couche modifie son affinité. La valeur d'angle de contact avec l'eau est ainsi élevée de 75° à 78° , proche de la valeur d'une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1. Le ratio obtenu en FTIR montre, après greffage des chaînes de polymères hPS une composition massique de PS proche de celui de la sous-couche SC-1 de 65 % (60 % pour SC-1). Enfin, l'assemblage du copolymère à blocs sur le film de polymère ainsi formé est perpendiculaire, et ce quel que soit l'épaisseur de film étudié (**Figure III - 9**).

En somme, l'utilisation d'une première sous-couche plus riche en PMMA tel que SC-3 suivi du greffage d'une sous-couche de hPS tel que SC-6 permet de tirer avantage de la modification de l'état de surface et de la composition du film qu'entraîne invariablement le greffage d'une sous-couche de polymères à la surface d'une sous-couches préalablement greffée. L'effet du second greffage offre un système de sous-couche avec des propriétés proches d'une sous-

couche PS-*r*-PMMA SC-1 sans affinité préférentielle pour les deux blocs du copolymère à blocs étudié.

Bien que la sous-couche SC-3 n'oriente pas un copolymère à blocs perpendiculairement, le système SC-3 / SC-6 peut être utilisé dans le procédé de chemo-épitaxie ACE.

d) Greffage successif avec des sous-couches de différentes masses molaires

Variation de la masse molaire de la première sous-couche greffée PS-*r*-PMMA

Liu et al. ont étudié l'insertion de PMMA dans des sous-couches greffées de PS et ont remarqué que la quantité de PMMA pénétrant dans les films de sous-couches dépendait de l'épaisseur du film initial de PS, et donc de sa masse molaire. Plus la masse molaire du PS est faible et plus le PMMA a de facilité à s'insérer dans la sous-couche déjà greffée (G. Liu et al. 2009). Autrement dit, plus la masse molaire (ou l'épaisseur) de la première sous-couche greffée est élevée et plus il est difficile de modifier son énergie de surface par insertion de nouvelles sous-couches.

Néanmoins, ces résultats sont contredits par le calcul de la densité de greffage (**Equation III - 1**). Pour la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 la densité de greffage est de 0,36 chaînes / nm² contre 0,70 chaînes / nm² dans le cas de la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 de plus faible masse molaire (**Tableau III - 1**). Lorsque la masse molaire est faible, la densité de greffage est élevée, signe que le nombre de chaînes de polymères greffées est plus élevé, occupant de plus nombreux sites de greffage potentiels. Ainsi, plus la masse molaire de la première sous-couche est faible et moins le greffage d'une seconde sous-couche devrait être efficace, dû au nombre de sites de greffage disponibles moins important.

L'effet de la modification de la masse molaire de sous-couches de polymères est étudié sur le greffage successif. La sous-couche hPS SC-6 est greffée sur les sous-couches PS-*r*-PMMA SC-1 et SC-2. L'angle de contact avec l'eau des surfaces est mesuré. Le dépôt et le recuit d'assemblage d'un copolymère à blocs sur les surfaces ainsi formées est observé par CD-SEM. Les résultats sont présentés dans le **Tableau III - 5**.

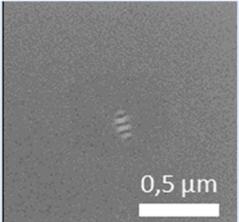
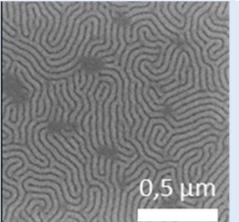
Sous-couches	SC-2 + SC-6	SC-1 + SC-6
Angle contact eau (°)	86 +/- 1	80 +/- 1
Assemblage copolymère à blocs		

Tableau III - 5: Auto-assemblage du copolymère à blocs L32 lamellaire et angle de contact avec l'eau pour le greffage d'une sous-couche hPS SC-6 sur deux sous-couches PS-*r*-PMMA SC-1et SC-2 de masse molaire différentes

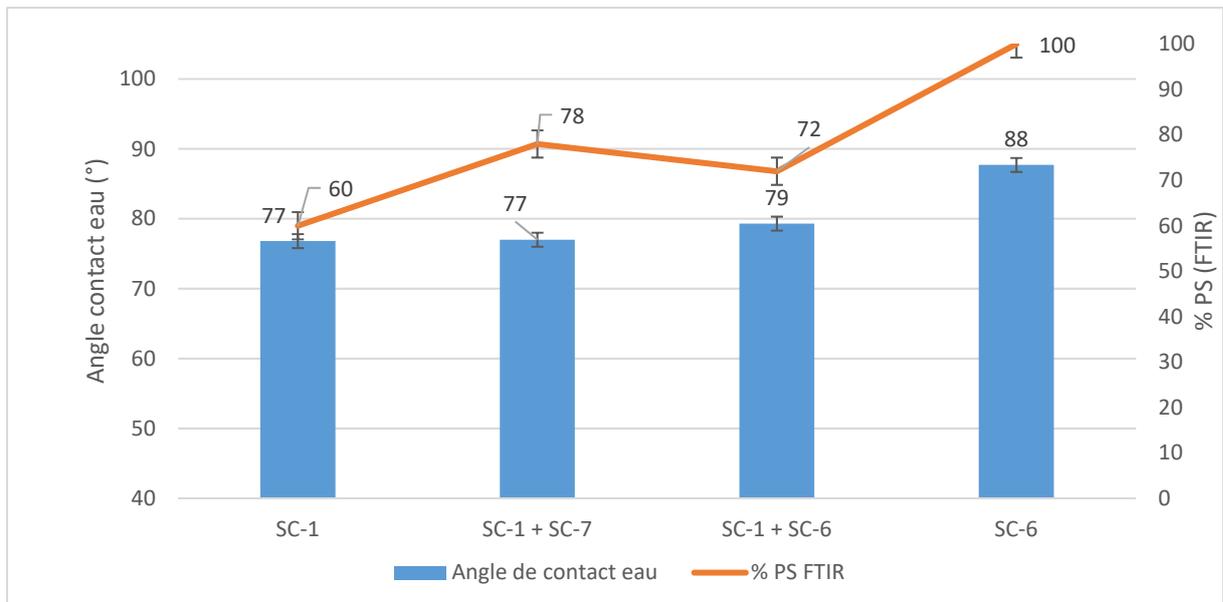
Le greffage d'une sous-couche hPS SC-6 sur une surface greffée PS-*r*-PMMA est plus efficace quand la masse de la sous-couche déjà greffée est plus faible (SC-2). Pour une sous-couche PS-*r*-PMMA de faible masse molaire (SC-2), l'angle de contact avec l'eau de la nouvelle sous-couche est à 86° alors que dans le cas d'une sous-couche à masse molaire standard (SC-1) il s'établit à 80°. Le film de copolymère à blocs présente également plus de

défauts (visibles au CD-SEM). Les mêmes phénomènes sont observés dans l'autre sens, à savoir quand une chaîne de polymères de PS-*r*-PMMA est greffée sur des sous-couches hPS : plus la masse molaire de la première sous-couche est faible et plus la deuxième sous-couche pourra facilement se greffer sur le substrat. Ces résultats sont en cohérence avec les essais menés par Liu et al (G. Liu et al. 2009). L'effet du greffage plus important de la seconde sous-couche quand la masse molaire de la première sous-couche est faible peut être expliqué par l'enchevêtrement des chaînes de polymères : plus une chaîne de polymères est longue, et de fait enchevêtrée, et plus elle recouvre de surface, bloquant l'accès à des sites de greffage. Au contraire, plus une chaîne de polymères est courte et moins le recouvrement sur la surface sera important, facilitant l'accès aux sites.

Pour une application au procédé de chemo-épitaxie ACE, l'utilisation d'une première sous-couche PS-*r*-PMMA de faible masse molaire n'est pas envisageable au vu des résultats ici présents. Augmenter la masse molaire n'est pas non plus une solution envisageable, puisqu'elle implique une augmentation d'épaisseur du film qui rajoute des contraintes supplémentaires à l'étape de gravure. Toutefois, la masse molaire de la seconde sous-couche greffée, hPS, peut être modifiée.

Variation de la masse molaire de la deuxième sous-couche greffée hPS

Dans cette partie, l'effet de la masse molaire de la sous-couche greffée en second (ici le hPS) est étudié. Pour ce faire, deux sous-couches hPS de masses molaires différentes sont greffées sur une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 : la sous-couche SC-6 ($M_n > 15$ kg/mol) et une sous-couche hPS de faible masse molaire nommée SC-7 ($M_n < 5$ kg/mol). Les trois sous-couches de cette partie possèdent les mêmes extrémités de chaînes induisant un greffage rapide. La différence entre les deux types de systèmes de sous-couche obtenus après le double greffage est caractérisée en termes d'angle de contact avec l'eau, de rapport massique par FTIR et d'orientation de copolymère à blocs. La **Figure III - 10** récapitule les données obtenues.



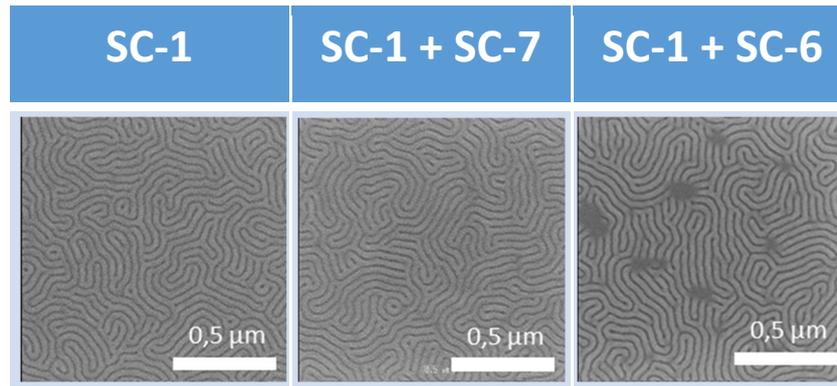


Figure III - 10: Angle de contact avec l'eau et rapport d'intensité normalisé (infrarouge) des sous-couches greffées successivement : raie carbonyle 1730 cm^{-1} et raie des alcènes 3030 cm^{-1} angle de contact avec l'eau et image CD-SEM de l'orientation d'un copolymère à blocs L32 lamellaire. Application pour le greffage de chaînes de polymères hPS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 : rôle de la masse molaire

Lorsque la sous-couche de hPS de faible masse molaire SC-7 est greffée sur une sous-couche PS-*r*-PMMA de masse molaire plus élevée SC-1 (ici trois fois plus élevée), l'angle de contact avec l'eau conserve la même valeur (77°). Au contraire, le greffage d'une sous-couche hPS de masse molaire quasiment égale à celle de la sous-couche déjà présente induit une modification de l'angle de contact avec l'eau de 2° .

Pour confirmer cette tendance, la caractérisation par FTIR des films de polymère ainsi formés est menée. Le greffage de hPS de faible masse molaire SC-7 sur une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 engendre, comme attendu, une augmentation de la composition massique de PS (de 60 à 78%) au sein de la nouvelle sous-couche. Or cette valeur est supérieure à celle obtenue avec la sous-couche SC-6 (72%). Cela signifierait que lorsqu'une sous-couche hPS est greffée sur une sous-couche PS-*r*-PMMA préalablement greffée, la quantité de chaînes de polymères insérées dans la sous-couche et potentiellement greffée sur le substrat est plus élevée lorsque la masse molaire de la sous-couche de hPS est faible.

Un copolymère à blocs déposé et recuit sur les films de polymères ainsi obtenus ne présente pas de défauts lorsque la sous-couche hPS SC-7 est greffée sur la sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-1) au contraire de la sous-couche SC-6.

Le greffage d'une sous-couche de hPS de faible masse molaire (ex SC-7) sur une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-1) de masse molaire plus élevée et préalablement greffée est validé pour l'approche chemo-épitaxie.

e) Greffage successif avec des sous-couches à extrémités de chaînes différentes

Deux types de sous-couches avec des extrémités de chaînes différentes sont disponibles au cours de la thèse : les sous-couches possédant un greffage rapide à faible température ($200^\circ\text{C} / 75\text{ sec}$) dont les extrémités de chaînes sont en nitroxyde et les sous-couches possédant un greffage lent et à température élevée ($250^\circ\text{C} / 5\text{ min}$) dont la structure des extrémités de chaînes est gardée confidentielle.

Dans un premier temps une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-2) à greffage rapide et de masse molaire inférieure à 5 kg/mol est greffée sur un substrat, puis soumise au greffage de plusieurs sous-couches de hPS avec différentes extrémités de chaînes et masses molaires : SC-6 et SC-7 précédemment utilisées, et deux sous-couches hPS à greffage lent : SC-8 et SC-9. Les extrémités de chaînes des sous-couches SC-8 et SC-9 bien qu'induisant toutes deux un greffage

lent ne possèdent pas les mêmes fonctions chimiques et sont différentes l'une de l'autre. La sous-couche PS-*r*-PMMA utilisée est d'autant plus sensible au second greffage dû à sa faible masse molaire. Son utilisation dans cette partie a pour but d'exacerber les différences entre les extrémités de chaînes des sous-couches de hPS étudiées. Suite aux observations réalisées dans les parties précédentes, elle est supposée être modifiée par toutes les sous-couches hPS, sa masse molaire étant inférieure à celle des sous-couches hPS.

Le **Tableau III - 6** ci-dessous présente l'orientation d'un copolymère à blocs observé par CD-SEM après dépôt et recuit d'assemblage sur la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 greffée par les sous-couches hPS.

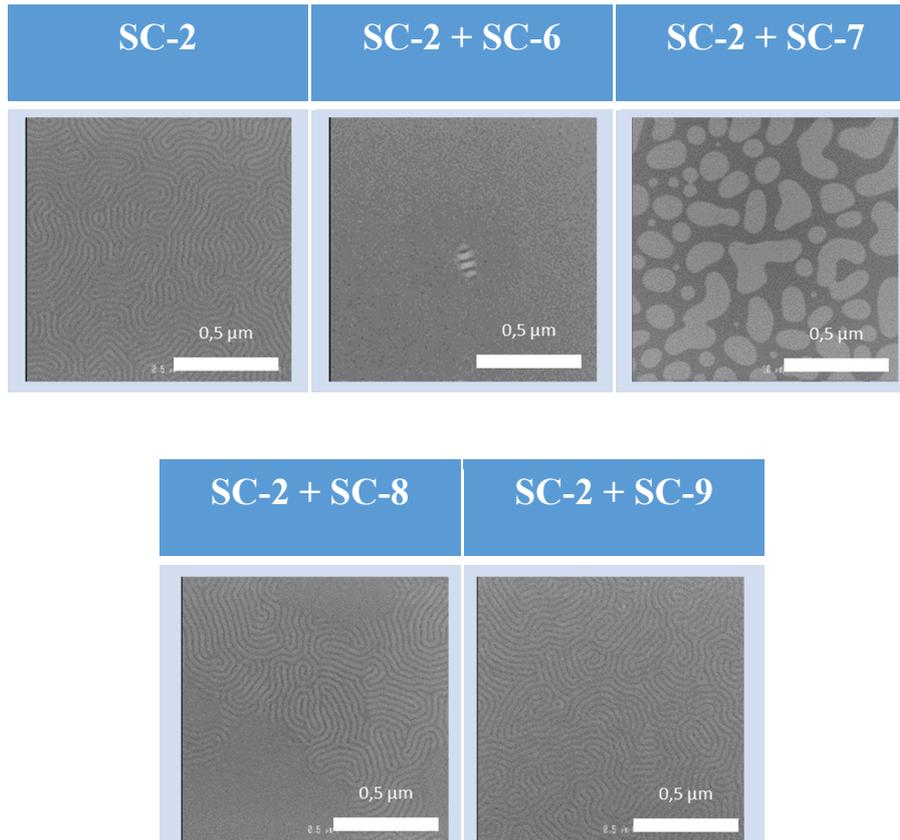


Tableau III - 6: Orientation d'un copolymère à blocs L32 lamellaire sur une sous-couche SC-2 greffée par différentes chaînes de polymères hPS

Comme attendu, la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 est fortement modifiée par les sous-couches de polymère SC-6 et SC-7 à extrémités de chaînes identiques, du fait de leur masses molaires plus élevées.

En revanche, le système SC-2 / SC-8 présente une orientation du copolymère à blocs à la fois parallèle et perpendiculaire alors que le système SC-2 / SC-9 conserve une orientation perpendiculaire du copolymère à blocs. Le système de sous-couche obtenu possède une absence d'affinité préférentielle pour les deux blocs PS et PMMA. La sous-couche PS-*r*-PMMA n'est pas (ou peu) modifiée par le greffage de la sous-couche SC-9.

Dans le cas de sous-couches avec des extrémités de chaînes de même nature (greffage rapide SC-2 / SC-6 / SC-7), l'effet de la masse molaire est prépondérant. En revanche, quand de nouvelles extrémités de chaînes entrent en jeu, l'effet de la masse molaire n'est plus l'effet

dominant. La chaînes de polymères SC-9, bien que possédant une masse molaire plus élevée que la chaînes de polymères SC-8 induit moins de modification de l'état de surface.

A la suite de ces résultats, les sous-couches de hPS sont greffées sur la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1. L'angle de contact de l'eau et le rapport par FTIR entre les nouvelles surfaces formées par le double greffage est étudié. Les résultats sont présentés sur la **Figure III - 11**.

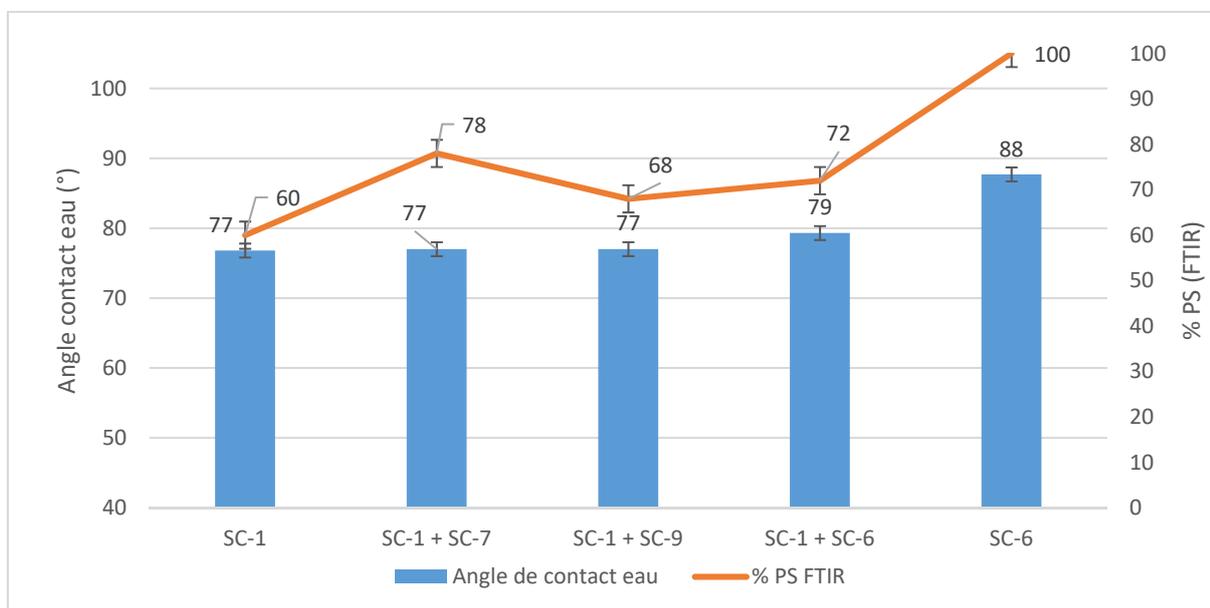


Figure III - 11: Angle de contact avec l'eau et rapport d'intensité normalisé (infrarouge) des sous-couches greffées successivement : raie carbonyle 1730 cm^{-1} et raie des alcènes 3030 cm^{-1} et angle de contact avec l'eau. Application pour le greffage de sous-couches hPS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 : rôle des extrémités de chaînes

Conformément aux observations faites avec la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 au vu de l'orientation du copolymère à blocs, la sous-couche hPS qui induit le moins de différence lorsque greffée sur une sous-couche PS-*r*-PMMA est la sous-couche à greffage lent SC-9. L'angle de contact avec l'eau reste inchangé à 77° par rapport à la sous-couche SC-1 sur lequel le hPS est greffé. Dans le film, une hausse de 8% de la teneur de PS est à noter n'affectant toutefois pas l'orientation du copolymère à blocs qui reste perpendiculaire sur toute la surface.

La sous-couche greffée SC-9 est le meilleur compromis pour intégrer le greffage successif de sous-couche dans un procédé de chemo-épitaxie avec la sous-couche SC-1 comme première sous-couche greffée.

Afin de mieux comprendre le greffage des sous-couches hPS sur les sous-couches PS-*r*-PMMA greffables, la rugosité de surface des films de hPS greffées sur les sous-couches est observée avant l'étape de rinçage de la sous-couche qui retire les chaînes de polymères non greffées (**Figure III-2** – étape 2). Les sous-couches à greffage rapide sont étudiées déposées à 80 nm d'épaisseur et dans les mêmes conditions que celles à greffage lent à 15 nm d'épaisseur. La **Figure III - 12** présente les images CD-SEM et AFM de la surface de sous-couche greffée SC-1 greffée par SC-7 et SC-9 (déposées à 15 nm d'épaisseur) après recuit de greffage et avant rinçage. Dans le cas de la sous-couche SC-7 un film plat avec de faibles variations de hauteur de 1 à 2 nm est observé. La sous-couche SC-9 greffée sur SC-1 possède quant à elle de fortes variations d'épaisseur de plus de 100 nm, caractéristiques d'un démouillage du film supérieur.

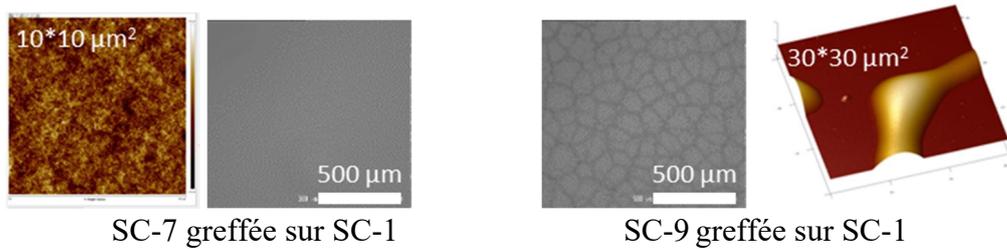


Figure III - 12: Image CD-SEM et AFM de la surface de la sous-couche réticulée SC-5 après greffage de sous-couche hPS SC-7 et SC-9 avant rinçage des chaînes de polymères non greffées

Ce comportement peut ainsi expliquer le faible greffage des sous-couches à greffage lent (SC-8 et SC-9) sur la sous-couche SC-1 par rapport aux sous-couches à greffage rapide. Outre les extrémités de chaînes de polymères qui sont différentes, le temps nécessaire au greffage de la sous-couche est plus long, et la température nécessaire plus élevée (250°C pendant 5 minutes contre 200°C pendant 75 secondes), soit deux conditions qui favorisent le démouillage et qui peuvent ainsi expliquer la topographie obtenue (Ashley et al. 2005) (Reiter 1993). Une extrémité de chaîne induisant un greffage rapide ne laisse au contraire pas le temps à son film de démouiller sur la surface de la sous-couche avant son greffage.

III12.C Nombre de défauts dans les films de copolymères à blocs après greffage successif de sous-couche

Au cours des parties précédentes, différents systèmes de sous-couches PS-*r*-PMMA / hPS ont été étudiés, dont certains peuvent convenir pour créer un contraste chimique en vue d'une application en chemo-épitaxie. Pour approfondir cette étude, le nombre de défauts au sein d'un film de copolymère à blocs, déposé sur les sous-couches PS-*r*-PMMA greffées par une sous-couche hPS est mesuré via le logiciel Deboara (cf. partie II25.C). Les valeurs présentées dans le **Tableau III - 7** correspondent à une moyenne sur 25 images. Les cases avec une absence de valeur correspondent aux systèmes où le copolymère à blocs n'est pas orienté perpendiculairement, et où il n'est pas possible de mesurer un taux de défauts.

Défauts / μm^2 et max-min	Chaînes de polymères hPS				
	Sans hPS	SC-6	SC-7	SC-8	SC-9
Sous-couche PS- <i>r</i> -PMMA					
SC-1	148 (65)	/	145 (40)	156 (38)	143 (36)
SC-2	183 (112)	/	/	185 (124)	184 (135)
SC-3	/	190 (82)	/	/	/

Tableau III - 7: Mesure du nombre de défauts pour un copolymère à blocs L32 lamellaire en surface libre, sur différentes sous-couche PS-*r*-PMMA greffées sur silicium suivi d'un greffage par différentes sous-couche hPS

La sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 engendre avec ou sans greffage de sous-couche hPS (SC-7 SC-8 et SC-9) un nombre de défauts dans le film de copolymères quasiment identiques, de l'ordre de 145 défauts / μm^2 . La sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 possède également le même comportement : le taux de défauts mesuré dans le film est proche de 183 défauts / μm^2 avec ou sans le greffage de SC-9. Toutefois, la distribution de défauts (max – min) est plus importante que dans le cas de la sous-couche SC-1, passant de 60 à plus de 120 défauts. Enfin, lorsque le

greffage d'une sous-couche PS-*r*-PMMA riche en PMMA SC-3 est suivi par le greffage d'une sous-couche hPS SC-6 le nombre de défauts est de 190 défauts / μm^2 soit le plus élevé de tous.

Au vu de ces résultats et des essais précédents, **les systèmes SC-1/ SC-7, SC-1/SC-8 et SC-9 sont préférés.**

III12.D Bilan du greffage sélectif avec des sous-couches greffables

Le greffage d'une sous-couche hPS sur une sous-couche préalablement greffée PS-*r*-PMMA sur le substrat, à masses molaires égales, induit une modification de composition et d'énergie de surface, résultant dans l'apparition de défauts dans le film de copolymères à blocs. Pour limiter la modification engendrée et supprimer les défauts du copolymère à blocs, plusieurs solutions sont possibles :

- La mise en place d'un greffage multiple de sous-couche PS-*r*-PMMA avant greffage de hPS
- La diminution de la masse molaire de la sous-couche hPS
- L'introduction de sous-couches hPS à extrémités de chaînes différentes, engendrant un greffage lent

III1.3 Compréhension du greffage sélectif avec des sous-couches réticulées

L'introduction d'une sous-couche réticulée dans cette étude possède une double utilité. Tout d'abord, au contraire des sous-couches greffées, les sous-couches réticulées ne permettent pas l'insertion de chaînes de polymères au sein de leur structure lors du greffage d'une seconde sous-couche. Les chaînes sont seulement présentes en surface du film et non dans toute l'épaisseur. Les phénomènes de greffage sélectifs peuvent être différents par rapport à une sous-couche greffée. D'autre part l'utilisation d'une sous-couche réticulée permet de s'affranchir, lors de la mise en place du procédé ACE des contraintes de fluage ou de capillarité avec les solvants que peut présenter une sous-couche greffée, dû à sa non solubilité (après réticulation) dans les solvants.

III13.A Compréhension du greffage sélectif sur une sous-couche réticulée

Une seule sous-couche réticulée PS-*r*-PMMA SC-5 est étudiée. Elle est déposée par spin-coating à une épaisseur de 12 nm puis recuit à 250°C pendant 5 minutes pour induire une réticulation des chaînes. Par la suite, un rinçage au PGMEA a lieu pour retirer les chaînes non réticulées et les agents réticulants n'ayant pas réagis. Pour étudier le greffage sélectif, différentes sous-couches de hPS sont déposées, greffées et rincées sur la sous-couche PS-*r*-PMMA réticulée. Le système de sous-couches ainsi formé est caractérisé en termes d'angle de contact avec l'eau, de composition massique en PS par FTIR et d'orientation de copolymère à blocs.

a) Caractérisation des systèmes de sous-couches pour le greffage successif

Un des prérequis de l'utilisation d'une sous-couche réticulée consiste à obtenir un film ne permettant pas le greffage d'une sous-couche de polymère par-dessus. Cette demande concorde avec l'approche de chemo-épitaxie étudiée, puisque le greffage de sous-couche hPS doit être optimal dans les espaces vacants sur le substrat, et réduit au minimum, voire supprimé, sur le fond de substrat où la sous-couche PS-*r*-PMMA (réticulée en l'occurrence) est présente. Afin

de vérifier ce point, les quatre sous-couches de polystyrène étudiées précédemment sont réutilisées, à savoir deux sous-couches avec les extrémités de chaînes à greffage rapide et des masses molaires différentes, SC-6 et SC-7 et deux sous-couches avec des extrémités de chaînes à greffage lent et des masses molaires différentes, les SC-8 et SC-9.

Dans un premier temps, l'orientation d'un copolymère à blocs sur la sous-couche réticulée PS-*r*-PMMA SC-5 soumise à un greffage de sous-couche hPS est étudié. Le **Tableau III - 8** récapitule les images CD-SEM de l'orientation du copolymère à blocs et le nombre de défauts mesuré pour chaque type de sous-couches. La valeur du nombre de défauts correspond à une moyenne sur 25 images.

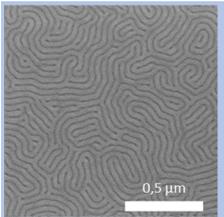
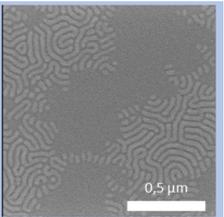
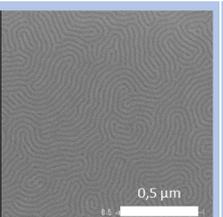
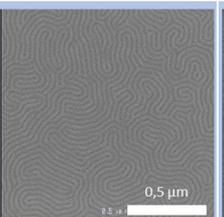
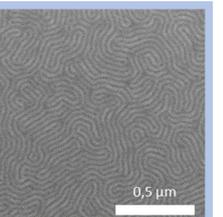
	SC-5	SC-5 + SC-6	SC-5+ SC-7	SC-5+ SC-8	SC-5+ SC-9
Auto-assemblage CPB					
Défauts (d/µm ²)	158	/	165	155	147
Max-Min (d/µm ²)	45	/	45	52	34
Variation du nombre de défauts à SC-5 %	0 %	/	4.4%	1.9%	5.2%

Tableau III - 8: Images CD-SEM d'un copolymère à blocs L32 lamellaire obtenues sur une sous-couche SC-5 greffée par différentes sous-couches de hPS

Une conservation de l'orientation perpendiculaire du copolymère à bloc signifie que la sous-couche de hPS utilisée ne s'est pas ou peu greffée sur la sous-couche neutre réticulée.

- Dans les cas des sous-couches à greffage rapide (SC-6 et SC-7) une différence de greffage est visible en fonction de la masse molaire du hPS. Plus la masse molaire de la sous-couche est élevée et plus le greffage est important, induisant une détérioration de l'organisation perpendiculaire et l'apparition de défauts. Dans le cas où la sous-couche réticulée est greffée par la SC-6, aucune mesure de défektivité ne peut être réalisée due à l'absence d'orientation perpendiculaire des blocs.
- Outre l'effet de la masse molaire, une différence d'orientation du copolymère à blocs est observée en fonction de la nature des extrémités de chaînes de polymères. Celles induisant un greffage lent semblent se greffer moins bien sur la sous-couche réticulée que les extrémités de chaînes induisant un greffage rapide à masse molaire égale (SC-6 vs SC-9). Pour les extrémités de chaînes à greffage lent, une orientation perpendiculaire du copolymère à blocs est observée, signe que l'effet de la SC-5 est prédominant et que peu (ou pas) de hPS est greffé à la surface de la sous-couche.

Au niveau du nombre de défauts mesurés, tous possèdent une valeur proche, dans l'incertitude de 15 défauts / µm² définie précédemment (**III 1.1**). Aucune conclusion définitive ne peut être tirée dû aux trop faibles différences entre les systèmes de sous-couches provenant des mesures de défektivité.

Pour confirmer les observations CD-SEM et avoir des mesures quantitatives, des mesures d'angle de contact avec l'eau et de FTIR sur les systèmes SC-5 / hPS sont réalisés.

Contrairement au cas des sous-couches greffées, la composition massique de PS obtenu par FTIR n'est pas représentative de l'épaisseur du film, dû au caractère réticulé du film de sous-couche ralentissant l'insertion des chaînes de hPS. Les chaînes de polystyrène présentent après greffage et rinçage le sont seulement présentes à l'interface supérieure de la sous-couche. La **Figure III - 13** présente les résultats obtenus.

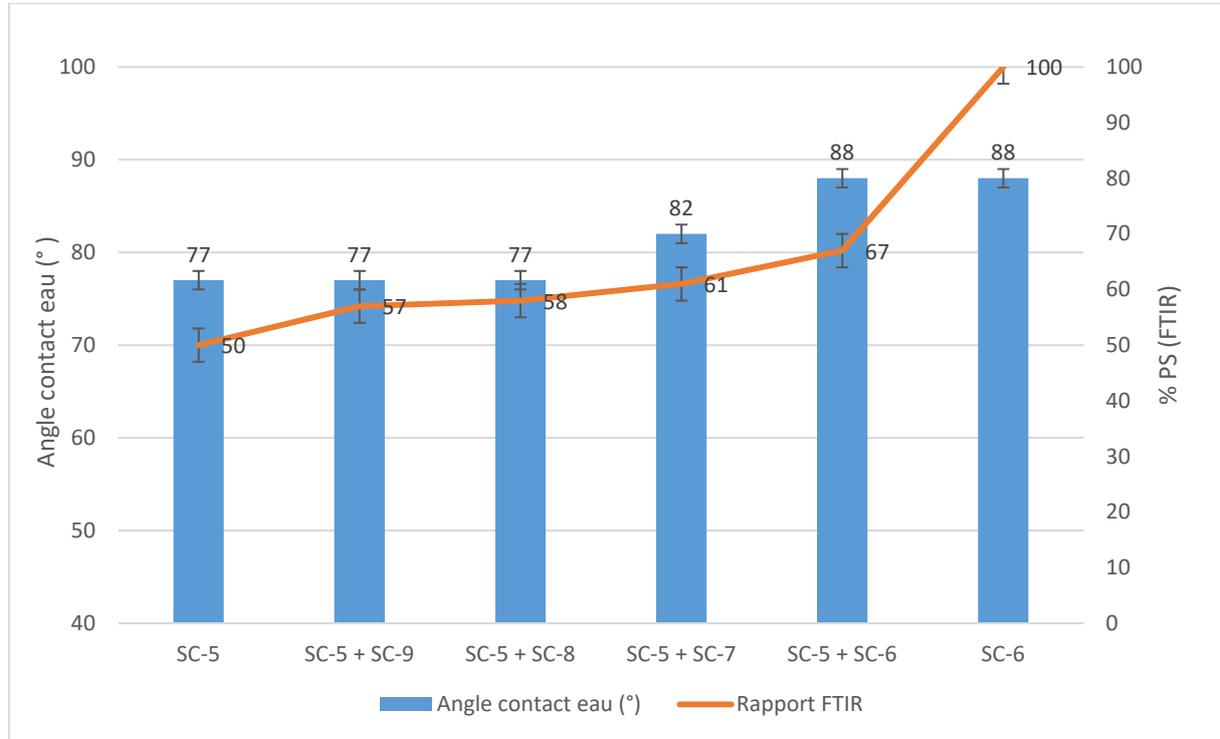


Figure III - 13: Angle de contact avec l'eau et rapport d'intensité normalisé (infrarouge) des sous-couches réticulées puis greffées par une chaînes de polymères de hPS : raie carbonyle 1730 cm^{-1} et raie des alcènes 3030 cm^{-1} et angle de contact avec l'eau. Application pour le greffage de sous-couches PS sur une sous-couche PS-*r*-PMMA réticulée SC-5

Les sous-couches sans affinité préférentielle pour les copolymères à blocs, à savoir PS-*r*-PMMA SC-1 et SC-5 possèdent un angle de contact avec l'eau d'environ 77° . En revanche, quand une sous-couche de hPS est greffée sur la sous-couche SC-5 une augmentation de cette valeur peut être observée en fonction de la sous-couche greffée :

- Dans le cas de sous-couches hPS avec des extrémités de chaîne induisant un greffage lent (SC-8 et SC-9), l'angle de contact ne varie pas : le copolymère à blocs reste perpendiculaire. Une augmentation de 7 à 8% de la composition massique de PS au sein de la sous-couche est observée. Les deux sous-couches de hPS étudiées semblent équivalentes. Les sous-couches hPS à greffage lent sont peu greffées sur la sous-couche réticulée.
- Dans le cas de sous-couches hPS avec des extrémités de chaîne induisant un greffage rapide, l'augmentation de la valeur d'angle de contact est beaucoup plus importante, puisqu'elle est de 5° avec la sous-couche hPS greffée SC-7 et de 11° avec la sous-couche SC-6, offrant un état de surface équivalent à celui d'une sous-couche hPS. L'augmentation de l'angle de contact va de pair avec l'augmentation de la masse molaire de la sous-couche hPS. Concernant la composition en PS mesurée par FTIR, la valeur est plus élevée dans le cas de la sous-couche SC-6 de masse molaire plus élevée (67%) que dans le cas de la sous-couche SC-7 (61%). La différence entre les deux sous-

couches hPS visible ici peut s'expliquer par deux paramètres. Tout d'abord la proportion d'extrémités de chaînes polaires est plus élevée lorsque la masse molaire de la sous-couche est plus faible. Cela engendre une baisse de la valeur d'angle de contact. D'autre part, la faible masse molaire et épaisseur de la sous-couche SC-7 peut engendrer un mauvais écrantage de la surface de la sous-couche SC-5 sur laquelle elle est greffée, faisant alors ressentir l'effet de la sous-couche réticulée en diminuant l'angle de contact avec l'eau et en permettant l'orientation perpendiculaire des blocs du copolymère.

b) Comparaison des résultats en fonction des extrémités de chaînes de sous-couches hPS

Des différences notables sont visibles lors du greffage de sous-couche hPS sur la sous-couche réticulée SC-5 en fonction des types d'extrémités de chaînes des sous-couches hPS (greffage rapide ou lent). Une extrémité de chaîne à greffage lent n'est que peu ou pas greffée sur une sous-couche réticulée, au contraire d'une sous-couche à extrémités de chaînes à greffage rapide pour laquelle la quantité de sous-couche greffée est fonction de sa masse molaire. Comme précédemment (cf. III12.B e)), une analyse AFM de la rugosité de la surface des films de hPS greffés sur la sous-couche réticulée est réalisée avant l'étape de rinçage de la sous-couche hPS. Les sous-couches à greffage rapide sont étudiées déposées à leur épaisseur de référence, 80 nm, et à 15 nm d'épaisseur. Le même comportement est observé entre la sous-couche réticulée SC-5 et la sous-couche greffée SC-1. Les sous-couches hPS à greffage lent démouillent à la surface de la sous-couche PS-*r*-PMMA réticulée, pouvant alors expliquer le faible greffage observé.

III13.B Bilan du greffage sélectif sur une sous-couche réticulable

Lorsqu'une sous-couche de polymères hPS est greffée sur une sous-couche neutre réticulée PS-*r*-PMMA, celles-ci se greffent seulement en surface du film. La sous-couche PS-*r*-PMMA SC-5 étudiée dans cette partie subit le greffage de quatre sous-couches de hPS différentes. Trois hPS peuvent être utilisés avec la sous-couche réticulée SC-5 pour le procédé de chemo-épitaxie ACE, à savoir les sous-couches hPS SC-7, SC-8 et SC-9.

III1.4 Comparaison entre sous-couches greffables et réticulables

En fonction du type de sous-couche, greffable ou réticulable, de nombreuses différences sont observées. La comparaison entre les valeurs de FTIR obtenue avec une sous-couche greffée et une sous-couche réticulée n'est pas réalisée ici dû à leur différence de structure intrinsèque : dans le cas d'une sous-couche réticulée les chaînes de polymères de la seconde sous-couche sont seulement présentes en surface du film au contraire d'une sous-couche greffée où les chaînes de polymères de la seconde sous-couche s'insèrent entre les chaînes de polymère déjà présentes. Le **Tableau III - 9** récapitule les angles de contact de l'eau mesurés sur les systèmes de sous-couches PS-*r*-PMMA (SC-1 et SC-5) / hPS.

θ eau (°)	Sans hPS	SC-6	SC-7	SC-8 et SC-9
SC-1	77	79	78	77
SC-5	77	88	82	77

Tableau III - 9: Comparaison des angles de contact de l'eau entre les sous-couches greffées et réticulées greffées par différentes sous-couches de hPS

Le greffage d'une sous-couche de hPS à leur surface impacte plus fortement la sous-couche réticulée que la sous-couche greffée lorsque le hPS possède des extrémités de chaîne à greffage rapide. En revanche, dans le cas des hPS avec des extrémités de chaîne à greffage lent aucune différence n'est observée dans les deux cas.

III.1.5 Bilan

Afin de définir des systèmes de sous-couche PS-*r*-PMMA/ hPS pour une application dans le procédé ACE, différentes sous-couches hPS sont greffées sur des sous-couches PS-*r*-PMMA (greffées ou réticulées) en pleine plaque. Le greffage du guide de hPS, dans ses conditions de procédé, ne doit pas (ou que peu) modifier la surface de la sous-couche PS-*r*-PMMA, permettant de conserver l'orientation perpendiculaire des blocs du copolymère.

Le greffage successif de deux sous-couches de masses molaires différentes est le point clé des modifications des sous-couches et permet d'offrir une librairie complète de composition et d'état de surface finale. L'utilisation de sous-couches hPS de plus faible masse molaire permettent de réduire l'effet de leur greffage sur les sous-couches PS-*r*-PMMA.

L'introduction de sous-couches à nouvelles extrémités de chaînes a permis de redéfinir les possibilités existantes : l'effet de la masse molaire n'est plus le facteur prédominant. La vitesse et les fonctions de greffage dominant l'assemblage, offrant alors une multitude de possibilités.

Les systèmes de sous-couches PS-*r*-PMMA / hPS retenus pour une utilisation en chemo-épitaxie avec le procédé ACE sont récapitulés dans le **Tableau III - 10**.

PS- <i>r</i> -PMMA / hPS	SC-6	SC-7	SC-8	SC-9
SC-1	NOK	OK	OK	OK
SC-2	NOK	NOK	NOK	OK
SC-3	OK	NOK	NOK	NOK
SC-5	NOK	OK	OK	OK

Tableau III - 10: Systèmes de sous-couches PS-*r*-PMMA / hPS pour application dans le procédé ACE

III.2 Impact des paramètres du procédé ACE sur le choix des matériaux

Le procédé ACE possède deux étapes critiques (cf. **Figure I – 42**) : l'étape de greffage sélectif du guide à l'endroit où se trouvaient les espaceurs, et le retrait des espaceurs par gravure humide (HF dans le cas présent). La partie précédente a permis de mettre au point des systèmes de sous-couches (PS-*r*-PMMA / hPS) pour le greffage sélectif. La partie présente se concentre essentiellement sur l'étape de gravure humide utilisée pour retirer l'espaceur pouvant impacter à la fois le substrat et la sous-couche PS-*r*-PMMA préalablement déposée sur le substrat de part et d'autre des espaceurs. Les essais présentés dans cette partie sont réalisés sur des matériaux (substrats, sous-couches et matériaux espaceurs) déposés en pleine plaques en l'absence de motifs.

III.2.1 Nature chimique des espaceurs

Dans un premier temps, les matériaux des espaceurs sont caractérisés en pleine plaque en l'absence de sous-couche polymère. Deux types d'espaceurs sont utilisés dans le procédé ACE : le nitrure de silicium (SiN) déposé par PECVD à 320°C et le dioxyde de silicium (SiO₂) déposé par PEALD à 50°C.

III.2.1.A Caractérisation du dépôt

Les matériaux espaceurs sont déposés en pleine plaque et leur épaisseur est mesurée par ellipsométrie. Une cartographie de 25 points de mesure pour chacun des matériaux, SiN et SiO₂ est présentée en **annexe n° 5 : Caractérisation du dépôt et de la gravure des espaceurs en pleine plaque** afin de caractériser leur uniformité. Le SiN est déposé par PECVD à 320°C en 60 secondes. Pour une épaisseur visée de 30 nm, une épaisseur moyenne de 29.5 nm est mesurée avec une uniformité de 2.7 nm, soit une différence entre l'épaisseur maximale et minimale de dépôt de près de 10% de son épaisseur. Cette inhomogénéité est en partie due aux impuretés présentes dans le film de SiN et au plasma utilisé pour le dépôt, tous deux non uniformes. Le SiO₂ est déposé par PEALD à 50°C en 30 minutes. Pour une épaisseur visée de 40 nm une épaisseur de film de 40,3 nm est mesurée avec une uniformité de 0,2 nm, soit seulement 0,5% de son épaisseur. L'ALD est une technique reconnue pour déposer des films très conformes (George 2010).

Les températures et durées de dépôt de ces matériaux (320°C pendant 60 secondes et 50°C pendant 15 minutes) n'impactent pas le guide dur de SOC. Outre une analyse thermogravimétrique, aucune modification d'épaisseur n'est mesurée après un recuit à ces températures et durées sur un film de SOC (ellipsométrie).

III.2.1.B Gravure des espaceurs par voie humide

Le nitrure de silicium déposé par PECVD à 320°C et le SiO₂ déposé par PEALD à 50°C sont retirés par gravure humide d'HF. Deux concentrations en HF (dilué dans de l'eau) sont disponibles sur l'équipement utilisé : 1 et 0,1%. Pour des raisons de rapidité de procédé, une concentration à 1% est utilisée dans cette thèse. Certains tests comparatifs et de compréhension sont toutefois réalisés à 0,1%. La **Figure III - 14** ci-dessous présente l'évolution de l'épaisseur lors d'une gravure humide d'HF de films de nitrure de silicium déposés en pleine plaque par PECVD à 320°C (en bleu) et de films de deux oxydes de silicium différents, l'un déposé par PEALD à 50°C (gravure humide à 1% en orange et gravure humide à 0,1% en rouge) et, à titre de comparaison, un SiO₂ thermique recuit à 900°C (en jaune).

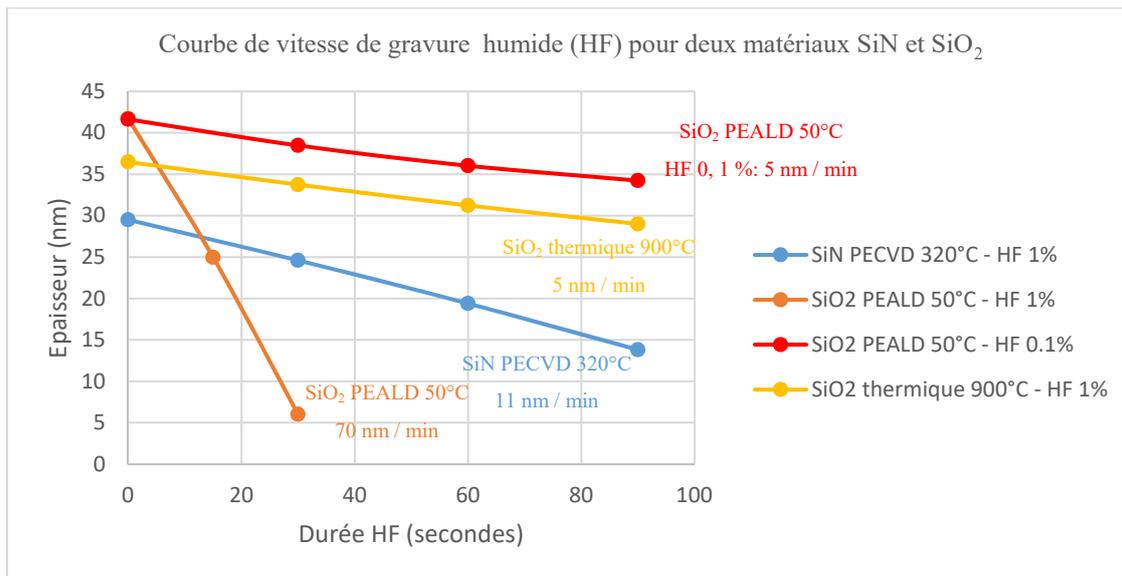


Figure III - 14: Vitesse de gravure humide de SiN (PECVD – 320°C) et SiO₂ (PEALD 50°C) – HF 0,1 et 1%

Le nitrure de silicium est gravé au HF à 1% avec une vitesse de gravure de 11 nm / min, passant d'une épaisseur de 30 nm à 20 nm en 60 secondes, puis 14 nm en 90 secondes.

Le dioxyde de silicium déposé par PEALD à 50°C ne possède qu'une très faible résistance à la gravure dû à sa faible température de dépôt. Deux concentrations en HF humide, 1 et 0,1 % sont testées. Pour une concentration en HF de 0,1% le dioxyde de silicium est gravé à une vitesse de 5 nm / min. Quand la concentration de HF est augmentée à 1%, cette vitesse est plus que multipliée par 10 pour atteindre la valeur de 70 nm / min. Cette valeur n'est mesurée que sur un laps de temps de 30 secondes. Au-delà, tout le SiO₂ est gravé. Des épaisseurs plus élevées de SiO₂ pourraient être utilisées pour étudier sa vitesse de gravure humide sur des temps plus longs, afin d'obtenir des valeurs plus précises. Néanmoins, la vitesse de dépôt par PEALD (environ 1.3 nm / min) ne justifie pas une telle utilisation de l'équipement de dépôt.

Par la suite, l'uniformité de la gravure au HF 1% des matériaux espaceurs est étudiée. Une cartographie des différences de vitesse de gravure sur les plaques de SiN et de SiO₂ est présentée en **annexe n° 5 : Caractérisation du dépôt et de la gravure des espaceurs en pleine plaque**. La vitesse de gravure du nitrure de silicium n'est pas homogène sur toute la plaque. Le centre de la plaque possède une vitesse de gravure de 10,3 nm / min au contraire du bord de plaque qui possède une vitesse de gravure plus élevée de 12,0 nm / min, voire 12,8 nm / min en extrême bord soit une différence de 2,5 nm / min. La vitesse de gravure du SiO₂ est beaucoup plus uniforme. Les vitesses de gravure sont comprises entre 78,4 nm / min en bord de plaque et 77,6 nm / min en centre de plaque, soit une différence de 0,8 nm / min.

En s'affranchissant de l'état du film de départ, la gravure du SiO₂ possède des vitesses de gravure intra plaque plus uniforme que la gravure du SiN. Cette différence est due à la méthode de dépôt. Dans le cas du SiN, le plasma de dépôt n'étant pas uniforme sur toute la plaque, la qualité du film n'est pas homogène en chaque point, résultant en des différences d'impuretés et donc des différences de vitesses de gravure humide. Dans le cas du SiN, l'équipement de gravure humide utilisé ne permet pas une gravure fine des matériaux, avec arrêt sur une épaisseur précise (et homogène) sur toute la plaque.

III.2.2 Effet du traitement HF sur différents substrats

III.2.2.A Gravure humide des substrats par HF

Le procédé ACE nécessite deux étapes de gravure humide permettant à la fois le retrait du SiARC et le retrait des espaceurs (**Figure I-41** - étape 2 et étape 7). La gravure humide au HF ne doit pas graver le substrat présent, au risque d'engendrer un retrait des guides, espaceurs ou sous-couche présents à l'interface. Pour ce faire, une étude est menée concernant le choix du substrat.

Plusieurs substrats sont étudiés, à savoir :

- Substrat de silicium (Si), possédant une couche d'oxyde natif de 0,7 nm en surface
- Substrat de nitrure de titane (TiN) déposé par PVD à température ambiante
- Substrat de dioxyde de silicium (SiO₂) thermique à 900°C sous flux d'oxygène.
- Substrat de dioxyde d'hafnium (HfO₂) déposé par ALD à 300°C puis recuit à différentes températures (de 600 à 1050°C).

Le **Tableau III - 11** récapitule les différentes vitesses de gravure des substrats à l'HF humide déterminées par mesure éllipsométriques.

Substrat	Vitesse gravure humide HF 1%
Silicium + oxyde natif	Oxyde natif : 5 nm / min Silicium : 0 nm / min
TiN PVD T°C ambiante	0,5 nm / min
SiO ₂ 900°C	5,3 nm / min
HfO ₂ ALD – recuit 1000°C	0,01 nm / min (incertitude mesure élevée)

Tableau III - 11: Vitesse de gravure humide à l'HF 1% sur différents substrats

La perte d'épaisseur de chacun des substrats présentés ici est, mis à part dans le cas des oxydes de silicium, inférieure à 1 nm soit minime par rapport à celle obtenue lors de la gravure humide des matériaux d'espaceurs. Leur perte d'épaisseur reste dans l'incertitude de mesure de l'éllipsomètre. Le SiO₂, avec une vitesse de gravure supérieure à 5 nm / min n'est pas utilisable pour le procédé ACE. Il fait néanmoins partie de l'étude pour faciliter la compréhension de certains phénomènes.

III.2.2.B Traitement HF des assemblages substrats – sous-couche polymère

Pour valider les résultats présents, une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 est déposée et greffée sur chacun des substrats, pour obtenir une épaisseur de sous-couche de 7 nm. Le substrat ainsi greffé est soumis à un traitement HF à 1% pendant 60 secondes. La plaque est ensuite rincée au PGMEA. La modification de l'état de surface du substrat et de la sous-couche après traitement HF et rinçage est caractérisée par mesure d'épaisseur par éllipsométrie et par l'orientation d'un copolymère à blocs lamellaires par CD-SEM. En l'absence de gravure humide, le copolymère à blocs est orienté perpendiculairement sur chacune des sous-couches greffées ou réticulées sur le substrat.

Substrat silicium

Le substrat silicium, dû à l'oxyde natif présent en surface n'est pas connu pour être résistant aux gravures humides de HF. Une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 est greffée à la surface du silicium, puis l'ensemble est soumis à une gravure humide d'HF à 1% pendant 60 secondes. A la suite de cette étape l'épaisseur de la sous-couche, mesurée par ellipsométrie, ne présente pas de modification. En revanche, le rinçage PGMEA réalisé ultérieurement induit un retrait total de la sous-couche tel qu'indiqué par les mesures d'épaisseurs. L'auto-assemblage du copolymère à blocs valide l'hypothèse selon laquelle la sous-couche est retirée lors de l'étape de rinçage puisqu'une orientation des blocs parallèle au substrat est obtenue, similaire à ce qui est obtenu sur un substrat silicium en l'absence du greffage d'une sous-couche.

Le départ de la sous-couche à l'étape de rinçage au PGMEA est probablement dû à l'oxyde natif de silicium présent entre le substrat silicium et la sous-couche. L'oxyde est un matériau facilement gravé par HF. La sous-couche est greffée sur l'oxyde par des liaisons Si-O qui sont cassées lors du traitement HF. Toutefois, l'épaisseur d'oxyde gravé n'est pas suffisante pour engendrer un retrait total de la sous-couche dès l'étape de HF. En revanche le rinçage au PGMEA la solubilise, engendrant son retrait total. Afin de mieux comprendre les phénomènes engendrant la rupture des liaisons covalentes entre la sous-couche et le substrat deux essais sont menés :

- Après la gravure humide d'HF, qui retire l'oxyde de silicium et brise les liaisons entre le substrat et la sous-couche la plaque est soumise à un nouveau recuit de greffage, dans le but de regreffer la sous-couche, puis rincée au PGMEA. L'épaisseur de sous-couche mesurée par ellipsométrie après le recuit de greffage montre que la sous-couche est de nouveau greffée au substrat, avec une épaisseur de 7 nm. Le dépôt et le recuit d'assemblage d'un copolymère à blocs sur la sous-couche ainsi regreffée présente une orientation perpendiculaire des blocs. Les liaisons greffables de la sous-couche ne sont pas modifiées par la gravure humide, il s'agit bien d'un effet du substrat.

- Le rinçage PGMEA solubilise la sous-couche PS-*r*-PMMA qui n'est plus greffée au substrat. Ainsi, si la sous-couche n'est pas soluble dans le PGMEA, elle ne devrait pas être retirée lors de cette étape. Afin de confirmer cette supposition, la sous-couche greffable PS-*r*-PMMA SC-1 est remplacée par la sous-couche PS-*r*-PMMA réticulable SC-5. Son caractère réticulé la rend insoluble dans les solvants. Après traitement humide au HF et rinçage PGMEA, l'épaisseur de la sous-couche réticulée reste inchangée. C'est le caractère soluble dans le PGMEA de la sous-couche greffée qui engendre son retrait.

Une possibilité pour résoudre la gravure du dioxyde de silicium en surface du silicium consisterait à le désoxyder. Le but visé est de greffer la sous-couche sur le silicium et non sur l'oxyde natif pour conserver le greffage après gravure. Le dioxyde de silicium est alors, avant dépôt et greffage de la sous-couche, désoxydé par une gravure HF à 1% de 60 secondes pour retirer la couche d'oxyde natif en surface. Après greffage de la sous-couche et gravure humide, le rinçage PGMEA ne laisse cependant qu'une épaisseur résiduelle de SC-1 greffée de 2,5 nm. Le silicium s'est probablement ré-oxydé entre l'étape de désoxydation et le greffage de la sous-couche. Cette méthode n'est pas utilisable dans l'étude.

Par la suite, l'état de surface des sous-couches après gravure humide est étudié. La **Figure III - 15** ci-dessous présente l'état de surface caractérisé par AFM de la sous-couche PS-*r*-PMMA greffée sur dioxyde de silicium après gravure humide de HF.

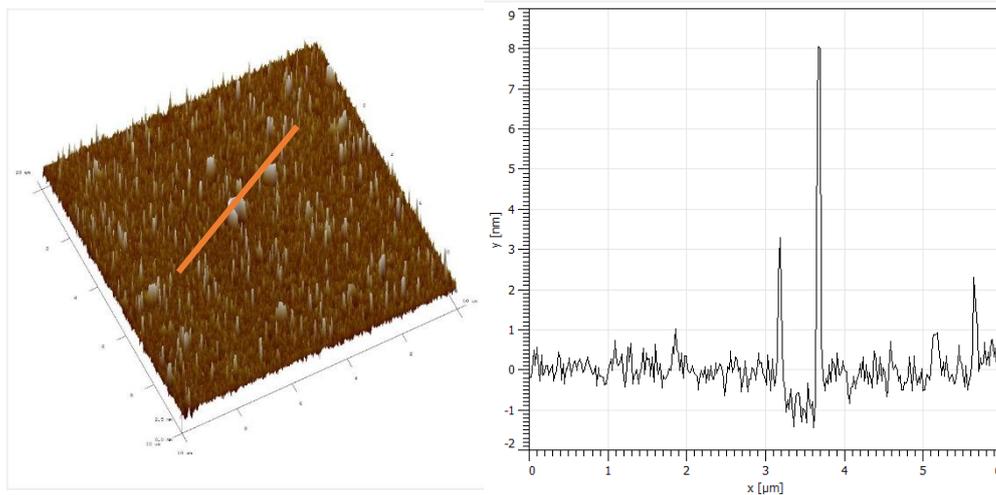


Figure III - 15: État de surface d'une sous-couche PS-r-PMMA sur silicium après gravure humide de HF 1% - image AFM en 3D et coupe en épaisseur

La même topographie est obtenue dans le cas d'une sous-couche PS-*r*-PMMA réticulée. Des « plots » d'épaisseur allant jusqu'à 10-15 nm au-dessus de la surface du substrat sont présents, et plus de 50 nm quand la durée de gravure humide est augmentée. Ils engendrent une rugosité importante. **Le substrat silicium n'est pas utilisable dans le procédé ACE, même avec une sous-couche réticulée.**

Substrat SiO₂

Bien qu'un substrat SiO₂ thermique à 900°C ne soit pas utilisable pour le procédé ACE, certains essais sont néanmoins réalisés sur ce substrat. Le but est d'observer si l'augmentation de la densité de greffage de la sous-couche (greffage multiple) permet de retarder son retrait lors de la gravure humide du substrat.

Le substrat SiO₂ et la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 greffée sont soumis à un traitement humide d'HF à 1%. L'épaisseur de l'assemblage est mesurée après gravure humide et après rinçage par un solvant PGMEA. Un copolymère à blocs est ensuite déposé sur la surface et recuit pour engendrer l'auto-assemblage. Les indices de réfraction du SiO₂ et de la sous-couche PS-*r*-PMMA étant trop proches, ils ne peuvent être différenciés en termes d'épaisseur par ellipsométrie (cf. II12.A). Une valeur d'épaisseur correspondant à l'épaisseur totale du film est alors mesurée.

Le **Tableau III - 12** et la **Figure III - 16** présentent les résultats obtenus.

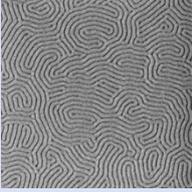
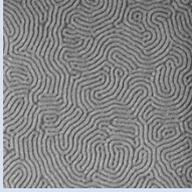
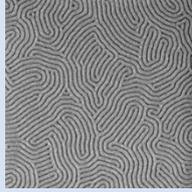
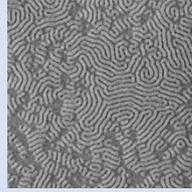
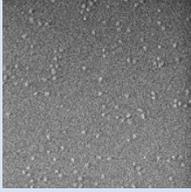
Durée de traitement HF (secondes)	10	15	15	20	30
Épaisseur SiO ₂ et PS- <i>r</i> -PMMA SC-1 après HF et rinçage (nm)	1 greffage 42,0	1 greffage 41,7	3 greffages 42,6	1 greffage 40,0	1 greffage 38,0
Assemblage copolymère à blocs L32 (image 1µm ²)					

Tableau III - 12: Evolution des épaisseurs de substrat SiO₂ et PS-*r*-PMMA après gravure humide HF 1% et rinçage au PGMEA et image CD-SEM de l'auto-assemblage d'un copolymère à blocs après traitement HF

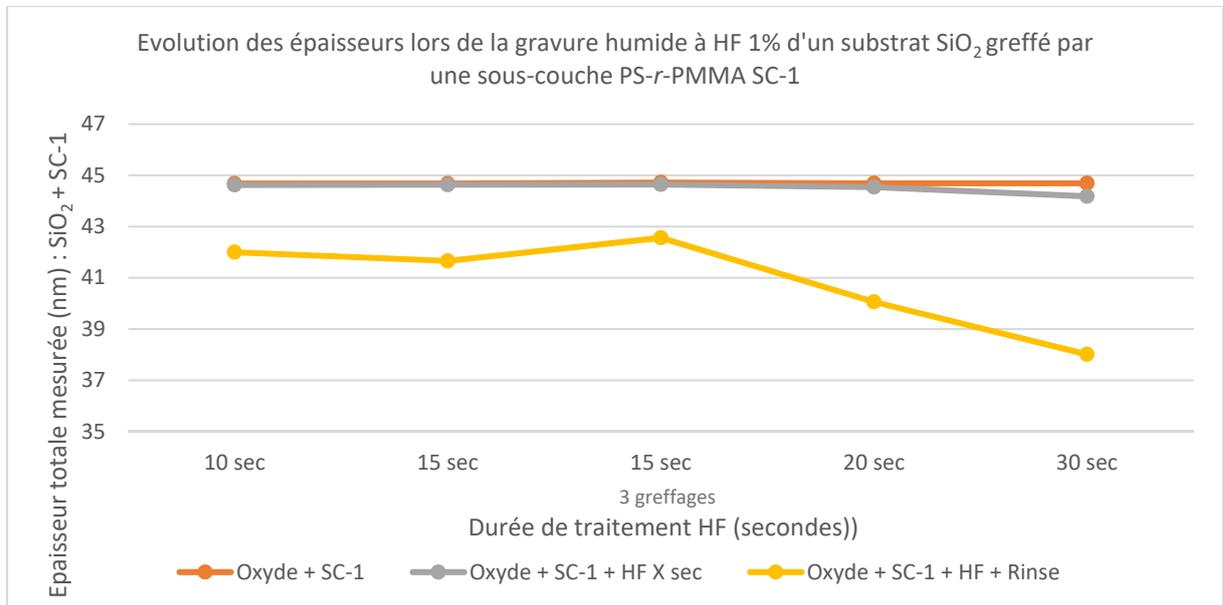


Figure III - 16: Graphe représentant l'évolution des épaisseurs mesurées en ellipsométrie des assemblages substrat SiO₂ et sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 après greffage, après gravure humide et après rinçage au PGMEA à différents temps.

Comme ce qui était attendu au vu de la vitesse de gravure humide du SiO₂ seul, la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 (mono-greffage) est rapidement retirée, en l'espace de 20 secondes par le traitement HF et le rinçage au PGMEA qui s'ensuit. Ce retrait est visible en particulier au niveau de l'observation du film de copolymères à blocs qui présente de nombreux défauts.

Le triple greffage de sous-couche PS-*r*-PMMA ralentit l'apparition de défauts dans le film de copolymère à blocs. Au niveau des épaisseurs, une gravure de 15 secondes au HF permet de conserver une épaisseur finale de 42,6 nm, supérieure à l'épaisseur obtenue lors d'un simple greffage au bout de 10 secondes de gravure humide, 42,0 nm, ou encore à durée de gravure égale (15 secondes) où l'épaisseur est de 41,7 nm.

Le triple greffage de sous-couche peut-être une solution qui, bien que nécessitant plus de temps de procédé et de matériau polymère, peut diminuer le nombre de défauts lors de l'utilisation de substrats sensibles à la gravure humide de HF.

Substrat TiN

Une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 est greffée sur un substrat de TiN, puis soumis à un traitement d'HF humide à 1% pendant 60 secondes. Les épaisseurs du TiN et de la sous-couche sont mesurées par ellipsométrie avant et après HF. Le rinçage par le PGMEA ne modifie que très peu l'épaisseur de la sous-couche : 2 nm sont retirés, qui peuvent ainsi correspondre à des chaînes de polymères non greffées qui sont solubilisées ou à une gravure du substrat TiN qui, en étant gravé, a retiré des chaînes de polymères greffées à sa surface. La surface obtenue est caractérisée par AFM : sur une surface de 10 μm^2 une topographie de 1,7 nm est mesurée. La surface peut être considérée comme homogène et plate. La sous-couche, après gravure humide, oriente les blocs des copolymères perpendiculairement à la surface.

Dans le procédé ACE, la dernière étape avant le dépôt de la sous-couche est une étape de gravure sèche afin de retirer le guide de SOC (étape 6) via une gravure à base d'oxygène. Cette gravure impacte le substrat TiN en l'oxydant (Lee and George 2017). Une deuxième série de tests est alors mise en place sur le substrat TiN en oxydant sa surface au préalable avec un plasma oxygène pendant 30 secondes (conditions représentatives du procédé ACE). Ni l'étape de gravure humide ni le rinçage au PGMEA n'induisent un retrait visible de la sous-couche PS-*r*-PMMA, le copolymère à blocs est toujours orienté perpendiculairement au substrat. **Le substrat TiN peut être utilisé pour le procédé ACE.**

Substrat HfO₂

Le HfO₂ est un composé déposé par ALD à une température de 300°C. Il nécessite une étape de recuit ultérieure pour être cristallisé et ainsi augmenter sa résistance à la gravure humide de HF. De manière générale, le HfO₂ est gravé par l'HF humide en raison de défauts de cristallinité dans sa structure, c'est-à-dire d'impuretés ou de zones amorphes. Plusieurs études ont montré que plus la température de recuit après le dépôt du HfO₂ était importante et plus le matériau serait résistant à la gravure (Chen, Yoo, and Chan 2006)(Claes et al. 2004). A titre d'exemple, deux substrats HfO₂ sont déposés dans les mêmes conditions. Le recuit est réalisé pour l'un à 600°C pendant 2 minutes (conditions standard d'utilisation pour certaines applications) et pour le second à 1000°C pendant 5 minutes. Les vitesses de gravure du substrat sont alors respectivement de 0,18 nm / min et 0,01 nm /min (une valeur à deux chiffres après la virgule n'étant pas précise, cette valeur peut être considérée comme égale à zéro).

Le **Tableau III - 13** présente pour trois températures de recuit du substrat HfO₂ le pourcentage d'épaisseur restant de l'assemblage substrat et sous-couche après gravure humide au HF à 1% pendant 60 secondes et après rinçage de la surface au PGMEA par rapport à l'épaisseur obtenue après greffage.

Pourcentage épaisseur résiduelle (%)	600°C / 2 min	900°C / 5 min	1000°C / 5 min
Après gravure humide HF 1% (60 secondes)	7.5%	99.5%	100,0%
Après rinçage PGMEA	6.6%	86.5%	79.7%

Tableau III - 13: Evolution des épaisseurs du substrat HfO₂ et de la sous-couche PS-*r*-PMMA à différentes étapes

Une hausse de la température de recuit engendre une nette augmentation de la résistance à la gravure. Dans le cas où le recuit n'est que de 600°C, seul 6.6 % de l'épaisseur totale du film est encore présente après 60 secondes de gravure. En revanche, quand la température est augmentée, à 900 ou 1000°C, une conservation d'épaisseur de film de 80% ou plus est présente.

Pour les substrats HfO₂ recuits à haute température (supérieur à 900°C), la sous-couche est après traitement HF encore présente et oriente les blocs perpendiculairement au substrat. La **Figure III - 17** présente l'état de surface, observée en CD-SEM et la mesure AFM (en vue de dessus et en coupe) de la surface du HfO₂ après un recuit de 900°C pendant 5 minutes et avant tout procédé.

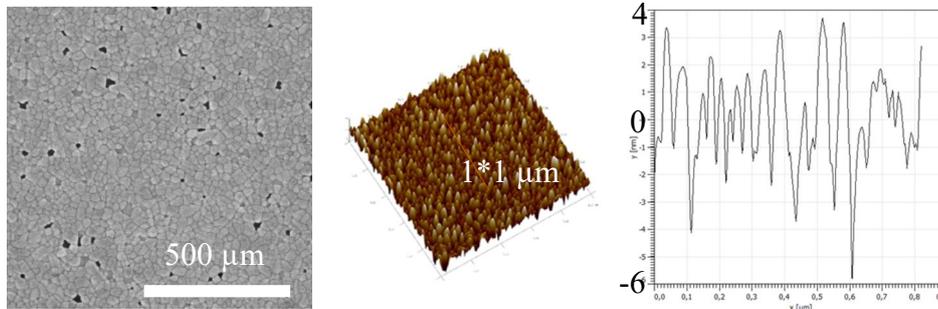


Figure III - 17: Etude de l'état de surface du HfO₂ : image CD-SEM (à gauche), AFM en 3D (au centre) et coupe en épaisseur (échelle de -6 à + 4 nm)

La surface granuleuse observée en CD-SEM est retrouvée en AFM, avec des différences de hauteurs de 7 nm. L'état de surface du substrat n'est pas utilisable pour des applications DSA, et encore moins pour une application dans le procédé ACE. Toutefois, le HfO₂ n'est pas retenu pour le procédé ACE dû à sa rugosité trop importante.

Bilan

Des différents substrats étudiés (Si, SiO₂, HfO₂ et TiN), seul le TiN possède une surface avec peu de rugosité et conserve une sous-couche greffée après un traitement d'HF humide. Il est sélectionné pour le procédé ACE.

III.2.3 Effet du traitement HF sur les sous-couches utilisées

Une fois le TiN choisi comme substrat pour l'étude, l'effet de la gravure humide au HF sur les sous-couches est étudié.

Trois sous-couches différentes sont étudiées, la sous-couche PS-*r*-PMMA greffable SC-1, possédant des extrémités de chaînes permettant un greffage rapide, la sous-couche PS-*r*-PMMA greffable SC-4 avec des extrémités de chaînes permettant un greffage lent et la sous-couche PS-*r*-PMMA réticulée SC-5.

Dans un premier temps, l'évolution des épaisseurs des sous-couches sur TiN après gravure humide d'HF à 1% et rinçage au PGMEA est présentée dans le **Tableau III – 14**.

Sous-couche	PS- <i>r</i> -PMMA réticulée SC-5		PS- <i>r</i> -PMMA greffée SC-1		PS- <i>r</i> -PMMA greffée SC-4	
	Post gravure HF	Post rinçage PGMEA	Post gravure HF	Post rinçage PGMEA	Post gravure HF	Post rinçage PGMEA
0	14,3	14,3	9,5	9,5	4,7	3,8
60	13,2	13,2	7,8	7,3	2,5	1,8
120	11,2	11,2	7,2	6,9		
300	/	/	5,5	5,3	/	/

Tableau III – 14 : Evolution des épaisseurs de sous-couches greffées sur TiN à différents temps de gravure

Les épaisseurs varient en fonction du temps de gravure humide d'HF. Dans le cas de la sous-couche réticulée SC-5 une perte d'épaisseur de 1 nm, correspondant à l'incertitude de mesure est observée au bout de 60 secondes. L'augmentation de la durée de gravure humide présente une perte d'épaisseur de 3 nm au bout de 120 secondes. La sous-couche PS-*r*-PMMA greffée SC-1 présente également une perte d'épaisseur de 2 nm au bout de 60 secondes, et de 4 nm après 300 secondes de gravure humide. La sous-couche SC-4 perd quant à elle quasiment la moitié de son épaisseur après 60 secondes de gravure.

Afin de mesurer l'impact de la gravure humide sur l'énergie de surface des sous-couches, celle-ci est mesurée par mesure d'angle de contact avec trois liquides. Le **Tableau III - 15** présente les valeurs obtenues pour l'angle de contact avec l'eau, ainsi que les valeurs d'énergie de surface totale et polaire.

	PS- <i>r</i> -PMMA réticulée SC-5		PS- <i>r</i> -PMMA greffée SC-1		PS- <i>r</i> -PMMA greffé SC-4	
	Avant HF	Après HF	Avant HF	Après HF	Avant HF	Après HF
Angle contact eau (°)	76,9 +/- 0,3	76,7 +/- 0,6	76,8 +/- 0,5	77,0 +/- 0,2	74,8 +/- 0,3	75,0 +/- 0,7
Différence (%)	-0,3		0,3		0,3	
Energie de surface (mN/m)	41,3 +/- 11,3	41,6 +/- 11,3	42,2 +/- 10,5	42,0 +/- 8,4	46,5 +/- 3,7	44,8 +/- 2,3
Différence (%)	0,7		-0,5		-3,8	
Energie polaire (mN/m)	3,5 +/- 2,8	2,0 +/- 2,8	3,7 +/- 2,6	3,0 +/- 2,2	3,5 +/- 1,9	2,0 +/- 1,3
Différence (%)	-75		-23		-76	

Tableau III - 15: Evolution de l'angle de contact avec l'eau, de l'énergie de surface et de l'énergie polaire des trois sous-couches avant et après gravure humide au HF et rinçage

Les incertitudes de mesure de l'énergie de surface et des énergies polaires sont trop importantes, les seules variations mesurées appartenant à l'incertitude de mesure. Aucune

conclusion fiable ne peut être tirée de ces valeurs. Dans le cas de la valeur de l'angle de contact de l'eau, aucune sous-couche ne présente une modification conséquente entre avant et après gravure humide. Il est possible de supposer qu'aucune variation n'a eu lieu.

L'assemblage des copolymères à blocs sur les sous-couches est un autre indice important quand à une possible modification de l'état de surface des sous-couches. Un copolymère à blocs est déposé sur les sous-couches ayant précédemment subi un traitement HF à 1% suivi d'un rinçage. Le copolymère à blocs est recuit selon le procédé standard afin de générer l'auto-assemblage des blocs. Les images CD-SEM de la **Figure III - 18** ci-dessous présentent l'orientation du copolymère à blocs sur les sous-couches après 60 secondes de traitement humide de HF à 1%.

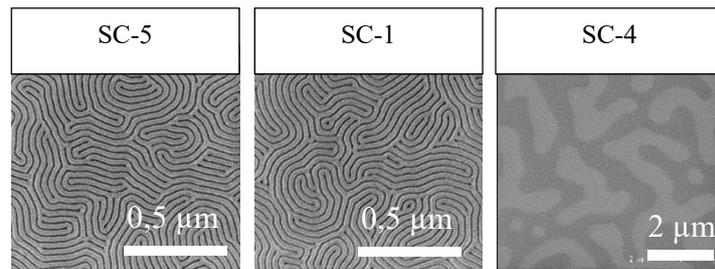


Figure III - 18: Orientation d'un copolymère à bloc L32 sur les sous-couches SC-5/ SC-1/ SC-4 après une gravure humide de 60 secondes au HF à 1% sur les sous-couches greffées sur TiN

Des trois sous-couches étudiées, seule la sous-couche SC-4 ne présente aucune orientation perpendiculaire du copolymère à blocs. Lorsque la durée d'HF est diminuée de 60 à 30 secondes, la même orientation est obtenue. La caractérisation AFM de la sous-couche après HF ne présente pas de zones hétérogènes où la sous-couche aurait pu être retirée partiellement. La réaction entraînant cette modification a pu avoir lieu sur les extrémités de chaînes de polymères, ou au niveau de la liaison entre la sous-couche et le substrat. Une caractérisation FTIR est faite, afin de déterminer un possible changement dans la structure. Après la gravure humide d'HF une apparition d'une raie d'absorption à 1500 cm^{-1} est visible. Toutefois, cette raie peut être caractéristique de différentes fonctions (alcène, amines secondaires, hydroxyle, liaison C-O...). L'analyse FTIR seule n'est pas suffisante pour déterminer avec précision la modification engendrée dans la sous-couche.

Les deux autres sous-couches, SC-1 et SC-5 orientent après traitement HF le copolymère à blocs perpendiculairement, signe qu'aucune modification « majeure » au sein de la sous-couche n'a eu lieu, corrélant les résultats obtenus par les mesures d'épaisseur. Afin de mettre en évidence une modification fine des sous-couches durant l'étape de traitement par HF le nombre de défauts de l'assemblage d'un copolymère à blocs L32 déposé sur les sous-couches est mesuré avant et après gravure humide d'HF à différents temps. Le graphe de la **Tableau III - 16** présente l'évolution du nombre de défauts dans un film de copolymère à blocs déposé sur les sous-couches PS-*r*-PMMA greffée SC-1 et réticulée SC-5 en fonction de la durée de HF.

Nombre de défauts / μm^2	Durée de HF (secondes)			
	0	60	120	300
SC-1 greffée	120	129	135	160
SC-5 réticulée	177	126	139	> 1000

Tableau III - 16 : Evolution de la taille de grain d'un copolymère à blocs L38 sur les sous-couches SC-1 et SC-5 après rinçage HF à différents temps

Le copolymère à blocs déposé sur la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 greffée sur le TiN présente une augmentation du nombre de défauts lors de l'augmentation de la durée de gravure humide de HF. Ainsi, le nombre de défauts observés passe de 120 à 139 défauts / μm^2 après une minute d'HF et à 160 défauts par μm^2 après 300 secondes, soit cette fois une hausse de 30%, plus importante. La sous-couche ne semblant pas être modifiée d'un point de vue chimique, il est probable que cette augmentation soit due à une légère gravure du substrat TiN entraînant un retrait des chaînes de polymères greffées.

Le copolymère à blocs déposé sur la sous-couche réticulée PS-*r*-PMMA SC-5 présente quant à lui une diminution du nombre de défauts lors des premières secondes de gravure humide pour ensuite légèrement augmenter. En revanche, lorsque la durée de gravure humide sur la sous-couche est augmentée, à 300 secondes, le copolymère à blocs présente, déposé sur la sous-couche, une orientation à la fois perpendiculaire et parallèle. Des craquelures et des départs de morceaux de sous-couches sont observables probablement dus à la tension interne au sein du film provenant de sa réticulation.

Pour confirmer l'hypothèse de craquelures au sein de la sous-couche réticulée une mesure du taux de particules, de taille supérieure à 200 nm (valeur de référence de mesure des particules dans l'équipement de mesure) est réalisée. Des plaques de silicium dites « monitor » (nombre de particules initial inférieur à 10) sont soumises à un procédé défini au sein de l'équipement de HF, juste après le traitement HF sur les sous-couches étudiées. Le nombre de particules sur les plaques de silicium après procédé est alors mesuré. Le **Tableau III - 17** présente le nombre de particules mesurées en fonction de la durée de traitement HF sur les sous-couches pour un substrat silicium et un substrat TiN.

	PS- <i>r</i> -PMMA greffé SC-1		PS- <i>r</i> -PMMA réticulé SC-5	
Durée HF (secondes)	10	60	10	60
Substrat silicium (particule / plaque)	2	5	4	135
Substrat TiN (particule / plaque)	5	7	5	102

Tableau III - 17 : Evolution du nombre de particules (> 0,2 μm) après gravure humide HF 1% sur les sous-couches en fonction de la durée d'HF et du substrat

Les deux sous-couches ne génèrent, pour des durées de traitement HF de 10 secondes aucune particule quel que soit le substrat. En revanche, lorsque la durée est augmentée à 60 secondes une mesure de 102 particules est obtenue après traitement de la plaque avec la sous-couche réticulée sur un substrat TiN et 135 sur un substrat silicium. La sous-couche greffée ne génère

en revanche aucune particule : des valeurs inférieures à 10 sont relevées. Ce chiffre renforce l'hypothèse des craquelures au sein de la sous-couche réticulée, qui engendrent une orientation mixte du copolymère à blocs.

Pour terminer l'étude sur l'effet du traitement HF sur les sous-couches, le dernier paramètre investigué est la possible présence de fluor résiduel au sein des sous-couches. Bien que le copolymère à blocs s'oriente perpendiculairement sur les sous-couches après traitement HF, une analyse de spectroscopie photo-électronique par rayons X (de l'anglais *X-Ray Photoelectron Microscopy* XPS) est réalisée. Les sous-couches PS-*r*-PMMA greffée SC-1 et réticulée SC-5 sont après gravure humide de HF à 1% pendant 60 secondes caractérisées. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le **Tableau III - 18** ci-dessous.

% atomique	Carbone	Oxygène	Azote	Fluor
TiN + SC-1	89,2	9,9	0,9	/
TiN + SC-5	89,5	10,3	0,2	/

Tableau III - 18 : Composition des sous-couches SC-1et SC-5après rinçage HF 1% pendant 60 secondes mesurées par XPS

Le XPS est une technique qui ne caractérise que 3 nm d'épaisseur en surface de l'échantillon. Ainsi, aucun atome de titane, constitutif du substrat, n'est détecté. Les taux de carbone et d'oxygène sont quasiment identiques dans les deux sous-couches. Mis à part les éléments constitutifs de la sous-couche, c'est-à-dire le carbone, l'oxygène et l'azote, aucune trace de fluor n'est détectée, signe que les ions F⁻ et HF₂⁻ n'ont pas formé de liaisons avec les extrémités de chaînes de polymères ou avec le méthacrylate de méthyle et le styrène.

Bilan du traitement HF sur les sous-couches

L'ensemble des essais menés dans cette partie met en évidence une modification des sous-couches lors d'un traitement par HF humide. Pour des temps de 60 secondes, seule la sous-couche PS-*r*-PMMA à greffage lent SC-4 est modifiée, visible par la perte de l'orientation perpendiculaire du copolymère à blocs. Pour la SC-1 une augmentation du nombre de défauts du copolymère à blocs est observée (hausse de 30 % pour 5 minutes de HF) certainement dû à une gravure du substrat TiN qui, en étant gravé, retire les chaînes de polymères greffées dessus. Pour la SC-5 des craquelures apparaissent (hausse de 100 particules dans l'équipement), générant une orientation mixte des blocs du copolymère.

L'ensemble des tests présentés dans cette partie sont réalisés sur les sous-couches PS-*r*-PMMA. Par gain de temps, il est considéré que ces tests sont applicables aux sous-couches hPS.

Le greffage sélectif, présenté dans la partie précédente, n'est pas modifié par le traitement de HF. Par souci de clarté, les essais correspondants ne sont pas présentés dans cette thèse.

III.2.4 Effet de la gravure humide de HF sur des empilements de matériaux espaceurs et sous-couches

Dans le procédé ACE une sous-couche PS-*r*-PMMA est déposée entre les espaceurs avant leur retrait. Elle forme ce qui est appelé un ménisque de mouillage le long de l'espaceur, pouvant aller à jusqu'à une vingtaine de nanomètres de haut (cf. **IV11.C**). Lors du retrait de l'espaceur, la présence du ménisque de mouillage de la sous-couche peut engendrer un retard

de gravure, voire une absence de gravure si les ions F^- et HF_2^- ne parviennent pas à traverser la sous-couche pour graver l'espaceur.

Sur les matériaux espaceurs déposés en pleine plaque une sous-couche PS-*r*-PMMA est déposée puis greffée (SC-1) ou réticulée (SC-5). L'assemblage ainsi formé est soumis à un traitement d'HF à 1% à différents temps. L'épaisseur des matériaux (espaceurs et sous-couches) obtenue est mesurée.

III24.A Cas des espaceurs en nitrure de silicium

La **Figure III - 19** présente l'évolution de la vitesse de gravure du SiN déposé par PECVD à 320°C en pleine plaque avec deux sous-couches, SC-1 et SC-5, greffées et réticulées selon leurs procédés de référence. Les épaisseurs sont mesurées par ellipsométrie. Du fait de la différence d'indice de réfraction entre espaceurs et sous-couches, les épaisseurs de chacun peuvent être dissociées (diminuant légèrement la précision de mesure, maintenant à 2 nm).

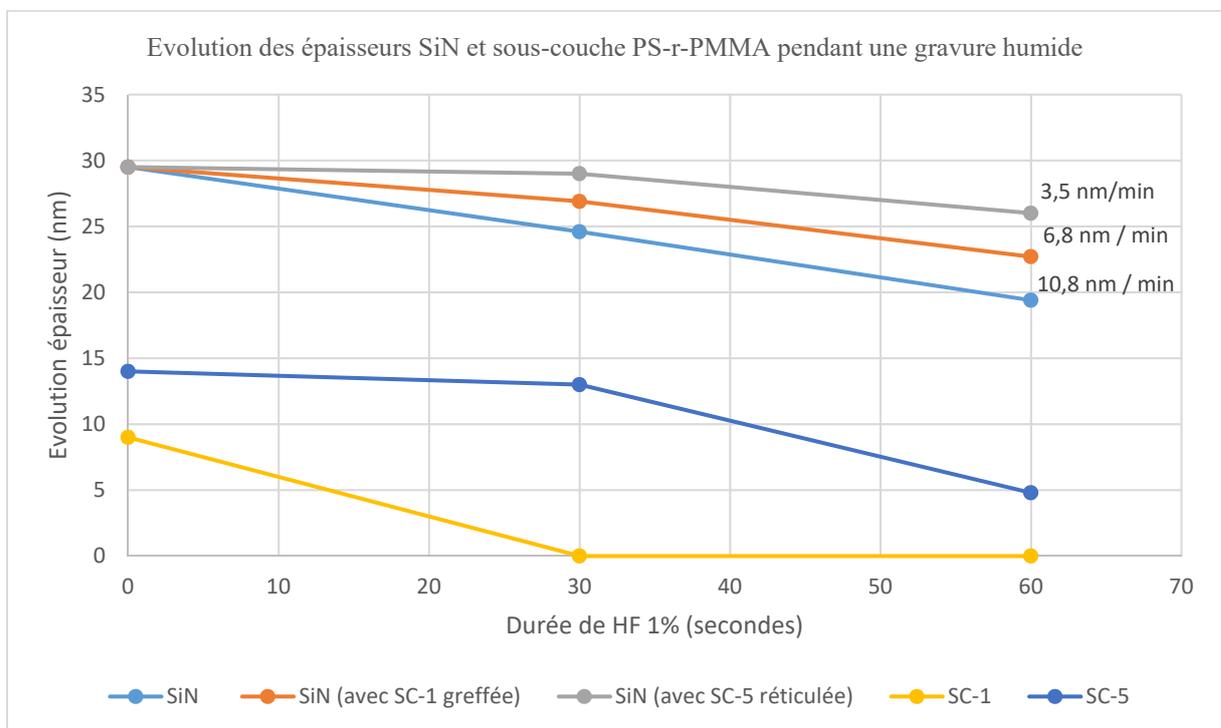


Figure III - 19: Evolution des épaisseurs de matériaux SiN et sous-couches PS-*r*-PMMA après gravure humide de HF à 1% à différents temps

La **Figure III - 19** présente à la fois l'évolution des épaisseurs des sous-couches PS-*r*-PMMA seules, dissociées du SiN, et les épaisseurs du SiN seul, dissocié des sous-couches.

Le SiN possède une vitesse de gravure humide au HF à 1% de 10 nm / min. En revanche, quand une sous-couche est déposée sur le matériau, sa vitesse de gravure est réduite. Dans le cas d'une sous-couche réticulée, un retard de gravure d'au moins 30 secondes est présent : la vitesse de gravure est réduite et s'établit à 3.5 nm /min. Dans le cas d'une sous-couche greffée, le SiN est gravé dès 30 secondes, offrant une vitesse de gravure de 6.8 nm / min.

L'épaisseur de la sous-couche SC-1 greffée sur SiN est égale à zéro dès 30 secondes de gravure. Un retrait complet de la sous-couche a eu lieu. Ce retrait complet, à l'inverse d'un substrat silicium, est probablement dû à l'épaisseur plus élevée du SiN gravé et à sa vitesse de gravure supérieure. Après 30 secondes de gravure l'épaisseur de SC-5 reste en revanche

quasiment inchangée : un copolymère à blocs déposé et recuit s'oriente perpendiculairement. Après une gravure de 60 secondes la sous-couche réticulée est elle aussi retirée, et le copolymère à blocs n'est plus orienté perpendiculairement. La surface n'est plus composée que du SiN non gravé. La différence entre les deux-couches peut être expliquée par rapport à leur structure. Une sous-couche réticulée possède moins de volumes morts qu'une sous-couche greffée, les ions F^- et HF_2^- ont donc plus de difficulté à pénétrer dans la sous-couche : un temps plus long est nécessaire avant qu'ils atteignent le film de SiN et commencent à le graver.

III24.B Comparaison entre nitrure de silicium et oxyde de silicium

La **Figure III - 20** présente l'évolution de la vitesse de gravure du SiO_2 déposé par PEALD à $50^\circ C$ en pleine plaque avec deux sous-couches, SC-1 et SC-5, greffées et réticulées selon leurs procédés de référence, et par comparaison les vitesses de gravure du SiN déposé par PECVD à $320^\circ C$. Les épaisseurs des sous-couches utilisées ne peuvent être décorrélées de celles du SiO_2 par ellipsométrie (cf. partie III2.A). Seule une épaisseur totale, comprenant l'épaisseur du substrat et l'épaisseur de la sous-couche est mesurée à l'instant t. Dû aux différentes épaisseurs utilisées entre SiN (30 nm) et SiO_2 (35 nm) les épaisseurs sont normalisées pour plus de lisibilité.

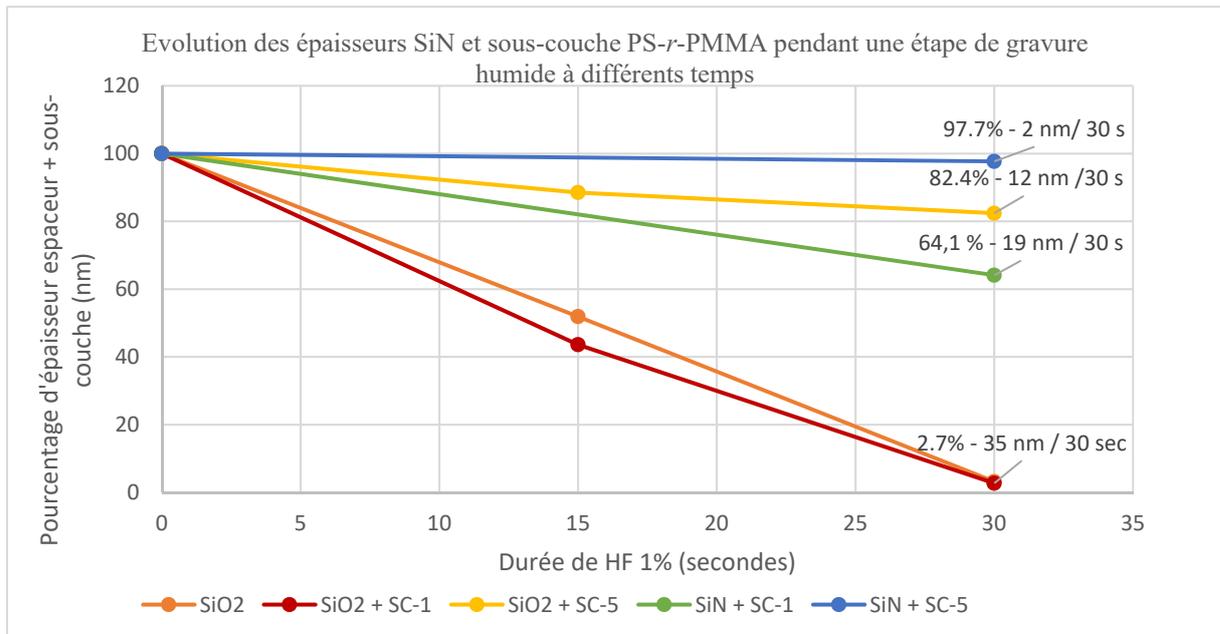


Figure III - 20: Evolution des épaisseurs de matériaux SiN et sous-couches PS-r-PMMA après gravure humide de HF à 1% à différents temps

Le SiO_2 greffé par une sous-couche PS-r-PMMA SC-1 est entièrement gravé après 30 secondes d'HF humide (id. après 15 secondes). Au contraire, quand le SiN est utilisé comme substrat, un peu plus de 60% de l'épaisseur initiale est conservée après gravure humide d'HF de 30 secondes. Dans les deux cas, le dépôt et le recuit d'un copolymère à blocs engendre une orientation parallèle des blocs. La sous-couche est retirée lors de l'étape de gravure humide.

Dans le cas de la sous-couche réticulée SC-5, la vitesse de gravure est réduite par rapport aux cas où la sous-couche est greffée. Ainsi, après 30 secondes de gravure humide d'HF, l'épaisseur résiduelle restante est de 83%. Cette valeur est inférieure à celle obtenue dans le cas où le nitrure de silicium est utilisé, 98%. Cette différence provient certainement de la différence de vitesse de gravure entre les deux substrats SiN et SiO_2 . Au bout de 30 secondes, quelques

soit le matériau espaceur utilisé, le dépôt d'un copolymère à blocs et son recuit engendre une orientation perpendiculaire des blocs, signe que la sous-couche réticulée est toujours présente sur les deux matériaux étudiés. Au bout de 60 secondes (non représenté ici) plus aucune orientation du copolymère à blocs n'est observée sur ces assemblages.

A titre indicatif, les vitesses de gravure de l'épaisseur totale (matériaux espaceur et sous-couches) sont indiquées sur le graphique. Ces vitesses sont valables pour 30 secondes mais sont sujettes à de fortes variations quand la durée de gravure est augmentée, en particulier lorsque la sous-couche est retirée.

III24.C Bilan

Le SiN et le SiO₂ utilisés dans cette partie possèdent une vitesse de gravure humide au HF à 1% de 10 nm / min et 70 nm / min respectivement. En revanche, le greffage ou la réticulation d'une sous-couche à leur surface entraînent une diminution de leur vitesse de gravure. Dans le cas du SiN, la vitesse de gravure diminue à 6,8 nm / min dans le cas d'une sous-couche greffée et 5,3 nm / min dans le cas d'une sous-couche réticulée. Cette valeur ne peut pas être obtenue dans le cas du SiO₂ dû aux indices de réfraction trop proches entre les deux matériaux (SiO₂ et sous-couches polymères). Toutefois, une valeur de substitution, celle de l'épaisseur totale d'oxyde de silicium et de sous-couche est obtenue, et met en avant des différences entre la vitesse de gravure humide du SiO₂ seul et celle du SiO₂ avec une sous-couche. La vitesse est tout spécialement réduite en présence d'une sous-couche réticulée.

L'effet du dépôt et du retrait d'espaceur sur une sous-couche hPS a également été étudié dans le cadre d'une autre approche. Pour plus de clarté, les résultats sont présentés en **annexe n°7 : Dépôt d'espaceur sur une sous-couche hPS**

III2.5 Impact du procédé ACE sur le substrat

Pour les premiers tests le procédé ACE est réalisé sur un substrat TiN, déposé à même le silicium, à une épaisseur de 15 nm. De nombreux défauts, appelés par la suite particules, apparaissent en cours de procédé, plus majoritairement après les étapes de gravure (ouverture du SOC - étape 2 - et gravure espaceur et retrait SOC – étape 6). La **Figure III - 21** présente les particules à la surface du substrat TiN après gravure du SOC et après gravure des espaceurs.

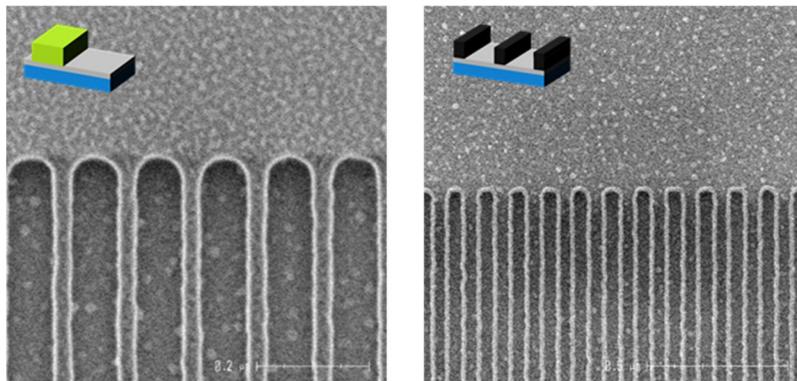


Figure III - 21: Images CD-SEM des particules présentes à la surface du TiN après gravure SOC (à gauche) et après gravure des espaceurs (à droite)

Mesurée par AFM, la hauteur des particules atteint 10 nm, engendrant une forte rugosité sur la plaque. Bien qu'un alignement des copolymères à blocs soit observé après procédé, la présence de ces particules entraîne une hausse de la défektivité, empêchant toute caractérisation et compréhension du procédé.

La première hypothèse concernant l'apparition des particules est basée sur la composition des plasmas de gravure. En effet, les espaceurs sont gravés par un plasma fluoré, qui peut former des cristaux de TiF_x à la surface du substrat. Toutefois, cette hypothèse n'est pas retenue car ces particules sont présentes sur certaines plaques dès l'étape de transfert des motifs de lithographie dans le masque dur de SOC (étape 2)

La caractérisation de l'ensemble des étapes du procédé par AFM a permis de comprendre l'origine de ces particules. Afin de disposer de marques d'alignement pour aligner la plaque dans les équipements (e-beam ou CD-SEM), une première étape de lithographie, non présentée sur le schéma de procédé est réalisée. Cette étape consiste à graver les motifs d'alignement définis par lithographie à 193 nm dans le silicium. Le retrait des masques durs nécessaire au transfert des motifs dans le silicium laisse une surface de silicium très rugueuse, avec des différences d'épaisseur de plus de 12 nm. Le film de TiN déposé sur cette surface camoufle ces défauts. Néanmoins, soumis à différentes étapes de gravure sèche et humide, le substrat TiN est peu à peu gravé, laissant apparaître la topographie présente.



Figure III - 22: Proposition de schéma pour la compréhension des particules visibles en surface du TiN

Pour remédier à ce problème, une couche d'oxyde de 100 nm est insérée entre le substrat silicium et le TiN, afin de camoufler l'inhomogénéité du silicium. Le substrat TiN présente alors, avant et après procédé ACE, un film plat.

D'autres études réalisées sur le substrat TiN ont démontré la nécessité d'une contrainte d'enchaînement entre l'étape de gravure des espaceurs et le dépôt de la sous-couche entre ceux-ci. Au-delà d'une durée de 48h, des cristaux de TiF_x croient sur la plaque due à la combinaison entre le TiN et les plasmas de gravure. Par souci de clarté les résultats ne seront pas reportés dans ce manuscrit.

III.3 Conclusion

Le chapitre présent s'est axé sur le choix des matériaux présents à l'interface inférieure nécessaires pour l'intégration du procédé ACE.

La première partie de ce chapitre s'est concentrée sur le choix d'un système de sous-couches PS-*r*-PMMA / hPS pour l'étape de greffage sélectif dans le procédé ACE. La caractérisation et la compréhension des phénomènes de greffage sélectif a été menée en greffant différentes sous-couches hPS sur des sous-couches PS-*r*-PMMA en surface libre. Les systèmes de sous-couche obtenus ont été caractérisés en termes d'angle de contact avec l'eau, de composition massique en PS par FTIR et d'auto-assemblage du copolymère à blocs. La modification des différents paramètres a permis de constater que dans le cas de deux sous-couches greffables de masses molaires identiques, la première sous-couche greffée possède un effet prédominant. La diminution de la masse molaire d'une sous-couche permet de diminuer son effet dans

l'assemblage final : plus la masse molaire de la sous-couche hPS est faible et moins son effet sur la sous-couche PS-*r*-PMMA (greffable ou réticulable) est important. D'autre part l'introduction de sous-couches à nouvelles extrémités de chaînes a permis d'observer que la masse molaire n'est plus le moteur de la modification des sous-couches. Une sous-couche possédant des extrémités de chaînes engendrant un greffage lent a tendance à démouiller de la surface avant d'avoir le temps de se greffer, ne modifiant ainsi que très peu la sous-couche déjà greffée sur le substrat. Pour chaque type de sous-couche (réticulée ou greffée) trois systèmes de sous-couches PS-*r*-PMMA / hPS ont été définis.

La seconde partie de ce chapitre a porté sur l'étude des différents matériaux du procédé ACE soumis à l'étape de retrait des espaceurs par gravure humide. Une première étude sur les matériaux espaceurs et substrats a permis de caractériser deux matériaux espaceurs, le nitrure de silicium SiN déposé par PECVD à 320°C et le dioxyde de silicium SiO₂ déposé par PEALD à 50°C. Le TiN a été choisi comme substrat de l'étude pour sa résistance à la gravure mais également pour sa faible rugosité de surface (par rapport au HfO₂). L'effet de la gravure humide de HF a été étudié sur les sous-couches PS-*r*-PMMA. Dans le cas des sous-couches greffables, elles peuvent être modifiées en fonction de leurs extrémités de chaînes. En revanche, dans le cas d'une sous-couche réticulée, des craquelures au sein de sa structure apparaissent pour des durées de gravure supérieures à 120 secondes. Enfin, des empilements espaceurs – sous-couches ont été réalisés pour étudier la pénétration du HF dans la sous-couche et la modification de la vitesse de gravure du matériau espaceur sous-jacent. En présence d'une sous-couche, les matériaux espaceurs ont une vitesse de gravure réduite. Lorsqu'il s'agit d'une sous-couche greffée, celle-ci est rapidement retirée, quel que soit le matériau espaceur. En revanche quand la sous-couche est réticulée, la durée de retrait de la sous-couche est augmentée, dû à la durée de pénétration plus longue des ions dans le film due à sa structure plus dense.

Chapitre IV- Intégration des copolymères à blocs pour l'obtention d'un assemblage dirigé par le procédé ACE

Le dernier chapitre de cette thèse présente le procédé ACE intégré avec un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de période 32 nm. Une première partie du chapitre présente la caractérisation des différentes étapes du procédé et étudie l'alignement du copolymère à blocs observé après procédé. La seconde partie consiste à modifier différents paramètres procédés pour d'une part améliorer la compréhension des phénomènes observés et d'autre part pour optimiser les résultats obtenus. La dernière partie présente la différence entre l'utilisation d'une sous-couche greffée et réticulée pour former les motifs de sous-couches entre les espaceurs.

IV.1 Implémentation du procédé ACE

Le procédé ACE consiste en l'utilisation d'espaceurs pour former des guides afin de diriger les copolymères à blocs high χ (L_0 inférieur à 18 nm) par chemo-épitaxie. Le CD de ces guides ne peut pas être atteint par des techniques de lithographie autres que les espaceurs. La **Figure I-41** présente les différentes étapes de ce procédé. Un matériau espaceur est déposé sur un masque dur de SOC (étape 4), dont les motifs ont été préalablement définis par lithographie conventionnelle. Le matériau espaceur est ensuite gravé (étape 5) et le guide de SOC retiré afin de ne conserver que les espaceurs (étape 6). Une sous-couche PS-*r*-PMMA est déposée de part et d'autres des espaceurs (étape 7) avant de les retirer par gravure humide au HF (étape 8). Dans l'espace laissé vacant par les espaceurs, un guide affine pour un des blocs du copolymère, généralement le PS est greffé sélectivement (étape 9). Ainsi, une alternance de zones affines pour un bloc et sans affinité préférentielle pour le copolymère est obtenue. Le dépôt et le recuit d'assemblage du copolymère à blocs sur cette surface a pour but d'engendrer un alignement des blocs par chemo-épitaxie (étape 10).

IV1.1 Mise en place et caractérisation des différentes étapes

IV11.A Structuration des guides de SOC

Une fois les motifs issus de la lithographie e-beam transférés dans le masque dur de SOC, les guides obtenus sont caractérisés en vue de dessus par CD-SEM. Comme expliqué dans la partie **II24.C**, chaque puce possède des différences de CD par rapport à la valeur prévue lors de la conception de la base. Pour un même lot de plaques, exposées et gravées en même temps, des variations jusqu'à 10 nm peuvent être présentes. De plus, il existe une variabilité entre chaque plaque et entre chaque puce de plusieurs nanomètres. Chaque plaque et chaque puce est unique.

Les guides de SOC présentent des défauts de raccordement des champs, appelés « stitching » : l'écriture des motifs en lithographie e-beam se fait par champs collés les uns aux autres possédant un pas de répétition de 1,6 μm . Deux champs voisins ne s'alignent pas parfaitement et présentent un léger décalage en X entre chaque champ, comme présenté sur la **Figure IV - 1**. Le cadre orange encadre la zone de liaison entre deux champs d'exposition différents.

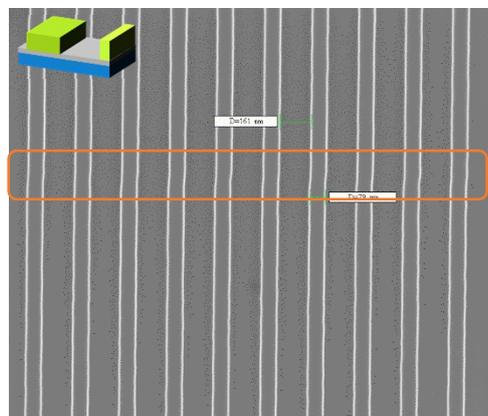


Figure IV - 1 : Image SEM en vue de dessus de guides de SOC obtenus par lithographie e-beam: mise en évidence du phénomène de stitching

Outre les informations en vue de dessus que fournit le CD-SEM, une coupe FIB-STEM est réalisée pour étudier la forme des guides. La **Figure IV - 2** présente une image de SEM tilté et une coupe STEM des guides de SOC avant dépôt des espaceurs.

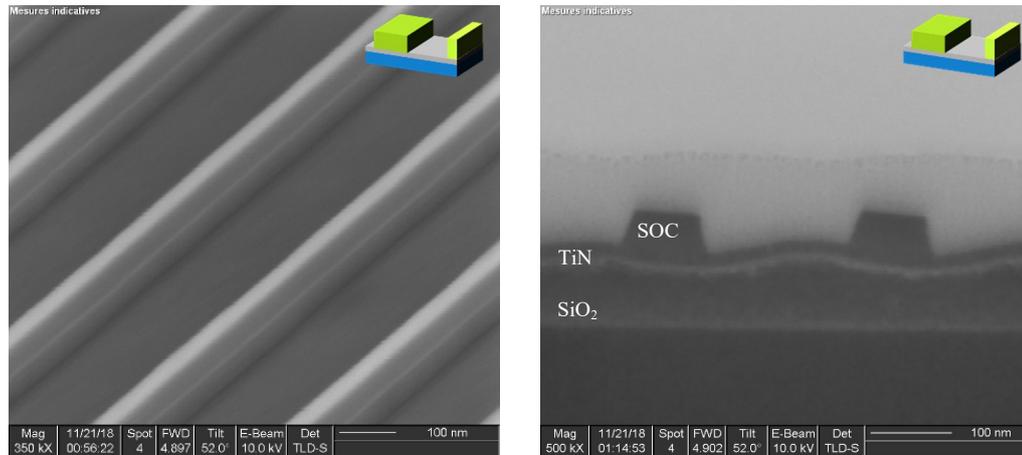


Figure IV - 2 : Image SEM tilté et image d'une coupe FIB-STEM des guides de SOC

Le flanc des guides de SOC possède ce qui est appelé un angle de paroi (ou plus couramment *sidewall angle* en anglais) c'est-à-dire que les flancs ne sont pas parfaitement verticaux. Ils ne possèdent pas un angle de 90° avec le substrat. Cet angle non visible au CD-SEM est probablement dû à une sur-gravure lors du transfert des motifs de lithographie dans le masque dur de SOC et de SiARC.

L'effet de vague visible dans le plan de l'échantillon sur l'image de droite serait dû à un effet de contrainte lors de la préparation de l'échantillon STEM, probablement lors du dépôt de tungstène (assisté par faisceau d'électrons) relâché pendant l'amincissement de la lame. Les caractérisations AFM en surface et SEM en coupe (non présentées ici) ne laisse pas apercevoir ce type d'inhomogénéité, confirmant l'hypothèse d'une modification lors de la préparation TEM.

IV11.B Structuration des espaceurs

Dépôt des espaceurs

Les espaceurs sont déposés sur les guides de SOC précédemment structurés. Ce paragraphe étudie la conformité du dépôt d'espaceurs en SiN utilisés dans le procédé dit de référence.

Afin d'étudier la conformité du dépôt et la différence d'épaisseur de SiN déposée entre le sommet et le fond du guide, une coupe FIB-STEM est réalisée sur différents motifs, comme présentée sur les images de la **Figure IV - 3**.

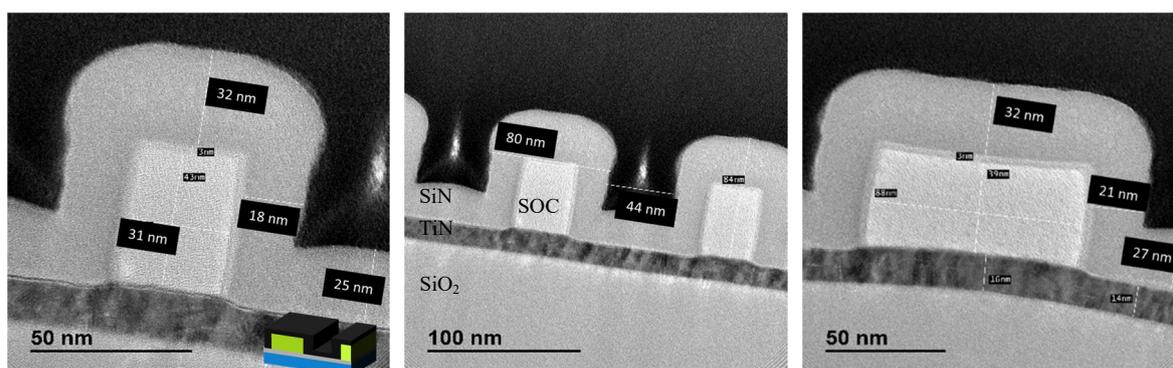


Figure IV - 3: Images FIB-STEM d'une coupe de dépôt de SiN par PECVD à 320°C sur des guides de SOC. A gauche et au centre : pitch 120 nm / CD SOC théorique 45 nm. A droite : pitch 240 nm / CD SOC théorique 105 nm

Pour l'exemple présent, l'épaisseur de SiN déposée est de 40 nm, mesuré par ellipsométrie sur une pleine plaque en surface libre (sans motifs) dans des conditions de dépôt équivalentes. Les deux images de gauche correspondent au même motif, avec un pitch de 120 nm et un CD SOC théorique de 45 nm (facteur de multiplication 2 pour un copolymère à blocs de période 30 nm) et l'image de droite à un motif avec un pitch de 240 nm et un CD SOC théorique de 105 nm (facteur de multiplication 4 pour un copolymère à blocs de période 30 nm).

Quel que soit la densité des motifs, une épaisseur de SiN de 32 nm est présente au sommet des guides de SOC, soit légèrement inférieure aux 40 nm visés. Cette différence est expliquée par l'absence de calibration entre l'équipement d'ellipsométrie utilisé précédemment et l'équipement de STEM. En fond de tranchée, cette épaisseur est de 25 nm dans le cas du motif avec le pitch de 120 nm et de 27 nm dans le cas du motif avec le pitch de 240 nm. Quelle que soit la densité des motifs, l'épaisseur de SiN en fond des guides est inférieure à celle au sommet des guides, et ce de 5 à 7 nm en fonction de la densité des motifs.

Au niveau des flancs, une épaisseur de 18-21 nm est déposée. Elle correspond à environ deux tiers de l'épaisseur au sommet du guide de SOC. Elle définira après gravure le CD des espaceurs, et plus tard le CD des guides de hPS pour aligner le copolymère à blocs.

Gravure des espaceurs

La suite du procédé consiste à graver les espaceurs. Le matériau des espaceurs est retiré par gravure sèche en utilisant un procédé de gravure anisotrope au sommet des guides de SOC et en fond de cavité. Seul le matériau espaceur déposé sur les flancs des guides est conservé.

Les espaceurs sont gravés par un mélange de plusieurs gaz. Dans le cas d'espaceur en nitrure de silicium un mélange $\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{CF}_4 / \text{O}_2$ est utilisé. Quand l'espaceur en nitrure de silicium est remplacé par un espaceur en oxyde de silicium, l'oxygène est remplacé par l'hélium tel que le mélange soit composé de $\text{CH}_2\text{F}_2 / \text{CF}_4 / \text{He}$. Le fluor permet de créer des composés SiF_x volatils. La fin de la gravure des espaceurs est déterminée automatiquement via un dispositif de fin d'attaque (DFA). Il s'agit d'une technique spectroscopique non intrusive permettant de déterminer les transitions entre les différents matériaux au cours d'un procédé de gravure (dans ce cas le passage de la gravure de l'espaceur à la gravure du substrat) par observation de l'intensité de la fluorescence. Un temps de sur-gravure est ajouté en fonction de l'épaisseur de l'espaceur déposé. Dans le cas d'espaceurs de SiN déposés à une épaisseur équivalente à 26 nm en surface libre (soit 13 nm de CD environ) 16,5 secondes de gravure sont nécessaires. Lorsque

l'épaisseur est augmentée à 35 nm (18 nm de CD environ) la durée de gravure est augmentée à 25 secondes. Pour les espaceurs en SiO₂ la durée de gravure est de 28 secondes pour une épaisseur déposée de 15 nm (CD de 15 nm) et de 38 secondes pour une épaisseur de 20 nm.

Après ouverture des espaceurs, le SOC est retiré par plasma oxydant O₂. Le SOC étant un matériau organique, ce plasma est très sélectif. Il engendre une oxydation des espaceurs, constitués de Si (formation de liaisons Si-O) mais n'engendre pas de perte d'épaisseur. La durée de gravure est surestimée par rapport à la gravure du SOC en pleine plaque (en l'absence de motifs). Elle est fixée à 30 secondes : le nombre de puces présentes sur la plaque et le taux d'ouverture (proportion de matériau à graver sur un substrat comparé à la surface totale du substrat) étant faible, aucun DFA ne peut être visible.

Dans le procédé ACE, une des caractéristiques importante concernant les espaceurs est la valeur de leur CD après gravure, soit l'épaisseur déposée sur les flancs des guides de SOC qui servira de guide directionnel pour l'alignement des copolymères à blocs. Une fois le matériau espaceur déposé à une épaisseur donnée et gravé, une coupe FIB-STEM est réalisée sur les espaceurs obtenus afin de mesurer leur CD, et obtenir des informations sur leur forme. Les images FIB-STEM de la **Figure IV - 4** présentent les espaceurs en SiN pour deux épaisseurs déposées différentes.

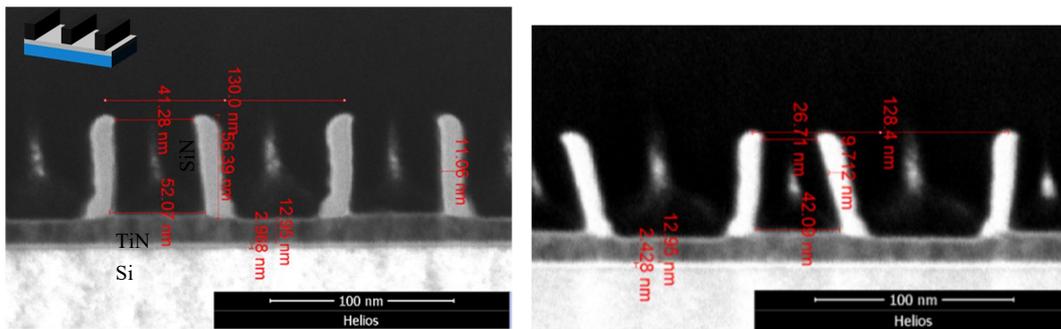


Figure IV - 4 : Images FIB-STEM des espaceurs en SiN après gravure et retrait du SOC pour deux épaisseurs (à gauche 26 nm - à droite 20 nm) déposées

Les espaceurs possèdent ce qui est appelé « un pied d'espaceur » au niveau de l'interface avec le substrat, c'est-à-dire une augmentation de leur CD en fond de cavité. Ce pied est dû à une gravure de l'espaceur non optimisée (anisotropie, durée de gravure, ...). Il s'agit d'un problème récurrent : des solutions ont été mises au point au cours des années, comme par exemple l'implantation d'ions légers type hélium ou hydrogène qui fragilisent le SiN et facilitent son retrait par gravure (Posseme, Pollet, and Barnola 2014) (Ah-Leung et al. 2017) ou l'optimisation des sélectivités de gravure (Blanc et al. 2013). L'optimisation du pied de l'espaceur demande une étude de gravure conséquente. La variabilité de la lithographie e-beam et le peu de plaques disponibles dus à la faible vitesse d'exposition ne permettent pas de réaliser cette optimisation. En l'attente de plaques obtenues par lithographie immersion, aucun développement n'a lieu à ce niveau au cours de la thèse. Le pied présent est conservé pour le reste de l'étude.

Le CD des espaceurs mesurés possède une valeur correspondant à la moitié de la valeur de l'épaisseur équivalente déposée en surface libre: dans le cas d'espaceurs déposés à une épaisseur équivalente à 26 nm le CD au pied de l'espaceur est de 13 nm environ, contre 11 nm à mi-hauteur. Pour des épaisseurs d'espaceurs déposées de 20 nm, le CD au pied de l'espaceur est de 11 nm environ contre 10 nm à mi-hauteur.

La hauteur de l'espaceur est ici de 55 nm, soit 15 nm de moins que l'épaisseur du guide de SOC sur lequel il a été déposé. Cette variation d'épaisseur est due à l'étape de gravure des espaceurs qui a consommé le sommet.

Les espaceurs présentés ici, et en particulier les espaceurs de SiN déposés à 20 nm (image de droite) ont sur les images FIB-STEM un aspect penché. Cet aspect peut-être dû soit à la forme des motifs de SOC possédant des flancs non parfaitement verticaux soit à la méthode de préparation de l'échantillon en FIB-STEM. Le dépôt de tungstène a pu engendrer une légère chute des motifs. L'aspect penché est de fait plus accentué pour les faibles épaisseurs d'espaceur (CD d'espaceur < 10 nm).

Les espaceurs en SiO₂ déposés par PEALD sont présentés sur les images FIB-STEM de la **Figure IV - 5**. Deux espaceurs déposés à deux épaisseurs différentes, 15 et 20 nm sont caractérisés.

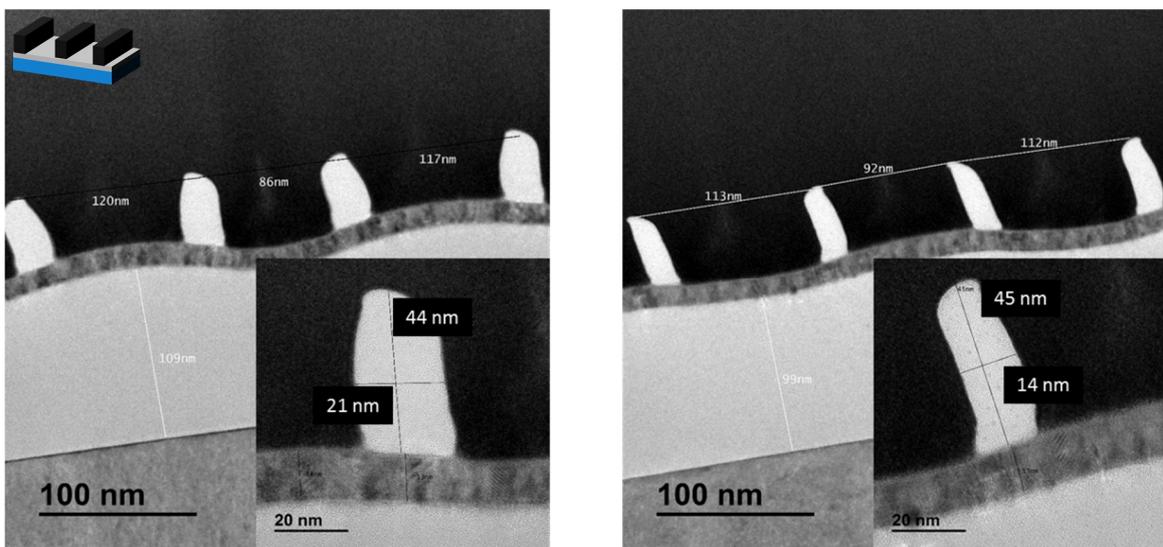


Figure IV - 5 : Images FIB-STEM des espaceurs en SiO₂ après gravure et retrait du SOC pour deux épaisseurs déposées (équivalentes en surface libre : à gauche 20 nm - à droite 15 nm)

Un effet de contrainte est présent sur l'échantillon, visible par la vague dans le substrat. Dans le cas d'espaceurs en SiO₂ le pied de l'espaceur n'est pas présent. Son absence peut-être expliquée par la faible qualité de l'oxyde de silicium, dû à sa faible température de dépôt facilitant la gravure de l'espaceur.

Grâce à la méthode de déposition choisie ici, le PEALD, le dépôt est conforme. L'épaisseur déposée en équivalent surface libre correspond à l'épaisseur en flanc de guide et au CD de l'espaceur. Ainsi, pour une épaisseur déposée de 20 nm (en équivalent pleine plaque) le CD de l'espaceur est de 20 nm.

La hauteur des espaceurs en SiO₂ mesurée est de 45 nm soit 25 nm de moins que la hauteur du guide de SOC sur lequel ils sont déposés, et 10 nm de moins que les espaceurs en SiN. Une sur-gravure des espaceurs en SiO₂ peut avoir eu lieu, engendrant cette diminution d'épaisseur et l'absence de pied.

Afin de s'affranchir des erreurs de mesure du CD des espaceurs (aspect penché, différence CD entre le pied et à mi-hauteur, ...) les essais avec les espaceurs sont comparés en terme d'épaisseur d'espaceur déposé, et non en terme de CD pour la réalisation du procédé ACE. Pour une facilité de compréhension, la valeur du CD de l'espaceur sera toutefois utilisée pour la suite.

Retrait des espaceurs par gravure humide

Une fois les espaceurs caractérisés en termes de morphologie, hauteur et CD, leur vitesse de gravure par HF humide est étudiée. Les plaques sont soumises à une gravure humide au HF à 1%. Le retrait total des espaceurs est observé par CD-SEM et par FIB-STEM. Il est communément établi que la vitesse de gravure humide d'un espaceur correspond à deux fois la vitesse de gravure humide du matériau en pleine plaque. En pleine plaque, la gravure humide n'a lieu qu'à l'interface substrat-air. En revanche, dans le cas d'espaceurs, la gravure humide a lieu sur les deux flancs de l'espaceur, le flanc interne, où était présent le guide de SOC, et le flanc externe, ainsi que sur le sommet. Les deux matériaux espaceurs utilisés dans le cadre de l'étude, le SiN et le SiO₂ sont peu connus, dû à leur température basse de dépôt et leur retrait rapide en gravure humide par HF (inhabituel dans les procédés de lithographie par espaceurs utilisés en production).

Retrait des espaceurs en nitrure de silicium

Pour les espaceurs en nitrure de silicium la vitesse de gravure est de 10 nm / min en pleine plaque (partie III21.B), soit théoriquement 20 nm / min dans le cas d'un espaceur. Dans le cas où les espaceurs possèdent une épaisseur déposée de 26 nm (correspondant à un CD à mi-hauteur d'environ 11 nm), un retrait total des espaceurs est attendu au bout de 40 secondes. La **Figure IV - 6** présente des images CD-SEM de la gravure humide des espaceurs. À gauche les espaceurs sont tels qu'obtenus après gravure. Au bout de 15 secondes de gravure humide, deux cas se présentent, représentés sur les images du milieu et de droite. En fonction de la densité des motifs, les espaceurs peuvent être entièrement retirés (figure de droite – motifs denses) ou partiellement retirés (figure du milieu – motifs peu denses). L'ajout de 15 secondes de gravure permet de terminer leur retrait.

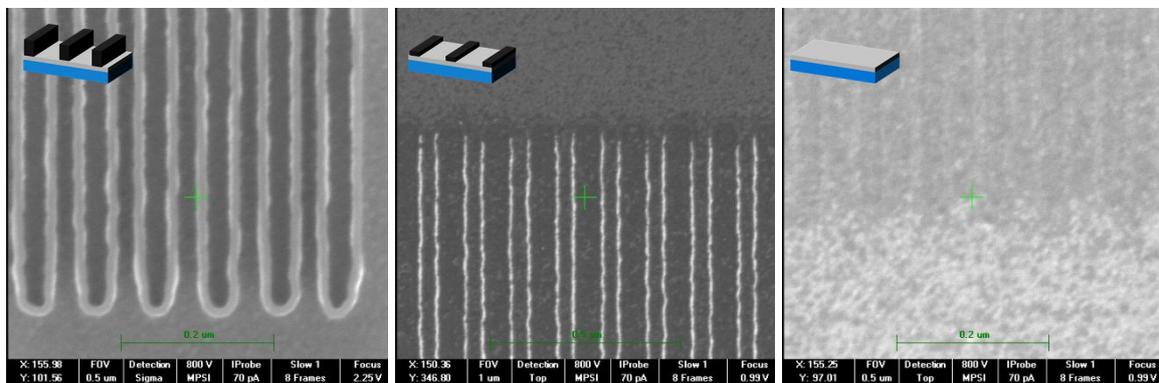


Figure IV - 6 : Images CD-SEM présentant le retrait des espaceurs en SiN par gravure humide. À gauche : espaceur après gravure et retrait du SOC - Au milieu: espaceur partiellement gravé - À droite: espaceur entièrement retiré

Contrairement à ce qui était attendu, le nitrure de silicium est gravé en moins de 40 secondes, en particulier pour les motifs denses. La durée de retrait plus rapide peut-être due à l'étape précédente de gravure qui a modifié la surface des espaceurs, soit par le plasma fluoré soit par le plasma oxydant. Elle induit des impuretés ou des fonctions chimiques accélérant la gravure des espaceurs par voie humide. Une fois les espaceurs entièrement gravés (image de droite), un réseau de ligne est visible à la surface du substrat. Ses dimensions, CD et pitch, correspondent à celles définies par lithographie et transférées dans le masque dur de SOC.

Retrait des espaceurs en oxyde de silicium

Pour les espaceurs en oxyde de silicium la vitesse de gravure est de 70 nm / min en pleine plaque, soit 140 nm / min dans le cas d'un espaceur. Dans notre étude les espaceurs possèdent une épaisseur déposée de 20 nm, soit un CD de 20 nm (dépôt par PEALD) : un retrait total des espaceurs est attendu au bout de 7 secondes. La **Figure IV - 7** présente les espaceurs tels que déposés et gravés après retrait du SOC, et après 10 secondes de gravure humide au HF 1%.

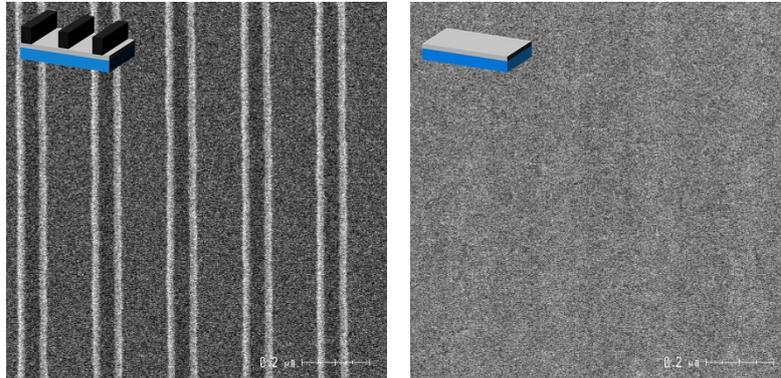


Figure IV - 7 : Images CD-SEM présentant le retrait des espaceurs en SiO₂ par gravure humide. A gauche : espaceur après gravure et retrait du SOC - A droite: espaceur entièrement retiré

Dès 10 secondes de gravure humide les espaceurs en SiO₂ sont entièrement retirés. Une étude plus précise de la durée de gravure ne peut être réalisée à cause du temps minimum nécessaire sur l'équipement utilisé de 10 secondes. Avec les espaceurs en SiO₂, un réseau de lignes avec des dimensions correspondantes à celles définies par lithographie est également visible.

En résumé, la gravure humide des espaceurs seuls par HF à 1% nécessite moins de 10 secondes dans le cas du SiO₂ et moins de 30 secondes dans le cas du SiN. Quel que soit le matériau espaceur utilisé, ces durées devront être augmentées pour retirer les espaceurs en présence d'une sous-couche, qu'elle soit greffée ou réticulée.

Caractérisation du réseau de lignes

Après retrait des espaceurs (SiN ou SiO₂) les plaques possèdent des lignes à leur surface visible sur les images CD-SEM (cf. **Figure IV - 6** et **Figure IV - 7**). Elles correspondent aux dimensions de l'étape de lithographie et de gravure du masque dur de SOC (étape 1 et 2). Caractérisées par AFM, les lignes observées ne possèdent qu'une faible topographie de 3 nm au maximum. Etant donné que les espaceurs sont entièrement retirés, ces lignes ne peuvent correspondre qu'à du TiN ou du SOC résiduel. La présence de SOC à cette étape est peu probable, puisqu'il est entièrement gravé (avec une sur-gravure) à l'étape précédente. Les lignes observées pourraient être une différence de topographie dans le substrat TiN. Il a pu être modifié durant les différentes étapes de gravure (sèche ou humide) précédemment réalisées sur la plaque. Sur la **Figure IV - 4** une différence d'épaisseur est visible dans le TiN, avec une surépaisseur où était présent le guide de SOC, de quelques nanomètres par rapport à l'extérieur des espaceurs.

Le TiN pourrait être gravé lors des deux étapes suivantes formant ainsi la différence de hauteur observée :

- Gravure des espaceurs (étape 5): Le TiN est un matériau pouvant être gravé par des plasmas fluorés type CF₄, utilisés pour graver les espaceurs. Lors de la gravure des espaceurs trois gaz différents sont présents : CH₂F₂, CF₄ et O₂. Le CF₄ est connu pour

graver le TiN. Toutefois, l'ajout de gaz polymérisant type CH_2F_2 (présent majoritairement dans les gaz de gravure des espaceurs) ralentit fortement la gravure du TiN (Darnon et al. 2006). La différence d'épaisseur étant également présente sous les espaceurs, cette hypothèse n'est pas retenue.

- Retrait du SiARC (étape 3): Les plasmas oxydants utilisés lors de l'ouverture du SOC (étape 2) forment un matériau TiO_x en surface du TiN qui peut être gravé par des plasmas fluorés ou par une gravure humide (cas du procédé ACE) (Lee and George 2017)(Lee, Huffman, and George 2016). Le retrait des espaceurs par HF n'a fait qu'accentuer ce phénomène.

Pour l'instant, l'optimisation de l'état de surface du TiN n'est pas à l'étude. L'épaisseur des lignes, formant une marche de quelques nanomètres n'est pas considérée comme un point bloquant. Le remplacement du TiN déposé par PVD par un TiN déposé par ALD pourrait à l'avenir modifier la structure cristalline du substrat et ainsi limiter l'épaisseur de TiN oxydé (de 3 nm à 0,5 nm) à l'interface supérieure et réduire la hauteur de la marche.

IV11.C Sous-couches polymères pour le procédé ACE

Dans le procédé ACE, une sous-couche PS-*r*-PMMA, greffable ou réticulable, est déposée entre les espaceurs avant leur retrait. Cette approche est choisie par rapport à d'autres (cf. **annexe n°7 : Dépôt d'espaceur sur une sous-couche hPS** et perspectives) pour sa facilité de mise en place, le procédé espaceur étant déjà mis en place au LETI et par rapport aux contraintes des équipements disponibles en salle blanche, notamment en termes de contamination.

Choix de la sous-couche PS-*r*-PMMA

L'étude s'est axée sur l'utilisation de la sous-couche réticulée PS-*r*-PMMA SC-5 étudiée dans le chapitre III. L'approche utilisant une sous-couche réticulée, identique au procédé SMART (Kim et al. 2015) est choisie pour différentes raisons : les chaînes sont insolubles dans les solvants (dû à la réticulation) et non sensibles aux températures élevées (pas de transition vitreuse). La forme du fond de substrat, après réticulation et retrait des espaceurs est supposée rester identique peu importe les traitements subis par la plaque (rinçage solvant, recuits, ...), évitant ainsi tout phénomène d'effondrement des motifs.

Dépôt de sous-couche PS-*r*-PMMA entre les espaceurs

Une fois les espaceurs gravés, la sous-couche PS-*r*-PMMA est déposée à l'épaisseur souhaitée, ici 6,5 nm, et recuite pour engendrer sa réticulation. La **Figure IV - 9** présente une caractérisation AFM et la coupe obtenue associée présentant la différence de topographie entre l'étape espaceur (en noir) et l'étape espaceur avec la sous-couche réticulée (en rouge) et une image FIB-STEM de la sous-couche réticulée déposée entre les espaceurs. Afin d'éviter la dégradation de la sous-couche lors de la préparation de l'échantillon et l'amincissement de la lame, la sous-couche et l'espaceur sont encapsulés au préalable dans 15 nm de SiO_2 déposés par PEALD à 50°C, visibles en gris clair sur l'image FIB-STEM.

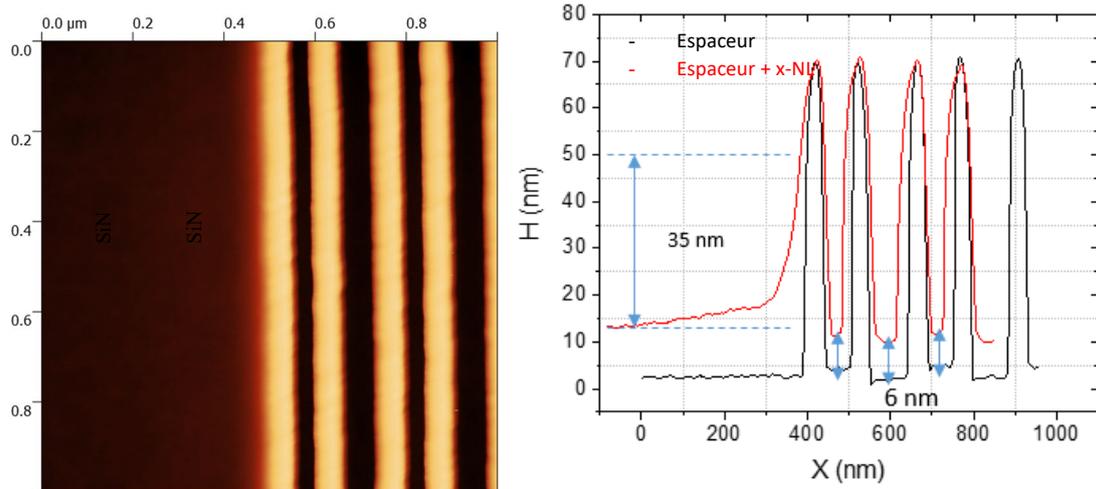


Figure IV - 8: Image AFM et coupe en épaisseur à l'étape espaceur et à l'étape espaceur et sous-couche réticulée ($CD_{\text{espaceur}} = 13 \text{ nm}$)

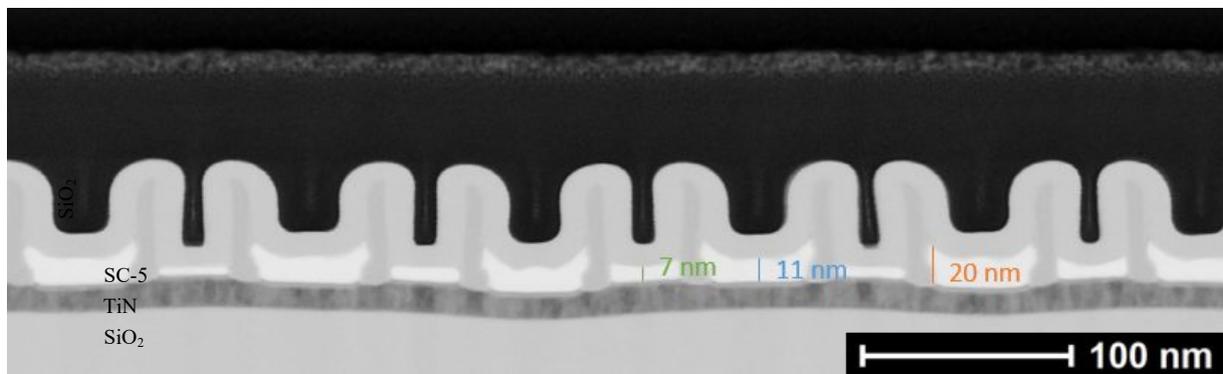


Figure IV - 9: Coupe FIB-STEM de la sous-couche SC-5 réticulée entre les espaceurs de SiN à l'étape espaceur et à l'étape espaceur et sous-couche réticulée ($CD_{\text{espaceur}} = 13 \text{ nm}$)

Les deux méthodes de caractérisation présentées ici mettent en avant un ménisque de mouillage de la sous-couche PS-*r*-PMMA sur les espaceurs. Comme tous les matériaux, le SiN et la sous-couche PS-*r*-PMMA possèdent une énergie interfaciale non nulle. Cette énergie engendre le mouillage de la sous-couche le long des espaceurs en formant un ménisque.

Au vu de la caractérisation AFM, le ménisque de mouillage semble être présent sur une hauteur d'au moins 35 nm en bord de motif (mesuré entre la différence d'épaisseur en l'absence de motifs et la hauteur le long des guides). Cette hauteur n'est pas mesurable en centre de motif due à la résolution de la pointe qui n'est pas suffisante. L'épaisseur de sous-couche est plus faible au fond des guides que dans les zones en l'absence de motifs de 3 nm environ. Une mesure plus précise ne peut être obtenue due à l'absence de calibration de l'équipement d'AFM.

La coupe obtenue par FIB-STEM présente également les ménisques de mouillage. Ils sont mesurés à une hauteur d'environ 20 nm à l'extérieur des espaceurs (côté pied), mais ne sont pas visibles à l'intérieur (où se trouvait le guide de SOC). Toutefois, la hauteur du ménisque est difficilement caractérisable par cette méthode : due à l'encapsulation dans le SiO₂, une dégradation de la surface de la sous-couche PS-*r*-PMMA a pu avoir lieu avec le plasma oxygène utilisé pour le dépôt. Une différence d'épaisseur de 4 nm entre l'intérieur et l'extérieur des espaceurs est présente due à la différence de mouillabilité (bord interne ou externe de

l'espaceur) et de CD entre les deux zones. Un changement de commensurabilité des guides entrainera une modification de l'épaisseur de sous-couche.

Concentration et épaisseur de la sous-couche PS-r-PMMA déposée

La concentration de la sous-couche réticulable SC-5 telle que fournie offre des épaisseurs de film de l'ordre de 12 nm. Cette épaisseur n'est pas utilisable puisque trop élevée, en particulier pour les étapes de gravure (consommation du masque de PS avant la fin du transfert dans la sous-couche). Afin de réduire l'épaisseur de sous-couche neutre en fond de substrat la concentration de sous-couche est modifiée. Trois épaisseurs de sous-couches sont utilisées : 12,0, 6,5 et 4,7 nm, correspondant à des concentrations massiques de 0,18 %, 0,25 % et 0,50 %. L'épaisseur de sous-couche réticulable est identique avant recuit et après recuit et rinçage.

Les images CD-SEM de la **Figure IV - 10** correspondent aux guides de sous-couche réticulée obtenus après retrait des espaceurs par gravure humide d'HF en fonction des trois épaisseurs de sous-couche et l'orientation du copolymère à blocs sur la sous-couche à 0,18%, et ce en bord de motif.

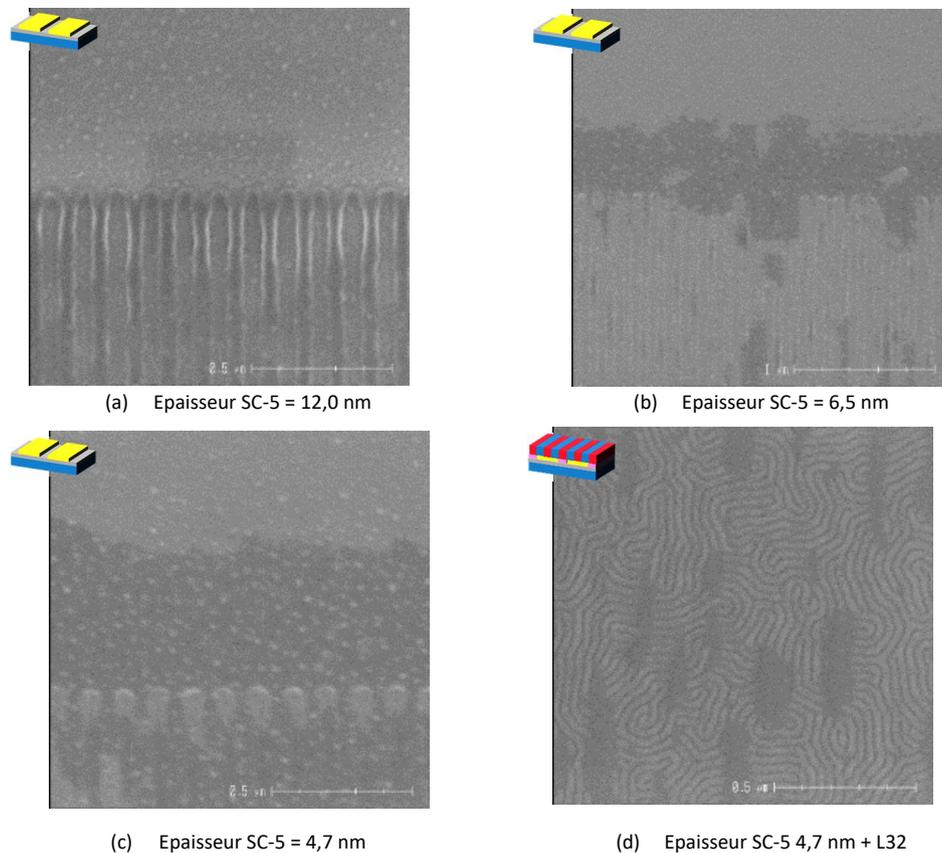


Figure IV - 10: Images CD-SEM de l'état de surface de sous-couches SC-5 déposée à différentes épaisseurs après réticulation et retrait des espaceurs par gravure humide (a, b, c) et orientation d'un copolymère à blocs L32 sur une sous-couche réticulée à 4,7 nm après retrait des espaceurs (d) (CD espaceur = 13 nm)

La gravure humide des espaceurs génère des tâches noires sur la sous-couche réticulée. Ce phénomène est accentué en bord des motifs. La diminution de l'épaisseur de sous-couche engendre une augmentation de ces tâches au niveau des guides. Les ions F^- et HF_2^- accèdent plus rapidement au substrat TiN sous-jacent dû à l'épaisseur de sous-couche plus faible. Ils

peuvent alors le graver, engendrant un retrait de la sous-couche caractérisé par les tâches noires présentes. Elles correspondent à des morceaux de sous-couches retirés, et sont probablement dues à des densités de réticulation différentes au sein du film qui engendrent des chemins de diffusion préférentiel des ions, ou à des différences d'épaisseur de la sous-couche, plus facilement retirée si son épaisseur est faible. Les tâches observées se retrouvent également lors de l'assemblage du copolymère à blocs en surface de ces motifs. Pour compléter l'étude, l'image en bas à droite correspond à l'état de surface d'un copolymère à blocs déposé sur la sous-couche réticulée à 4,7 nm d'épaisseur (après retrait des espaceurs et greffage d'un guide de polystyrène). Des zones noires sont présentes où le copolymère à bloc n'est pas orienté perpendiculairement. Dû à la faible épaisseur de sous-couche utilisée ces zones noires sont suspectées d'être des endroits où la sous-couche n'était pas présente en épaisseur suffisante pour orienter le copolymère à blocs perpendiculairement ou des endroits où elle a été arrachée durant l'étape de gravure humide au HF : le copolymère est orienté parallèlement au substrat.

Au vu de ces résultats, la sous-couche SC-5 à 4,7 nm d'épaisseur n'est pas utilisable. Afin de simplifier l'étape de gravure de transfert des motifs dans le masque dur de TiN la **sous-couche SC-5 à 6,5 nm** d'épaisseur est conservée, une épaisseur de 12,0 nm étant considérée comme une épaisseur trop importante pour une étape de gravure ultérieure.

Retrait des espaceurs par gravure humide en présence d'une sous-couche réticulée

La suite du procédé consiste à retirer les espaceurs par gravure humide de HF afin de laisser la place à un espace vacant où sera greffé le PS pour former un guide directionnel.

La partie précédente a montré que les espaceurs en SiN sont gravés en l'absence de sous-couche en moins de 30 secondes, et ceux en SiO₂ en moins de 10 secondes. En outre, les essais en pleine plaque ont montré qu'en présence d'une sous-couche réticulée la vitesse de gravure du SiN est diminuée de 10 nm / min à 3,5 nm / min (partie III.2.4). Une vitesse de 7 nm /min est alors attendue pour la gravure des espaceurs en SiN avec la sous-couche réticulée. Dans le cas d'un espaceur de CD 13 nm une durée de 2 minutes serait nécessaire pour retirer entièrement l'espaceur. Toutefois leur surface est modifiée et leur vitesse de gravure est augmentée dû aux chimies de gravure.

Deux durées de gravure humide, 45 et 60 secondes, sont testées et présentées sur les images CD-SEM de la **Figure IV - 11**.

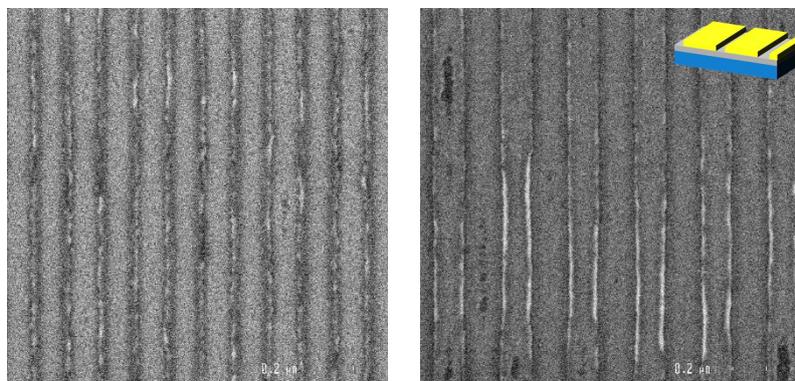


Figure IV - 11: Image CD-SEM des guides de sous-couche réticulée SC-5 après différentes durées de gravure humide des espaceurs au HF: 45 et 60 secondes (CD espaceur = 13 nm)

Les lignes blanches visibles sur les images CD-SEM correspondent aux ménisques de mouillage de la sous-couche après le retrait des espaceurs, et non aux espaceurs eux-mêmes. Le signal clair observé correspond à la topographie de surface. Dès une durée de gravure de HF de 45 secondes les espaceurs sont complètement retirés.

Pour confirmer le retrait total des espaceurs, une coupe FIB-STEM est réalisée sur la sous-couche réticulée après retrait d'espaceurs en SiN, avec, comme précédemment, une encapsulation dans du SiO₂ pour protéger la sous-couche de la dégradation. L'image obtenue est présentée **Figure IV - 12**.

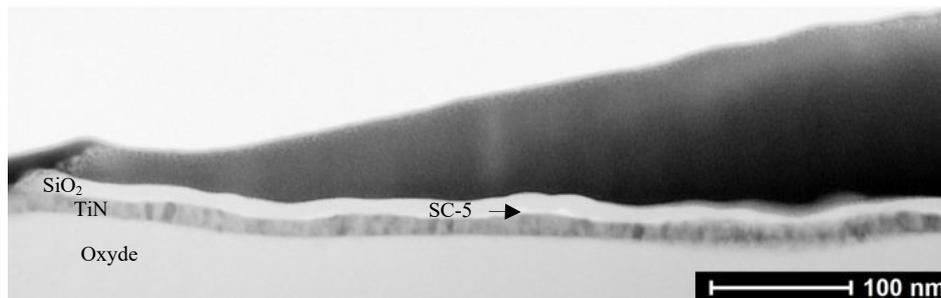


Figure IV - 12: Image FIB-STEM de la sous-couche réticulée PS-*r*-PMMA après retrait des espaceurs (CD espaceur = 13 nm)

Le SiN composant les espaceurs n'est pas visible sur l'image FIB-STEM : ils ont été complètement gravés. S'il en restait, une différence de contraste entre l'espaceur et la sous-couche serait visible. En revanche, peu d'informations concernant les motifs de la sous-couche peuvent être obtenues, probablement due à la préparation de l'échantillon (dépôt de SiO₂ et de tungstène) qui semble avoir dégradé les motifs. Un échantillon est réalisé en l'absence de dépôt SiO₂ et n'apporte pas plus d'informations.

La durée de 60 secondes est conservée pour le reste de l'étude pour le retrait des espaceurs en SiN en présence d'une sous-couche réticulée de 6,5 nm d'épaisseur. Cette durée offre l'avantage de ne pas présenter de dégradation des sous-couches et permet d'assurer une durée de sur-gravure suffisante pour s'assurer du retrait complet des espaceurs même en cas de modification de procédé.

Lorsqu'un espaceur en SiO₂ est recouvert par une sous-couche réticulée une vitesse de gravure de 24 nm /min par minute est attendue. Une durée de 60 secondes de gravure humide sera toutefois utilisée afin de conserver le même procédé.

Les images CD-SEM de la **Figure IV - 13** présentent l'état de surface de trois motifs de sous-couche réticulée après retrait des espaceurs de SiN par gravure humide de HF sur une plaque 300 mm. De gauche à droite le CD correspondant à l'intérieur des espaceurs (correspondant anciennement au CD du SOC) et le pitch (correspondant anciennement au pitch des guides de SOC) augmente.

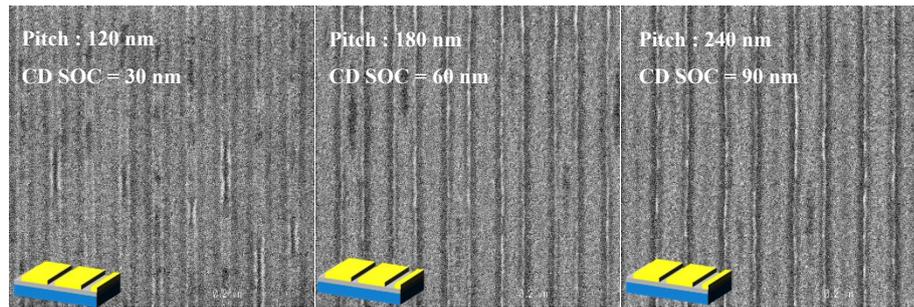


Figure IV - 13: Evolution des défauts sur la sous-couche réticulée pour différents pitches et CD de SOC (CD espaceur = 13 nm)

Des défauts, caractérisés par des tâches noires sont présents pour les motifs de faible pitch et CD. En revanche, quand la densité des motifs diminue, avec des CD et des pitches plus larges, ces défauts s'atténuent, voir disparaissent, probablement due à un relâchement des contraintes sur la sous-couche (surface de sous-couche entre guide plus large, moins d'interruption de film).

La Figure IV - 14 présente les différents phénomènes observés sur les guides, avec une comparaison entre les images CD-SEM et les informations de topographies fournies par AFM.

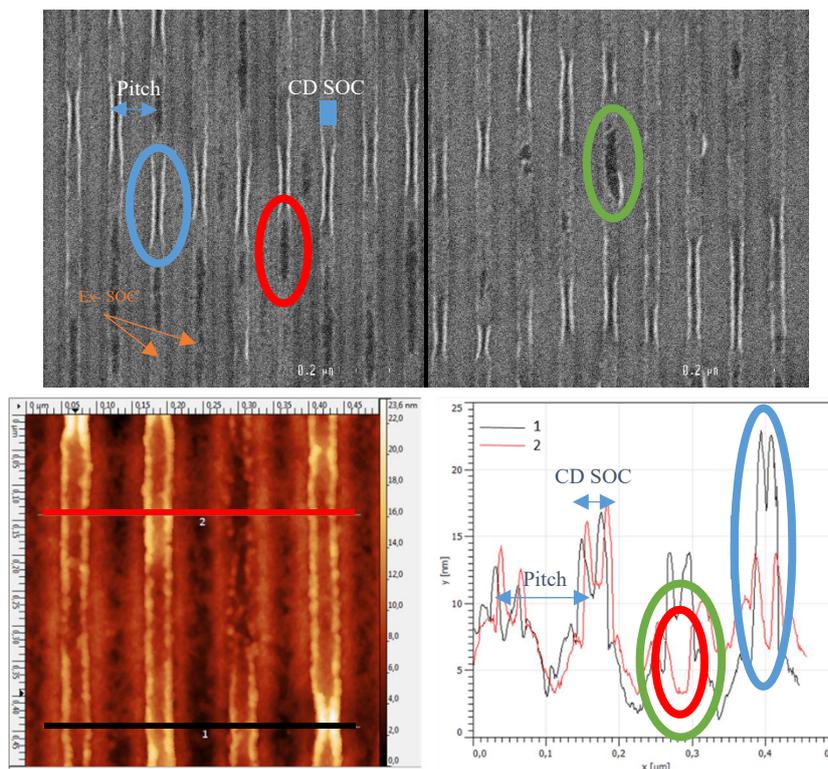


Figure IV - 14: Images CD-SEM de la sous-couche réticulée après retrait des espaceurs et caractérisation AFM correspondante, avec image AFM et coupe des différents phénomènes observés en épaisseur (CD espaceur = 13 nm)

Les guides formés par la sous-couche réticulée sont caractérisés par AFM. Ils possèdent une hauteur d'environ 20 nm dû au ménisque de mouillage de la sous-couche réticulée, toujours présent après l'étape de retrait des espaceurs par gravure humide. Cette hauteur, en fonction des guides et des zones observées n'est pas la même et présente des variabilités pouvant aller jusqu'à 8 ou 10 nm. La suppression du ménisque de mouillage observé ici n'est pas possible

sans une modification conséquente du procédé. Une des possibilités serait de réaliser un plasma sur les espaceurs, avant le dépôt de la sous-couche réticulée pour modifier leur affinité et ainsi augmenter la tension interfaciale entre l'espaceur et la sous-couche. La hauteur du ménisque serait alors diminuée. La difficulté dans cette approche est de mettre au point un plasma modifiant l'énergie de surface des espaceurs seuls, sans qu'aucun phénomène de gravure n'impacte les espaceurs et le substrat TiN. La température de dépôt des espaceurs étant faible, ils sont sensibles aux procédés de modification de surface (plasma, implantation, solvant, ...). L'idéal serait d'implanter des ions fluorés connus pour posséder une énergie de surface faible sur la partie supérieure des espaceurs avant le dépôt de la sous-couche réticulée. Ainsi à l'interface inférieure aucun phénomène de démouillage ne sera présent, dû à l'affinité entre l'espaceur et la sous-couche réticulée. Dans la hauteur, la différence d'affinité engendrerait un non-mouillage de la sous-couche et une absence de ménisque de mouillage. Cette approche est mise de côté due à la complexité du développement nécessaire en gravure.

Outre la hauteur des ménisques, l'AFM fournit également des informations sur la forme des guides formés par la sous-couche réticulée entre les espaceurs.

Les différentes conformations observables sont visibles sur les images CD-SEM de la **Figure IV - 14** et entourées avec différentes couleurs, toutes présentes à l'endroit où se situaient les guides de SOC:

- *En bleu* : Différentes zones possèdent une signature blanche plus claire que le reste de la plaque, formant ainsi des lignes sur une ou deux centaines de nanomètres. Il s'agit d'une surépaisseur locale du ménisque de mouillage de la sous-couche réticulée, comme observé par la caractérisation AFM (ligne 1 – droite). Une surépaisseur de plus de 20 nm est ainsi présente. Outre la surépaisseur visible, les ménisques semblent dans le cas présent « rentrer à l'intérieur » des guides.
- *En rouge* : Des tâches noires apparaissent, toujours à l'emplacement où se trouvaient les guides de SOC. Il peut s'agir soit d'un arrachement soit d'un retrait partiel de la sous-couche réticulée pendant l'étape de gravure humide, notamment favorisé par la plus faible épaisseur de sous-couche à cet endroit (cf. **Figure IV - 9**).
- *En vert* : La zone entourée en vert correspond toujours à une tâche noire. Elle n'est toutefois plus cantonnée à l'intérieur de l'ancien guide de SOC comme précédemment mais recouvre toute la largeur. Sur la caractérisation AFM, au contraire des autres guides qui possèdent une surépaisseur de 10 à 15 nm, la zone entourée en vert présente une sous-épaisseur. Un retrait d'une partie ou de la totalité de la sous-couche est alors possible, corroborant les résultats observés dans la partie précédente.

IV11.D Etude du guide directionnel

Caractérisation des motifs de sous-couche réticulée pour le greffage d'un guide directionnel

Outre les différents phénomènes présents (topographie, arrachement, ...) la présence d'un espace vacant entre les ménisques de sous-couche réticulée est nécessaire afin de greffer le guide directionnel, dans le cas présent une sous-couche hPS qui servira par la suite à aligner les blocs du copolymère.

Sur les images CD-SEM présentées précédemment (cf. **Figure IV - 13** et **Figure IV - 14**) il est difficile d'affirmer si un espace vacant est présent ou non. Une fine ligne noire est visible en bord de ligne, mais pas assez marquée pour être mesurée. Une coupe FIB-STEM est réalisée (cf. **Figure IV - 12**) pour confirmer la présence d'un guide entre les ménisques de mouillage de la sous-couche réticulée pour greffer le hPS. Toutefois, les faibles épaisseurs de sous-couche, les différents dépôts et le possible fluage de la sous-couche dû au faisceau d'électrons utilisé ne permettent pas de tirer une conclusion.

Deux caractérisations sont alors menées, une caractérisation AFM avec une pointe dite « ultrasharp » dont le rayon est aux alentours de 1 à 2 nm, soit la pointe la plus fine existant actuellement et une analyse par une technique de microscopie développée au laboratoire sur un équipement CD-SEM par collection des électrons rétrodiffusés seuls (*Back Scattered Electron BSE*) au contraire des électrons secondaires dans le cas d'un SEM classique. La technique BSE est une technique qualitative basée sur le contraste chimique entre les différents atomes et matériaux présents sur la plaque. L'énergie des électrons récupérés dépend de leur numéro atomique. Ainsi, plus leur numéro atomique est élevé et plus ils apparaîtront en clair sur les images (Le Tiec et al. 2018).

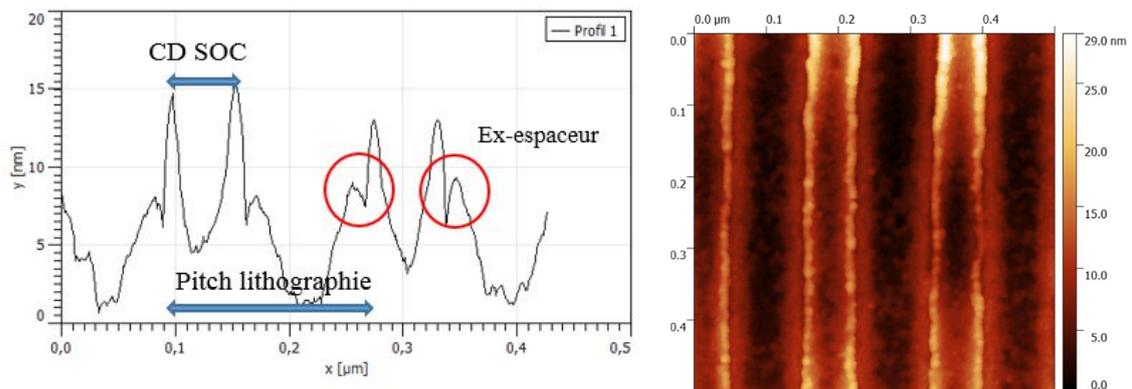


Figure IV - 15: Caractérisation AFM et coupe avec une pointe « ultrasharp » de la sous-couche réticulée après retrait des espaceurs (CD espaceur = 13 nm)

Les images AFM de la **Figure IV - 15** obtenues avec la pointe ultrasharp montrent une différence de topographie à l'endroit où se situait l'espaceur. La pointe pénètre d'environ 4-5 nm à l'intérieur de l'espace laissé vacant mais ne débouche pas au fond du substrat. Le rapport d'aspect entre la hauteur des ménisques et le CD des espaceurs (hauteur de 20 nm et CD de 13 nm) peut expliquer cet effet. L'AFM, comme le CD-SEM utilisé précédemment, ne permet pas de conclure de manière précise quand à un espace vacant.

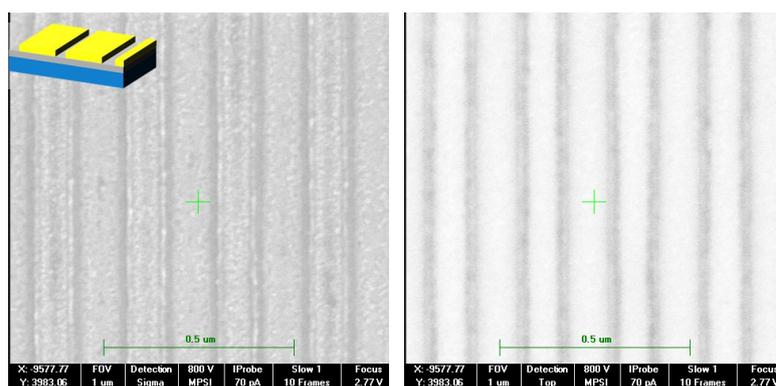


Figure IV - 16: Images CD-SEM en mode BSE de la sous-couche réticulée après retrait des espaceurs (gauche : mode SEM – droite : mode BSE)

Les images de la **Figure IV - 16** présentent une image CD-SEM (à gauche) et une image CD-SEM obtenue avec le mode BSE (à droite). Les deux images représentent les motifs de sous-couche réticulée après retrait des espaceurs. Sur l'image BSE, une ligne claire est présente à l'endroit où se trouvaient les espaceurs, à côté d'une ligne noire plus foncée. Le TiN, possède de par ses atomes de titane un numéro atomique plus élevé que le carbone et l'oxygène constitutifs du PS et du PMMA peut être le matériau possédant le signal clair, et la sous-couche PS-*r*-PMMA le signal sombre.

La présence d'un espace vacant pour greffer un guide directionnel en polymère est un problème complexe soulevé au cours des études. Il fait aujourd'hui l'objet d'études poussées au sein du groupe, avec l'utilisation d'outils de caractérisation fine. Les résultats suivants prennent en considération l'existence d'un espace vacant pour greffer un guide directionnel.

Sélection du matériau de guide directionnel

Le greffage du guide directionnel doit être optimal dans les espaces laissés vacant par les espaceurs, et absent sur la sous-couche PS-*r*-PMMA formant le fond de substrat.

A ce stade, deux guides directionnels sont possibles : un guide affine pour le bloc PS, par greffage de sous-couche hPS ou un guide affine pour le bloc PMMA, par greffage de sous-couche hPMMA. Les guides directionnels de PMMA appliqués au procédé LiNe ayant montré des morphologies atypiques, tels que des lignes horizontales coupées, des zig-zags, des trous et des îlots ou des orientations mixtes (Seidel 2015) un guide en hPS est choisi.

Le chapitre **III** a mis en évidence trois sous-couches hPS greffables, qui, greffées sur la sous-couche réticulée ne modifient que légèrement la valeur de son angle de contact avec l'eau (entre 0 et 5°) : SC-7, SC-8 et SC-9. La sous-couche SC-7 est dans un premier temps choisie pour le procédé, dû à son épaisseur déposée de 80 nm contre seulement 15 nm pour les deux autres sous-couches. L'épaisseur de sous-couche hPS SC-7 déposée recouvre la topographie formée par la sous-couche réticulée le long des espaceurs et assure un accès aux espaces vacants sur le substrat pour former le guide affine pour le bloc PS.

IV1.2 Choix d'un procédé de référence

Le procédé de référence tel que utilisé est constitué d'espaceurs en SiN déposés à 320°C par PECVD à une épaisseur de 26 nm, formant des CD d'espaceurs à 13 nm. Entre les espaceurs est déposée une sous-couche réticulée (SC-5) à 6,5 nm d'épaisseur équivalente en surface libre.

Les espaceurs sont retirés par gravure humide de HF à 1% pendant 60 secondes avant le dépôt et le greffage d'une sous-couche de hPS (SC-7). Un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de période 32 nm est déposé à une épaisseur de 33 nm et recuit à 240°C pendant 15 minutes.

IV12.A Etude des fenêtres de procédé pour l'alignement des copolymères à blocs

Dans les procédés tels que LiNe ou SMART, pour un copolymère à blocs de période 30 nm, avec un facteur de multiplication de 2, le pitch des guides préalablement généré par lithographie correspond à une valeur de $2 \cdot L_0$ soit 60 nm. En revanche, dans le procédé ACE, cette valeur est le double, soit 120 nm : l'utilisation des espaceurs permet de posséder pour un même facteur de multiplication un pitch deux fois plus large, relâchant ainsi les contraintes sur la lithographie. Il en est de même pour les facteurs de multiplication 3 et 4 qui se situent à un pitch de 180 et 240 nm (contre 90 nm et 120 nm avec les autres procédés de chemo-épitaxie).

L'efficacité du procédé est caractérisée par des fenêtres de procédé. Elles sont obtenues à partir des cartographies de défektivité du copolymère à blocs, présentées en fonction du pitch et du CD SOC issus de l'étape de lithographie, comme expliqué dans la partie II.2.5 (Figure II-22).

L'image de la Figure IV - 17 présente trois cartographies de couleur représentant l'alignement du copolymère à blocs selon le procédé de référence pour trois facteurs de multiplication, 2, 3 et 4.

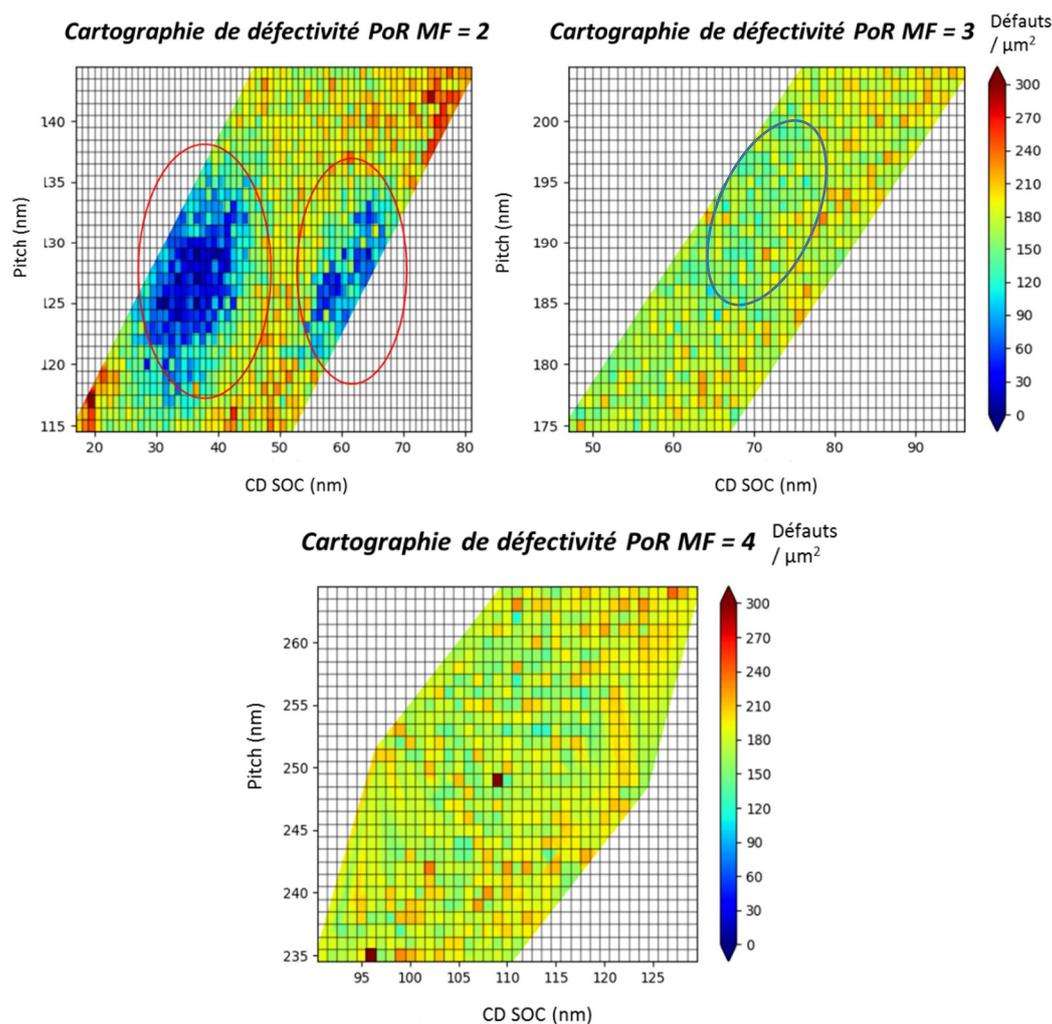


Figure IV - 17: Cartographie de défektivité du copolymère à blocs L32 avec le procédé de référence pour trois facteurs de multiplication différents : MF = 2 - MF = 3 - MF = 4

Etude du facteur de multiplication 2

Deux fenêtres de procédé distinctes (entourées en rouge) apparaissent sur la cartographie de défektivité correspondant au facteur de multiplication 2, caractérisées par les carrés bleus, représentatif d'un nombre de défauts inférieurs à 100 défauts / μm^2 . Les deux fenêtres se situent aux alentours d'un pitch de 128 nm. La fenêtre de procédé de gauche est située à un CD de SOC d'environ 32-35 nm, et celle de droite de 65 nm (la fenêtre de procédé n'est pas complète). Le nombre de défaut minimum est de 0 défauts / μm^2 sur les motifs au centre de la fenêtre de procédé.

Dû à la durée d'exposition en e-beam, seule une partie de la base est exposée, comme expliquée dans la partie II25.C, correspondant à une fenêtre de procédé optimal pour un alignement à un CD de 45 nm et un pitch de 120 nm. Ainsi, des fenêtres de procédé « tronquées » sont présentes.

Certains motifs hors de la fenêtre de procédé possèdent un nombre de défauts supérieur à 150 défauts / μm^2 , soit supérieur au nombre de défauts moyen obtenu en surface libre sur le système de sous-couche SC-5 / SC-7. En l'absence de guides, le nombre de défauts s'échelonne de 142 à 187, avec une moyenne sur 25 images de 165 défauts / μm^2 . La présence de structures

de guidages à l'interface inférieure du copolymère à blocs ne possédant pas une commensurabilité suffisante pour aligner les blocs peut donc générer un nombre de défauts supérieur qu'en l'absence de tout motif de guidage.

Etude des facteurs de multiplications 3 et 4

Contrairement au facteur de multiplication 2, où une fenêtre de procédé se dégageait nettement, aucun motif ne semble ici favoriser un alignement du copolymère à blocs pour les facteurs de multiplication 3 et 4.

Le nombre de défauts minimum est, pour les deux facteurs de multiplication, aux alentours de 110 - 120 défauts / μm^2 . Pour le facteur de multiplication 3 une étroite fenêtre de procédé est visible, entourée en bleu sur la **Figure IV - 17** (MF = 3) où le nombre de défauts est plus faible, à un pitch de 192 nm soit 6 L_0 et un CD de 70 nm soit 2 L_0 environ. Toutefois, la diminution du nombre de défauts mesurés est trop faible pour conclure quant à la présence d'une fenêtre de procédé.

Les images correspondant au meilleur alignement des blocs pour les trois facteurs de multiplication sont présentées **Figure IV - 18**.

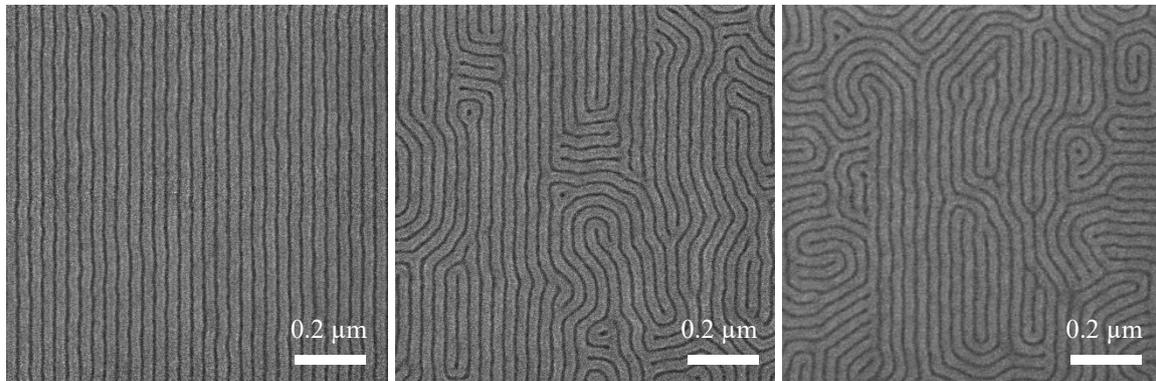


Figure IV - 18: Images CD-SEM du motif avec le moins de défauts lors de l'observation de l'alignement du copolymère à blocs L32 pour des facteurs de multiplication 2, 3 et 4

Des trois facteurs étudiés, seul le facteur de multiplication 2 possède une fenêtre de procédé dans les conditions utilisées.

IV12.B Discussion des règles de commensurabilité pour l'alignement du copolymère à blocs

Commensurabilité versus pitch des guides de SOC

Dans un premier temps l'étude se concentre sur la compréhension de la localisation des fenêtres de procédé pour un facteur de multiplication de 2. Conformément à ce qui est attendu, le centre de la fenêtre de procédé se situe aux alentours d'un pitch 128 nm correspondant à quatre fois la période du copolymère à blocs ($L_0 = 32$ nm). Outre la mesure du nombre de défauts, le logiciel Deboara utilisé nous apporte également une mesure précise de la période du copolymère à blocs de chaque motif imagé. Soumis à une contrainte (physique ou chimique) les copolymères à blocs peuvent présenter des variations au sein de leur période. La cartographie de défectivité est comparée à la cartographie des périodes comme présenté sur la **Figure IV - 19**.

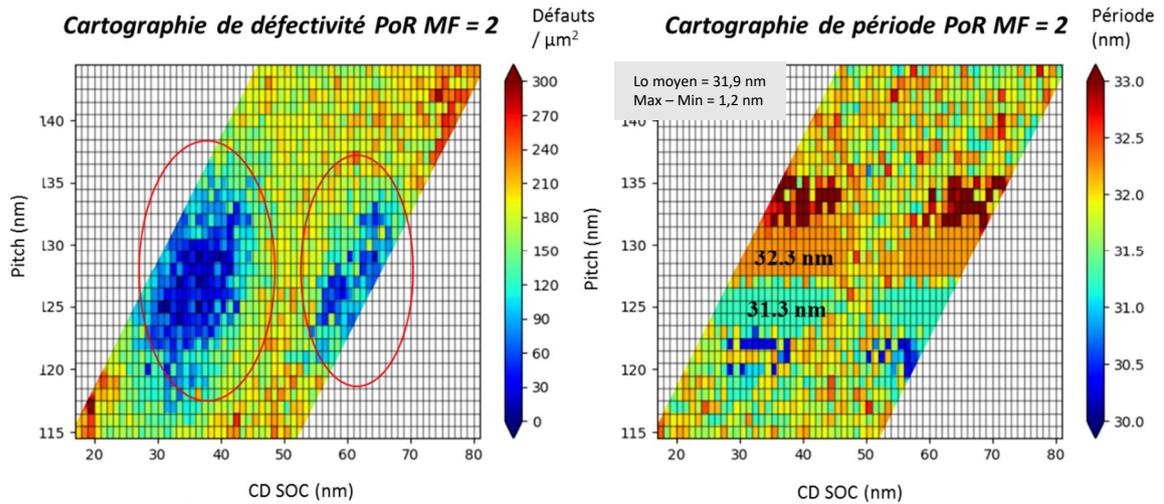


Figure IV - 19: Cartographie de défautivité et cartographie des périodes pour un copolymère à blocs de période 32 nm aligné selon le procédé de référence pour un facteur de multiplication de 2

Au niveau des deux fenêtres de procédé, où la défautivité est inférieure à 100 défauts / μm^2 le copolymère à blocs possède deux périodes différentes: 31,3 (bleu clair) et 32,3 nm (orange). Ces deux périodes sont proches de la période moyenne du copolymère à blocs possédant une valeur moyenne de 31,9 nm mesuré sur la plaque dans des zones sans motifs (à conditions de procédé équivalentes). En périphérie de la fenêtre de procédé, deux autres périodes sont également visibles, néanmoins mesurées que sur quelques motifs : 33,3 (marron) et 30,3 nm (bleu foncé).

Pour comprendre la différence entre les deux périodes majoritaires du copolymère à blocs observées, la valeur du pitch est divisée par les deux périodes du copolymère à blocs, comme présenté dans le **Tableau IV - 1**. Les valeurs obtenues correspondent au nombre de périodes du copolymère présent au sein du pitch. Les valeurs en vert correspondent à la valeur de la période du copolymère à blocs mesurée sur le pitch en question. Les valeurs en gris sont données à titre indicatives, mais n'existent pas sur la cartographie des périodes précédente.

Pitch / Lo mesuré	Pitch (nm)	131	130	129	128	127	126	125	124	123
Lo mesuré (nm)	31,3	4,19	4,15	4,12	4,09	4,06	4,03	3,99	3,96	3,93
	32,3	4,06	4,02	3,99	3,96	3,93	3,90	3,87	3,84	3,81

Tableau IV - 1 : Rapport Pitch / Lo pour les deux périodes du copolymère à blocs au sein de la fenêtre de procédé

Pour les valeurs de périodes du copolymère à blocs correspondant à la fenêtre de procédé, représentées en vert, la valeur du rapport calculé obtenu est identique, à savoir comprise entre 3,96 et 4,02. Pour des valeurs inférieures ou supérieures, de 3,93 et 4,06 une coexistence de plusieurs périodes est possible. Ainsi il existe une relation telle que $\text{pitch} = [3,96 - 4,02] * L_o$ pour laquelle le copolymère à blocs présente un alignement.

Pour conclure, la fenêtre de procédé est centrée par rapport au pitch des guides, respectant la commensurabilité attendue de $4 * L_o$.

Commensurabilité versus CD des guides de SOC

Les deux fenêtres de procédé visibles se situent à une valeur du CD de SOC d'environ 32-35 nm et 65 nm, ce qui correspond à environ $1L_0$ et $2L_0$. Le CD du SOC où la fenêtre de procédé était attendue, à savoir $1,5L_0$ ne présente aucun alignement des blocs du copolymère. Afin de mieux comprendre l'alignement des copolymères à blocs la **Figure IV - 20** présente 3 schémas des possibilités d'alignement du copolymère à blocs, pour un CD de $1,5 L_0$ (à gauche) et $1 L_0$ (au centre et à droite) à un pitch correspondant à $4L_0$.

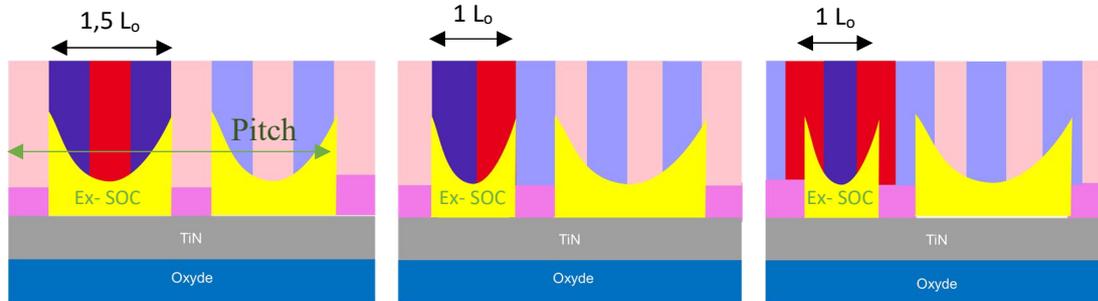


Figure IV - 20: Possibilité d'alignement du copolymère à blocs en fonction du pitch et du CD définis par lithographie (jaune : sous-couche réticulée – rouge : bloc PS – bleu : bloc PMMA)

Le schéma de gauche correspond à ce qui était attendu, c'est-à-dire à un CD de guide de SOC correspondant à $1,5L_0$, où trois lamelles seraient présentes entre les ménisques de sous-couche PS-*r*-PMMA. A l'extérieur, les guides de PS favoriseraient l'alignement du copolymère à blocs. Toutefois, pour une valeur de CD de SOC de $1,5 L_0$ (soit environ 48 nm) aucun alignement du copolymère à blocs n'est présent.

Un alignement du copolymère à blocs est présent pour le cas où le CD du guide de SOC correspond à un multiple de L_0 soit $1L_0$ ou $2L_0$. Les schémas du centre et de droite présentent deux possibilités d'alignement des blocs du copolymère à blocs. Le cas du centre représente deux lamelles contenues dans le ménisque formé par la sous-couche PS-*r*-PMMA. Toutefois, cette configuration n'est pas favorable au niveau des affinités de surface : sur les deux guides de PS entourant la sous-couche, un serait mouillé par un bloc PS et l'autre par un bloc PMMA. Le cas de droite présente un alignement des blocs où une lamelle de PMMA est présente en centre du guide et entourée de deux demi-lamelles de PS, chacune à cheval sur le ménisque de la sous-couche réticulée. Si cet alignement existe, il n'y a alors peu de raison qu'aucun alignement ne soit possible pour un CD de $1,5L_0$. Une des hypothèses avancée pourrait être que le ménisque de la sous-couche régit l'alignement au détriment du guide de PS, signifiant que l'effet physique des guides (type grapho-épitaxie) est alors supérieur à l'effet d'affinité chimique (type chemo-épitaxie). Un procédé hybride chemo-grapho-épitaxie serait donc en place. Un alignement pour un CD correspondant à $n L_0$ pourrait s'apparenter, en termes d'énergie, à de la grapho-épitaxie où des minima d'énergie libre sont présents quand le CD du guide est proportionnel à $n L_0$ (Cheng, Mayes, and Ross 2004). Toutefois, trop peu d'éléments sont disponibles pour confirmer cette hypothèse.

Outre les informations en vue de dessus que donne le CD-SEM, une coupe est réalisée dans l'épaisseur du film de copolymère à blocs après retrait PMMA et caractérisée par FIB-STEM. Les images obtenues sont présentées **Figure IV - 21**.

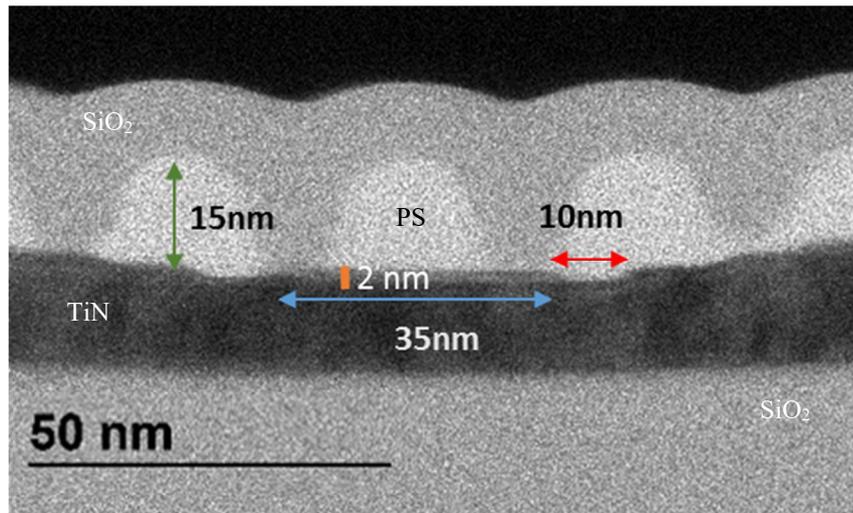


Figure IV - 21: Coupe FIB-STEM après alignement d'un copolymère à blocs de période 32 nm selon le procédé de référence et retrait PMMA par gravure – motif : pitch = 127 nm – CD SOC (CD-SEM) = 38 nm

Pour limiter le fluage des motifs, une couche de SiO₂ de 15 nm d'épaisseur est déposée sur le copolymère à blocs après retrait du bloc PMMA. Le motif caractérisé ici possède une période de 127 nm et un CD SOC mesuré de 38 nm (mesuré par CD-SEM).

Sur l'image FIB-STEM la dimension du CD du SOC est mesurée à 35 nm (en bleu). De part et d'autre, deux espaces vacants dans le substrat sont présents possédant un CD de 10 nm environ, correspondant, aux incertitudes de mesure près, au CD de l'espaceur mesuré précédemment. La sous-couche réticulée n'est pas différenciable des motifs de PS. Etant tous deux composés de carbone et d'oxygène ils ne dévient que peu les électrons transmis au travers de la lame et possèdent un signal identique ressortissant en clair.

Une fine couche de 2 à 4 nm d'épaisseur est présente à l'interface entre les blocs du PS et le substrat TiN. Il s'agit, au vu de son épaisseur, de TiN oxydé. Le matériau est plus riche en oxygène qu'un substrat TiN d'où sa couleur plus claire.

Un demi-bloc de PS est présent, de part et d'autre, sur le guide formé par l'espaceur, correspondant au schéma de droite de la **Figure IV - 20**. Une vague dans le substrat TiN est également présente, soit dû à la gravure du TiN soit dû à la préparation du substrat. Afin d'obtenir des informations plus précises, une modification de la préparation du substrat devra être mise en place pour s'affranchir de toute incertitude.

Pour les facteurs de multiplication 3 et 4 aucune fenêtre de procédé n'est visible. L'augmentation du nombre de défauts dans l'alignement du copolymère à blocs peut-être expliquée par la diminution de la densité des motifs et des contraintes exercées par la sous-couche réticulée sur le copolymère. Le CD entre chaque ménisque de sous-couche est plus large, diminuant alors la force de guidage appliquée aux blocs.

IV1.3 Uniformité et reproductibilité du procédé de référence

IV13.A Uniformité du procédé sur plaques 300 mm

Sur une plaque 300 mm quatre puces sont exposées en lithographie e-beam et ensuite menées jusqu'à l'étape de dépôt et d'alignement des copolymères à blocs. Les puces sont espacées de

6 cm en X le long du diamètre de la plaque. Les cartographies de défautivité de la **Figure IV - 22** présentent les fenêtres de procédé obtenues à l'étape copolymère à blocs sur les 4 puces de la plaque, pour un facteur de multiplication de 2.

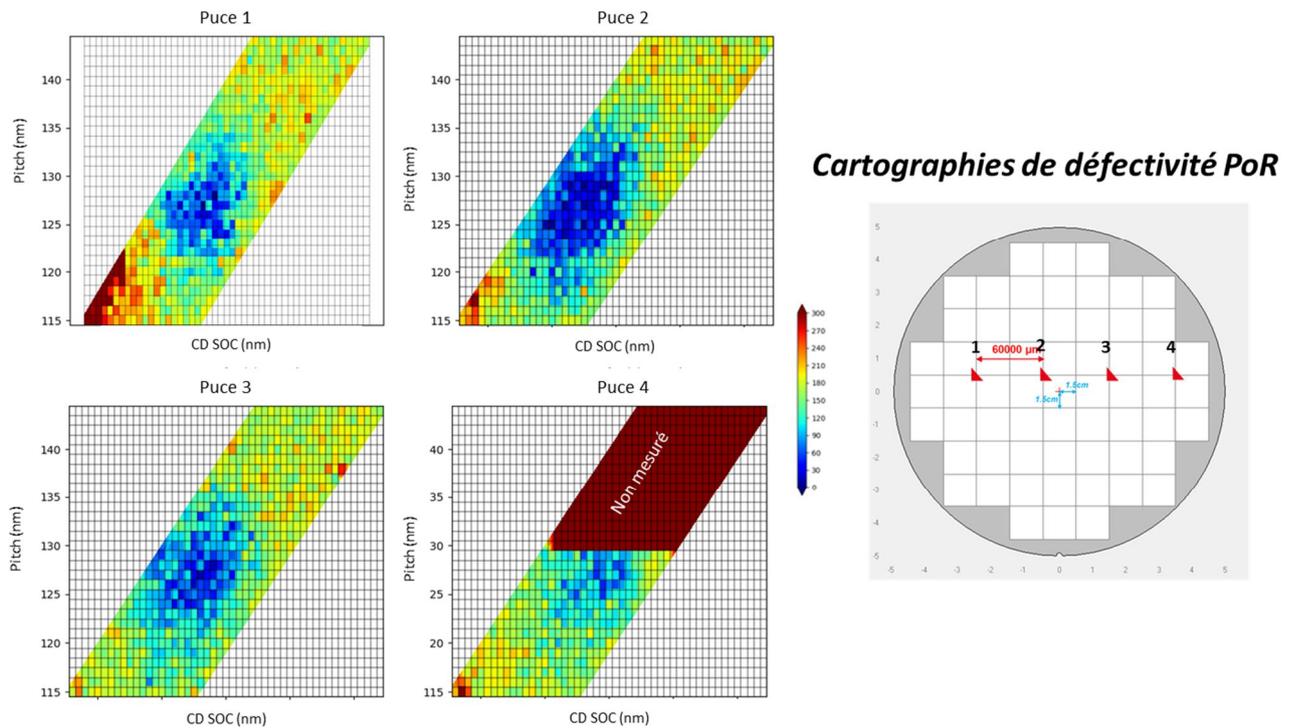


Figure IV - 22: Uniformité inter-puce des cartographies de défautivité d'un copolymère à blocs dans le procédé ACE sur une plaque 300 mm

Les quatre puces observées sur la plaque ne permettent pas de générer une fenêtre de procédé identique. La puce 2 possède la fenêtre de défautivité la plus large, avec le moins de défauts, caractérisée par un nombre de carrés bleus plus important. Les deux puces extérieures semblent être celles présentant le moins d'alignement du copolymère à blocs.

La fenêtre de procédé se situe aux alentours d'un pitch proche de $4L_0$ et d'un CD de SOC de $1L_0$ quel que soit l'emplacement de la puce.

Plusieurs étapes du procédé peuvent induire les différences observées:

- La lithographie e-beam est un bon outil pour le développement de nouveaux procédés et évite la fabrication d'un masque. Toutefois, la variabilité inter-plaque et intra-plaque de plusieurs nanomètres (chapitre II 2.4.C) engendre des variations pouvant modifier les fenêtres de procédé. De même, l'effet de stitching, présent tous les $1,6 \mu\text{m}$ sur les lignes peut engendrer des défauts dans l'alignement. La prise d'image de $1 \mu\text{m}^2$ peut ne sélectionner qu'une partie de l'alignement, par exemple la partie avec des défauts.
- Le dépôt des espaceurs, comme vu dans le chapitre III (III21.A) n'est pas uniforme et possède des variations d'épaisseurs intra-plaque pouvant aller jusqu'à 3 nm. Ces variations, bien que faibles, peuvent induire des différences de CD d'espaceur et donc de CD de guide, induisant des modifications de fenêtre de procédé.
- La gravure (sèche ou humide) : tout procédé de gravure induit des différences entre le bord et le centre des plaques. Un développement de tous les procédés serait nécessaire pour supprimer, ou diminuer cet effet. La gravure humide des espaceurs, également

présentée dans le chapitre III (**III21.B**) n'est pas uniforme et présente des différences de vitesse de gravure pouvant aller jusqu'à 3 nm sur un film de SiN en pleine plaque. Lors de la gravure humide de HF, les espaceurs en bord de plaque sont gravés plus rapidement que ceux au centre. Les motifs de sous-couche en bord de plaque subissent une gravure humide plus longue en l'absence d'espaceurs que ceux en centre.

- Le dernier point qu'il est difficile de caractériser est le ménisque de mouillage de la sous-couche réticulée. Sa hauteur, après retrait des espaceurs, n'est pas uniforme en tout point (**Figure IV - 14**). En fonction de la position de la puce sur la plaque, bord ou centre, des différences peuvent également apparaître.

Le procédé actuel n'est pas uniforme intra-plaque dû aux différentes étapes dont l'impact ne peut pas être quantifié. Un masque dédié pour l'immersion est en fabrication et sera utilisé au sein du groupe pour s'affranchir des approximations de la lithographie e-beam (uniformité, stitching, ...) et approfondir l'impact des autres paramètres.

IV13.B Reproductibilité plaque à plaque

Le procédé de référence est reproduit plusieurs fois sur différentes plaques ayant subies les étapes de lithographie gravure et dépôt sur des semaines et lots différents, afin d'estimer la reproductibilité du procédé.

La **Figure IV - 23** présente deux cartographies de défektivité pour un facteur de multiplication de 2 pour un copolymère à blocs de 32 nm de période sur deux plaques différentes.

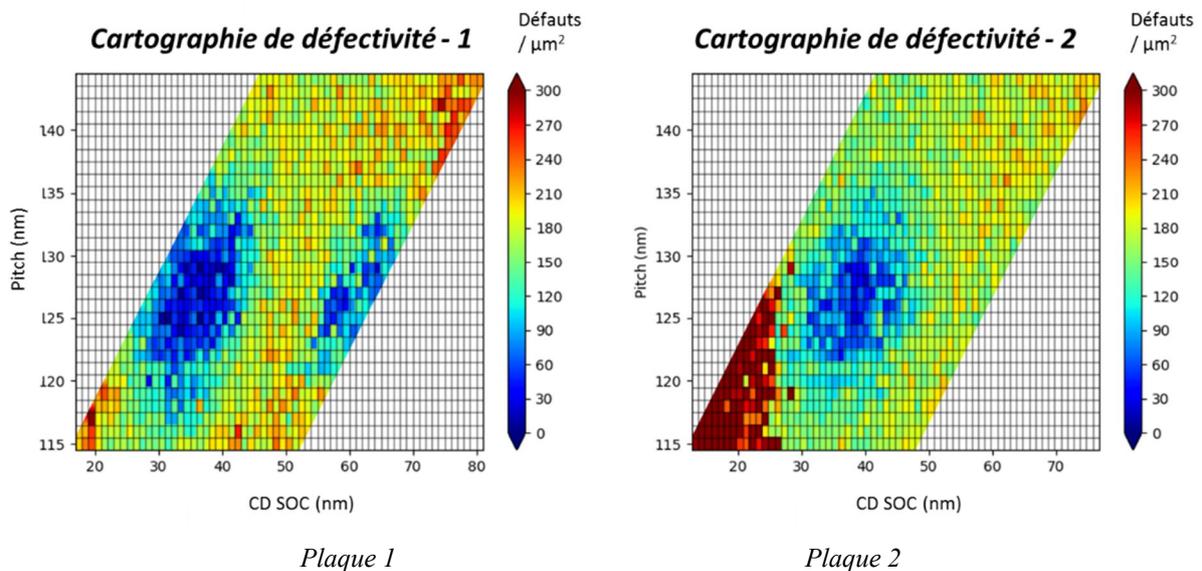


Figure IV - 23: Cartographies de défektivité pour un copolymère à blocs de 32 nm de période – MF=2 sur deux plaques différentes

Le pitch de la fenêtre de procédé est reproductible de plaque à plaque, se situant aux alentours de $4 L_o$ sur les deux cartographies la fenêtre de procédé. Le CD SOC de la fenêtre de procédé est situé à une valeur proche de $1 L_o$. Le taux de défauts est toutefois plus élevé sur la cartographie de droite, visible par moins de carrés bleus (nombre de défauts inférieur à $100 \text{ défauts} / \mu\text{m}^2$). La seconde fenêtre de procédé (CD SOC à environ $2 L_o$) n'est en revanche visible que sur la cartographie de gauche.

D'une plaque à l'autre, la tendance observée précédemment est retrouvée. L'absence de seconde de fenêtre de procédé s'explique en partie par le décalage observé au niveau de l'échelle des CD SOC due à la lithographie-beam. Entre les deux cartographies de défautivité, un décalage de respectivement 8,5 et 12,7 nm du CD SOC par rapport à sa valeur attendue est présente, soit une différence de 4,2 nm entre les deux cartographies, pouvant expliquer, avec le nombre de défauts plus élevés, l'absence de seconde fenêtre de procédé.

La corrélation entre fenêtre de procédé et CD de guide ne peut pas être quantifiée de manière précise due aux incertitudes inhérentes à la lithographie. Il en sera de même pour la comparaison des différents paramètres et leur influence sur le procédé.

IV.2 Evaluation des performances et optimisation du procédé de référence

Le procédé tel que présenté dans la partie précédente correspond au procédé dit « de référence ». Différentes modifications sont apportées au procédé afin de mieux comprendre l'influence de chaque paramètre. Bien que des cartographies de défauts soient réalisées sur chaque puce de chaque plaque, seules les cartographies de la puce 2 (la plus au centre de la plaque) sont présentées ici.

IV2.1 Effet des paramètres procédé du copolymère à blocs

Le copolymère à blocs tel que utilisé dans la partie précédente est déposé à une épaisseur de 33 nm correspondant à une épaisseur de $1L_0$ et recuit à 240°C sous flux d'azote (piste Sokudo) pendant une durée de 15 minutes. Les paramètres procédé du copolymère à blocs, c'est-à-dire la durée, la température de recuit et l'épaisseur du film sont modifiés afin d'étudier leur impact sur l'alignement des blocs.

IV21.A Etude de la durée de recuit du copolymère à blocs

Dans le procédé de chemo-épitaxie LiNe, une durée de 12h, plus récemment ramenée à 2,5h est utilisée pour obtenir l'alignement avec le moins de défautivité (Pathangi et al. 2015). Dans le procédé ACE, la durée de recuit du copolymère à blocs L32 est fixée à 15 minutes. Cette durée est choisie ici pour améliorer l'alignement des blocs par rapport à un recuit standard de 5 minutes, tout en conservant une durée industrialisable pour un procédé.

Les cartographies de défautivité de la **Figure IV - 24** présentent les fenêtres de procédé observées, pour un facteur de multiplication 2, à deux durées de recuit différentes, à savoir 5 et 15 minutes.

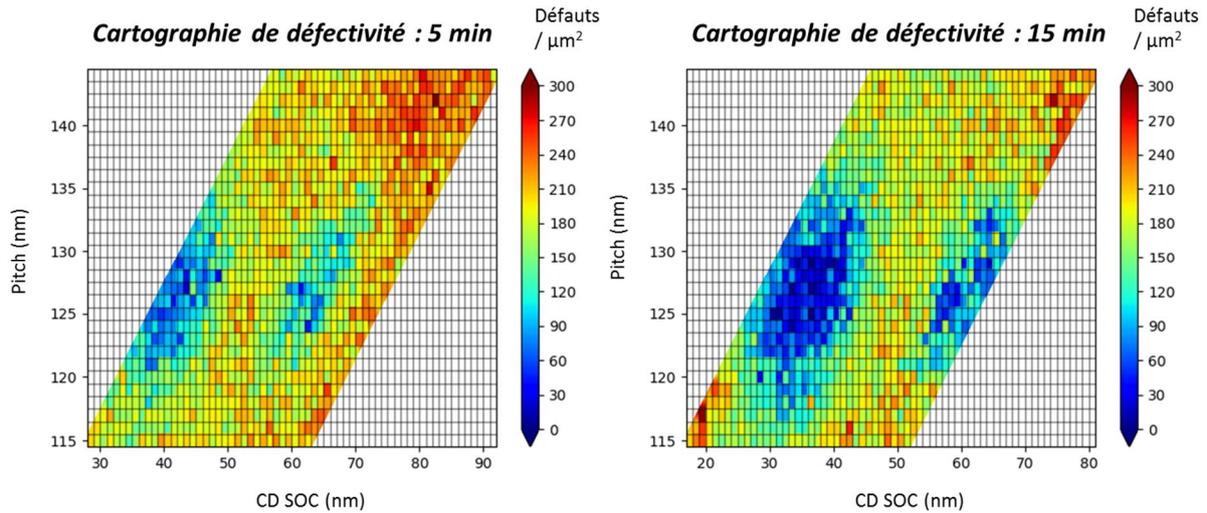


Figure IV - 24: Cartographies de défektivité d'un copolymère à blocs L32 pour un facteur de multiplication 2 à deux durées de recuit différentes 5 et 15 minutes

Un nombre de défauts plus élevé est observé lorsque le recuit d'assemblage du copolymère ne dure que 5 minutes contrairement au cas où il est de 15 minutes. Les zones où le nombre de défauts est inférieur à 100 défauts / μm^2 sont plus nombreuses lors d'un recuit plus long, justifiant une durée plus longue de 15 minutes.

IV21.B Etude de la température de recuit du copolymère à blocs

La température de recuit des copolymères à blocs est fixée à 240°C (durée de 15 minutes). Cette température n'est pas suffisamment élevée pour engendrer une dégradation du copolymère à blocs.

Avant de réaliser les essais sur des plaques avec des motifs, la dégradation du copolymère à blocs de période 32 nm est étudiée en surface libre, sous flux d'azote, lorsque déposé et recuit sur la sous-couche réticulée SC-5. La **Figure IV - 25** présente la morphologie du copolymère à blocs soumis aux différents recuits.

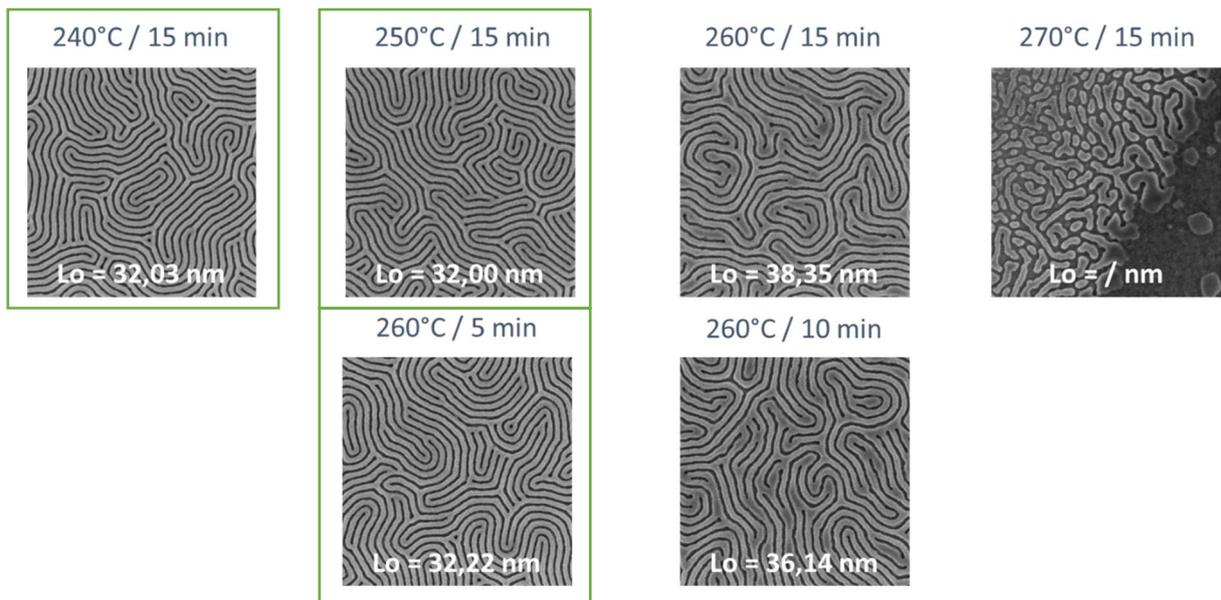


Figure IV - 25: Morphologie et périodes du copolymère à blocs L32 soumis à différents temps et températures de recuit

Des quatre températures étudiées, pour une durée de recuit de 15 minutes, seules les températures de 240°C et 250°C n'engendrent pas de dégradation du copolymère à blocs. A 260°C, une dégradation est présente, visible par les tâches noires apparaissant dans le film et par l'augmentation de période, de 32 à 38 nm. A 270°C, le copolymère à blocs est complètement dégradé, dû à la présence d'oxygène malgré le flux d'azote. A 260°C, lorsque la durée de recuit est diminuée, de 15 minutes à 10 puis à 5 minutes, la dégradation du copolymère à blocs est diminuée puis supprimée. La période du copolymère à blocs s'établit alors à 36 nm pour un recuit de 10 min, puis à 32 nm à 5 minutes. Les conditions de recuit de 260°C pendant 5 minutes sont conservées pour le reste de l'étude.

La dégradation subie par le copolymère à blocs est une dégradation oxydative, due à la présence d'oxygène malgré le flux d'azote. Des essais réalisés dans des modules à extraction d'oxygène à des concentrations en O₂ de l'ordre de 0,02% permettent de supprimer ce type de dégradation. La température de procédé peut alors être augmentée, dans le cas d'un copolymère à blocs lamellaire à 300°C avant que les effets de la dégradation thermique apparaissent (Harumoto et al. 2017).

L'alignement du copolymère à blocs est étudié sur des plaques avec des espaceurs selon le procédé de référence décrit précédemment. La **Figure IV - 26** présente les cartographies de défektivité et de période du copolymère à blocs pour deux températures de recuit en fonction de la commensurabilité des guides.

Cartographies de défektivité et périodes en fonction de la température de recuit

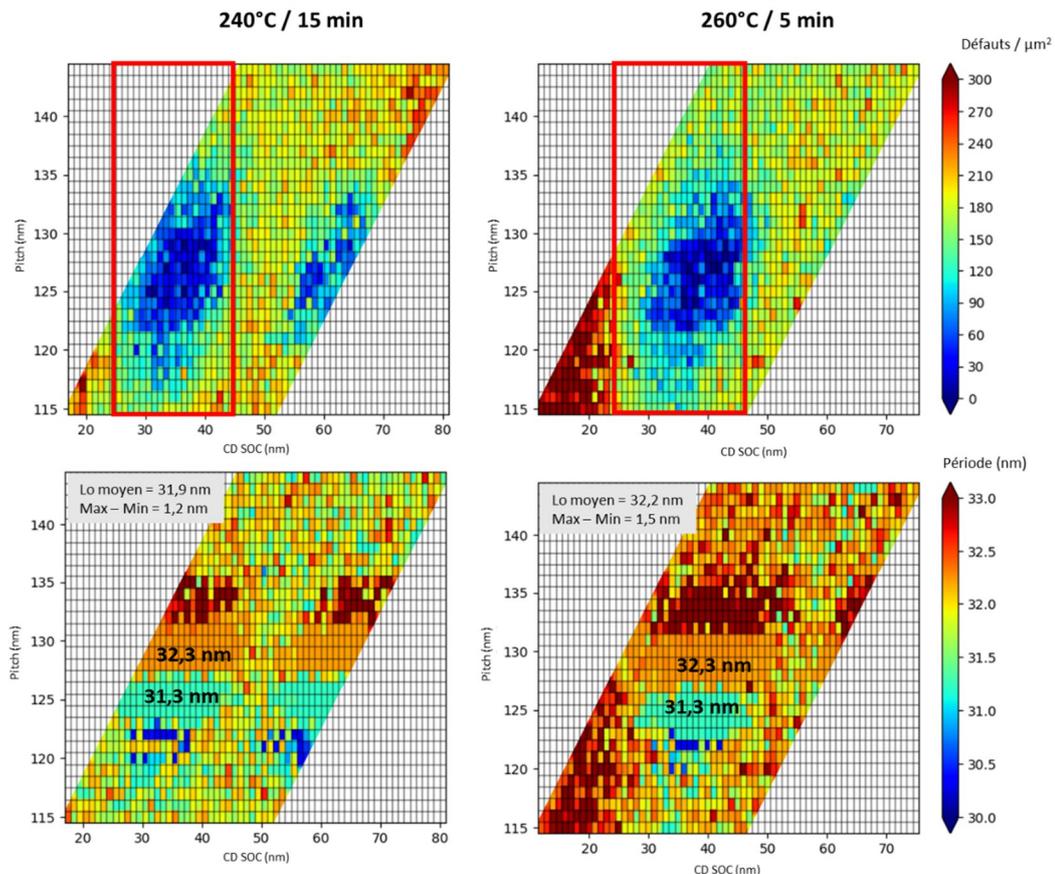


Figure IV - 26: Cartographie de défektivité et cartographie de périodes pour un copolymère à blocs L32 avec le procédé ACE recuit à deux conditions différentes pour un facteur de multiplication 2

Les cartographies de défautivités montrent des fenêtres de procédé pour les recuits à 240°C pendant 15 minutes et 260°C pendant 5 minutes. Pour les deux conditions de procédé, une fenêtre de procédé assez semblable, caractérisée par un nombre de défauts par motifs inférieure à 100 défauts / μm^2 est présente pour un pitch de 128 nm.

La fenêtre de procédé en fonction de la commensurabilité des guides de SOC est également étudiée. Un cadre rouge est présent sur les cartographies de défautivité, entre des CD SOC de 25 à 45 nm, correspondant à la fenêtre de procédé pour le recuit à 240°C pendant 15 minutes. A 260°C, la fenêtre de procédé tend à se décaler vers des valeurs de SOC plus élevées avec un centre de fenêtre de procédé aux alentours d'un CD SOC de 40 nm, soit une augmentation de 5 nm environ. En surface libre, l'augmentation de la température de recuit a induit une augmentation de la période du copolymère de 0,3 nm seulement. Cette augmentation ne peut expliquer une augmentation que de 1,2 nm ($4 * 0,3$ nm car 4 périodes présentes). Une autre possibilité pourrait être due à la mesure du CD du SOC avant dépôt, réalisée sur une zone de motif non représentative du CD global de ce motif et des autres. Le nombre de plaques limitées et les variations de CD inhérentes à l'e-beam ne justifient pas de répéter cet essai quant à la valeur de CD de la fenêtre de procédé mesuré. Les plaques seront de nouveau réalisées avec la lithographie à immersion afin de conclure quant au décalage observé.

Au niveau des cartographies des périodes les mêmes valeurs que celles déterminées précédemment, à savoir 31,3 et 32,3 nm à l'endroit où le copolymère à blocs est aligné sont retrouvées, signe de la stabilité et de la reproductibilité du procédé à différentes températures (la température de recuit de 250°C, non représentée ici, donne également des résultats similaires). La zone correspondant à la période de 33,3 nm située dans la partie supérieure de la fenêtre de procédé évolue en fonction de la température de recuit. Sa taille est plus que doublée entre un recuit à 240°C et 260°C. Malgré des fenêtres de procédé quasiment identiques en termes de défautivité, les cartographies des périodes indiquent que le procédé à 240°C semble moins affecter le copolymère à blocs en limitant sa dégradation, avec des valeurs de périodes de copolymères plus faibles mesurées. Les futurs essais pourront être réalisés sous module d'extraction d'oxygène pour s'affranchir de la dégradation oxydative du copolymère à blocs.

IV21.C Etude de l'épaisseur du copolymère à blocs

Le copolymère à blocs est fourni à une concentration permettant l'obtention d'une gamme d'épaisseur de film uniforme s'étalant de 22 à 43 nm. Outre l'épaisseur de 33 nm correspondant à $1 L_0$ utilisée dans le procédé de référence, deux autres épaisseurs de films sont étudiées : une épaisseur de 25 nm correspondant à $0,75 L_0$ et une épaisseur de film de 40 nm correspondant à $1,25 L_0$.

La **Figure IV - 27** présente les images CD-SEM des films de copolymères à blocs du procédé ACE à différentes épaisseurs.

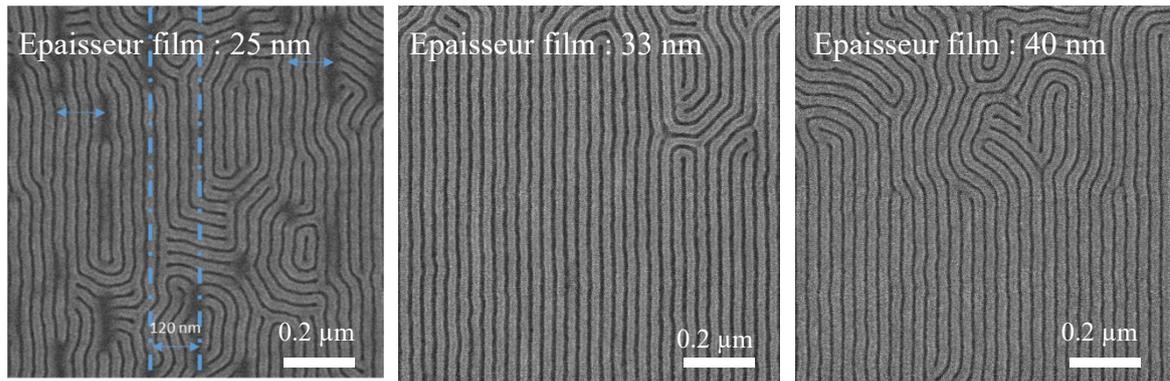


Figure IV - 27: Images CD-SEM de $1 \times 1 \mu\text{m}$ de films de copolymères à blocs dans le procédé ACE à différentes épaisseurs de copolymères déposées. Pitch 128 nm - CD SOC 30 nm

Quel que soit l'épaisseur de film de copolymères à blocs déposée, un alignement des blocs est visible. Le procédé ACE fonctionne pour plusieurs épaisseurs de film de copolymères à blocs.

Pour le film à 25 nm d'épaisseur, au contraire des deux autres épaisseurs de film, des tâches noires sont présentes, et ce quel que soit le motif étudié. Ces tâches sont parallèles aux guides et possèdent une longueur plus ou moins importante en fonction des motifs. Une analyse plus poussée des images a permis de déterminer un pas de répétition au niveau des tâches correspondant au pitch et au CD SOC des motifs analysés. Le CD des tâches ne peut pas être mesuré avec précision dû à une mauvaise distinction de leurs contours. Le film de copolymère à blocs étant fin, il peut s'agir des ménisques de mouillage de la sous-couche réticulée qui apparaissent à travers le film de copolymère. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de ces tâches sur les films de copolymères à blocs à plus forte épaisseur.

La **Figure IV - 28** présente la comparaison des fenêtres de procédé obtenues pour un facteur de multiplication 2 et 3 pour des épaisseurs de film de 33 et 40 nm. Pour le facteur de multiplication 4, le film à 40 nm d'épaisseur possède des défauts (tâches noires) dans l'assemblage du film de copolymère à blocs rendant impossible la génération de fenêtre de procédé.

Cartographies de défektivité en fonction de l'épaisseur de film de copolymère à blocs

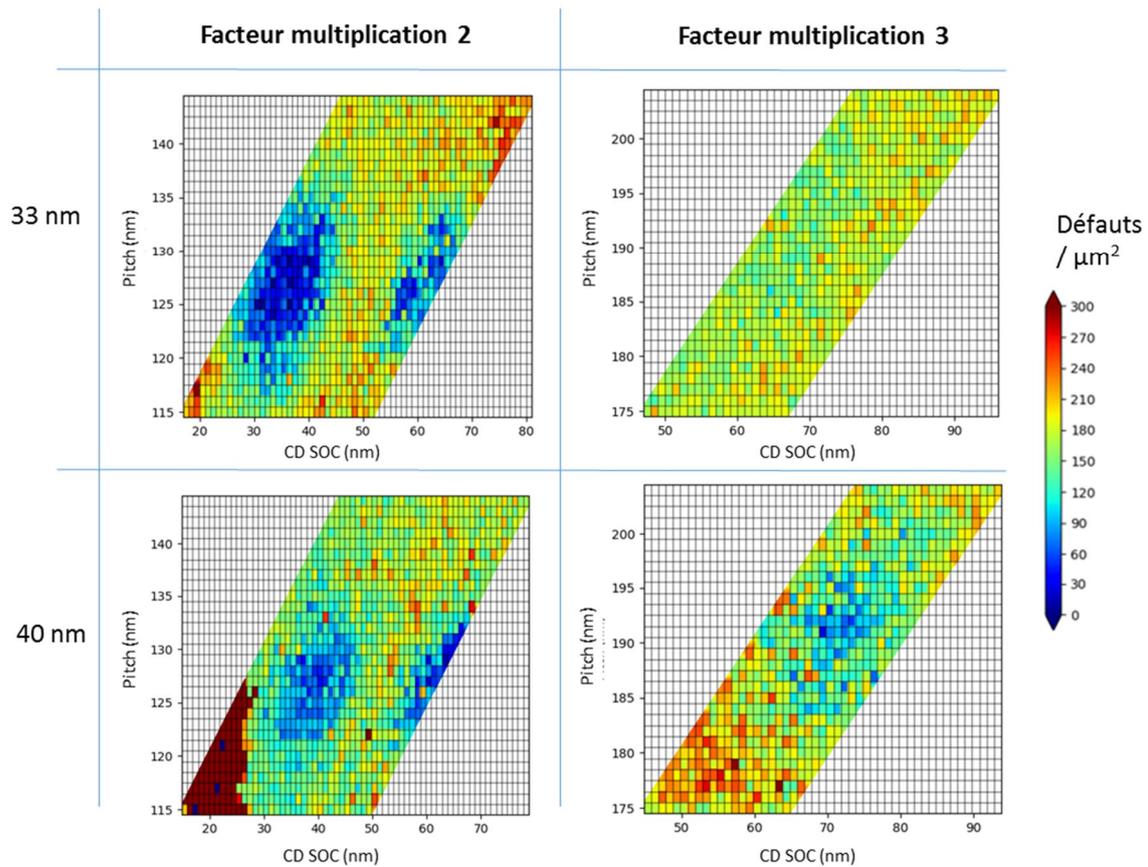


Figure IV - 28: Cartographies de défektivité en fonction de l'épaisseur de film de copolymère à blocs pour des facteurs de multiplication 2 et 3

Les deux épaisseurs de films étudiées présentent pour un facteur de multiplication 2 des cartographies de défektivité relativement similaire avec deux fenêtres de procédés pour un pitch d'environ 128 nm et des CD SOC d'environ 1 et 2 L_0 . L'épaisseur de film de 40 nm, bien que possédant une fenêtre de procédé plus réduite semble présenter moins de défauts sur les zones non commensurables, visibles par des carrés verts plus nombreux. Dues à la non-reproductibilité du procédé, aucune conclusion précise ne peut être faite à ce niveau.

En revanche, l'étude d'un facteur de multiplication 3 permet de mettre en avant des différences significatives entre les deux épaisseurs de films de copolymère à blocs. Dans le cas d'une épaisseur de film de 40 nm une fenêtre de procédé se détache nettement : elle se trouve aux environs d'un pitch de 190 nm soit environ 6 L_0 et un CD SOC de 70 nm soit légèrement supérieur à 2 L_0 .

Comme précédemment, les cartographies de défektivité sont comparées aux cartographies de période du copolymère à blocs afin de comprendre les phénomènes observés. La **Figure IV - 29** présente les cartographies de période pour les facteurs de multiplication 2 et 3 pour les deux épaisseurs de copolymère à blocs étudiées, 33 et 40 nm.

Cartographies de période en fonction de l'épaisseur de film de copolymère à blocs

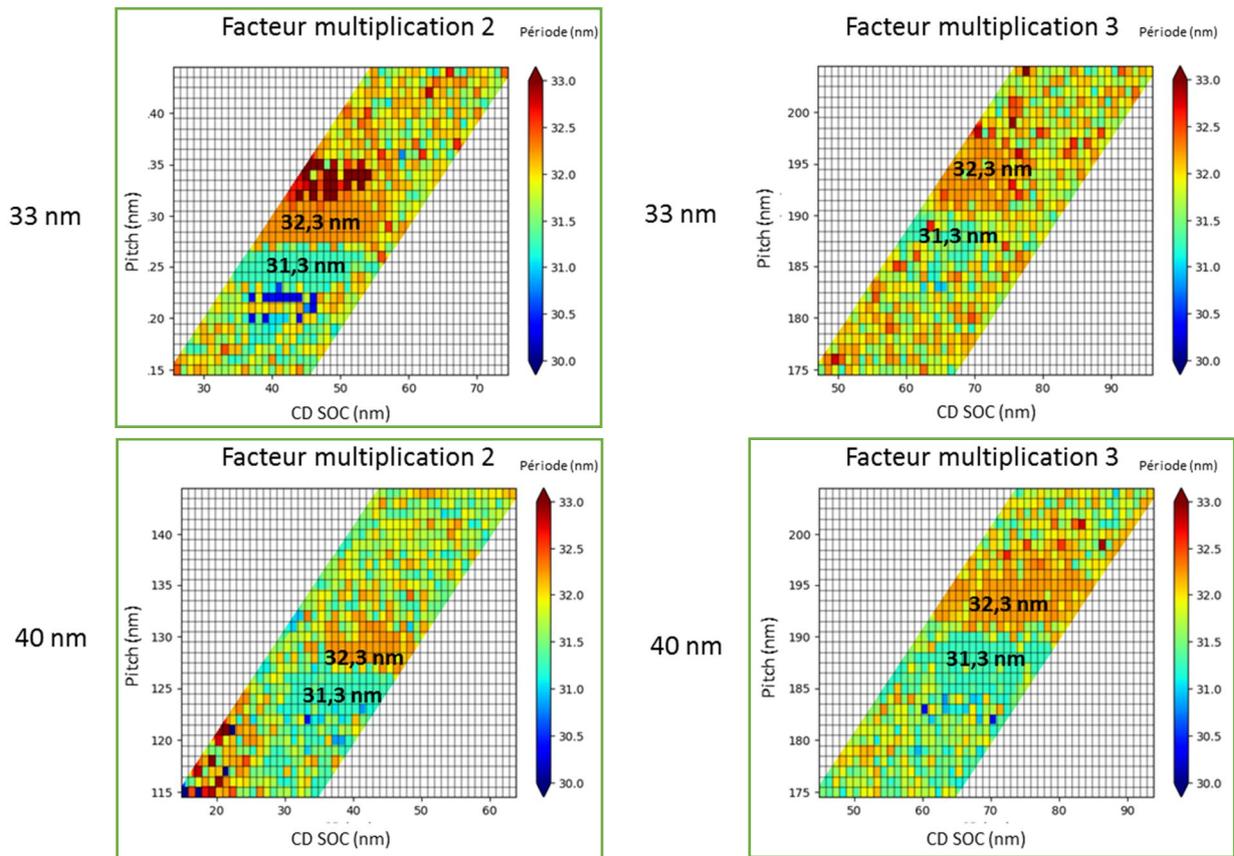


Figure IV - 29: Cartographies de période en fonction en l'épaisseur de film de copolymère à blocs pour des facteurs de multiplication 2 et 3

Quel que soit l'épaisseur de film et le facteur de multiplication, deux zones distinctes apparaissent avec deux périodes de 31,3 et 32,3 nm. Ces périodes sont visibles qu'une fenêtre de procédé soit présente (cartographies encadrées en vert) ou non.

Cette répétition de période confirme ce qui a été démontré dans la partie IV.12.I : le copolymère à blocs, pour s'aligner, voit sa période modifiée afin de suivre au mieux la commensurabilité des motifs des guides. Les périodes mesurées sont les mêmes quel que soit l'épaisseur de film et le facteur de multiplication.

IV2.2 Modification du guide directionnel

Le procédé de référence tel que présenté dans le paragraphe IV.2 fait intervenir un espaceur de CD 13 nm (26 nm d'épaisseur déposée) et le greffage de sous-couche hPS SC-7. L'impact du guide directionnel est étudié en termes d'affinité par changement du matériau greffé et en termes de dimension en modifiant le CD de l'espaceur par l'épaisseur de SiN déposée.

IV22.A Modification du matériau de guide

La modification du matériau hPS constituant le guide directionnel a plusieurs objectifs :

- Caractériser les sous-couches hPS à greffage lent, SC-8 et SC-9 pour comparer leurs performances à SC-7.

- Etudier l'effet de la topographie dans le procédé en ne greffant pas de guide directionnel ou en greffant un guide de sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-2) sans affinité préférentielle pour les blocs du copolymère et ainsi supprimer l'alignement par contraste chimique.

La **Figure IV - 30** présente les cartographies correspondantes pour un facteur de multiplication 2.

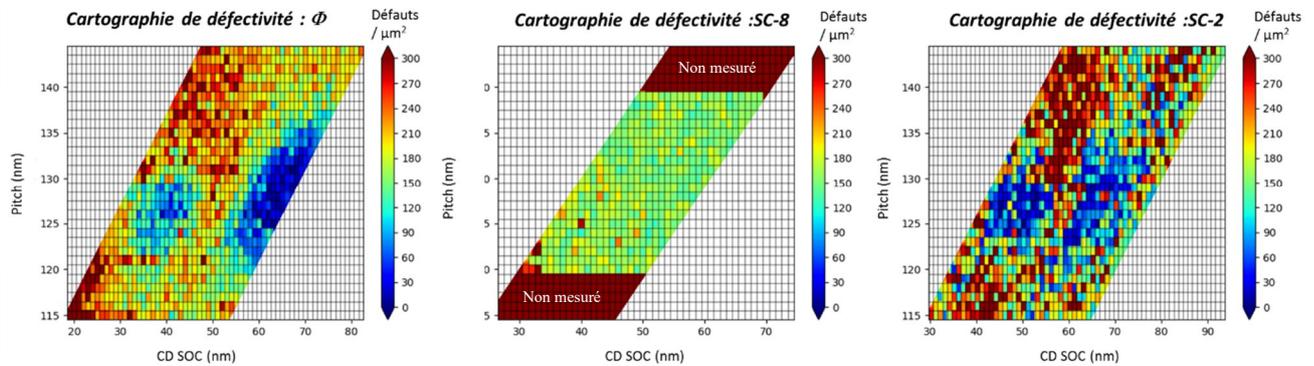


Figure IV - 30 : Cartographies de défautivité pour un facteur de multiplication 2 d'un copolymère à blocs de période 32 nm avec différentes sous-couches comme guide directionnel. A gauche : en l'absence de greffage de guide directionnel – Au centre : Sous-couche hPS SC-8 – A droite : greffage d'une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 comme guide directionnel

L'absence de greffage d'un guide directionnel permet de conserver l'alignement des blocs du copolymère, visible par l'obtention de fenêtres de procédé (**Figure IV - 30** gauche). Deux fenêtres de procédé sont visibles, correspondant au même pitch et CD que dans le procédé de référence. Le TiN est un matériau affine pour le PMMA (angle de contact avec l'eau de 55°): il est possible qu'il joue alors le rôle de guide directionnel. En revanche, aucune fenêtre de procédé n'est visible pour les facteurs de multiplication supérieurs. Le nombre de défauts plus élevé en dehors des fenêtres de procédé peut être expliqué par l'absence de greffage de la sous-couche SC-7 bien que PS affine.

Lorsque la sous-couche SC-7 est remplacée par une sous-couche hPS à greffage lent, SC-8, aucune fenêtre de procédé n'est obtenue (**Figure IV - 30** centre). Sur les images CD-SEM un alignement des blocs sur de très faibles zones (environ 40 nm² maximum) est visible sur certains motifs, toutefois non suffisant pour avoir un impact sur le niveau de défautivité. La quasi-totalité des motifs analysés possède une orientation équivalente à une orientation dite fingerprint. Il en est de même pour les facteurs de multiplication 2, 3 et 4. Le remplacement de la sous-couche hPS SC-8 par SC-9 offre des cartographies similaires. Au vu des résultats établis dans le chapitre III (**III16.B**) ces deux hPS ne devraient induire que très peu de modifications de la surface de la sous-couche réticulée : une modification de l'énergie interfaciale vis-à-vis du copolymère à blocs induisant une orientation exclusivement fingerprint n'est que peu probable. Les conditions de greffage des deux hPS, de 250°C pendant 5 minutes pourraient être la cause de cette absence d'alignement. Dû à la température utilisée, plus élevée que lors du greffage de SC-7 un fluage des ménisques de mouillage de la sous-couche réticulée peut avoir lieu, obstruant l'accès au guide directionnel sous-jacent. L'absence du greffage du hPS aurait mené à une cartographie équivalente à celle de l'image de gauche : un effet de la température est bien présent.

Le remplacement du guide de sous-couche hPS par un guide de sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-2) sans affinité préférentielle est réalisé afin de différencier l'influence de la chemo-

épitaxie de l'influence de la grapho-épitaxie, présente dans le procédé par les ménisques de mouillage de la sous-couche réticulée. Ainsi, une surface entièrement sans affinité pour le copolymère à blocs est obtenue. Contre toute attente, le greffage d'une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-2) sans affinité préférentielle pour le copolymère à blocs comme guide directionnel sur une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-5) induit un alignement des blocs du copolymère. Un effet de la grapho-épitaxie est donc présent. Toutefois des zones où le copolymère à blocs est parallèle au substrat sont présentes et détériorent la qualité de l'alignement, et donc la fenêtre de procédé. La **Figure IV - 31** est une image CD-SEM caractéristique de ces zones. Elles engendrent un nombre de défauts généralement supérieur à 300 défauts par μm^2 soit en dehors de l'échelle des cartographies de défektivité.

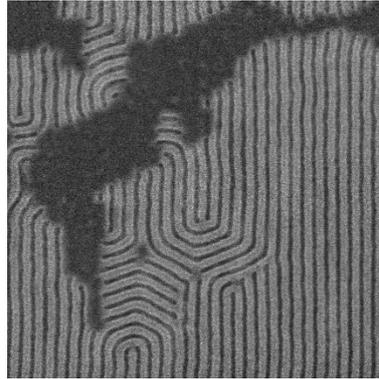


Figure IV - 31: Image CD-SEM de l'orientation d'un copolymère à blocs de période 32 nm avec le procédé ACE lors du greffage d'une sous-couche SC-2 comme guide directionnel

En surface libre, les deux sous-couches considérées séparément orientent le copolymère à blocs perpendiculairement au substrat sans défauts. En revanche, la combinaison des sous-couches (SC-5 + SC-2) donne naissance à quelques zones où le copolymère à blocs n'est pas perpendiculaire, toutefois moins nombreuses que ici. Une interprétation plus poussée est nécessaire pour conclure due aux nombreux défauts présents dans l'alignement.

Pour les facteurs de multiplication 3 et 4 une fenêtre de procédé est présente, représentée sur les cartographies de défektivité de la **Figure IV - 32**.

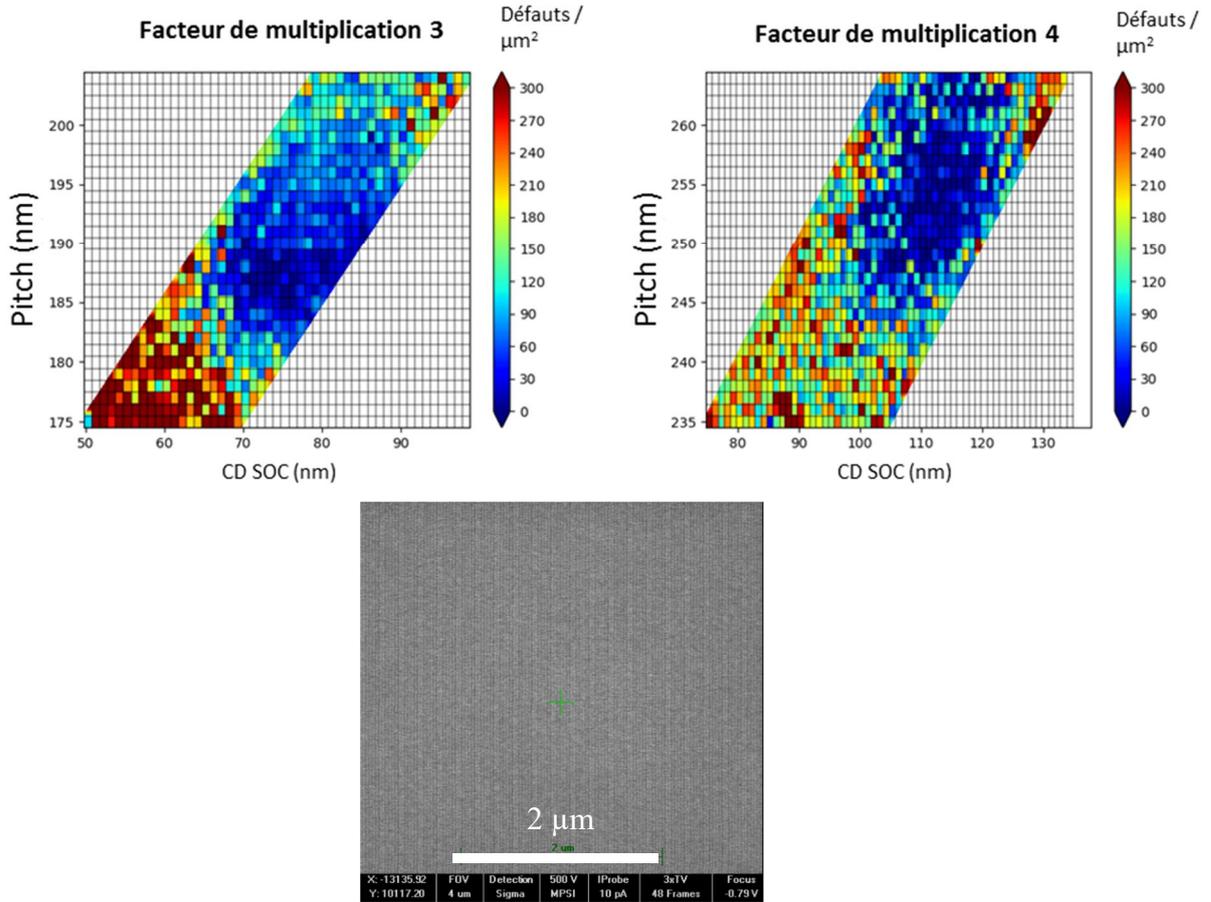


Figure IV - 32: Cartographie de défautivité de l'alignement d'un copolymère à blocs de période 32 nm pour les facteurs de multiplication 3 et 4 avec la SC-2 comme guide. Image CD-SEM pour un facteur de multiplication 3 de l'alignement des blocs de 20µm² sans défauts

Les zones où le copolymère à blocs n'est pas orienté perpendiculairement sont très présentes pour le facteur de multiplication 2 mais moins nombreuses, voire inexistantes, pour les facteurs de multiplication supérieurs. Cette observation pourrait justifier de la présence d'un espace vacant entre les ménisques de sous-couche réticulée où se greffe la sous-couche SC-2. La densité des motifs étant plus relâchée sur une aire équivalente l'effet du guide est moins présent. L'alignement perpendiculaire d'un copolymère à blocs est favorable quand l'énergie interfaciale entre la sous-couche et les blocs du copolymère est minimale, telle que :

$$\gamma_{CPB-SC} = \gamma_{S-g} \frac{A_{S-g}}{A} + \gamma_{S-f} \frac{A_{S-f}}{A} + \gamma_{M-g} \frac{A_{M-g}}{A} + \gamma_{M-f} \frac{A_{M-f}}{A}$$

Equation IV - 1: Expression de l'énergie interfaciale entre la sous-couche (SC) et le copolymère à blocs (CPB) en chemo-épitaxie (Delgadillo 2014)

Où $\gamma_{S/M-g/b}$ correspond à l'énergie interfaciale (du styrène (S) ou du méthacrylate de méthyle (M)) par rapport au guide (g) ou au fond de substrat (f) et A l'aire interfaciale correspondante. Une modification du matériau de guide entraîne irrémédiablement une modification de l'énergie interfaciale. La taille du guide restant identique entre les trois facteurs de multiplication étudiés, seul l'aire interfaciale est modifiée. L'énergie interfaciale du guide par rapport au copolymère à blocs est de plus en plus réduite dans l'**Equation IV - 1**, au profit de l'énergie interfaciale entre le fond de substrat et le copolymère à blocs, qui réduit les défauts d'orientation du copolymère à blocs.

Le nombre de défauts présents avec la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2 utilisée comme guide est inférieur au nombre de défauts obtenus pour le moment avec le procédé de référence pour un facteur de multiplication 3 et 4. Pour le facteur de multiplication 3, la fenêtre de procédé se trouve aux alentours d'un pitch de 190 nm soit 6 fois la période du copolymère à blocs et à 255 nm soit 8 fois la période du copolymère à blocs. L'étude des cartographies de période (cf. **Annexe n°6 : Cartographie des périodes**) présente des zones très uniformes justifiant d'un bon alignement des blocs.

IV22.B Modification du CD guide par modification de l'épaisseur d'espaceur déposée

Les différents procédés de chemo-épitaxie présentés dans la partie **I33.B** possèdent des CD de guide allant de 0,45 à plus de 1,5 L_0 . Il n'existe pas de CD de guide universel en fonction des procédés de chemo-épitaxie. Le procédé de référence possède pour un copolymère à blocs de période 32 nm un CD d'espaceur de 13 nm (26 nm d'épaisseur déposée) soit égal à 0,43 L_0 . Afin de déterminer le CD de guide optimal pour le procédé, différents CD de guide sont générés. Le CD de l'espaceur, formant plus tard le guide directionnel est varié en modifiant l'épaisseur d'espaceur déposée. Les cartographies de défektivité après procédé DSA sont présentées sur la **Figure IV - 33**.

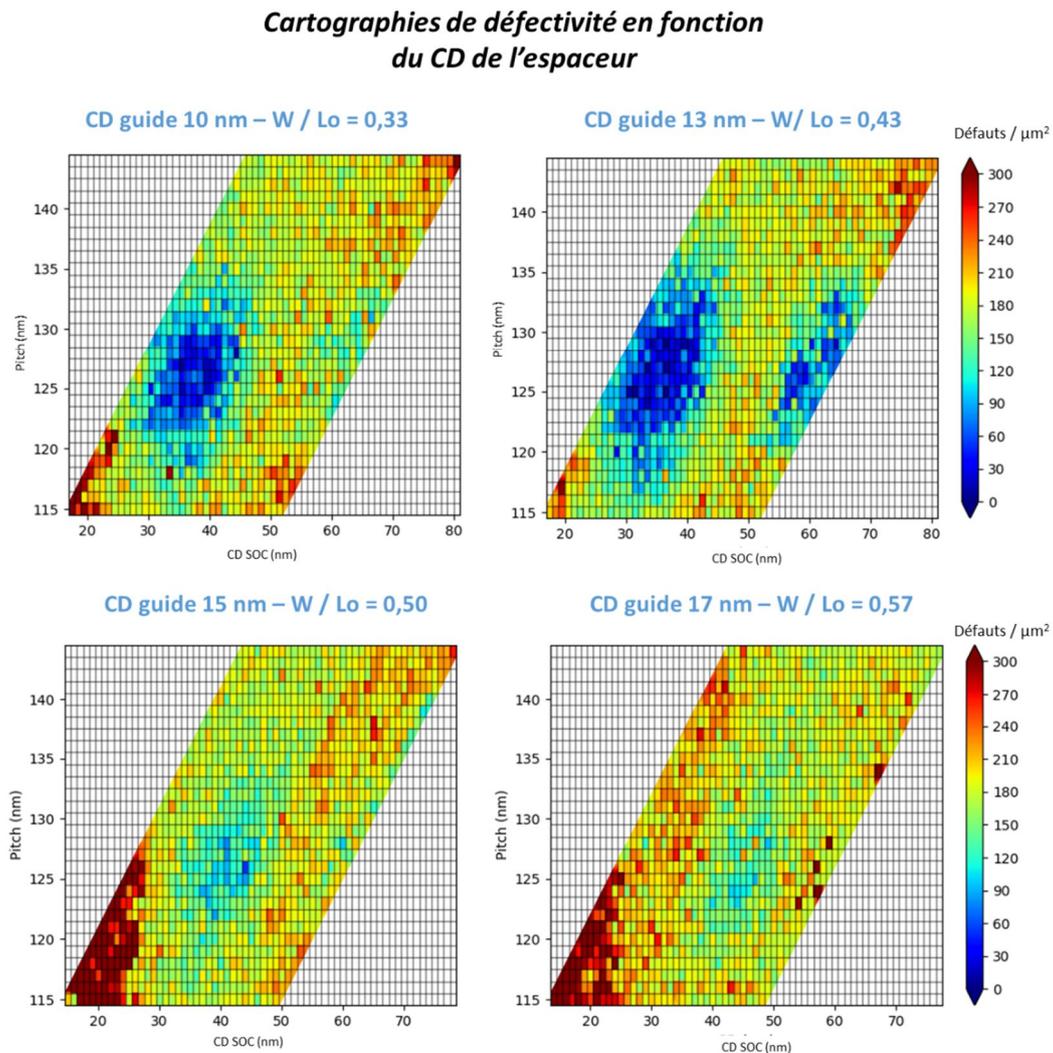


Figure IV - 33: Cartographies de défektivité d'un copolymère à blocs L32 pour un facteur de multiplication 2 pour 4 CD de guide différents établis avec le procédé de référence

Pour les CD de guide inférieurs à $0,5 L_0$, soit des CD d'espaceurs de 10 et 13 nm, le copolymère à blocs est aligné, visible par une fenêtre de procédé qui se dégage nettement. Pour les valeurs de CD de guide supérieures ou égales à $0,5 L_0$, soit des CD d'espaceurs de 15 et 17 nm, une fenêtre de procédé est visible, mais l'alignement du copolymère à blocs présente de plus nombreux défauts.

Les fenêtres de procédé observées sont toutes situées aux alentours d'une valeur de pitch correspondant à $4 L_0$. En revanche, elles possèdent une valeur de CD SOC qui varie en fonction du CD du guide. L'évolution est présentée dans le **Tableau IV - 2**.

Epaisseur SiN déposée (nm)	20	26	30	35
CD guide (nm)	10	13	15	17
CD SOC (nm)	35	35	40	45
Fenêtre procédé CD SOC (nm)	30-40	30-40	35-45	40-50
CD SOC / L_0	1,1	1,1	1,25	1,41

Tableau IV - 2 : Evolution du CD SOC de la fenêtre de procédé en fonction du CD du guide pour le procédé ACE

L'augmentation du CD de l'espaceur engendre un décalage de la fenêtre de procédé vers des CD de SOC plus élevés. La valeur de CD SOC permettant le meilleur alignement était attendue à une valeur de 45 nm (cf. **Figure IV - 20 - gauche**), où trois lamelles, une de PS au centre et deux de PMMA au bord seraient présentes entre les guides directionnels. C'est pour un CD d'espaceur de 17 nm que la fenêtre de procédé est présente pour cette valeur.

L'augmentation du nombre de défauts dans l'alignement des blocs du copolymère avec l'augmentation du CD de guide peut-être expliquée par plusieurs hypothèses:

- la modification d'énergie interfaciale entre l'interface inférieure et le copolymère à blocs : Pour une même aire, le CD du guide étant plus large, sa contribution à l'énergie de surface de l'interface inférieure est plus élevée, rendant la surface plus affine pour le PS et modifiant la valeur de l'énergie interfaciale.

- la modification du ménisque de mouillage : qu'un guide soit présent entre les ménisques de la sous-couche réticulée ou pas, l'augmentation du CD de guide influe sur la forme et la topographie des ménisques, pouvant induire une hausse du nombre de défauts.

- le passage d'un procédé de grapho-épitaxie à un procédé de chemo-épitaxie : dans l'hypothèse où, pour un CD espaceur de 13 nm le procédé est essentiellement un procédé de grapho-épitaxie (dû à la chute des ménisques de sous-couches l'un sur l'autre et l'absence de guide), l'augmentation du CD de l'espaceur pourrait permettre le greffage d'un guide entre les ménisques de la sous-couche (dû à un espace plus large) et donner un procédé gouverné par un alignement par chemo-épitaxie. Ainsi, un CD SOC en centre de fenêtre de procédé de 45 nm correspondant au schéma de gauche de la **Figure IV - 20** serait obtenu.

IV22.C Modification de la nature chimique de l'espaceur

Les espaceurs en SiN sont dans cette partie remplacés par des espaceurs en SiO₂ déposés par PEALD à 50°C. D'une part, leur méthode de dépôt, par PEALD, permet l'obtention d'une meilleure uniformité sur la plaque : une meilleure reproductibilité de puce à puce est attendue

par rapport à des espaceurs en SiN. D'autre part, dû à leur température de dépôt, les espaceurs en SiO₂ sont gravés plus rapidement. Leur utilisation permettrait alors de réduire la durée d'exposition au HF de la sous-couche SC-5 déjà présente, mais également du substrat TiN sous-jacent.

La **Figure IV - 34** présente trois images CD-SEM correspondant à l'état des guides (à gauche et au centre) et à l'uniformité du motif (à droite) après retrait des espaceurs par gravure humide.

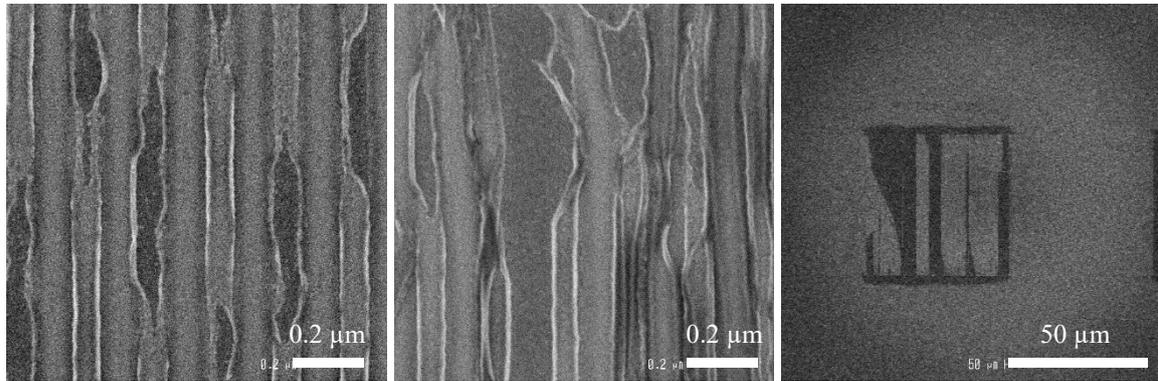


Figure IV - 34: Images CD-SEM de la sous-couche réticulée après retrait des espaceurs en SiO₂ - à gauche et au centre image des guides / à droite image d'un motif (50*50 μm)

Sur l'image de gauche et du centre, un arrachement de la sous-couche est visible par endroit, empêchant par la suite tout alignement du copolymère à blocs. Sur un même motif, des zones de non-uniformité sont présentes. Il est possible que la sous-couche réticulée possède une plus grande affinité pour les espaceurs en SiO₂ que pour les espaceurs en SiN, expliquant l'arrachement des guides visible sur les images CD-SEM. L'effet de la gravure n'est pas reproductible de puce à puce, ni au sein d'un même motif.

Le copolymère à blocs, déposé et recuit sur les guides, présente différents cas représentés sur la **Figure IV - 35** obtenus sur une même puce à un facteur de multiplication de 2.

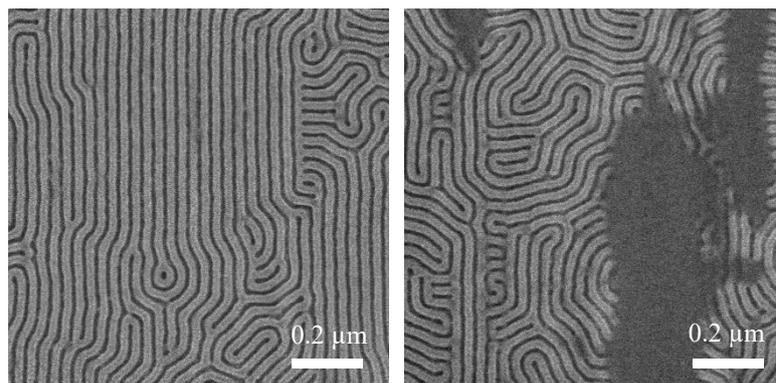


Figure IV - 35 : Image CD-SEM pour un facteur de multiplication 2 du copolymère à blocs L32 après procédé ACE sur des espaceurs en SiO₂

L'image de gauche présente des blocs de copolymère alignés grâce au procédé ACE, et obtenus à partir d'espaceurs en SiO₂. L'image de droite sélectionnée sur un autre motif confirme que l'arrachement de la sous-couche observée sur les guides impacte le copolymère à blocs : la zone en gris foncé correspond à un copolymère à blocs orienté parallèlement au substrat, dû à l'absence de sous-couche (SC-5), retiré lors de la gravure humide des espaceurs. Aucune

cartographie de défektivité n'a pu être établie. La recette CD-SEM ne prend des images que sur deux tiers des motifs. Le dernier tiers correspond à des zones où aucun focus n'a pu être réalisé et où aucune image n'a pu être prise.

Les espaceurs en SiO₂, bien que très intéressants de par leurs propriétés (dépôt uniforme par ALD, vitesse de gravure à l'HF élevée) ne sont pour l'instant pas utilisables pour le procédé ACE. Une étude est encore nécessaire afin de comprendre pourquoi une telle différence est observée entre les deux types d'espaceurs utilisés.

IV22.D Autres modifications

D'autres modifications de procédé, non présentées ici, ont été réalisées, telle que l'effet de la diminution de la gravure humide, de 60 à 45 secondes, la modification de la gravure du guide de SOC, ou encore la diminution de la hauteur des espaceurs, gérée par l'épaisseur du guide de SOC sur lequel ils sont déposés. Les résultats obtenus ne permettent pas d'améliorer la compréhension du procédé ni d'améliorer l'alignement du copolymère à blocs et ne sont pas présentés ici.

Une modification qui n'a pu être réalisée faute de matériau disponible mais qui joue un rôle dans les procédés de chemo-épitaxie est la modification de la composition massique de la sous-couche PS-*r*-PMMA. L'augmentation ou la diminution du taux de PS peut induire ou au contraire diminuer le taux de défauts.

IV.3 Variante avec des sous-couches greffées

Outre la sous-couche PS-*r*-PMMA réticulable, l'étude du greffage sélectif a également porté sur des sous-couches greffables permettant de définir des systèmes PS-*r*-PMMA / hPS pour une intégration en chemo-épitaxie. Les sous-couches greffables, au contraire des sous-couches réticulables, ne génèrent pas de particules après gravure humide de HF (**Tableau III-16**) et sont plus facilement gravées, évitant une consommation trop importante des motifs de PS lors du transfert des motifs dans le substrat.

IV3.1 Choix de la sous-couche greffable

Trois sous-couches PS-*r*-PMMA greffables sont disponibles pour l'étude : deux sous-couches avec des extrémités de chaîne engendrant un greffage rapide, SC-1 de masse molaire supérieure à 15 kg/mol et SC-2 de masse molaire inférieure à 5 kg/mol, et une sous-couche avec des extrémités de chaînes engendrant un greffage lent SC-4 de masse molaire comprise entre 10 et 15 kg/mol.

Les sous-couches sont greffées soit sur des substrats TiN obtenus après dépôt (PVD) en l'absence de motifs soit sur des substrats TiN ayant subi l'ensemble des étapes du procédé ACE (effet des gravures, du dépôt d'espaceurs, ...) en présence de motifs. Un traitement HF de 45 secondes est réalisé sur chacune des sous-couches avant dépôt du copolymère à blocs (ou greffage du guide hPS et dépôt du copolymère dans le cas du procédé ACE). Le **Tableau IV - 3** récapitule les résultats obtenus.

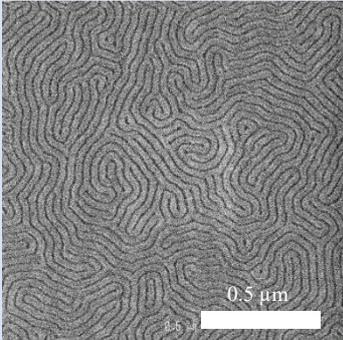
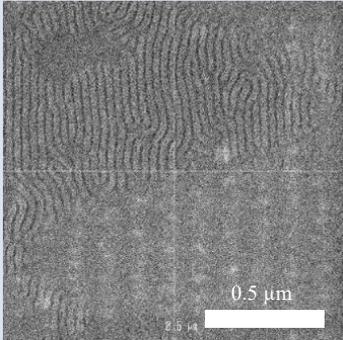
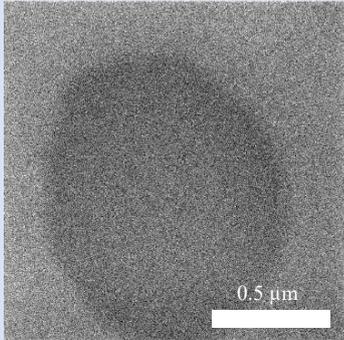
Sous-couche	SC-1 – Mn > 15 kg/mol	SC-2– Mn < 5 kg/mol	SC-4 – 10 < Mn < 15 kg/mol
Substrat TiN (cf. Figure III-19)	CPB : Orientation perpendiculaire	CPB : Orientation perpendiculaire	CPB : Orientation parallèle et démouillage
Substrat TiN après étapes du procédé ACE	CPB : Orientation perpendiculaire et alignement fingerprint	CPB : Orientation perpendiculaire et parallèle - début d'alignement dans les zones parallèles	CPB : Orientation parallèle et démouillage
			

Tableau IV - 3: Comparaison de l'effet du HF sur l'orientation d'un copolymère à blocs L32 déposé sur trois sous-couches PS-*r*-PMMA ayant subi un traitement HF de 45 secondes. Greffage sur substrat TiN en surface libre ou sur substrat TiN après procédé ACE en présence de motifs

Sur un substrat TiN les deux sous-couches à greffage rapide (SC-1 et SC-2) permettent de conserver l'orientation perpendiculaire des blocs après une gravure humide de HF de 45 secondes. En revanche, dans le cas de la sous-couche à greffage lent (SC-4), aucune orientation perpendiculaire du copolymère à blocs n'est visible (cf. partie III3.3).

Lorsque les sous-couches sont greffées sur le TiN dans le procédé ACE, les résultats présentent une légère différence. La sous-couche SC-2, de plus faible masse molaire, présente deux zones d'orientations différentes du copolymère à blocs (perpendiculaire et parallèle au substrat), et ce à la fois dans les zones avec des motifs d'espaceurs que dans les zones sans motifs sur le reste de la plaque, où le substrat TiN seul est présent. Cette différence d'orientation peut être due à l'état de surface du TiN, oxydé lors des différentes étapes de gravure. Ainsi, il est possible que des zones du substrat présentent une vitesse de gravure humide plus élevée, due à l'oxydation du TiN engendrant un retrait de la sous-couche SC-2. Ce retrait n'est en revanche pas visible dans le cas de la sous-couche SC-1. Sa masse molaire plus élevée rend son épaisseur greffée plus importante : elle peut nécessiter une durée de gravure humide plus longue pour être retirée. De plus, l'enchevêtrement des chaînes est augmenté (dû à la masse molaire) ralentissant le retrait des chaînes. Sans modification du substrat TiN (désoxydation, dépôt par ALD, ...) la sous-couche SC-2 n'est pas utilisable pour le procédé ACE.

Bien que la sous-couche SC-1, greffée sur TiN après le procédé ACE ne subisse aucune différence apparente, les blocs du copolymère ne sont pas alignés, contrairement à ce qui était obtenu avec la sous-couche réticulée SC-5. La diminution de la masse molaire de la chaîne, et de fait de son épaisseur greffée (SC-1 à SC-2) s'accompagne d'un alignement des blocs mais de la différence d'orientation évoquée précédemment.

La sous-couche PS-*r*-PMMA greffable SC-1 seule peut être utilisée pour le procédé ACE.

Deux concentrations massiques de sous-couches SC-1 sont comparées : la concentration massique de référence de 2 %, déposant une épaisseur de sous-couche d'environ 80 nm et une concentration massique de 0,25 %, déposant une épaisseur de 10 nm.

Les images CD-SEM de la **Figure IV - 36** présentent les morphologies des guides de sous-couche après retrait des espaceurs par gravure humide pour les deux épaisseurs de sous-couches déposées, 80 nm (à gauche) et 10 nm (à droite).

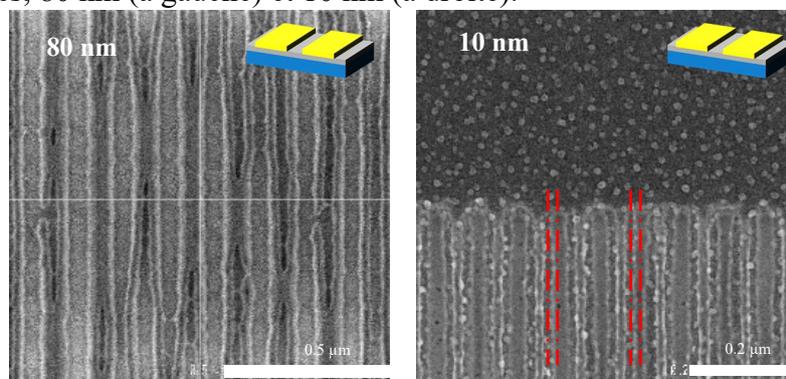


Figure IV - 36: Images CD-SEM des guides de sous-couche SC-1 après greffage, rinçage et retrait des espaceurs par gravure humide pour deux épaisseurs déposées de sous-couche. A gauche 80 nm / A droite 10 nm

Pour une épaisseur de sous-couche déposée de 80 nm, la sous-couche est greffée sur toute la hauteur de l'espaceur. Le retrait des espaceurs induit une chute des motifs formés, comme présenté sur la figure de gauche. Ce phénomène est dû au rapport d'aspect important des ménisques de sous-couche après retrait des espaceurs.

Au contraire, l'image de droite présente la sous-couche déposée à une épaisseur de 10 nm. La hauteur de sous-couche greffée sur les espaceurs est plus faible (en prenant en compte toutefois un ménisque de mouillage) et leur retrait n'entraîne ainsi pas d'importante modification. Les observations CD-SEM montrent la présence d'un espace vacant pour le greffage du guide directionnel (signalé en rouge sur la **Figure IV - 36** droite) après retrait de l'espaceur.

A la suite des gravures humides d'HF en présence d'une sous-couche, un rinçage PGMEA est toujours effectué pour nettoyer la surface de potentiels résidus. Quel que soit l'épaisseur de sous-couche déposée, un rinçage PGMEA offre la même morphologie finale, représentée sur la **Figure IV - 37**. Les guides observés précédemment ne sont plus présents.

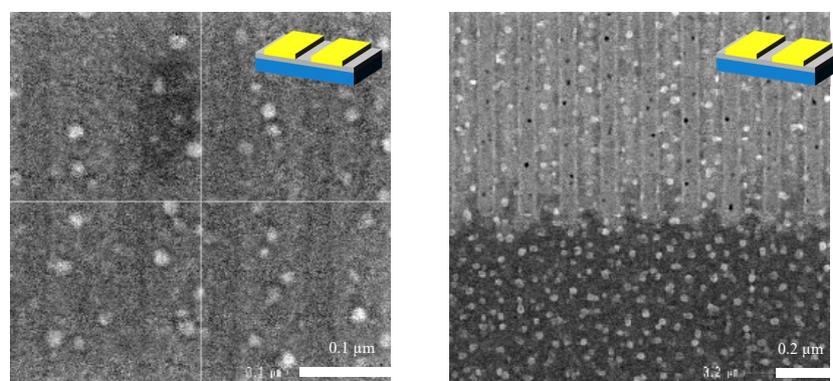


Figure IV - 37: Morphologie des motifs de guide formés par la sous-couche greffée après retrait des espaceurs et rinçage PGMEA

Les guides de sous-couche PS-*r*-PMMA anciennement greffés sur l'espaceur ont pu soit s'effondrer l'un sur l'autre et ainsi rester présents sur le substrat, soit se sont solubilisés lors du rinçage PGMEA. La seconde hypothèse est la plus probable. Dans le chapitre III, le traitement HF d'une sous-couche greffée sur un substrat silicium oxydé cassait les liaisons covalentes entre l'oxyde de silicium (qui peut être assimilé à l'espaceur ici) et la sous-couche, sans toutefois engendrer un retrait de la sous-couche à cette étape. Le même phénomène peut avoir lieu ici. La hauteur des espaceurs étant de 60 nm environ, une épaisseur plus faible est préférée, permettant de ne pas recouvrir entièrement l'espaceur et ralentir son retrait lors de l'étape de gravure humide. **Dans la suite de l'étude, la sous-couche SC-1 est déposée à 10 nm.**

Le réseau de lignes provenant de la gravure du TiN entre les motifs de SOC (cf. partie IV11.B) est également visible, malgré la présence d'une sous-couche greffée.

IV3.2 Etude de la topographie des guides

La topographie des guides est étudiée par AFM après greffage de la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 et retrait des espaceurs par gravure humide et rinçage PGMEA.

Afin d'obtenir une observation plus fine des motifs observés, une caractérisation AFM est réalisée avec une pointe dite « ultrasharp ». Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure IV - 38**, avec la caractérisation AFM à gauche et une coupe avec la topographie à droite.

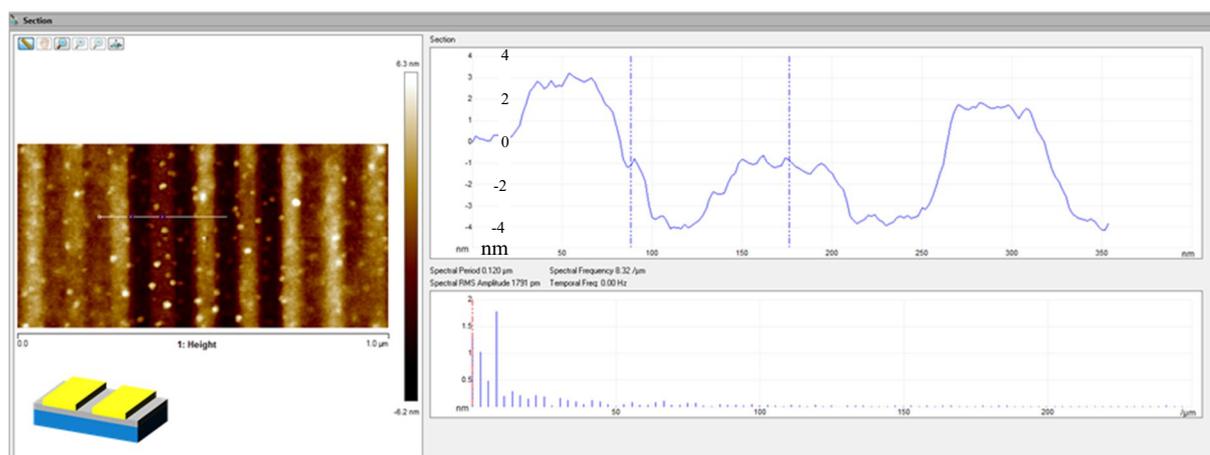


Figure IV - 38: Caractérisation AFM et coupe en topographie des guides dans le cas d'une sous-couche SC-1 après gravure humide et rinçage PGMEA

La caractérisation AFM, comme la caractérisation CD-SEM (**Figure IV - 37**) met en évidence pour le motif étudié la présence de guides de période 120 nm et de CD 75 nm, et ce avec une topographie faible de 3 à 5 nm correspondant aux dimensions de lithographie. Les caractéristiques des espaceurs ne sont pas visibles par AFM après rinçage PGMEA. Ce résultat confirme l'absence d'alignement du copolymère à blocs observé précédemment.

Avec un CD d'espaceur de 13 nm la sous-couche SC-1 permet de définir un guide chimique (cf. **Figure IV - 36** droite) pour une future étape de chemo-épitaxie. Toutefois, le rinçage PGMEA (qui peut être comparé au dépôt d'un copolymère à blocs ou d'une sous-couche) provoque l'effondrement des motifs de la sous-couche à l'endroit où se trouvaient les espaceurs. L'espace vacant sur le substrat est occulté par la sous-couche empêchant le greffage sélectif d'un guide de polystyrène et l'alignement du copolymère à blocs qui en résulte.

Dans le cas d'une sous-couche de plus faible épaisseur SC-2 un alignement est présent. Les chaînes de sous-couche étant plus courtes leur chute de part et d'autre de l'espace vacant sur le substrat ne le recouvrent pas complètement, et le greffage d'un guide directionnel permet d'aligner le copolymère à blocs. Toutefois, l'utilisation de cette sous-couche n'est pas possible due à la double orientation des blocs obtenue (cf. **Tableau IV - 3**)

IV3.3 Optimisation du procédé avec une sous-couche greffée

En partant du principe que l'absence d'alignement du copolymère à blocs sur les sous-couches greffées est due à l'effondrement des guides de sous-couche, cela signifie que 9 nm de sous-couche s'effondrent de part et d'autre de l'espaceur. Un recouvrement de 18 nm est alors présent. Pour répondre à ce problème, les CD des espaceurs doivent être augmentés, et ce en augmentant l'épaisseur d'espaceur déposé. Dans un premier temps, l'épaisseur d'espaceur déposée est ainsi augmentée de 26 à 35 nm puis 50 nm pour des CD d'espaceurs correspondant de 13, 17 et 25 nm. Les images de la **Figure IV - 39** présentent une vue de dessus de l'assemblage du copolymère à blocs après les étapes du procédé ACE.

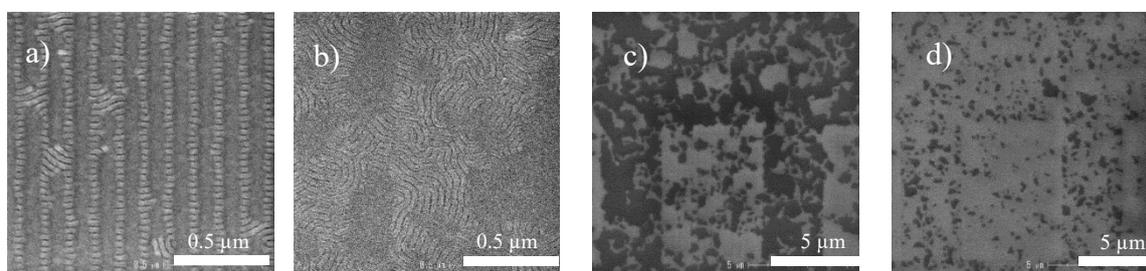


Figure IV - 39: Images CD-SEM représentant l'orientation du copolymère à blocs avec des espaceurs déposés à 50 nm ($CD_{\text{espaceur}} 25 \text{ nm}$) a) gravure de l'espaceur arrêtée par un dispositif de fin d'attaque (DFA). b) c) d) sur-gravure de l'espaceur +100% b) et c) centre plaque centre de plaque d) bord de plaque

L'image de gauche présente l'assemblage d'un copolymère à blocs avec un espaceur déposé à 50 nm d'épaisseur, soit un CD d'espaceur visé de 25 nm, dont la gravure de l'espaceur a été arrêtée par un dispositif de fin d'attaque (DFA) au bout de 20 secondes. Le copolymère à blocs est orienté perpendiculairement sous forme d'échelle dont le CD correspond au CD où se trouvait le guide de SOC. Les espaceurs n'ont pas été entièrement gravés en fond de tranchée. Ainsi, la sous-couche est greffée sur le SiN résiduel : la gravure humide retire donc à la fois le SiN et la sous-couche greffée dessus. A l'endroit où l'espaceur était déposé, la sous-couche PS-*r*-PMMA n'est alors plus présente pour orienter les blocs perpendiculairement au substrat : le copolymère à blocs est parallèle.

La durée de gravure est progressivement augmentée en ajoutant une sur-gravure, de 5, 10 puis 20 secondes. Malgré une durée de gravure deux fois plus conséquente le copolymère n'est pas orienté perpendiculairement sur toute la surface de la plaque (**Figure IV - 39 -b**) : des résidus d'espaceurs sont toujours présents. De plus, une différence entre le bord et le centre de la plaque se dégage nettement (**Figure IV - 39 c**) et **d**) due à l'épaisseur de SiN déposée non uniforme. Le centre de la plaque possède une épaisseur de SiN résiduelle plus importante, caractérisée par de nombreuses tâches noires (copolymère à blocs parallèle). Au contraire, en bord de plaque, l'épaisseur de SiN restante est plus faible. Au vu de ces images l'inhomogénéité entre le bord et le centre de la plaque est conséquente. Une durée de gravure trop longue peut induire une modification du substrat TiN dans les endroits où il n'est pas recouvert de résidus

de SiN (intérieur des espaceurs (ex-guides de SOC), bord de plaque (épaisseur SiN plus faible) et induire de la défektivité dans les étapes ultérieures.

Le travail avec des espaceurs de CD supérieur à 20 nm n'est pas poursuivi, dû aux inhomogénéités de dépôt et aux difficultés rencontrées en gravure. La nécessité d'un espaceur déposé de manière plus uniforme est nécessaire. Pour cela soit l'espaceur peut être déposé à plus haute température (mais à une température inférieure à la température de dégradation du SOC) soit avec un dépôt plus conforme tel que l'ALD pour avoir la même épaisseur de film à graver sur toute la plaque.

L'approche avec une sous-couche greffée ne convient pas pour le moment. Une modification de l'intégration est nécessaire. Des pistes d'améliorations seront proposées en perspectives.

IV3.4 Différence entre les sous-couches greffées et réticulées

La forme des guides entre les deux sous-couches, réticulées et greffées, est très différente. La sous-couche greffée ne laisse apparaitre que peu de topographie de guides au contraire de la sous-couche réticulée où la topographie est très présente grâce au ménisque de mouillage de plusieurs dizaines de nanomètres qui est conservé après les étapes de procédé.

La principale raison d'absence de ménisque de mouillage avec une sous-couche greffée est sa différence au niveau physico-chimique avec une sous-couche réticulée. La sous-couche greffée, bien que attachée au substrat par une liaison covalente, reste sensible au milieu, à savoir à la température et aux solvants utilisés. L'extrémité de la chaîne non greffée peut-être solubilisée dans les solvants utilisés (étapes de rinçage ou de dépôt de matériaux ultérieurs), alors qu'une augmentation de la température (lors du greffage du guide ou de l'auto-assemblage de copolymère à blocs) augmente la mobilité de ses chaînes. Lors du retrait par gravure humide des espaceurs, la sous-couche anciennement greffée sur son flanc présente sur la plaque (**Figure IV - 36** – gauche). Un rinçage PGMEA la solubilise et engendre son retrait, hormis à l'interface avec le substrat où elle est toujours greffée.

La sous-couche réticulée est au contraire insensible au milieu : une mise en contact avec un solvant ou un recuit ne change pas sa morphologie après retrait des espaceurs, permettant la formation de guides physiques permettant l'alignement des blocs du copolymère.

Bien que de bons résultats soient obtenus avec l'utilisation d'une sous-couche réticulée, cette intégration présente de nombreux points à améliorer tel que le ménisque de mouillage de la sous-couche et des points à solutionner tel que la gravure de cette sous-couche.

IV.4 Conclusion

Ce chapitre a présenté la mise en place et l'optimisation du procédé ACE permettant l'alignement des copolymères à blocs par chemo-épitaxie.

La première partie de l'étude s'est axée sur l'implémentation du procédé ACE, d'une part par la caractérisation des guides et d'autre part lors de l'auto-assemblage du copolymère à blocs. Il en ressort que la sous-couche réticulée déposée entre les espaceurs forme un ménisque de mouillage le long de ceux-ci. Le retrait des espaceurs par gravure humide de HF permet de conserver ces ménisques. Toutefois, des défauts sont présents: différences de topographie,

arrachement de sous-couche, ...plus nombreux plus les motifs sont denses. L'état de surface des guides n'est pas homogène et peut induire de la défektivité dans la suite du procédé. D'autre part, l'espace laissé vacant par les espaceurs où doit se greffer le guide directionnel de hPS n'est pas visible par CD-SEM, et n'est que difficilement caractérisable par AFM. Pour l'instant, aucune caractérisation ne permet d'affirmer avec certitude qu'un espace est bien vacant entre les ménisques de mouillage de la sous-couche réticulée.

Le procédé de référence a permis de définir une fenêtre de procédé pour l'alignement des copolymères à blocs pour un facteur de multiplication de 2, à un pitch correspondant à 4 fois la période du copolymère à blocs et pour une valeur de CD de SOC correspondant à $n L_0$. Pour les facteurs de multiplication plus élevés, 3 et 4, aucune fenêtre de procédé n'est visible. L'hypothèse d'un alignement des blocs par un procédé hybride grapho-chemo-épitaxie est envisageable.

La seconde partie de ce chapitre s'est axée sur l'optimisation du procédé tel que caractérisé dans la partie précédente. Les paramètres appliqués au copolymère à blocs (épaisseur, temps et température de recuit) et les modifications appliquées au guide sont caractérisés via les cartographies de défektivité du copolymère à blocs (par modification de la fenêtre de procédé). L'augmentation du CD de l'espaceur diminue la taille de la fenêtre de procédé observée et engendre un décalage de celle-ci : pour un CD de 13 nm l'alignement est centré sur une valeur de CD SOC proportionnelle à $n L_0$. Pour un CD de 17 nm cette valeur correspond à $(n + 0.5) L_0$. La modification du guide directionnel, notamment en remplaçant le guide de PS par un guide de PS-*r*-PMMA, a permis d'obtenir des fenêtres de procédé jusqu'à des facteurs de multiplication de 4 grâce à la modification de l'énergie interfaciale entre le copolymère à blocs et l'interface inférieure.

Lorsque la sous-couche réticulée est remplacée par une sous-couche greffée, aucune topographie n'est présente après retrait des espaceurs et rinçage, dû à la chute des motifs de la sous-couche. Le copolymère à blocs possède une orientation équivalente à celle d'un substrat sans motifs directionnels. L'augmentation du CD espaceur n'offrant pas de solution satisfaisante, dû aux inhomogénéités du dépôt, engendrant des résidus d'espaceurs trop nombreux, cette approche n'est pas considérée comme intégrable pour le moment.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ce manuscrit de thèse expose les travaux mis en place dans le cadre du développement d'un nouveau procédé DSA de chemo-épitaxie, le **procédé ACE**. Ce procédé vise à aligner les copolymères à blocs high χ à partir de la lithographie par espaceurs pour des applications lignes / espaces. Les motifs de lithographie définissant la taille du transistor ont subi, depuis l'énoncé de la dite loi de Moore en 1965, une division de leurs tailles par deux et ce tous les deux ans. Néanmoins, ces dernières années, un fort ralentissement s'est fait ressentir : la lithographie optique ne permet plus de continuer ce cycle de miniaturisation. Des différentes techniques ayant alors vu le jour, c'est l'auto-assemblage dirigé (DSA) des copolymères à blocs qui est retenu pour l'étude présente.

Une première partie du travail, réalisée dans le **chapitre I**, a consisté à effectuer **une étude bibliographique approfondie** à la fois sur les copolymères à blocs mais également sur les procédés de chemo-épitaxie permettent de les aligner pour une application ligne / espace dans les dispositifs CMOS. La comparaison des différents procédés a permis de mettre en avant leurs capacités, mais aussi leurs limites, notamment en termes de résolution. L'introduction d'un nouveau procédé, le procédé ACE, permet d'assurer la compatibilité de la chemo-épitaxie avec la lithographie optique (lithographie utilisée en production) pour l'intégration des copolymères à blocs à haute résolution dits high χ .

Dans le **chapitre II**, la mise en place de ce procédé a nécessité l'utilisation de différents **outils de caractérisation** et de **procédures de manipulation** nécessaires pour l'alignement d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de période 32 nm, utilisé comme preuve de concept avant le passage sur des copolymères blocs high χ . Le procédé de dépôt, d'assemblage et de gravure des copolymères à blocs est rappelé et sert de base à la présentation du procédé ACE. Ce dernier est réalisé à partir de la lithographie e-beam, permettant la définition d'une base complète comprenant différents motifs ligne / espace de différents CD et pitches. Ces motifs sont transférés dans le matériau servant de mandrel, le SOC, sur lequel est déposé le matériau espaceur. Deux matériaux espaceurs correspondant au cahier des charges, un SiN déposé par PECVD à 320°C et un SiO₂ déposé par PEALD à 50°C sont sélectionnés suite à l'étude des chimies de dépôt et de chimie de gravure humide des espaceurs. L'étape de greffage sélectif du guide de PS est caractérisée par mesure d'angle de contact de l'eau et par spectroscopie infrarouge, permettant d'estimer le pourcentage massique de PS au sein des systèmes de sous-couches définis. La définition des fenêtres de procédé est obtenue en mesurant le nombre de défauts dans l'alignement du copolymère à blocs sur des images CD-SEM. Chaque image correspond à un motif avec une commensurabilité précise (valeur pitch et CD entre guides) qui lui est propre. Le nombre de défauts mesuré par image permet de construire une cartographie de défektivité en fonction de la commensurabilité des motifs.

Le **chapitre III** a permis de **sélectionner des matériaux répondant aux contraintes du procédé ACE** en réalisant les essais sur des plaques en l'absence de motifs.

Dans un premier temps, des systèmes de sous-couches ont été mis au point pour être utilisés à l'étape de greffage sélectif dans le procédé ACE. Une sous-couche affine pour un bloc du copolymère est greffée sur une sous-couche sans affinité préférentielle préalablement greffée ou réticulée. Le but est de conserver, après greffage de la seconde sous-couche les propriétés de la première. La caractérisation du système de sous-couches obtenu a été réalisée par mesure d'angle de contact, spectroscopie infrarouge et orientation du copolymère à blocs. L'efficacité du greffage d'une seconde sous-couche est fonction de la masse molaire de celle-ci : plus elle est faible par rapport à celle de la première sous-couche et moins son greffage sera efficace. L'utilisation de sous-couches avec des extrémités de chaînes engendrant un greffage lent diminue également, à masse molaire égale, l'efficacité du greffage. Elles démouillent de la surface de la première sous-couche avant d'avoir eu le temps de se greffer. Trois sous-couches affines pour le bloc PS, dont le greffage sur une sous-couche sans affinité préférentielle PS-*r*-PMMA (greffable ou réticulable) ne modifie que peu ses propriétés ont été sélectionnées pour être ensuite intégrées au procédé ACE.

La seconde partie du chapitre a porté sur l'étude des substrats et sous-couches polymères pouvant résister à l'étape de gravure humide retirant les espaceurs. Le TiN a été sélectionné comme substrat pour le procédé, dû à sa résistance au HF supérieure à celle des autres matériaux étudiés et à sa faible rugosité de surface intégrable dans un procédé DSA. Les sous-couches polymères, en fonction de leur architecture ne sont pas toutes compatibles avec le procédé. Les sous-couches possédant des extrémités de chaînes à greffage lent sont modifiées lors d'un traitement de HF humide et n'orientent plus le copolymère à blocs perpendiculairement. Pour des temps de gravure humide supérieurs à plusieurs minutes, la sous-couche réticulée subit un phénomène de craquelage, dû à la tension au sein du film engendrant par endroit une orientation parallèle des blocs. Au contraire, avec une sous-couche greffée seule une légère hausse de la défektivité est observée : elle provient certainement de la gravure du TiN qui en partant retire des chaînes de sous-couches, entraînant une hausse du nombre de défauts sur le copolymère à blocs déposé par la suite. Les matériaux espaceurs ont été caractérisés en termes d'uniformité de dépôt et de gravure avec et sans présence d'une sous-couche, greffée ou réticulée à leur surface. En présence d'une sous-couche, leur vitesse de gravure est fortement réduite.

La **présentation et le développement du procédé ACE** forment le **chapitre IV**. Chaque étape du procédé ACE a fait l'objet d'une caractérisation fine, dans le but de mieux comprendre les phénomènes observés. La sous-couche réticulée, déposée de part et d'autre des espaceurs, forme un ménisque de mouillage le long de ceux-ci. Il empêche alors de déterminer, après retrait des espaceurs, la présence d'un espace vacant pour le greffage d'un guide affine pour un des blocs du copolymère (le hPS dans le cas présent). Une incertitude quant à la nature, grapho ou chemo-épitaxie du procédé est de fait présente. Avec le procédé dit de référence, un alignement du copolymère à blocs est obtenu pour un facteur de multiplication 2, avec un pitch de lithographie de 128 nm, soit 4 fois la période du copolymère à blocs et un CD entre espaceur (appelé CD SOC) de 32 nm correspondant à 1 L_0 . Pour des facteurs de multiplication de 3 et 4 aucun alignement des blocs n'est en revanche présent, probablement à cause du relâchement des contraintes sur le copolymère à blocs (augmentation des tailles pitch et CD SOC). L'uniformité sur la plaque et la reproductibilité du procédé de plaque à plaque sont étudiées. Bien qu'une fenêtre de procédé soit présente sur chaque puce et sur chaque plaque, celle-ci

diffère de puce à puce et de plaque à plaque due à une non-optimisation de toutes les étapes du procédé.

La deuxième partie du chapitre concerne l'optimisation du procédé. Différents paramètres ont été étudiés, d'une part concernant l'auto-assemblage du copolymère à blocs (durée, température de recuit et épaisseur) et d'autre part concernant la nature du guide, dans le but d'obtenir des fenêtres de procédé plus larges et à des facteurs de multiplication plus élevés. Une épaisseur de film de copolymère à blocs de $1,25 L_0$ permet d'observer une fenêtre de procédé pour des facteurs de multiplication de 2 et de 3, alors qu'une épaisseur de $0,75 L_0$ laisse entrevoir les ménisques de mouillage de la sous-couche, engendrant une forte hausse de défektivité dans l'alignement. La modification du CD du guide est obtenue en modifiant l'épaisseur d'espaceur déposée. Quel que soit le CD du guide, la fenêtre de procédé est centrée sur la même valeur de pitch. Toutefois, un décalage est visible au niveau du CD SOC, passant de $n L_0$ pour un CD d'espaceur de 13 nm à $n + 0.5 L_0$ pour un CD d'espaceur de 17 nm. En revanche, ce décalage dans la fenêtre de procédé est accompagné d'une augmentation du nombre de défauts de l'alignement, visible par des fenêtres de procédé plus étroites et avec un nombre de défauts minimums plus élevés. Afin de différencier l'effet de la grapho-épitaxie de la chemo-épitaxie, le guide directionnel de hPS a été remplacé par une sous-couche PS-*r*-PMMA afin de posséder une surface ayant en tout point une absence d'affinité préférentielle pour les blocs du copolymère. Cette modification a permis l'obtention de fenêtres de procédé à des facteurs de multiplication de 3 et de 4, avec toutefois des défauts d'orientation pour un facteur de multiplication 2. Des zones de plus de $20 \mu\text{m}^2$ en l'absence totale de défauts sont observables sur la plaque à des facteurs de multiplication de 3 et 4, faisant de ces conditions les conditions optimales.

Le remplacement de la sous-couche réticulée PS-*r*-PMMA par une sous-couche greffée n'a pas permis l'obtention d'un alignement des blocs. Dû aux étapes de rinçage, les motifs formés par la sous-couche PS-*r*-PMMA chutent et bloquent l'accès à l'espace laissé vacant sur le substrat pour le greffage d'un guide directionnel.

Les **perspectives** de cette thèse s'orientent suivant plusieurs voies. Dans un premier temps, le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de période 32 nm est remplacé par le copolymère à blocs high χ modifiés PS-*b*-PMMA de période 18 nm. Afin d'optimiser finement chaque paramètre du procédé, le remplacement de la lithographie e-beam par la lithographie à immersion est en cours avec la mise au point d'un masque spécialement dédié au procédé ACE. Il permettra l'obtention d'une ligne de base stable n'étant affectée que par les non-uniformités dû à la gravure (sèche et humide) et au dépôt des espaceurs.

Enfin, d'autres approches du procédé ont été étudiées avec l'utilisation d'une sous-couche greffée au lieu d'une sous-couche réticulée, dans le but de s'affranchir du ménisque de mouillage et de la possible absence de guide et de potentielles difficultés en gravure.

Perspectives

Persp-1 Alignement de copolymères à blocs high χ avec le procédé ACE

Le procédé ACE est un procédé mis en place en premier lieu pour aligner des copolymères à blocs high χ de période inférieure à 20 nm. Pour ce faire, un copolymère à blocs de période 18 nm (L18), constitué de blocs PS et PMMA modifiés est introduit (partie II21.A). La modification chimique présente sur chacun des blocs permet d'une part de diminuer la période du copolymère pour atteindre une période inférieure à la période limite du PS-*b*-PMMA de 22 nm et d'autre part de conserver la même énergie interfaciale entre chacun des blocs et l'interface supérieure, ne nécessitant pas l'utilisation d'un « top-coat ». L'orientation perpendiculaire du copolymère à bloc est conservée sur toute son épaisseur. L'alignement du copolymère à blocs high χ est réalisé avec le procédé ACE. Les images CD-SEM de l'alignement du L18 sont présentées sur la **Figure Persp - 1**. Le procédé mis en place requiert l'utilisation d'une sous-couche PS-*r*-PMMA réticulée et un CD d'espaceur de 8 nm. Le guide affine pour aligner le copolymère à blocs est formé soit avec la sous-couche hPS SC-7 soit avec la sous-couche PS-*r*-PMMA SC-2.

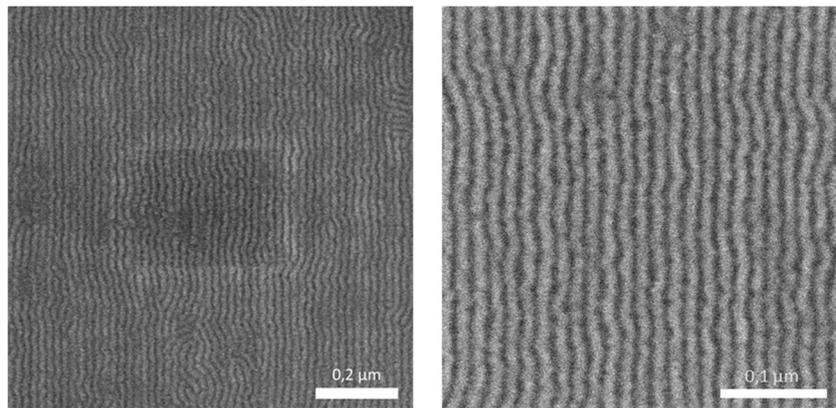


Figure Persp - 1: Images CD-SEM de l'alignement du copolymère à blocs PS-*b*-PMMA modifié de période 18 nm avec le procédé ACE

Quel que soit la sous-couche greffée pour guider l'assemblage (SC-7 ou SC-2), les blocs du L18 sont alignés pour des facteurs 2 et 3. Une optimisation du CD de l'espaceur et de l'interface est toutefois nécessaire pour améliorer l'alignement des blocs. Un travail sur la prise d'image et la mesure du nombre de défauts sur le logiciel Deboara doit être mené : pour l'instant la mesure du nombre de défauts est sujette à des erreurs de détection ne permettant pas la mise en place de cartographies de défektivité pour déterminer des fenêtres de procédé précises.

Persp-2 Modification de l'intégration

D'autres approches sont nécessaires afin de posséder une voie permettant d'intégrer la chemo-épitaxie par espaceurs avec une sous-couche greffée, permettant l'absence de ménisque mais également de s'affranchir de l'incertitude concernant la présence d'un espace vacant pour greffer le guide directionnel de hPS.

L'approche présentée dans le chapitre IV n'est pas intégrable avec une sous-couche greffée, dû aux phénomènes de chute des motifs de sous-couche PS-*r*-PMMA observés. Les approches présentées dans cette partie consistent à utiliser un guide directionnel rigide, à savoir un guide

issu d'un matériau non polymère, résistant aux températures et aux solvants utilisés dans le procédé et ce sans présenter de fluage afin de permettre une intégration avec une sous-couche greffée. Sur ce guide une sous-couche de hPS est greffée sélectivement pour permettre l'alignement des blocs. Pour ce faire, deux approches sont envisagées : le retrait partiel des espaceurs et le transfert des motifs d'espaceurs dans un substrat sous-jacent permettant de former un guide rigide.

Persp-2.1 Retrait partiel des espaceurs

La première approche consiste à greffer une sous-couche PS-*r*-PMMA (SC-1) de part et d'autres des espaceurs et à ne les retirer que partiellement par gravure humide au HF, comme présenté sur le schéma de la **Figure Persp - 2**. Une fois la hauteur (et le CD) des espaceurs diminuée, une sous-couche de PS peut sélectivement être greffée à leur surface, permettant de former un guide affine pour le bloc PS pour aligner le copolymère à blocs. Il s'agit d'un procédé hybride grapho-chemo-épitaxie. La grapho-épitaxie est de fait reconnue pour favoriser l'alignement des blocs à longue distance par contrainte physique. Un procédé hybride tel que présenté ici pourrait diminuer le nombre de défauts en augmentant la force de guidage des guides (Blachut et al. 2016).



Figure Persp - 2 : Schéma pour l'approche de gravure partielle des espaceurs

Dans cette approche, deux paramètres doivent être optimisés : le CD et la hauteur des espaceurs en fonction de la durée de gravure humide pour ne les retirer que partiellement.

Gravure partielle des espaceurs en l'absence de sous-couche

L'étude est réalisée avec des espaceurs SiN déposés par PECVD à 320°C. Ils possèdent un pied à l'interface inférieure avec le substrat permettant d'avoir un CD plus large qu'à mi-hauteur. Dans un premier temps, le retrait partiel des espaceurs est réalisé en l'absence de sous-couche. Les espaceurs sont caractérisés après HF par CD-SEM et par FIB-STEM. Les images CD-SEM de la **Figure Persp - 3** ci-dessous présentent les espaceurs obtenus après 15 secondes de gravure humide de HF sur un même motif présent à différents endroits de la plaque.

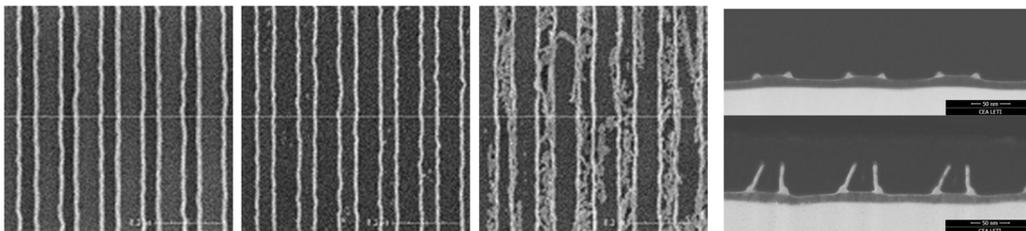


Figure Persp - 3 : Images CD-SEM représentant les espaceurs après 15 secondes de gravure humide de HF - De gauche à droite: bord gauche, centre et bord droit de la plaque et images FIB-STEM correspondant aux espaceurs de SiN après une gravure de 15 secondes. En haut : bord de plaque / En bas : centre de plaque

Ces images mettent en évidence la présence d'espaceurs résiduels sur la plaque après 15 secondes de gravure humide de HF. L'image CD-SEM de droite correspondant au bord droit de la plaque présente une surface non-homogène. Il pourrait s'agir de la chute de morceaux d'espaceurs sur la surface, comme si l'espaceur se détachait au niveau du pied. Toutefois, aucune information plus précise à ce sujet n'est obtenue. Les CD des espaceurs, en vue de

dessus, sont légèrement différents avec au centre un CD de 5,5 nm et en bord de plaque un CD de 6,8 nm.

Le centre et le bord de plaque sont caractérisés par FIB-STEM afin d'obtenir des informations sur la morphologie des espaceurs ainsi gravés. En fonction de l'emplacement du motif sur la plaque, la gravure de l'espaceur n'est pas uniforme. En bord de plaque, seul un résidu d'espaceur est présent, d'une hauteur de 8nm et de CD 9 nm. Au bord de plaque, en revanche les espaceurs sont toujours présents, bien que leur CD soit réduit de 13 à 5 nm à mi-hauteur et de 13 à 11 nm au niveau du pied. Leur hauteur est également plus faible, à 33 nm, inférieure aux 55 nm mesurés avant gravure humide. La gravure semble attaquer en premier les flancs des espaceurs et ne laisser que leur pied. L'aspect penché des espaceurs sur la coupe FIB-STEM peut-être dû à la préparation de l'échantillon.

La gravure humide de HF n'est pas uniforme sur la plaque : en fonction de l'emplacement sur la plaque (centre et bord de plaque), deux morphologies différentes d'espaceurs sont obtenues après gravure humide. Cette observation est en accord avec les résultats de la partie **III21.B** où la gravure du SiN en surface libre n'était pas uniforme.

Gravure partielle des espaceurs en présence de sous-couche

Une fois les espaceurs caractérisés sur substrat TiN seuls, l'approche est étudiée en présence d'une sous-couche PS-*r*-PMMA SC-1 greffée de part et d'autre des espaceurs avant gravure de HF. Le CD de l'espaceur est également augmenté par rapport au procédé de référence (de 13 nm à 17 nm) pour prendre en compte le trimming latéral subit lors de la gravure de HF, et ainsi conserver un CD espaceur final proche de $0,5 L_0$.

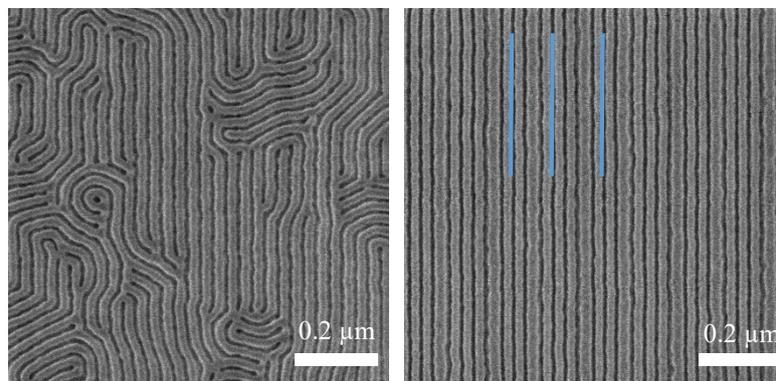


Figure Persp - 4: Images CD-SEM. Exemple d'alignement d'un copolymère à blocs de période 32 nm à un facteur de multiplication 2 (à gauche) et à un facteur de multiplication 4 (à droite) après gravure partielle des espaceurs

Les images CD-SEM de la **Figure Persp - 4** présentent un alignement d'un copolymère à blocs à deux facteurs de multiplication différents après retrait partiel des espaceurs (durée de 30 secondes). Sur l'image de gauche (facteur de multiplication 2) le copolymère à blocs présente un début d'alignement sur les espaceurs possédant après gravure HF une hauteur finale de 10 nm. Au contraire, pour un facteur de multiplication de 4, les espaceurs possèdent une hauteur finale de 30 nm après HF: ils sont visibles à intervalles réguliers (toutes les 4 périodes – ligne bleue) sur l'image CD-SEM sous le copolymère à blocs. Celui-ci est complètement aligné par grapho-épitaxie sur de grandes distances et sans défauts.

La principale difficulté de cette approche réside dans la non-uniformité et la non-reproductibilité du procédé de retrait partiel des espaceurs. Le SiN n'est pas déposé

uniformément sur toute la plaque et possède des différences d'homogénéité qui rendent la gravure humide également non homogène. Les résultats obtenus ne sont pas reproductibles de plaque à plaque. Pour un procédé reproductible, le SiN déposé par PECVD doit être modifié par un autre matériau. Les perspectives sur cette approche se basent essentiellement sur l'obtention d'espaceurs déposés et gravés de manière plus homogène. Le SiO₂ déposé par PEALD à 50°C est certes plus uniformes mais, due à sa température de dépôt, est gravé trop rapidement. L'étude d'un SiN déposé par PEALD à 320°C permettrait de s'affranchir des inhomogénéités présentes et formerait un procédé plus reproductible.

Persp-2.2 Transfert des espaceurs dans le substrat

Une autre approche est étudiée : elle consiste à transférer les motifs des espaceurs dans le substrat TiN afin de former des guides rigides en TiN de même CD que l'espaceur sur lequel est greffé une sous-couche hPS afin de former un guide affine pour un bloc du copolymère, et ainsi éviter l'effondrement des motifs de la sous-couche greffée après retrait des espaceurs.

Le schéma de procédé est présenté sur la **Figure Persp - 5** ci-dessous :

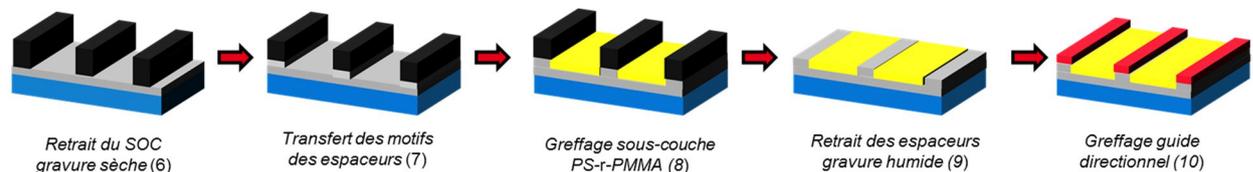


Figure Persp - 5: Représentation schématique du procédé ACE: modification du procédé pour transférer les espaceurs dans le substrat

Les six premières étapes du procédé sont identiques à celle du procédé ACE présenté tout au long de cette thèse. Après transfert des motifs des espaceurs dans le TiN, une sous-couche PS-*r*-PMMA est greffée de part et d'autre des espaceurs avant de les retirer par gravure humide au HF. Un guide rigide en TiN, n'ayant pas subi de greffage de sous-couche car recouvert par les espaceurs est présent de part et d'autre des motifs de sous-couche. Une sous-couche hPS est greffée sélectivement sur le guide en TiN, permettant de former un guide affine pour le bloc PS et d'aligner le copolymère à blocs. La variation de l'épaisseur du guide du TiN pourra permettre de passer d'un procédé de chemo-épitaxie à un procédé hybride grapho-épitaxie – chemo-épitaxie. Une variante possible consisterait à graver le substrat TiN jusqu'à déboucher sur un substrat différent, pour ensuite avoir un procédé dit à trois contraste chimique comme présenté dans le procédé LiNe (Williamson et al. 2016).

Le développement de gravure pour cette approche est plus conséquent que pour les approches précédentes. Il s'agit de mettre en place une recette de gravure pouvant graver le TiN, même dans des motifs à faible taux d'ouverture, sans consommer l'espaceur en SiN présent. Pour cela, deux recettes de gravures à base de chimie différentes sont mises en places, l'une à base de CH₄/Cl₂ et l'autre à base de BCl₃/Cl₂. En l'absence de motifs, sur un substrat de TiN elles engendrent une perte d'épaisseur de 12 nm (durée fixée).

Les coupes FIB-STEM réalisées sur les espaceurs sont présentées sur la **Figure Persp - 6** ci-dessous.

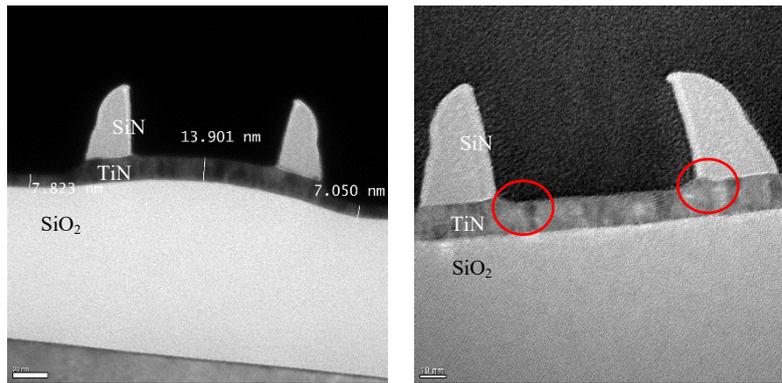


Figure Persp - 6: Images de coupe FIB-STEM après retrait du SOC et transfert des espaceurs dans le TiN (A gauche : CH₄/Cl₂ 5 secondes / A droite : BCl₃/Cl₂ 5 secondes)

L'épaisseur du substrat de TiN dans le procédé ACE est de 15 nm. Après les étapes de gravure pour transférer les motifs des espaceurs dans le substrat, deux épaisseurs de substrat différentes sont présentes : à l'extérieur des espaceurs, c'est-à-dire où le matériau espaceur a précédemment été déposé, une épaisseur de 7 nm résiduelle est présente : le TiN a été gravé de 8 nm environ, soit 4 nm de moins que en pleine plaque. En revanche, à l'intérieur des espaceurs, c'est-à-dire où le guide de SOC était présent, l'épaisseur mesurée est de 14 nm : l'étape de gravure a engendré une perte d'épaisseur de seulement 1 nm. L'utilisation d'une gravure à base de bore semble avoir légèrement plus gravé l'intérieur des espaceurs, visible par une marche (entourée en rouge), toutefois non suffisante pour l'obtention d'une gravure uniforme de part et d'autre des espaceurs et la formation de guides de TiN.

Plusieurs possibilités peuvent expliquer cette absence de gravure à l'intérieur des espaceurs :

- En gravure, des effets de micro-chargement, usuellement appelés *micro-loading* en anglais sont présents : les variations locales de densité des motifs sur une plaque induisent des variations locale du taux de gravure, dû à un épuisement localisé d'espèces réactives. Dans le cas présent, ce phénomène peut avoir lieu mais ne devrait pas générer une telle différence d'épaisseur entre l'intérieur et l'extérieur des espaceurs, la distance entre l'intérieur des espaceurs étant plus élevées que la distance à l'extérieur (100 nm contre 70 nm) (Hedlund, Blom, and Berg 1994).
- Etant donné que seul l'intérieur des espaceurs, anciennement au contact d'un guide de SOC n'a pas subi de gravure, un phénomène d'interface peut-être présent : lors du dépôt de SiN, la température de 320°C a pu induire une modification locale de l'interface avec le TiN. Des essais en pleine plaque, comprenant un substrat TiN et du SOC recuit dans les conditions de température de dépôt des espaceurs (50°C pendant 15 minutes pour le SiO₂ et 320°C pendant 60 secondes pour le SiN) sont menés et ne présentent pas de blocage à la gravure (avec les durées de procédé, 12 nm de TiN est gravé, exactement la même épaisseur qu'en l'absence de SOC).

L'absence de gravure entre les espaceurs semble due d'une part à l'état de surface du TiN, modifié lors des différentes étapes de procédés, et d'autre part à la présence de motifs sur la plaque, bien que les effets de micro-loading semblent peu justifiables. L'angle d'ouverture des espaceurs peut influencer la concentration d'espèces réactives : à l'extérieur des espaceurs, dû à leur forme penchée, le nombre d'espèces présentes peut être plus important, au contraire de l'intérieur des espaceurs où, dû à leur angle de 90°C ou moins avec le substrat, la pénétration des espèces réactives peut être moins facilitée, et ce en dépit des distances entre espaceurs.

Les vitesses de gravure du TiN à l'intérieur et à l'extérieur des espaceurs ne sont pas identiques dues à des états de surface du TiN trop différents, peu importe les modifications apportées au procédé. La modification de la durée et des plasmas de la gravure du SOC n'a pas apporté de meilleures améliorations.

L'intégration est alors modifiée : le TiN est entièrement gravé entre les espaceurs jusqu'à déboucher sur le substrat sous-jacent, dans le cas présent l'oxyde de silicium. La gravure à base de BCl_3 est conservée pour la suite de l'étude (courbes de gravure plus propres).

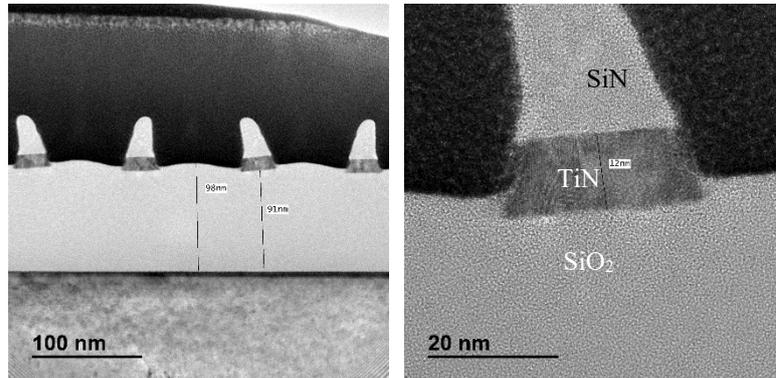


Figure Persp - 7: Images de coupe FIB-STEM après retrait du SOC et transfert des espaceurs dans le TiN jusqu'à ouverture sur l'oxyde

Sur les images FIB-STEM de la **Figure Persp - 7** les guides de TiN en gris foncé sont présents sous les espaceurs en SiN, et ouverts sur l'oxyde de silicium sous-jacent. Le substrat, analysé par AFM, est plat et ne possède pas l'aspect ondulé présent sur les images ci-dessus. Une diminution de la hauteur de l'espaceur est présente (perte de 20 nm environ) dû aux plasmas de gravure.

Le travail avec l'oxyde de silicium en tant que substrat, matériau qualifié dans la partie **III.2.2** ne permet pas une résistance à la gravure humide de HF. Sa gravure pourrait engendrer le retrait du guide de TiN nuisant alors à l'alignement. Une possibilité consisterait à le remplacer par un substrat SiN déposé à très haute température ou un substrat organique type SOC, résistants à la gravure humide de HF.

Même si des optimisations restent à faire, cette thèse a présenté la mise au point d'un procédé de chemo-épitaxie plus résolvant que ceux existants à ce jour. L'intégration de copolymères à blocs high χ à partir de la lithographie optique à immersion est rendue possible.

Bibliographie

(“2017 Edition Reports - IEEE International Roadmap for Devices and Systems” n.d.) 2017 Edition Reports - IEEE International Roadmap for Devices and Systems. (n.d.). Retrieved November 23, 2018, from <https://irds.ieee.org/roadmap-2017>

(“Samsung Electronics Starts Production of EUV-Based 7nm LPP Process” n.d.) Samsung Electronics Starts Production of EUV-based 7nm LPP Process. (n.d.). Retrieved November 23, 2018, from <https://news.samsung.com/global/samsung-electronics-starts-production-of-euv-based-7nm-lpp-process>

(“Volta, un GPU de 21 milliards de transistors signé Nvidia - Le Monde Informatique” n.d.) Volta, un GPU de 21 milliards de transistors signé Nvidia - Le Monde Informatique. (n.d.). Retrieved November 20, 2018, from <https://www.lemondeinformatique.fr/actualites/lire-volta-un-gpu-de-21-milliards-de-transistors-signe-nvidia-68170.html>

(Ah-Leung et al. 2017) Ah-Leung, Vincent, Olivier Pollet, Nicolas Possémé, Maxime Garcia Barros, Névine Rochat, Cyril Guedj, Guillaume Audoit, and Sébastien Barnola. 2017. “Understanding of a New Approach for Silicon Nitride Spacer Etching Using Gaseous Hydrofluoric Acid after Hydrogen Ion Implantation.” *Journal of Vacuum Science & Technology A* 35 (2): 021408. <https://doi.org/10.1116/1.4977077>.

(Albalak and Thomas 1994) Albalak, R. J., & Thomas, E. L. (1994). Roll-Casting of block copolymers and of block copolymer-homopolymer blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(2), 341–350. <https://doi.org/10.1002/polb.1994.090320216>

(Amundson et al. 1991) Amundson, K., Helfand, E., Davis, D. D., Quan, X., Patel, S. S., & Smith, S. D. (1991). Effect of an electric field on block copolymer microstructure. *Macromolecules*, 24(24), 6546–6548. <https://doi.org/10.1021/ma00024a030>

(Anastasiadis et al. 1989) Anastasiadis, S. H., Russell, T. P., Satija, S. K., & Majkrzak, C. F. (1989). Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films. *Physical Review Letters*, 62(16), 1852–1855. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.62.1852>

(Ashley et al. 2005) Ashley, K. M., D. Raghavan, J. F. Douglas, and A. Karim. 2005. “Wetting-Dewetting Transition Line in Thin Polymer Films.” *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids* 21 (21): 9518–23. <https://doi.org/10.1021/la050482y>.

(Bai et al. 2015) Bai, W., Gadelrab, K., Alexander-Katz, A., & Ross, C. A. (2015). Perpendicular Block Copolymer Microdomains in High Aspect Ratio Templates. *Nano Letters*, 15(10), 6901–6908. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02815>

(Bain, Biebuyck, and Whitesides 1989) Bain, C. D., Biebuyck, H. A., & Whitesides, G. M. (1989). Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides. *Langmuir*, 5(3), 723–727. <https://doi.org/10.1021/la00087a027>

(Bang et al. 2007) Bang, J., Bae, J., Löwenhielm, P., Spiessberger, C., Given-Beck, S. A., Russell, T. P., & Hawker, C. J. (2007). Facile Routes to Patterned Surface Neutralization Layers for Block Copolymer Lithography. *Advanced Materials*, 19(24), 4552–4557. <https://doi.org/10.1002/adma.200701866>

(Baravelli et al. 2007) Baravelli, E., Dixit, A., Rooyackers, R., Jurczak, M., Speciale, N., & Meyer, K. D. (2007). Impact of Line-Edge Roughness on FinFET Matching Performance. *IEEE*

Transactions on Electron Devices, 54(9), 2466–2474.
<https://doi.org/10.1109/TED.2007.902166>

(Blachut et al. 2016) Blachut, G., Sirard, S. M., Maher, M. J., Asano, Y., Someya, Y., Lane, A. P., ... Willson, C. G. (2016). A Hybrid Chemo-/Grapho-Epitaxial Alignment Strategy for Defect Reduction in Sub-10 nm Directed Self-Assembly of Silicon-Containing Block Copolymers. *Chemistry of Materials*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03633>

(Black 2005) Black, C. T. (2005). Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors. *Applied Physics Letters*, 87(16), 163116. <https://doi.org/10.1063/1.2112191>

(Blanc et al. 2013) Blanc, Romuald, François Leverd, Thibaut David, and Olivier Joubert. 2013. “Patterning of Silicon Nitride for CMOS Gate Spacer Technology. I. Mechanisms Involved in the Silicon Consumption in CH₃F/O₂/He High Density Plasmas.” *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* 31 (5): 051801. <https://doi.org/10.1116/1.4816466>.

(Brandrup et al. 1999) Brandrup, Johannes, Edmund Heinz Immergut, Eric A. Grulke, Akihiro Abe, and Daniel R. Bloch. 1999. *Polymer Handbook*. Vol. 89. Wiley New York. http://nguyen.hong.hai.free.fr/EBOOKS/SCIENCE%20AND%20ENGINEERING/MECANIQUE/MATERIAUX/COMPOSITES/Polymer_Handbook/66286_fm.pdf.

(Brittain and Minko 2007) Brittain, William J., and Sergiy Minko. 2007. “A Structural Definition of Polymer Brushes.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45 (16): 3505–12. <https://doi.org/10.1002/pola.22180>.

(C. M. Bates et al. 2011) Bates, C. M., Strahan, J. R., Santos, L. J., Mueller, B. K., Bamgbade, B. O., Lee, J. A., ... Willson, C. G. (2011). Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films. *Langmuir*, 27(5), 2000–2006. <https://doi.org/10.1021/la1042958>

(C. M. Bates et al. 2012) Bates, C. M., Seshimo, T., Maher, M. J., Durand, W. J., Cushen, J. D., Dean, L. M., ... Willson, C. G. (2012). Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10-nm block copolymer domains. *Science (New York, N.Y.)*, 338(6108), 775–779. <https://doi.org/10.1126/science.1226046>

(C. M. Bates et al. 2014) Bates, C. M., Maher, M. J., Janes, D. W., Ellison, C. J., & Willson, C. G. (2014). Block Copolymer Lithography. *Macromolecules*, 47(1), 2–12. <https://doi.org/10.1021/ma401762n>

(C.-C. Liu et al. 2007) Liu, Chi-Chun, Paul F. Nealey, Yuk-Hong Ting, and Amy E. Wendt. 2007. “Pattern Transfer Using Poly(styrene-Block-Methyl Methacrylate) Copolymer Films and Reactive Ion Etching.” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 25 (6): 1963–68. <https://doi.org/10.1116/1.2801884>.

(C.-C. Liu et al. 2011) Liu, C.-C., Han, E., Onses, M. S., Thode, C. J., Ji, S., Gopalan, P., & Nealey, P. F. (2011). Fabrication of Lithographically Defined Chemically Patterned Polymer Brushes and Mats. *Macromolecules*, 44(7), 1876–1885. <https://doi.org/10.1021/ma102856t>

(C.-C. Liu et al. 2013) Liu, C.-C., Ramírez-Hernández, A., Han, E., Craig, G. S. W., Tada, Y., Yoshida, H., ... Nealey, P. F. (2013). Chemical Patterns for Directed Self-Assembly of

Lamellae-Forming Block Copolymers with Density Multiplication of Features. *Macromolecules*, 46(4), 1415–1424. <https://doi.org/10.1021/ma302464n>

(C.-C. Liu et al. 2014) Liu, C.-C., Estrada-Raygoza, C., He, H., Cicoria, M., Rastogi, V., Mohanty, N., ... Colburn, M. (2014). Towards electrical testable SOI devices using Directed Self-Assembly for fin formation. In *Alternative Lithographic Technologies VI* (Vol. 9049, p. 904909). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2046462>

(Campbell et al. 2012) Campbell, I. P., Lau, G. J., Feaver, J. L., & Stoykovich, M. P. (2012). Network Connectivity and Long-Range Continuity of Lamellar Morphologies in Block Copolymer Thin Films. *Macromolecules*, 45(3), 1587–1594. <https://doi.org/10.1021/ma2025336>

(Campbell, Hirokawa, and Stoykovich 2013) Campbell, I. P., Hirokawa, S., & Stoykovich, M. P. (2013). Processing Approaches for the Defect Engineering of Lamellar-Forming Block Copolymers in Thin Films. *Macromolecules*, 46(24), 9599–9608. <https://doi.org/10.1021/ma401704m>

(Chan et al. 2014) Chan, B. T., Tahara, S., Parnell, D., Rincon Delgadillo, P. A., Gronheid, R., de Marneffe, J.-F., ... Boullart, W. (2014). 28nm pitch of line/space pattern transfer into silicon substrates with chemo-epitaxy Directed Self-Assembly (DSA) process flow. *Microelectronic Engineering*, 123, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.07.028>

(Chen, Yoo, and Chan 2006) Chen, Jinghao, Won Jong Yoo, and Daniel S. H. Chan. 2006. “Investigation of Wet Etching Properties and Annealing Effects of Hf-Based High-K Materials.” *Journal of The Electrochemical Society* 153 (5): G483–91. <https://doi.org/10.1149/1.2184929>.

(Chernyy et al. 2017) Chernyy, S., Wang, Z., Kirkensgaard, J. J. K., Bakke, A., Mortensen, K., Ndoni, S., & Almdal, K. (2017). Synthesis and characterization of ferrocene containing block copolymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 55(3), 495–503. <https://doi.org/10.1002/pola.28435>

(Chevalier et al. 2011) Chevalier, X., Tiron, R., Upreti, T., Gaugiran, S., Navarro, C., Magnet, S., ... Hadziioannou, G. (2011). Study and optimization of the parameters governing the block copolymer self-assembly: toward a future integration in lithographic process. In D. J. C. Herr (Ed.) (p. 79700Q). <https://doi.org/10.1117/12.881481>

(Choi, King, and Hu 2002) Choi, Y.-K., King, T.-J., & Hu, C. M. (2002). A spacer patterning technology for nanoscale CMOS. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 49(3), 436–441.

(Chou, Krauss, and Renstrom 1995) Chou, S. Y., Krauss, P. R., & Renstrom, P. J. (1995). Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Applied Physics Letters*, 67(21), 3114–3116. <https://doi.org/10.1063/1.114851>

(Claes et al. 2004) Claes, M., S. De Gendt, T. Witters, V. Kaushik, T. Conard, C. Zhao, Y. Manabe, et al. 2004. “Effect of Postdeposition Anneal Conditions on Defect Density of HfO₂ Layers Measured by Wet Etching.” *Journal of The Electrochemical Society* 151 (11): F269–75. <https://doi.org/10.1149/1.1802134>.

(Claveau et al. 2016) Claveau, G., Quemere, P., Argoud, M., Hazart, J., Barros, P. P., Sarrazin, A., ... others. (2016). Surface affinity role in graphoepitaxy of lamellar block copolymers. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 15(3), 031604–031604.

(Cummins et al. 2016) Cummins, C., Mokarian-Tabari, P., Andrezza, P., Sinturel, C., & Morris, M. A. (2016). Solvothermal Vapor Annealing of Lamellar Poly(styrene)- block -poly(D, L -lactide) Block Copolymer Thin Films for Directed Self-Assembly Application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(12), 8295–8304. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00765>

(Darnon et al. 2006) Darnon, M., T. Chevolleau, D. Eon, L. Vallier, J. Torres, and O. Joubert. 2006. “Etching Characteristics of TiN Used as Hard Mask in Dielectric Etch Process.” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 24 (5): 2262–70. <https://doi.org/10.1116/1.2338048>.

(Delachat et al. 2018) Delachat, F., Gharbi, A., Pimenta-Barros, P., Fouquet, A., Claveau, G., Posseme, N., ... Tiron, R. (2018). An embedded neutral layer for advanced surface affinity control in grapho-epitaxy directed self-assembly. *Nanoscale*, 10(23), 10900–10910. <https://doi.org/10.1039/C8NR00123E>

(Delgadillo 2014) Delgadillo, P. R. (2014). Origin of defects in directed self-assembly of diblock copolymers using feature multiplication. KU Leuven.

(Dingemans et al. 2011) Dingemans, Gijs, Cristian Van Helvoirt, M. C. M. Van de Sanden, and W. M. Kessels. 2011. “Plasma-Assisted Atomic Layer Deposition of Low Temperature SiO₂.” *ECS Transactions* 35 (4): 191–204. <https://doi.org/10.1149/1.3572283>.

(Doerk et al. 2013) Doerk, G. S., Cheng, J. Y., Rettner, C. T., Balakrishnan, S., Arellano, N., & Sanders, D. P. (2013). Deterministically isolated gratings through the directed self-assembly of block copolymers. In W. M. Tong & D. J. Resnick (Eds.) (p. 86800Y). Presented at the SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, USA. <https://doi.org/10.1117/12.2011629>

(Doise et al. 2015) Doise, J., Bekaert, J., Chan, B. T., Gronheid, R., Cao, Y., Hong, S., ... Marzook, T. (2015). Implementation of surface energy modification in graphoepitaxy directed self-assembly for hole multiplication. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 33(6), 06F301. <https://doi.org/10.1116/1.4929884>

(Doise et al. 2017) Doise, J., Chan, B. T., Hori, M., & Gronheid, R. (2017). Dual brush process for selective surface modification in graphoepitaxy directed self-assembly. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 16(03), 1. <https://doi.org/10.1117/1.JMM.16.3.033503>

(Durand et al. 2015) Durand, W. J., Blachut, G., Maher, M. J., Sirard, S., Tein, S., Carlson, M. C., Willson, C. G. (2015). Design of high- χ block copolymers for lithography. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 53(2), 344–352. <https://doi.org/10.1002/pola.27370>

(E. Kim et al. 2014) Kim, E., Kim, W., Lee, K. H., Ross, C. A., & Son, J. G. (2014). A Top Coat with Solvent Annealing Enables Perpendicular Orientation of Sub-10 nm Microdomains in Si-Containing Block Copolymer Thin Films. *Advanced Functional Materials*, 24(44), 6981–6988. <https://doi.org/10.1002/adfm.201401678>

(F. S. Bates and Fredrickson 2008) Bates, F. S., & Fredrickson, G. H. (2008). Block Copolymers—Designer Soft Materials. *Physics Today*, 52(2), 32. <https://doi.org/10.1063/1.882522>

(Fay et al. 2016) Fay, A., Browning, C., Brandt, P., Chartoire, J., Bérard-Bergery, S., Hazart, J., ... Schavione, P. (2016). Complete data preparation flow for Massively Parallel E-Beam lithography on 28nm node full-field design. In *Alternative Lithographic Technologies VIII* (Vol. 9777, p. 977714). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2219178>

(Fowkes 1964) Fowkes, Frederick M. 1964. “ATTRACTIVE FORCES AT INTERFACES.” *Industrial & Engineering Chemistry* 56 (12): 40–52. <https://doi.org/10.1021/ie50660a008>.

(G. Liu et al. 2009) Liu, G., Ji, S., Stuen, K. O., Craig, G. S. W., Nealey, P. F., & Himpel, F. J. (2009). Modification of a polystyrene brush layer by insertion of poly(methyl methacrylate) molecules. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 27(6), 3038–3042. <https://doi.org/10.1116/1.3253607>

(Gebhard et al. 2018) Gebhard, Maximilian, Lukas Mai, Lars Banko, Felix Mitschker, Christian Hoppe, Montgomery Jaritz, Dennis Kirchheim, et al. 2018. “PEALD of SiO₂ and Al₂O₃ Thin Films on Polypropylene: Investigations of the Film Growth at the Interface, Stress, and Gas Barrier Properties of Dyads.” *ACS Applied Materials & Interfaces*, January. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b14916>.

(Geckeler and Nishide 2010) Geckeler, K. E., & Nishide, H. (Eds.). (2010). *Advanced nanomaterials*. Weinheim: Wiley-VCH.

(Gelder and Hauser 1967) Gelder, W. van, and V. E. Hauser. 1967. “The Etching of Silicon Nitride in Phosphoric Acid with Silicon Dioxide as a Mask.” *Journal of The Electrochemical Society* 114 (8): 869–72. <https://doi.org/10.1149/1.2426757>.

(George 2010) George, Steven M. 2010. “Atomic Layer Deposition: An Overview.” *Chemical Reviews* 110 (1): 111–31. <https://doi.org/10.1021/cr900056b>.

(Gharbi, Tiron, Argoud, et al. 2015) Gharbi, A., Tiron, R., Argoud, M., Chevalier, X., Barros, P. P., Nicolet, C., & Navarro, C. (2015). Contact holes patterning by directed self-assembly of block copolymers: process window study. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 14(2), 023508–023508.

(Gharbi, Tiron, Pimenta Barros, et al. 2015) Gharbi, Ahmed, Raluca Tiron, Patricia Pimenta Barros, Maxime Argoud, Isabelle Servin, Xavier Chevalier, Celia Nicolet, and Christophe Navarro. 2015. “PMMA Removal Options by Wet Development in PS-B-PMMA Block Copolymer for Nanolithographic Mask Fabrication.” *Journal of Vacuum Science & Technology B* 33 (5): 051602. <https://doi.org/10.1116/1.4929548>.

(Girardot et al. 2014) Girardot, C., Böhme, S., Archambault, S., Salaün, M., Latu-Romain, E., Cunge, G., ... Zelsmann, M. (2014). Pulsed Transfer Etching of PS–PDMS Block Copolymers Self-Assembled in 193 nm Lithography Stacks. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(18), 16276–16282. <https://doi.org/10.1021/am504475q>

(Griffiths et al. 2013) Griffiths, R. A., Williams, A., Oakland, C., Roberts, J., Vijayaraghavan, A., & Thomson, T. (2013). Directed self-assembly of block copolymers for

use in bit patterned media fabrication. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 46(50), 503001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/50/503001>

(Gu, Hong, and Russell 2012) Gu, W., Hong, S. W., & Russell, T. P. (2012). Orienting block copolymer microdomains with block copolymer brushes. *ACS Nano*, 6(11), 10250–10257. <https://doi.org/10.1021/nn304049w>

(Guerrero et al. 2017) Guerrero, D. J., Sakavuyi, K., Xu, K., Gharbi, A., Tiron, R., Servin, I., ... Chevalier, X. (2017). A track process for solvent annealing of high- χ BCPs (Vol. 10146, p. 101460W – 101460W – 9). <https://doi.org/10.1117/12.2261094>

(H.-C. Kim, Park, and Hinsberg 2010) Kim, H.-C., Park, S.-M., & Hinsberg, W. D. (2010). Block Copolymer Based Nanostructures: Materials, Processes, and Applications to Electronics. *Chemical Reviews*, 110(1), 146–177. <https://doi.org/10.1021/cr900159v>

(Haisma et al. 1996) Haisma, J., Verheijen, M., van den Heuvel, K., & van den Berg, J. (1996). Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 14(6), 4124–4128. <https://doi.org/10.1116/1.588604>

(Han et al. 2008) Han, E., Stuen, K. O., La, Y.-H., Nealey, P. F., & Gopalan, P. (2008). Effect of Composition of Substrate-Modifying Random Copolymers on the Orientation of Symmetric and Asymmetric Diblock Copolymer Domains. *Macromolecules*, 41(23), 9090–9097. <https://doi.org/10.1021/ma8018393>

(Han et al. 2010) Han, E., Kang, H., Liu, C.-C., Nealey, P. F., & Gopalan, P. (2010). Graphoepitaxial Assembly of Symmetric Block Copolymers on Weakly Preferential Substrates. *Advanced Materials*, 22(38), 4325–4329. <https://doi.org/10.1002/adma.201001669>

(Harumoto et al. 2017) Harumoto, Masahiko, Harold Stokes, Yuji Tanaka, Koji Kaneyama, Chales Pieczulewski, Masaya Asai, Maxime Argoud, et al. 2017. “DSA Process Window Expansion with Novel DSA Track Hardware.” In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXIV*, 10146:101461X. International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2257945>.

(Hashimoto, Shibayama, and Kawai 1980) Hashimoto, T., Shibayama, M., & Kawai, H. (1980). Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Solution. 4. Molecular-Weight Dependence of Lamellar Microdomains. *Macromolecules*, 13(5), 1237–1247. <https://doi.org/10.1021/ma60077a040>

(Hempenius et al. 2003) Hempenius, M. A., Lammertink, R. G. H., Péter, M., & Vancso, G. J. (2003). Poly(ferrocenylsilanes) as Etch Barriers in Nano and Microlithographic Applications. *Metal- and Metalloid-Containing Macromolecules*, 45–56. <https://doi.org/10.1002/masy.200390175>

(Hu, Gopinadhan, and Osuji 2014) Hu, H., Gopinadhan, M., & Osuji, C. O. (2014). Directed self-assembly of block copolymers: a tutorial review of strategies for enabling nanotechnology with soft matter. *Soft Matter*, 10(22), 3867. <https://doi.org/10.1039/c3sm52607k>

(Huang et al. 2006) Huang, H., K. J. Winchester, A. Suvorova, B. R. Lawn, Y. Liu, X. Z. Hu, J. M. Dell, and L. Faraone. 2006. “Effect of Deposition Conditions on Mechanical

Properties of Low-Temperature PECVD Silicon Nitride Films.” *Materials Science and Engineering: A* 435 (Supplement C): 453–59. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.015>.

(Isono et al. 2018) Isono, T., Ree, B. J., Tajima, K., Borsali, R., & Satoh, T. (2018). Highly Ordered Cylinder Morphologies with 10 nm Scale Periodicity in Biomass-Based Block Copolymers. *Macromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02279>

(Iyer and Luzinov 2004) Iyer, K. Swaminatha, and Igor Luzinov. 2004. “Effect of Macromolecular Anchoring Layer Thickness and Molecular Weight on Polymer Grafting.” *Macromolecules* 37 (25): 9538–45. <https://doi.org/10.1021/ma0493168>.

(J. Cheng et al. 2015) Cheng, J., Doerk, G. S., Rettner, C. T., Singh, G., Tjio, M., Truong, H., ... Sanders, D. P. (2015). Customization and design of directed self-assembly using hybrid prepatterns. In D. J. Resnick & C. Bencher (Eds.) (p. 942307). Presented at the SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, United States. <https://doi.org/10.1117/12.2086973>

(J. Cushen et al. 2015) Cushen, J., Wan, L., Blachut, G., Maher, M. J., Albrecht, T. R., Ellison, C. J., ... Ruiz, R. (2015). Double-Patterned Sidewall Directed Self-Assembly and Pattern Transfer of Sub-10 nm PTMSS-b-PMOST. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(24), 13476–13483. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02481>

(J. D. Cushen, Bates, et al. 2012) Cushen, J. D., Bates, C. M., Rausch, E. L., Dean, L. M., Zhou, S. X., Willson, C. G., & Ellison, C. J. (2012). Thin Film Self-Assembly of Poly(trimethylsilylstyrene-*b-d,l*-lactide) with Sub-10 nm Domains. *Macromolecules*, 45(21), 8722–8728. <https://doi.org/10.1021/ma301238j>

(J. D. Cushen, Otsuka, et al. 2012) Cushen, J. D., Otsuka, I., Bates, C. M., Halila, S., Fort, S., Rochas, C., ... Ellison, C. J. (2012). Oligosaccharide/Silicon-Containing Block Copolymers with 5 nm Features for Lithographic Applications. *ACS Nano*, 6(4), 3424–3433. <https://doi.org/10.1021/nn300459r>

(J. Kim et al. 2015) Kim, JiHoon, Jian Yin, Yi Cao, YoungJun Her, Claire Petermann, Hengpeng Wu, Jianhui Shan, Tomohiko Tsutsumi, and Guanyang Lin. 2015. “Toward High-Performance Quality Meeting IC Device Manufacturing Requirements with AZ SMART DSA Process.” In , edited by Douglas J. Resnick and Christopher Bencher, 94230R. <https://doi.org/10.1117/12.2086160>.

(J. M. Kim et al. 2016) Kim, J. M., Hur, Y. H., Jeong, J. W., Nam, T. W., Lee, J. H., Jeon, K., ... Jung, Y. S. (2016). Block Copolymer with an Extremely High Block-to-Block Interaction for a Significant Reduction of Line-Edge Fluctuations in Self-Assembled Patterns. *Chemistry of Materials*, 28(16), 5680–5688. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01731>

(J. Y. Cheng et al. 2010) Cheng, J. Y., Sanders, D. P., Truong, H. D., Harrer, S., Friz, A., Holmes, S., ... Hinsberg, W. D. (2010). Simple and Versatile Methods To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Polarity-Switched Photoresist. *ACS Nano*, 4(8), 4815–4823. <https://doi.org/10.1021/nn100686v>

(J. Y. Cheng, Mayes, and Ross 2004) Cheng, Joy Y., Anne M. Mayes, and Caroline A. Ross. 2004. “Nanostructure Engineering by Templated Self-Assembly of Block Copolymers.” *Nature Materials* 3 (11): 823–28. <https://doi.org/10.1038/nmat1211>.

(J. Zhang et al. 2016) Zhang, J., Clark, M. B., Wu, C., Li, M., Trefonas, P., & Hustad, P. D. (2016). Orientation Control in Thin Films of a High- χ Block Copolymer with a Surface

Active Embedded Neutral Layer. *Nano Letters*, 16(1), 728–735. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04602>

(Jeon et al. 2006) Jeon, M. s, M. Dhamrin, T. Saitoh, and K. Kamisako. 2006. “Effect of HF Treatment on Hydrogenated Silicon Nitride Anti-Reflection Films Quality and Optical Properties.” In 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conference, 2:1425–28. <https://doi.org/10.1109/WCPEC.2006.279720>.

(Ji, Liao, and Nealey 2010) Ji, S., Liao, W., & Nealey, P. F. (2010). Block Cooligomers: A Generalized Approach to Controlling the Wetting Behavior of Block Copolymer Thin Films. *Macromolecules*, 43(16), 6919–6922. <https://doi.org/10.1021/ma1007946>

(Ji, Liu, Son, et al. 2008) Ji, S., Liu, C.-C., Son, J. G., Gotrik, K., Craig, G. S. W., Gopalan, P., ... Nealey, P. F. (2008). Generalization of the Use of Random Copolymers To Control the Wetting Behavior of Block Copolymer Films. *Macromolecules*, 41(23), 9098–9103. <https://doi.org/10.1021/ma801861h>

(Ji, Liu, Zheng, et al. 2008) Ji, S., Liu, G., Zheng, F., Craig, G. S. W., Himpfel, F. J., & Nealey, P. F. (2008). Preparation of Neutral Wetting Brushes for Block Copolymer Films from Homopolymer Blends. *Advanced Materials*, 20(16), 3054–3060. <https://doi.org/10.1002/adma.200800048>

(Jihoon Kim et al. 2013) Kim, J., Wan, J., Miyazaki, S., Yin, J., Cao, Y., Her, Y. J., ... Lin, G. (2013). The SMARTTM Process for Directed Block Co-Polymer Self-Assembly. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 26(5), 573–579. <https://doi.org/10.2494/photopolymer.26.573>

(JiHoon Kim et al. 2015) Kim, J., Yin, J., Cao, Y., Her, Y., Petermann, C., Wu, H., ... Lin, G. (2015). Toward high-performance quality meeting IC device manufacturing requirements with AZ SMART DSA process. In D. J. Resnick & C. Bencher (Eds.) (p. 94230R). <https://doi.org/10.1117/12.2086160>

(JiHoon Kim et al. 2015) Kim, JiHoon, Jian Yin, Yi Cao, YoungJun Her, Claire Petermann, Hengpeng Wu, Jianhui Shan, Tomohiko Tsutsumi, and Guanyang Lin. 2015. “Toward High-Performance Quality Meeting IC Device Manufacturing Requirements with AZ SMART DSA Process.” In , edited by Douglas J. Resnick and Christopher Bencher, 94230R. <https://doi.org/10.1117/12.2086160>.

(Jung and Ross 2007) Jung, Y. S., & Ross, C. A. (2007). Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene–Polydimethylsiloxane Block Copolymer. *Nano Letters*, 7(7), 2046–2050. <https://doi.org/10.1021/nl070924l>

(Keen et al. 2012) Keen, I., Yu, A., Cheng, H.-H., Jack, K. S., Nicholson, T. M., Whittaker, A. K., & Blakey, I. (2012). Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-block-poly(d,l-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition. *Langmuir*, 28(45), 15876–15888. <https://doi.org/10.1021/la304141m>

(Khandpur et al. 1995) Khandpur, A. K., Foerster, S., Bates, F. S., Hamley, I. W., Ryan, A. J., Bras, W., ... Mortensen, K. (1995). Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules*, 28(26), 8796–8806. <https://doi.org/10.1021/ma00130a012>

(Kim et al. 2017) Kim, Hyun Gi, Jong Geol Lee, and Sung Soo Kim. 2017. “Surface Modification of Polymeric Substrates to Enhance the Barrier Properties of an Al₂O₃ Layer Formed by PEALD Process.” *Organic Electronics* 50 (November): 239–46. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2017.07.030>.

(Klaus, Sneh, and George 1997) Klaus, Jason W., Ofer Sneh, and Steven M. George. 1997. “Growth of SiO₂ at Room Temperature with the Use of Catalyzed Sequential Half-Reactions.” *Science* 278 (5345): 1934–36. <https://doi.org/10.1126/science.278.5345.1934>.

(Knotter 2000) Knotter, D. Martin. 2000. “Etching Mechanism of Vitreous Silicon Dioxide in HF-Based Solutions.” *Journal of the American Chemical Society* 122 (18): 4345–51. <https://doi.org/10.1021/ja993803z>.

(Knotter and Denteneer 2001) Knotter, D. Martin, and T. J. J. (Dee) Denteneer. 2001. “Etching Mechanism of Silicon Nitride in HF-Based Solutions.” *Journal of The Electrochemical Society* 148 (3): F43–46. <https://doi.org/10.1149/1.1348262>.

(Kwak et al. 2017) Kwak, J., Mishra, A. K., Lee, J., Lee, K. S., Choi, C., Maiti, S., ... Kim, J. K. (2017). Fabrication of Sub-3 nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00945>

(Lane et al. 2017) Lane, A. P., Yang, X., Maher, M. J., Blachut, G., Asano, Y., Someya, Y., Willson, C. G. (2017). Directed Self-Assembly and Pattern Transfer of Five Nanometer Block Copolymer Lamellae. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02698>

(Le Tiec et al. 2018) Tiec, Remi Le, Shimon Levi, Ahmed Gharbi, Maxime Argoud, Raluca Tiron, Gaëlle Chamiot-Maitral, and Stephane Rey. 2018. “DSA Process Characterization Using BSE Metrology (Conference Presentation).” In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXV*, edited by Christoph K. Hohle and Roel Gronheid, 36. San Jose, United States: SPIE. <https://doi.org/10.1117/12.2299634>.

(Lee and George 2017) Lee, Younghee, and Steven M. George. 2017. “Thermal Atomic Layer Etching of Titanium Nitride Using Sequential, Self-Limiting Reactions: Oxidation to TiO₂ and Fluorination to Volatile TiF₄.” *Chemistry of Materials* 29 (19): 8202–10. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b02286>.

(Lee, Huffman, and George 2016) Lee, Younghee, Craig Huffman, and Steven M. George. 2016. “Selectivity in Thermal Atomic Layer Etching Using Sequential, Self-Limiting Fluorination and Ligand-Exchange Reactions.” *Chemistry of Materials* 28 (21): 7657–65. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02543>.

(Legrain et al. 2017) Legrain, A., Fleury, G., Mumtaz, M., Navarro, C., Arias-Zapata, J., Chevalier, X., ... Zelsmann, M. (2017). Straightforward Integration Flow of a Silicon-Containing Block Copolymer for Line-Space Patterning. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(49), 43043–43050. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b12217>

(Lim, Yun, and Lee 2005) Lim, Jung Wook, Sun Jin Yun, and Jin Ho Lee. 2005. “Low-Temperature Growth of SiO₂ Films by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition.” *ETRI Journal* 27 (1): 118–21. <https://doi.org/10.4218/etrij.05.0204.0023>.

(Mansky, Liu, et al. 1997) Mansky, P., Harrison, C. K., Chaikin, P. M., Register, R. A., & Yao, N. (1996). Nanolithographic templates from diblock copolymer thin films. *Applied Physics Letters*, 68(18), 2586–2588. <https://doi.org/10.1063/1.116192>

(Mansky, Russell, et al. 1997) Mansky, P., Russell, T. P., Hawker, C. J., Mays, J., Cook, D. C., & Satija, S. K. (1997). Interfacial Segregation in Disordered Block Copolymers: Effect of Tunable Surface Potentials. *Physical Review Letters*, 79(2), 237–240. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.237>

(Martin van den Brink 2016) Martin van den Brink. (2016, October 31). Litho today, litho tomorrow - ASML. Retrieved November 28, 2018, from http://staticwww.asml.com/doclib/investor/investor_day/asml_20161031_03_Investor_Day_2016_Litho_today_-_Litho_tomorrow_MvdBrink.pdf

(Matsen and Bates 1997) Matsen, M. W., & Bates, F. S. (1997). Conformationally asymmetric block copolymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(6), 945–952. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19970430\)35:6<945::AID-POLB9>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19970430)35:6<945::AID-POLB9>3.0.CO;2-G)

(Matsushita et al. 1990) Matsushita, Y., Mori, K., Saguchi, R., Nakao, Y., Noda, I., & Nagasawa, M. (1990). Molecular weight dependence of lamellar domain spacing of diblock copolymers in bulk. *Macromolecules*, 23(19), 4313–4316. <https://doi.org/10.1021/ma00221a019>

(Morkved et al. 1996) Morkved, null, Lu, null, Urbas, null, Ehrichs, null, Jaeger, null, Mansky, null, & Russell, null. (1996). Local Control of Microdomain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films with Electric Fields. *Science (New York, N.Y.)*, 273(5277), 931–933.

(Morris 2015) Morris, M. A. (2015). Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication. *Microelectronic Engineering*, 132, 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.08.009>

(Muramatsu and Nishi 2018) Muramatsu, & Nishi. (2018, November). Defect reduction of chemo-epitaxy DSA patterns. DSA Symposium 2081.

(Navarro et al. 2014) Navarro, Christophe, Stéphanie Magnet, Xavier Chevalier, Raluca Tiron, and Christophe Couderc. 2014. Method for preparing surfaces. United States US20140370198A1, filed December 5, 2012, and issued December 18, 2014. <https://patents.google.com/patent/US20140370198/en>.

(Neisser and Wurm 2015) Neisser, M., & Wurm, S. (2015). ITRS lithography roadmap: 2015 challenges. *Advanced Optical Technologies*, 4(4), 235–240. <https://doi.org/10.1515/aot-2015-0036>

(Owens and Wendt 1969) Owens, D. K., and R. C. Wendt. 1969. “Estimation of the Surface Free Energy of Polymers.” *Journal of Applied Polymer Science* 13 (8): 1741–47. <https://doi.org/10.1002/app.1969.070130815>.

(Oyama et al. 2014) Oyama, K., Yamauchi, S., Natori, S., Hara, A., Yamato, M., & Yaegashi, H. (2014). Robust complementary technique with multiple-patterning for sub-10 nm node device. In T. I. Wallow & C. K. Hohle (Eds.) (p. 90510V). Presented at the SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, USA. <https://doi.org/10.1117/12.2046236>

(Park et al. 2007) Park, S.-M., Stoykovich, M. P., Ruiz, R., Zhang, Y., Black, C. T., & Nealey, P. F. (2007). Directed Assembly of Lamellae-Forming Block Copolymers by Using Chemically and Topographically Patterned Substrates. *Advanced Materials*, 19(4), 607–611. <https://doi.org/10.1002/adma.200601421>

(Pathangi et al. 2015) Pathangi, Hari, Boon Teik Chan, Hareen Bayana, Nadia Vandembroeck, Dieter Van Den Heuvel, Lieve Van Look, Paulina Rincon-Delgadillo, et al. 2015. “Defect Mitigation and Root Cause Studies in 14 Nm Half-Pitch Chemo-Epitaxy Directed Self-Assembly LiNe Flow.” *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* 14 (3): 031204–031204. <https://doi.org/10.1117/1.JMM.14.3.031204>.

(Pimenta-Barros et al. 2018) Pimenta-Barros, P., Claveau, G., Argoud, M., Chalupa, Z., Allouti, N., Comboroure, C., ... Cayrefourcq, I. (2018). Precise control of template affinity achieved by UV-assisted graphoepitaxy approach on silicon nanowires applications. In *Novel Patterning Technologies 2018* (Vol. 10584, p. 105840C). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2297407>

(Posseme, Pollet, and Barnola 2014) Posseme, N., O. Pollet, and S. Barnola. 2014. “Alternative Process for Thin Layer Etching: Application to Nitride Spacer Etching Stopping on Silicon Germanium.” *Applied Physics Letters* 105 (5): 051605. <https://doi.org/10.1063/1.4892543>.

(Pourteau et al. 2016) Pourteau, M.-L., Servin, I., Lepinay, K., Essomba, C., Dal’Zotto, B., Pradelles, J., ... Wieland, M. (2016). Non-CAR resists and advanced materials for Massively Parallel E-Beam Direct Write process integration. In *Alternative Lithographic Technologies VIII* (Vol. 9777, p. 977713). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2218884>

(Reiter 1993) Reiter, Guenter. 1993. “Unstable Thin Polymer Films: Rupture and Dewetting Processes.” *Langmuir* 9 (5): 1344–51. <https://doi.org/10.1021/la00029a031>.

(Rodwogin et al. 2010) Rodwogin, M. D., Spanjers, C. S., Leighton, C., & Hillmyer, M. A. (2010). Poly(lactide)-Poly(dimethylsiloxane)-Poly(lactide) Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications. *ACS Nano*, 4(2), 725–732. <https://doi.org/10.1021/nn901190a>

(Ryan et al. 2001) Ryan, A. J., Mai, S.-M., Fairclough, J. P. A., Hamley, I. W., & Booth, C. (2001). Ordered melts of block copolymers of ethylene oxide and 1,2-butylene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(15), 2961–2971. <https://doi.org/10.1039/B102784K>

(Ryu et al. 2005) Ryu, D. Y., Shin, K., Drockenmuller, E., Hawker, C. J., & Russell, T. P. (2005). A generalized approach to the modification of solid surfaces. *Science*, 308(5719), 236–239.

(Ryu et al. 2007) Ryu, Du Yeol, Jia-Yu Wang, Kristopher A. Lavery, Eric Drockenmuller, Sushil K. Satija, Craig J. Hawker, and Thomas P. Russell. 2007. “Surface Modification with Cross-Linked Random Copolymers: Minimum Effective Thickness.” *Macromolecules* 40 (12): 4296–4300. <https://doi.org/10.1021/ma062939w>.

(S. Kim et al. 2013) Kim, S., Bates, C. M., Thio, A., Cushen, J. D., Ellison, C. J., Willson, C. G., & Bates, F. S. (2013). Consequences of Surface Neutralization in Diblock Copolymer Thin Films. *ACS Nano*, 7(11), 9905–9919. <https://doi.org/10.1021/nn403616r>

(S.-S. Kim et al. 2017) Kim, S.-S., Chalykh, R., Kim, H., Lee, S., Park, C., Hwang, M., ... Nam, S.-W. (2017). Progress in EUV lithography toward manufacturing. In *Extreme Ultraviolet (EUV) Lithography VIII* (Vol. 10143, p. 1014306). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2264043>

(Sanders 2010) Sanders, D. P. (2010). Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography. *Chemical Reviews*, 110(1), 321–360. <https://doi.org/10.1021/cr900244n>

(Sarrazin et al. 2018) Sarrazin, Aurelien, Nicolas Posseme, Patricia Pimenta-Barros, Sebastien Barnola, Ahmed Gharbi, Maxime Argoud, Raluca Tiron, and Christophe Cardinaud. 2018. “Block Copolymer Selectivity: A New Dry Etch Approach for Cylindrical Applications.” *Journal of Vacuum Science & Technology B* 36 (4): 041803. <https://doi.org/10.1116/1.5034133>.

(Sayan et al. 2014) Sayan, S., Chan, B. T., Gronheid, R., Roey, F. V., Kim, M.-S., Williamson, L., & Nealey, P. (2014). Directed self-assembly process integration: Fin patterning approaches and challenges. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXI* (Vol. 9051, p. 90510M). International Society for Optics and Photonics. <https://doi.org/10.1117/12.2047268>

(Schor 2018) Schor, D. (2018, October 28). Samsung 7nm Enters Risk Production, Talks Roadmap, Scaling Boosters, and the ARM Ecosystem. Retrieved November 28, 2018, from <https://fuse.wikichip.org/news/1750/samsung-7nm-enters-risk-production-talks-roadmap-scaling-boosters-and-the-arm-ecosystem/>

(Schultz, Tsutsumi, and Donnet 1977) Schultz, Jacques, Kazuo Tsutsumi, and Jean-Baptiste Donnet. 1977. “Surface Properties of High-Energy Solids.” *Journal of Colloid and Interface Science* 59 (2): 277–82. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(77\)90009-1](https://doi.org/10.1016/0021-9797(77)90009-1).

(Segal-Peretz et al. 2016) Segal-Peretz, T., Ren, J., Xiong, S., Khaira, G., Bowen, A., Ocola, L. E., ... Nealey, P. F. (2016). Quantitative Three-Dimensional Characterization of Block Copolymer Directed Self-Assembly on Combined Chemical and Topographical Prepatterned Templates. *ACS Nano*. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05657>

(Seidel 2015) Seidel, Robert. 2015. “The Impact of Substrate Interaction in Directed Self-Assembly of Symmetric Diblock Copolymer Thin Films.” <https://knowledge.uchicago.edu/record/513>.

(Seino et al. 2015) Seino, Y., Kasahara, Y., Sato, H., Kobayashi, K., Miyagi, K., Minegishi, S., ... Azuma, T. (2015). A novel simple sub-15nm line-and-space patterning process flow using directed self-assembly technology. *Microelectronic Engineering*, 134, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.01.031>

(She, Lo, and Ho 2013) She, M.-S., Lo, T.-Y., & Ho, R.-M. (2013). Long-Range Ordering of Block Copolymer Cylinders Driven by Combining Thermal Annealing and Substrate Functionalization. *ACS Nano*, 7(3), 2000–2011. <https://doi.org/10.1021/nn305725q>

(Shelton et al. 2016) Shelton, C. K., Jones, R. L., Dura, J. A., & Epps, T. H. (2016). Tracking Solvent Distribution in Block Polymer Thin Films during Solvent Vapor Annealing with in Situ Neutron Scattering. *Macromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02046>

(Sinturel, Bates, and Hillmyer 2015) Sinturel, C., Bates, F. S., & Hillmyer, M. A. (2015). High χ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Letters*, 4(9), 1044–1050. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00472>

(Sivaniah et al. 2008) Sivaniah, E., Matsubara, S., Zhao, Y., Hashimoto, T., Fukunaga, K., Kramer, E. J., & Mates, T. E. (2008). Symmetric Diblock Copolymer Thin Films on Rough Substrates: Microdomain Periodicity in Pure and Blended Films. *Macromolecules*, 41(7), 2584–2592. <https://doi.org/10.1021/ma702465t>

(Smith et al. 1990) Smith, Donald L., Andrew S. Alimonda, Chau-Chen Chen, Steven E. Ready, and Barbara Wacker. 1990. “Mechanism of SiN X H Y Deposition from NH₃ - SiH₄ Plasma.” *Journal of The Electrochemical Society* 137 (2): 614–23. <https://doi.org/10.1149/1.2086517>.

(Sneh et al. 1995) Sneh, O., M. L. Wise, A. W. Ott, L. A. Okada, and S. M. George. 1995. “Atomic Layer Growth of SiO₂ on Si(100) Using SiCl₄ and H₂O in a Binary Reaction Sequence.” *Surface Science* 334 (1): 135–52. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(95\)00471-8](https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00471-8).

(Somervell et al. 2015) Somervell, M., Yamauchi, T., Okada, S., Tomita, T., Nishi, T., Kawakami, S., ... Kitano, T. (2015). Driving DSA into volume manufacturing. In T. I. Wallow & C. K. Hohle (Eds.) (p. 94250Q). Presented at the SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, United States. <https://doi.org/10.1117/12.2085776>

(Sparnacci et al. 2015) Sparnacci, Katia, Diego Antonioli, Valentina Gianotti, Michele Laus, Federico Ferrarese Lupi, Tommaso Jacopo Giammaria, Gabriele Seguini, and Michele Perego. 2015. “Ultrathin Random Copolymer-Grafted Layers for Block Copolymer Self-Assembly.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 7 (20): 10944–51. <https://doi.org/10.1021/acсами.5b02201>.

(Stoykovich and Nealey 2006) Stoykovich, M. P., & Nealey, P. F. (2006). Block copolymers and conventional lithography. *Materials Today*, 9(9), 20–29.

(Stuen et al. 2007) Stuen, K. O., In, I., Han, E., Streifer, J. A., Hamers, R. J., Nealey, P. F., & Gopalan, P. (2007). Imaging layers for the directed assembly of block copolymer films: Dependence of the physical and chemical properties of patterned polymer brushes on brush molecular weight. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 25(6), 1958. <https://doi.org/10.1116/1.2799970>

(Sun, Wang, and Liou 2016) Sun, Y.-S., Wang, C.-T., & Liou, J.-Y. (2016). Tuning polymer-surface chemistries and interfacial interactions with UV irradiated polystyrene chains to control domain orientations in thin films of PS-*b*-PMMA. *Soft Matter*, 12(11), 2923–2931. <https://doi.org/10.1039/C5SM02605A>

(Thurn-Albrecht et al. 2000) Thurn-Albrecht. 2000. “Nanoscopic Templates from Oriented Block Copolymer Films *Advanced Materials* - Wiley Online Library.” 2000. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291521-4095%28200006%2912%3A11%3C787%3A%3AAID-ADMA787%3E3.0.CO%3B2-1>.

(Ting et al. 2008) Ting, Yuk-Hong, Sang-Min Park, Chi-Chun Liu, Xiaosong Liu, F. J. Himpsel, Paul F. Nealey, and Amy E. Wendt. 2008. “Plasma Etch Removal of Poly(methyl Methacrylate) in Block Copolymer Lithography.” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 26 (5): 1684–89. <https://doi.org/10.1116/1.2966433>.

(Tong and Sibener 2013) Tong, Q., & Sibener, S. J. (2013). Visualization of Individual Defect Mobility and Annihilation within Cylinder-Forming Diblock Copolymer Thin Films on Nanopatterned Substrates. *Macromolecules*, 46(21), 8538–8544. <https://doi.org/10.1021/ma401629s>

(Tsai et al. 2014) Tsai, H., Pitera, J. W., Miyazoe, H., Bangsaruntip, S., Engelmann, S. U., Liu, C.-C., ... Guillorn, M. A. (2014). Two-Dimensional Pattern Formation Using Graphoepitaxy of PS-*b*-PMMA Block Copolymers for Advanced FinFET Device and Circuit Fabrication. *ACS Nano*, 8(5), 5227–5232. <https://doi.org/10.1021/nn501300b>

(Vanderlaan and Hillmyer 2016) Vanderlaan, M. E., & Hillmyer, M. A. (2016). “Uncontrolled” Preparation of Disperse Poly(lactide)-block-poly(styrene)-block-poly(lactide) for Nanopatterning Applications. *Macromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02014>

(Vora et al. 2016) Vora, A., Schmidt, K., Alva, G., Arellano, N., Magbitang, T., Chunder, A., ... Sanders, D. P. (2016). Orientation Control of Block Copolymers Using Surface Active, Phase-Preferential Additives. *ACS Applied Materials & Interfaces*. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b11293>

(Wadley et al. 2012) Wadley, Maurice L., I-Fan Hsieh, Kevin A. Cavicchi, and Stephen Z. D. Cheng. 2012. “Solvent Dependence of the Morphology of Spin-Coated Thin Films of Polydimethylsiloxane-Rich Polystyrene-Block-Polydimethylsiloxane Copolymers.” *Macromolecules* 45 (13): 5538–45. <https://doi.org/10.1021/ma300044d>.

(Williamson et al. 2016) Williamson, L. D., Seidel, R. N., Chen, X., Suh, H. S., Delgadillo, P. R., Gronheid, R., & Nealey, P. F. (2016, January 20). Three-Tone Chemical Patterns for Block Copolymer Directed Self-Assembly [research-article]. Retrieved April 10, 2018, from <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b10562>

(Willson and Roman 2008) Willson, C. G., & Roman, B. J. (2008). The Future of Lithography: SEMATECH Litho Forum 2008. *ACS Nano*, 2(7), 1323–1328. <https://doi.org/10.1021/nn800410c>

(Wu, Efimenko, and Genzer 2002) Wu, T., K. Efimenko, and J. Genzer. 2002. “Combinatorial Study of the Mushroom-to-Brush Crossover in Surface Anchored Polyacrylamide.” *Journal of the American Chemical Society* 124 (32): 9394–95. <https://doi.org/10.1021/ja027412n>.

(X. Zhang et al. 2010) Zhang, Xiaohua, Kevin G. Yager, Shuhui Kang, Nathaniel J. Fredin, Bulent Akgun, Sushil Satija, Jack F. Douglas, Alamgir Karim, and Ronald L. Jones. 2010. “Solvent Retention in Thin Spin-Coated Polystyrene and Poly(methyl Methacrylate) Homopolymer Films Studied By Neutron Reflectometry.” *Macromolecules* 43 (2): 1117–23. <https://doi.org/10.1021/ma902168w>.

(Y. Kasahara et al. 2015) Kasahara, Y., Seino, Y., Kobayashi, K., Kanai, H., Sato, H., Kubota, H., Azuma, T. (2015). RIE challenges for sub-15 nm line-and-space patterning using directed self-assembly lithography with coordinated line epitaxy (COOL) process (Vol. 9428, p. 94280S). Presented at the Advanced Etch Technology for Nanopatterning IV. <https://doi.org/10.1117/12.2085704>

(Yaegashi et al. 2011) Yaegashi, H., Oyama, K., Yabe, K., Yamauchi, S., Hara, A., & Natori, S. (2011). Novel approaches to implement the self-aligned spacer double-patterning

process toward 11-nm node and beyond. In R. D. Allen & M. H. Somervell (Eds.) (p. 79720B). Presented at the SPIE Advanced Lithography, San Jose, California, USA. <https://doi.org/10.1117/12.878943>

(Yi et al. 2012) Yi, H., Bao, X.-Y., Zhang, J., Bencher, C., Chang, L.-W., Chen, X., ... Wong, H.-S. P. (2012). Template Patterning: Flexible Control of Block Copolymer Directed Self-Assembly using Small, Topographical Templates: Potential Lithography Solution for Integrated Circuit Contact Hole Patterning (Adv. Mater. 23/2012). *Advanced Materials*, 24(23), 3082–3082. <https://doi.org/10.1002/adma.201290134>

(Yusuke Kasahara et al. 2016) Kasahara, Y., Seino, Y., Sato, H., Kanai, H., Kobayashi, K., Kubota, H., ... Azuma, T. (2016). Characterization of half-pitch 15-nm metal wire circuit fabricated by directed self-assembly of polystyrene-block-poly(methyl methacrylate). *Microelectronic Engineering*, 159, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2016.02.002>

(Zheng and Wang 1995) Zheng, W., & Wang, Z.-G. (1995). Morphology of ABC Triblock Copolymers. *Macromolecules*, 28(21), 7215–7223. <https://doi.org/10.1021/ma00125a026>

(Zhou et al. 2016) Zhou, S. X., Janes, D. W., Kim, C. B., Willson, C. G., & Ellison, C. J. (2016). Designing Intrablock Attractions To Increase the χ Parameter of a Symmetric Diblock Copolymer. *Macromolecules*. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01382>

(Zisman 1964) ZISMAN, W. A. 1964. "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution." In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, 43:1–51. *Advances in Chemistry* 43. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch001>.

Annexes

Annexe n°1 : Synthèse des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA

Annexe n°2 : Extrémités de chaînes des sous-couches statistiques

Annexe n°3 : Caractéristiques des sous-couches statistiques

Annexe n°4 : Techniques de caractérisation physico-chimiques des polymères

Annexe n°5 : Caractérisation du dépôt et de la gravure des espaceurs en pleine plaque

Annexe n°6 : Cartographie des périodes

Annexe N°7 : Dépôt d'espaceur sur une sous-couche hPS

Annexe n°1 : Synthèse des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA

Les copolymères à blocs PS-*b*-PMMA fournis par Arkema sont synthétisés par une polymérisation de type anionique. Historiquement, la polymérisation anionique a été découverte en 1956, lors de la polymérisation du styrène (Szwarc, Levy, and Milkovich 1956). Aujourd'hui, il s'agit de la méthode de polymérisation la plus utilisée pour synthétiser des copolymères à blocs puisqu'elle permet l'obtention de copolymères à faible dispersité (*Dispersité* $I_p = 1.01-1.1$ environ). Bien que peu de monomères peuvent être utilisés dans ce type de synthèse, les monomères d'intérêt pour le DSA, le styrène et le méthacrylate de méthyle, ainsi que d'autres tels que le butadiène, le vinylpyridine, ... sont utilisables.

La polymérisation anionique est dite « vivante » puisqu'elle est constituée de différentes étapes proches d'un système vivant :

Etape d'amorçage : naissance de la chaîne. Un amorceur nucléophile réagit sur une double liaison, formant une espèce anionique. L'amorceur doit être sélectionné de telle sorte que cette étape soit la plus rapide possible et qu'elle n'induisse pas de réactions secondaires. Les amorceurs utilisés sont des bases, la plupart du temps des alkyles lithiens ($R^- Li^+$).

Etape de propagation : croissance de la chaîne. La chaîne de polymère se forme monomère après monomère. La chaîne nucléophile réagit sur un monomère vinylique : le monomère est additionné à la chaîne.

Etape de terminaison : arrêt de la croissance. La croissance de la chaîne s'arrête soit par des réactions inter-chaînes au cours du processus de polymérisation (stade non désiré), soit par ajout d'agents de terminaison possédant des protons labiles généralement des alcools pour désactiver la chaîne en croissance.

La polymérisation anionique a été pendant de nombreuses années réalisée à -78°C dans du tétrahydrofurane (THF). Toutefois, pour des raisons industrielles (stabilité du THF et coût énergétique de la synthèse) le procédé a été modifié au cours des années. Les différentes recherches menées ont permis d'augmenter la température, de -78°C à -10°C voire 10°C dans certains cas, et d'utiliser des solvants moins polaires tels que le toluène. La forte réactivité des produits formés implique des conditions strictes de synthèse (absence d'eau et d'oxygène, monomères purifiés et dégazés) afin d'éviter les réactions secondaires et de désactiver l'amorceur. La synthèse par voie anionique du PS-*b*-PMMA d'Arkema est basée sur un procédé unique (Navarro, Nicolet, and Chevalier 2016). Les conditions de procédé sont drastiquement modifiées telles qu'elles permettent une polymérisation de copolymères à blocs à forte masse molaire, à une température plus élevée de -5°C (pour une polymérisation anionique), et avec un solvant hydrocarboné aprotique et apolaire (le toluène) en conservant la même dispersité du copolymère en fin de synthèse grâce à l'ajout de ligands permettant le contrôle de la polymérisation.

Le schéma de synthèse ci-dessous présente le schéma de synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PMMA par voie anionique développé par Arkema, et qui est utilisé dans la suite de ce manuscrit de thèse.

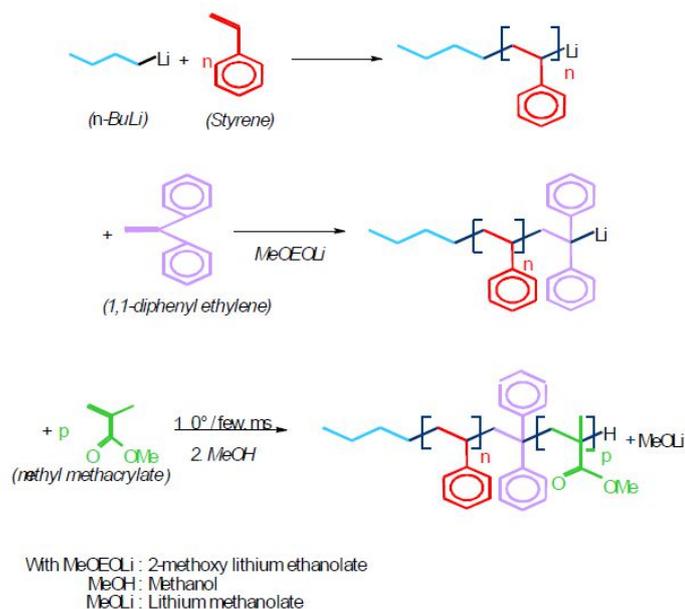


Schéma de synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PMMA par voie anionique

La synthèse a lieu en deux temps. Tout d'abord, la polymérisation du bloc PS est amorcée par un amorceur organolithien type *n*-butyllithium (*n*-BuLi). Une fois le bloc PS polymérisé à la masse molaire souhaitée, la synthèse du bloc PMMA, à la suite du bloc PS, est lancée.

En fin de synthèse du bloc PS, le 1,1-diphényl éthylène (DPE) est ajouté au bloc PS encore « vivant ». La température du procédé est descendue à une température inférieure à 0°C pour diminuer la réactivité du centre actif. La masse molaire au pic du bloc PS peut être alors être mesurée avec précision avant d'amorcer la synthèse du second bloc. Comme le styrène, le DPE possède une bonne réactivité avec les alkyles lithiums. Néanmoins, dû à son encombrement stérique et aux effets de délocalisation des deux cycles aromatiques, sa réactivité est atténuée par rapport à une chaîne terminée par un monomère styrène. Sa présence en fin de chaîne introduit un meilleur contrôle lors de la synthèse du deuxième bloc. Le 2-méthoxy éthanolate de lithium (*2-methoxy lithium ethanolate* MeOEtLi) est ajouté au mélange, formant alors un diphenylalkyle lithium lié au bloc PS précédemment polymérisé. Il joue le rôle d'amorceur face aux monomères de méthacrylate de méthyle avec qui il est mis en contact. Les monomères de méthacrylate de méthyle et la chaîne de PS réactivée sont stockés à -15°C, puis injectés dans un micro-mélangeur (Vuillemin and Nowe 1996) puis introduits dans un réacteur de polymérisation, ici un réacteur tubulaire. La dernière étape de la polymérisation consiste à arrêter la croissance de la chaîne polymère en la désactivant par ajout de méthanol.

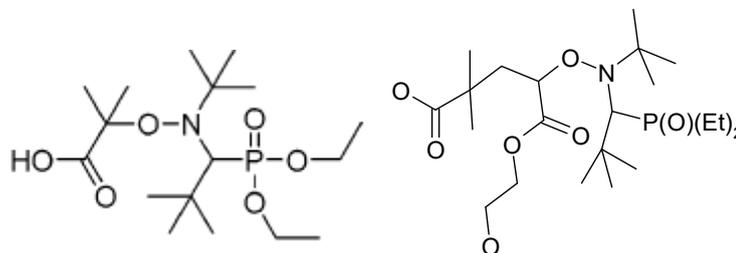
Deux dernières étapes suivent la polymérisation, à savoir le retrait des homopolymères PS (hPS) et PMMA (hPMMA) par précipitation sélective pour obtenir un copolymère à blocs pur et une décontamination métallique (retrait entre autre du lithium) du matériau final, afin qu'il puisse être utilisé pour des applications de micro-électronique dites « *front-end* ».

Aujourd'hui, le procédé a été optimisé tel qu'il est possible de produire, de manière industrielle, des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA de dispersité inférieure à 1.08 avec une précision sur la composition massique supérieure à 99%.

Annexe n°2 : Extrémités de chaînes des sous-couches statistiques

La synthèse de copolymères statistiques PS-*r*-PMMA d'Arkema se base sur la polymérisation radicalaire contrôlée à base d'une alkoxyamine (Bloc Builder®) offrant un meilleur contrôle de la synthèse. L'alkoxyamine est composée de deux parties : une partie amorceur, pour engendrer la réaction, et une partie nitroxyde pour contrôler la réaction. Le terme de polymérisation par nitroxyde (NMP : Nitroxide Mediated Polymerisation) est couramment utilisé (Charleux, Nicolas, and Guerret 2005).

L'alkoxyamine utilisée, le Bloc Builder®, réagit au préalable avec le 2-hydroxyéthylacrylate. Ce dernier est introduit au sein du copolymère statistique pour sa fonction hydroxyle qui se condense sur la surface du silicium lors du dépôt de la sous-couche, afin de permettre le greffage.



Structure chimique du Bloc Builder (gauche) et de l'amorceur (Bloc Builder + 2-hydroxyéthylacrylate) en NMP (droite) (Grimaldi 1997)

Outre le très bon contrôle en dispersité qu'offre la synthèse, il est important de noter que cette polymérisation a lieu en l'absence de tout catalyseur ou ligand métallique, ce qui permet un gain de temps notable lors de l'étape de décontamination métallique des produits.

La synthèse de copolymères statistiques par NMP a fait l'objet de nombreuses études au cours des dernières années. Bien que facile à mettre en place avec les monomères styréniques ou acryliques, les monomères méthacrylates sont bien moins contrôlés. Ainsi, la polymérisation du PMMA par voie nitroxyde ne peut se faire de manière contrôlée sans l'ajout d'une quantité minimale de styrène (quelques pourcents massiques) pour contrôler la polymérisation (Nicolas et al. 2006) (Guégain, Guillaneuf, and Nicolas 2015).

Annexe n°3 : Caractéristiques des sous-couches statistiques

Nom	Composition massique PS/PMMA (% wt)	Masse molaire (kg / mol)	Epaisseur déposée (nm)	Conditions de greffage	Epaisseur greffée (nm)	Angle de contact avec l'eau (°)	Densité de chaînes greffée (chaînes / nm ²)	Energie de surface (mN/m)		
								Totale	Dispersive	Polaire
PS-<i>r</i>-PMMA										
SC-1	60-40	> 15	80	Rapide - 200°C / 75 sec	9	76,8 +/- 0,5	0,336	42,2 +/- 10,5	38,5 +/- 7,9	3,7 +/- 2,6
SC-2	60-40	< 5	80	Rapide - 200°C / 75 sec	4	76,7 +/- 0,4	0,726	42,6 +/- 7,6	41,4 +/- 6,3	1,2 +/- 1,3
SC-3	50-50	> 15	80	Rapide - 200°C / 75 sec	8	75,3 +/- 0,5		43,7 +/- 7,7	36,9 +/- 5,6	4,11 +/- 2,2
SC-4	50-50	10-15	15	Lent - 250°C / 5 min	5	74,8 +/- 0,3				
SC-5	50-50	10-15	12	Réticulation 250°C / 5 min	12	76,9 +/- 0,3		41,3 +/- 11,3	37,9 +/- 8,6	3,5 +/- 2,8
hPS										
SC-6	100/0	> 15	80	Rapide - 200°C / 75 sec	8	87,7 +/- 0,7	0,312	42,7 +/- 0,7	42,3 +/- 0,5	0,4 +/- 0,3
SC-7	100/0	< 5	80	Rapide - 200°C / 75 sec	4	85,3 +/- 0,7	0,439	43,5 +/- 1,4	43,1 +/- 1,2	0,3 +/- 0,2
SC-8	100/0	10-15	15	Lent - 250°C / 5 min	8	88,06 +/- 0,1		43,3 +/- 2,4	42,6 +/- 2,0	0,74 +/- 0,41
SC-9	100/0	> 15	15	Lent - 250°C / 5 min	7	88,4 +/- 0,2		41,7 +/- 5,8	40,7 +/- 5,1	1,02 +/- 0,7

Annexe n°4 : Techniques de caractérisation physico-chimiques des polymères

Afin de caractériser les produits formés et de valider les copolymères en terme de composition, masse molaire, dispersité et pureté, plusieurs analyses physico-chimiques sont réalisées :

- **Chromatographie d'adsorption liquide**

La chromatographie par adsorption liquide (*Liquid Adsorption Chromatography* LAC) est utilisée dans le cas des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA afin de connaître la quantité d'homo-polystyrène (hPS) ou d'homo-polyméthacrylate de méthyle (hPMMA) restant dans le copolymère à blocs après les étapes de purification en séparant les différentes chaînes de polymère dans une colonne chromatographique en fonction de leur solubilité face au solvant qui leur est appliqué. Différentes méthodes sont possibles. Celle utilisée ici consiste, dès le début de la séparation, à se placer à un ratio solvant / non-solvant de 50-50 volumique, puis à augmenter progressivement la quantité de solvant. Dans un premier temps, seules les chaînes les plus solubles sont solubilisés et sont séparées des autres en traversant la colonne. L'augmentation du ratio solvant / non -solvant augmente la solubilité des macromolécules, qui traversent alors peu à peu la colonne en étant solubilisées. La séparation des différents polymères et homopolymères se fait à l'aide de deux détecteurs : un détecteur UV pour détecter ici le polystyrène, et un détecteur à diffusion de lumière *Evaporative Light Scattering Detector* ELSD utilisé pour les molécules ne répondant pas en UV.

- **Chromatographie d'exclusion stérique**

La chromatographie d'exclusion stérique, ou chromatographie par perméation de gel (*Gel Permeation Chromatography* GPC) permet de connaître la masse molaire du polymère synthétisé (avec une précision de 3%) et donne des informations sur l'homogénéité de la distribution, c'est-à-dire la distribution des masses molaires. Deux détecteurs différents sont utilisés : Waters 2414 RI (réfractométrie) et Waters 2487 Dual UV à une longueur d'onde de $\lambda=254$ nm (à cette longueur d'onde, seul le PS est visible). La comparaison des résultats entre les deux détecteurs permet l'obtention d'informations quant à la composition des chaînes des macromolécules. Afin de pouvoir comparer au mieux les différents copolymères entre eux, toutes les masses molaires sont données en équivalent PS.

- **Résonance Magnétique Nucléaire**

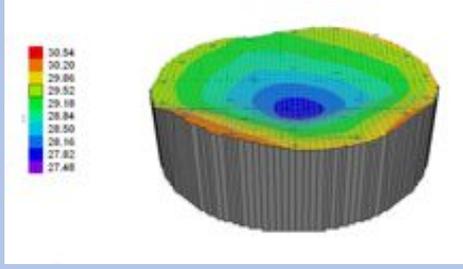
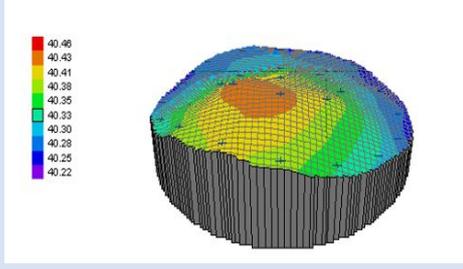
La résonance magnétique nucléaire (*Nuclear Magnetic Resonance* RMN) donne avec précision le ratio molaire entre les différents monomères présents dans le copolymère. Cette technique est utilisée ici pour connaître avec précision la composition des produits.

- **Chromatographie gazeuse**

La chromatographie gazeuse (*Gaz Chromatography* GC) est utilisée pour mesurer avec précision le taux de résiduels (monomères, solvants, ...) dans les copolymères purifié. Le polymère est précipité et filtré, puis le filtrat est analysé en GC afin de connaître le taux de résiduels restants. Les standards requièrent un taux de monomères (et solvants) résiduels inférieur à 1 000 ppm.

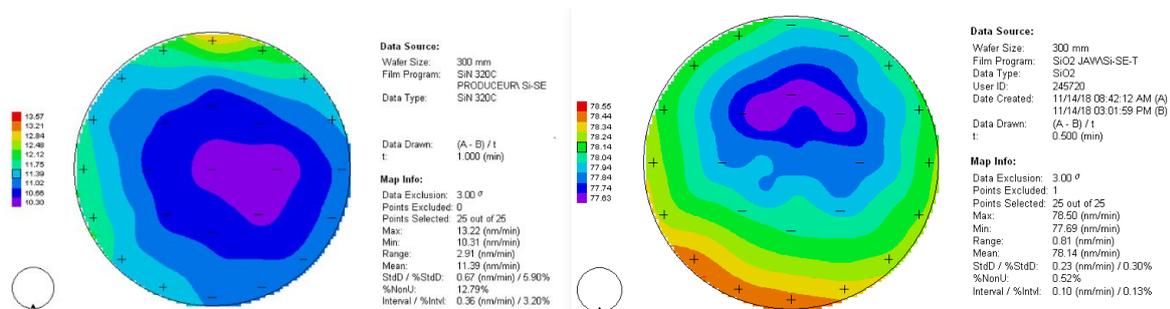
Annexe n°5 : Caractérisation du dépôt et de la gravure des espaceurs en pleine plaque

5-1 Cartographie du dépôt des espaceurs après dépôt

Matériaux	Cartographie	Epaisseurs (nm)
SiN PECVD 320°C		Epaisseur moyenne = 29.5 Max - Min = 2.7
SiO2 PEALD 50°C		Epaisseur moyenne = 40.3 Max-Min = 0.2

5-2 Cartographie des différences de vitesse de gravure

Plaques SiN (à gauche) et SiO₂ (à droite)



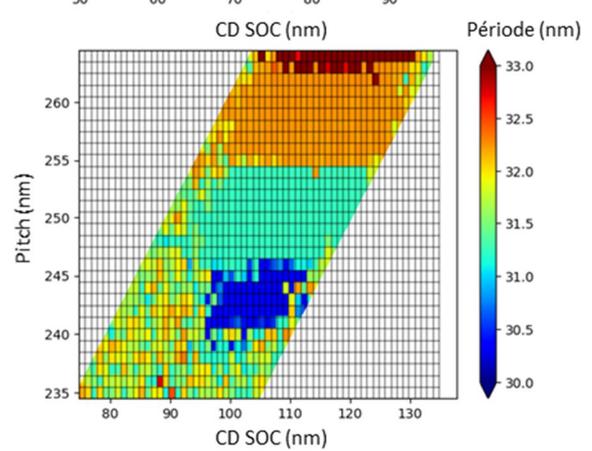
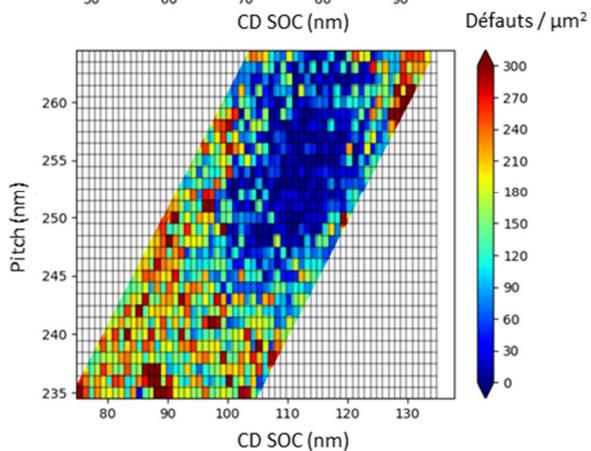
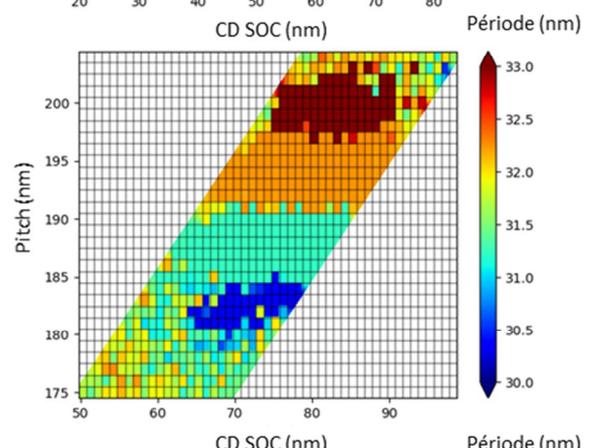
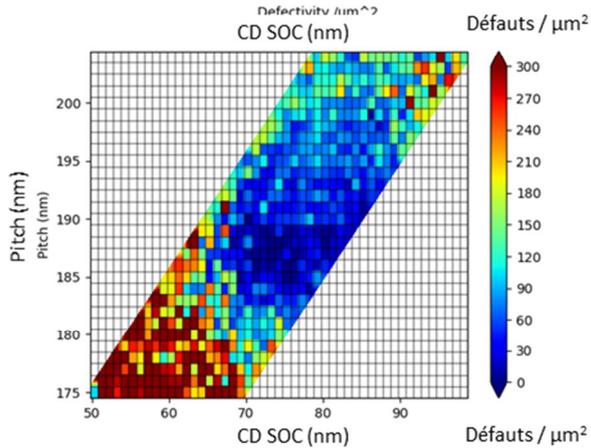
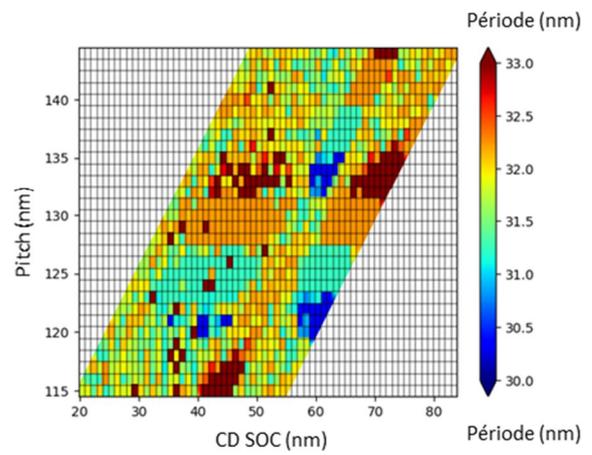
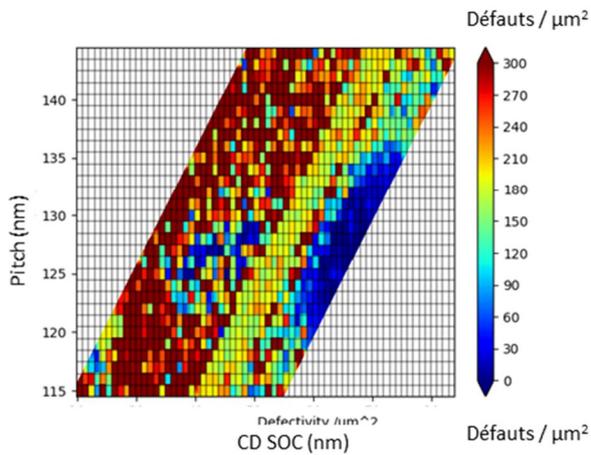
La cartographie est obtenue en mesurant les épaisseurs sur la plaque avant et après gravure humide et en soustrayant les deux valeurs. Cela permet de s'affranchir des différences d'épaisseurs présentes après dépôt sur une même plaque, afin de n'étudier que l'effet de la gravure sur l'homogénéité de la plaque.

Annexe n°6 : Cartographie des périodes

Modification du guide : greffage de SC-2

Cartographie de défektivité

Cartographie de période



Annexe N°7 : Dépôt d'espaceur sur une sous-couche hPS

Deux approches sont possibles dans le procédé de chemo-épitaxie par espaceur ACE : la première, la plus étudiée et présentée dans le chapitre IV, consiste à déposer entre les espaceurs une sous-couche PS-*r*-PMMA puis à les retirer par voie humide pour ensuite greffer sélectivement un guide aux endroits laissés vacants. La deuxième approche consiste à déposer les espaceurs directement sur une sous-couche de polymère (affine pour un bloc, PS dans le cas présent) pour ensuite ne conserver que la sous-couche localisée sous l'espaceur afin d'obtenir un guide de polymère de faible CD affine pour un bloc. Cette intégration rejoint de celle du procédé LiNe où les guides sont déjà présents sur la plaque avant le dépôt de la sous-couche (Liu et al. 2013).

Dans le procédé présent, le PS ne peut pas être déposé sur la plaque avant le dépôt du SOC : l'étape de transfert des motifs de lithographie dans le masque dur (SOC / SiARC) engendrerait une gravure de la sous-couche PS et son retrait, seule la sous-couche PS sous le SOC restant alors présente, ce qui n'est que de peu d'utilité. La deuxième option consiste à déposer la sous-couche sur les guides de SOC, pour ensuite déposer par-dessus les matériaux d'espaceurs. La **Figure 6-1** présente schématiquement les différentes étapes pour la réalisation d'un tel procédé.

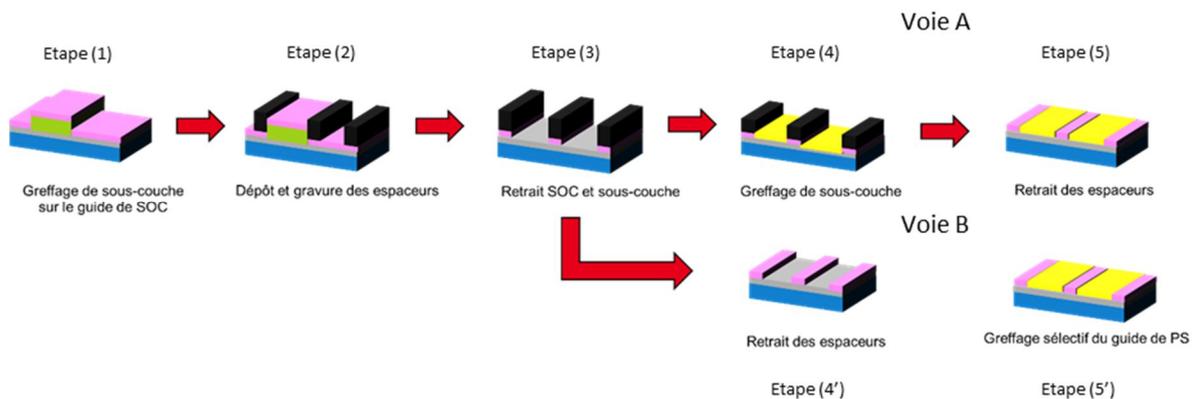


Figure 6-1 : Représentation schématique du schéma de procédé pour l'alignement de copolymères à blocs par la technique de lithographie par espaceur en déposant les matériaux espaceurs sur une sous-couche affine

Une fois les espaceurs obtenus avec la sous-couche de PS présente dessous (étape 3), deux voies peuvent être suivies : la voie A consiste à déposer une sous-couche de part et d'autre des espaceurs avant de retirer ceux-ci. La voie B consiste à tout d'abord retirer les espaceurs, pour ensuite greffer sélectivement la sous-couche de part et d'autre du guide de polymère.

La partie présente étudie les trois points critiques d'un point de vue de la sous-couche hPS devant être pris en compte dans cette approche à savoir :

- La dégradation de la sous-couche hPS par la température de dépôt des espaceurs
- L'absence de modification d'état de surface (rugosité, angle de contact avec l'eau ou énergie de surface) sur la sous-couche hPS après dépôt et retrait des espaceurs
- La conservation du greffage sélectif sur la sous-couche hPS après dépôt et retrait des espaceurs

Comme précédemment, les essais sont réalisés sur des pleines plaques en l'absence de motifs. Un dernier paragraphe présentera rapidement les premiers essais sur des plaques avec des motifs d'espaceurs.

Dans un premier, les tests sont réalisés sur des sous-couches de PS (greffées SC-6 ou réticulées notée SC-10) en pleine plaque sur lesquelles sont déposés des matériaux espaceurs, le SiN par PECVD à 320°C ou le SiO₂ par PEALD à 50°C. La bibliographie trouvée à ce sujet est principalement axée sur des dépôts d'espaceur sur polymère sans modification d'épaisseur, ou la structure chimique du polymère nécessaire pour avoir un dépôt le plus rapide possible. Aucune publication ne porte sur la modification de l'état de surface d'un polymère avant et après dépôt. (Gebhard et al. 2018; Kim, Lee, and Kim 2017).

6.1 Etude du dépôt de matériaux espaceurs sur une sous-couche polymère

Etude de la température

Dans un premier temps, la modification de la sous-couche hPS lors du dépôt de matériau espaceur est considérée en pleine plaque, en l'absence de matériaux espaceurs. Une sous-couche greffable SC-6 et une sous-couche réticulable SC-10 sont soumises à un recuit à 320°C pendant 60 secondes correspondant aux conditions thermiques de la chambre de dépôt de PECVD à 320°C. Les standards des équipements de gravure requièrent une perte d'épaisseur des films de polymères inférieure à 5% pour ne pas engendrer une contamination carbone. Le **Tableau 6-1** présente l'évolution des épaisseurs des sous-couches.

Sous-couche hPS	Epaisseur initiale (nm)	Epaisseur après recuit (nm)	% épaisseur restante
SC-10	14.4	13.5	93.8%
SC-10+320°C/60 sec	13.5	13.3	98.4%
SC-6	7.6	7.3	96.3%

Tableau 6-1 : Evolution des épaisseurs de sous-couches avant et après recuit à 320°C / 60 sec de sous-couche hPS

L'épaisseur des sous-couches est mesurée après procédé de réticulation et après recuit à 320°C pendant 60 secondes. La SC-6 greffée conserve 96.3% de son épaisseur, et la SC-10 réticulée 93.8% seulement. En revanche, un deuxième recuit à 320°C sur la sous-couche réticulée permet une conservation de 98.4% de son épaisseur. Les deux hPS peuvent être utilisés dans les équipements de dépôt.

Il est considéré que la température de dépôt du SiO₂, à 50°C, soit inférieure à la température de transition vitreuse du PS n'engendre pas de modification des sous-couches.

Etude du dépôt des espaceurs

L'énergie de surface est un paramètre clé pour aligner les copolymères à blocs en chemo-épitaxie. L'angle de contact avec l'eau des sous-couches hPS est mesuré avant dépôt puis après dépôt et retrait des espaceurs et ce avec les deux matériaux espaceurs, le SiN et le SiO₂. Quatre types de sous-couches sont caractérisées, une sous-couche de PS réticulée SC-10, et trois sous-couche de hPS greffées SC-6 une greffée et rincée, à 7 nm d'épaisseur, une déposée à 20 nm d'épaisseur greffée et non rincée et une dernière déposée à 80 nm d'épaisseur greffée et non rincée. Cette dernière sous-couche n'est pas intégrable dans le procédé présenté précédemment dû à son épaisseur trop élevée mais est utilisée pour mener à bien la compréhension.

Angle contact eau (°)	Sans dépôt	Dépôt SiN 320°C		SiO ₂ 50°C	
		Après HF	Après PGMEA	Après HF	Après PGMEA
hPS greffé SC-6	88	71	67	< 7	48
hPS greffé SC-6 non rincé 20 nm	88	71	67	< 7	57 +/- 3
hPS greffé SC-6 non rincé 80 nm	88	68	70 Surface inhomogène	< 7	88
hPS réticulé SC-10	87	66	70	< 20	36 +/- 2

Tableau 6-2 : Evolution des angles de contact de l'eau de sous-couches hPS après dépôt et retrait de matériaux espaceurs

Le dépôt et le retrait d'espaceurs sur les sous-couches hPS induit une modification de leur angle de contact avec l'eau et de leur énergie de surface.

Le dépôt de SiO₂ par PEALD à 50°C induit une modification telle que l'angle de contact de l'eau n'est quasiment plus mesurable (la goutte d'eau est complètement étalée à la surface), et ce quel que soit le type de sous-couche utilisé. Le SiO₂ déposé, bien que retiré par gravure humide est toujours présent. Un phénomène d'adsorption en surface du film de polymère est fortement probable. Les surfaces ensuite rincées au PGMEA présentent un angle de contact avec l'eau plus élevé. Dans le cas du SC-10, cet angle est à 36°, soit plus faible qu'avant dépôt (87°). La sous-couche hPS SC-6 possède un angle en revanche plus élevé à 48° mais qui ne permet pas une affinité du bloc PS. Les deux sous-couches greffées et non rincées possèdent des valeurs d'angle de contact avec l'eau plus élevées : les chaînes de polymères non greffées, encore présente en surface du film lors du dépôt ont ainsi pu protéger la surface de la sous-couche greffée. Plus l'épaisseur non rincée est élevée, et plus l'angle de contact avec l'eau est proche de la valeur de référence, à savoir pour une épaisseur de 20 nm, soit 13 nm de chaînes de polymères non greffées, l'angle de contact de l'eau est à 57°, et à 88° dans le cas où 73 nm de chaînes de polymères non greffées sont présentes. Deux hypothèses peuvent expliquer cette modification d'angle de contact : soit le SiO₂ a engendré un phénomène d'oxydation qui a modifié le matériau, soit des résidus de SiO₂ sont encore présents en surface de la sous-couche (une seconde gravure humide n'a pas apporté de modifications de l'angle de contact avec l'eau).

Le dépôt et le retrait de SiN par PECVD à 320°C induit également une modification de l'angle de contact de l'eau sur les sous-couches PS étudiées, néanmoins plus faible. Après retrait du SiN par gravure humide, une baisse de 15 à 20° est présente, qui n'évolue pas après un rinçage solvant. Dans le cas où les sous-couches de hPS sont greffées et non rincées, une modification est là encore présente, l'angle de contact avec l'eau est modifié. Cette modification peut être due au démouillage de la sous-couche, visible par CD-SEM. A 320°C, les chaînes de polymères non greffées sont mobiles. Elles tendent à former des îlots sur les chaînes de polymères greffées ce qui favorise la modification de l'interface. Dans le cas de dépôt de SiN, des tests sont réalisés en l'absence de plasma (soit température et gaz seuls) ou avec une absence de gaz (soit température et plasma seuls) ne montrant pas de modification de l'état de surface des sous-couches polymères. C'est bien la combinaison du plasma et des gaz de dépôt, engendrant la formation de SiN, qui modifie la surface des sous-couches polystyrène. Ces observations confirment l'hypothèse précédente selon

laquelle des résidus de matériau espaceur sont présents sur la sous-couche PS après gravure humide.

La modification d'épaisseur des sous-couches polymères est suivie par ellipsométrie. Le dépôt et le retrait des matériaux d'espaceurs n'engendrent aucune modification d'épaisseur dans le cas de dépôt de SiN par PECVD et une faible diminution d'épaisseur (de 1 à 2 nm) dans le cas de dépôt de SiO₂ par PEALD, due au gaz d'O₂ présent pour le dépôt de l'espaceur.

Le dépôt d'espaceurs sur une sous-couche hPS engendre une modification de son état de surface. Après dépôt et retrait d'espaceur, elle n'est plus affine pour le bloc PS.

Greffage sélectif après dépôt et retrait des matériaux espaceurs

Après retrait des espaceurs, des tests de greffage sélectif sont réalisés sur les sous-couches de PS. Pour correspondre au procédé, des sous-couches PS-*r*-PMMA sont choisies telles qu'elles n'induisent pas (ou peu) sur la sous-couche hPS présente. Toutefois, une orientation perpendiculaire des blocs est obtenue dans chaque cas, signe que la sous-couche PS-*r*-PMMA est greffée sur le hPS. Ces résultats valident l'hypothèse précédente, selon laquelle des résidus d'espaceurs sont présents sur les sous-couches PS. Les résidus des matériaux espaceurs jouent le rôle de substrat sur la sous-couche, permettant le greffage de sous-couches en surface des sous-couches hPS.

Ces résultats rendent la voie B de l'approche non intégrable.

6.2 Dépôt d'espaceur sur une sous-couche PS greffée sur un guide de SOC

Des deux voies présentées précédemment, seule la voie A est réalisable. Des premiers tests sont menés sur des plaques avec des motifs. Au vu des résultats présents dans la partie précédente, le guide de polymère issu des sous-couches hPS obtenu ne sera pas affine pour le PS, l'angle de contact avec l'eau étant trop faible après dépôt et retrait des espaceurs. Théoriquement, le guide ainsi formé devra préférentiellement aligner le bloc de PMMA. Pour des raisons de contamination d'équipement, le dépôt de SiO₂ à 50°C par PEALD est choisi.

Sur les guides de SOC, une sous-couche de SC-6 est déposée à 20 nm d'épaisseur (équivalent en surface libre) greffée et non rincée. Le SiO₂ est alors déposé sur le guide de SOC greffé par la sous-couche, puis gravé pour former des espaceurs. Le SOC est retiré par un plasma oxydant.

La **Figure 6-2** présente les images CD-SEM des espaceurs après retrait SOC (image de gauche) et du guide de PS après retrait des espaceurs par gravure humide (image de droite).

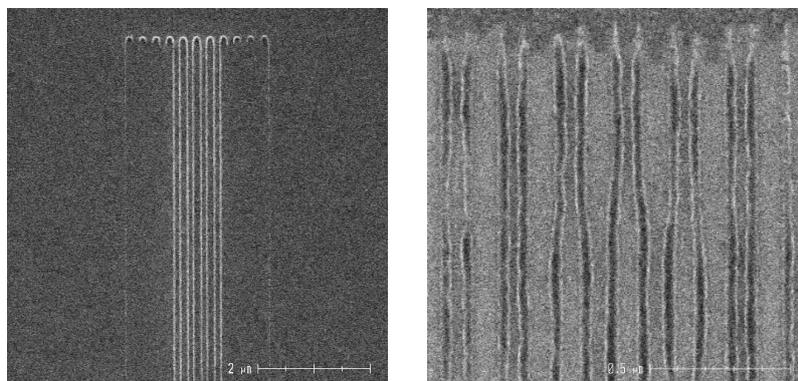


Figure 6-2 : Images CD-SEM espaceurs sur la sous-couche de PS et images des guides de PS après retrait des espaceurs

L'image CD-SEM de gauche présente les espaceurs ainsi formés sur une sous-couche de PS. Sur les 20 lignes d'espaceurs supposées être présentes, seules 8 sont définies. La gravure du SOC (3^{ème} étape sur le schéma de **Figure 6-1**) a pu également graver le PS présent sous les espaceurs et ainsi engendrer une chute de ceux-ci. L'image CD-SEM de droite représente les guides de PS après retrait des espaceurs par gravure humide. Au contraire des lignes droites présentes dans les autres approches, les guides présents possèdent un effet de vague, comme s'ils n'étaient plus greffés au substrat. Cet effet n'est pour le moment pas compris.

Cette approche, due à la non-conservation de l'état de surface des sous-couches après dépôt et retrait des espaceurs et due aux difficultés de gravure et aux différents problèmes de contamination inhérents aux équipements n'est pas poursuivie.

