



**HAL**  
open science

# Développement de procédés de lithographie avancée par auto-assemblage de copolymères à blocs de haute résolution

Aurélie Le Pennec

► **To cite this version:**

Aurélie Le Pennec. Développement de procédés de lithographie avancée par auto-assemblage de copolymères à blocs de haute résolution. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALT010 . tel-03273336

**HAL Id: tel-03273336**

**<https://theses.hal.science/tel-03273336v1>**

Submitted on 29 Jun 2021

**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 L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**

Spécialité : **NANO ELECTRONIQUE ET NANO TECHNOLOGIES**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Aurélie LE PENNEC**

Thèse dirigée par **Raluca Tiron**, Directrice de recherche CEA-LETI, et codirigée par **Maxime Argoud**, Ingénieur de recherche CEA-LETI

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

## Développement de procédés de lithographie avancée par auto-assemblage de copolymères à blocs de haute résolution

Thèse soutenue publiquement le **11 Mars 2021**, devant le jury composé de :

**Dr. Jérôme PLAIN**

Professeur à l'Université de Technologie de Troyes (Président du Jury)

**Dr. Christophe SINTUREL**

Professeur à l'ICMN à Orléans (Rapporteur)

**Dr. Olivier SOPPERA**

Directeur de recherche à l'IS2M à Mulhouse (Rapporteur)

**Dr. Jumana BOUSSEY**

Directeur de recherche au LTM-CNRS à Grenoble (Examineur)

**Dr. Raluca TIRON**

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

**Dr. Maxime ARGOUD**

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





# Remerciements

Par ces quelques mots, je souhaite remercier chaleureusement tous ceux qui ont pu, de près ou de loin, m'accompagner et me challenger au cours de ces années de thèse. A tous ceux qui s'aventureront dans ce manuscrit, je vous souhaite une bonne lecture.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury, dont l'expertise a été à l'origine de discussions fructueuses lors de ma soutenance. Ma première pensée est dédiée à ma directrice de thèse, Raluca. Ton expertise, ta confiance et ton soutien m'ont permis de m'épanouir, de grandir et de pouvoir devenir celle que je suis aujourd'hui. Maxime, un grand merci pour ta disponibilité, ton soutien dans les périodes difficiles, tes conseils avisés, tes innombrables corrections, et tous les échanges fructueux que nous avons eu autour d'un café! Que de chemin parcouru à vos côtés!

Un grand merci aux membres (anciens et nouveaux) du groupe DSA, et plus généralement au groupe ALPS! Que de changements depuis le jour où je suis arrivée! Courage aux futurs docteurs (Mourad, Ludwig et Raphaël), et n'oubliez pas de profiter! Ahmed, Gaëlle, Marie-Line, restez comme vous êtes, vous êtes géniaux!

Merci également à toutes les personnes qui ont partagé avec moi leurs connaissances et leur amour de la science. Je pense à Denis, aux membres du CLG, de l'e-beam, de la litho immersion, de la gravure, en métro, les gens en salle, et tous ceux que j'ai pu oublier!

Patrick, Jérôme, chacun à votre façon, vous aurez été des acteurs incontestables de ma réussite, et je ne pourrais jamais assez vous remercier.

Je tiens également à remercier le professeur Paschalis Alexandridis ainsi qu'Andrew Bodratti, sans qui je n'aurais pas pu découvrir les copolymères à blocs, ainsi que mon amour pour la recherche.

D'un point de vue plus personnel, merci aux Tizés (surtout les filles!), pour leur écoute et leur soutien pendant ces trois années. Promis, maintenant, j'aurais le temps! Je pense également à tous ces repas du mercredi midi partagés avec toi Mathilde, et ça me manque déjà ... Sophie, ma soeur de coeur, merci d'avoir partagé tous ces moments à mes côtés, d'être venue à ma soutenance, et d'être mon pilier (surtout en Camargue, sous 40°C, c'était taaaarpin cool!).

Antoine et Pierre, je vous remercie pour tous les moments de partage, de soutien et de bonheur que vous m'avez apporté durant ces années. Sans vous, rien n'aurait été pareil.

Enfin, un grand merci à mes parents, mes grand-parents et mon petit frère pour votre soutien dans les périodes difficiles, mais aussi pour tous ces débats passionnés et les moments de partage en famille. Cette thèse est aussi la votre!

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>i</b>
<b>Glossaire</b>	<b>v</b>
<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Les défis de l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs</b>	<b>3</b>
1.1 Vue d'ensemble du contexte en patterning . . . . .	4
1.1.1 Le patterning . . . . .	4
1.1.1.1 Principe de la lithographie par projection optique . . . . .	5
1.1.1.2 La gravure . . . . .	6
1.1.2 Problématiques et défis actuels du patterning en micro-électronique . . . . .	7
1.1.2.1 Les défis de la micro-électronique . . . . .	7
1.1.2.2 Contexte industriel . . . . .	9
1.1.2.3 Développement de technologies alternatives ou complémentaires . . . . .	10
1.2 Procédé alternatif à la lithographie conventionnelle : l'auto-assemblage dirigé des CPB . . . . .	12
1.2.1 L'auto-assemblage des copolymères à blocs . . . . .	12
1.2.1.1 Ségrégation de phase des copolymères à blocs . . . . .	12
1.2.1.2 L'auto-assemblage à longue distance des copolymères à blocs . . . . .	18
1.2.2 Les procédés DSA par chemo-épitaxie pour applications L/S . . . . .	22
1.2.2.1 Le procédé LiNe . . . . .	22
1.2.2.2 Le procédé SMART . . . . .	23
1.2.2.3 Résumé et comparaison des différents procédés . . . . .	24
1.2.3 Les sources de défektivité en chemo-épitaxie . . . . .	24
1.2.3.1 Type de défauts et création de cartographies de défektivité . . . . .	25
1.2.3.2 Analyses bidimensionnelles de la défektivité DSA . . . . .	26
1.2.3.3 Analyses tridimensionnelles pour l'étude structurale du CPB guidé . . . . .	28
1.2.4 Les limitations du DSA à l'insertion industrielle . . . . .	29
1.3 Mesures de rugosité de ligne appliquées à la chemo-épitaxie . . . . .	30
1.3.1 La métrologie spécifique pour le patterning . . . . .	30
1.3.2 La rugosité de ligne . . . . .	31
1.3.3 Les sources de la rugosité de ligne en chemo-épitaxie . . . . .	35
1.3.3.1 Influence de la pré-structuration du substrat . . . . .	35
1.3.3.2 Influence des paramètres intrinsèques du CPB . . . . .	38
1.4 Contexte et objectifs de la thèse . . . . .	39
1.4.1 Le procédé ACE . . . . .	39
1.4.1.1 Description succincte des étapes technologiques . . . . .	39
1.4.1.2 Preuve de concept et limites associées . . . . .	40
1.4.2 Objectifs de thèse . . . . .	42
1.4.2.1 Compréhension et optimisation du procédé ACE . . . . .	42

1.4.2.2	Compréhension des phénomènes à l'origine de la rugosité de ligne	43
1.4.2.3	Résumé des axes de travail	44
<b>2</b>	<b>Protocoles expérimentaux</b>	<b>45</b>
2.1	Auto-assemblage de CPB en surface libre	46
2.1.1	Description du procédé d'auto-assemblage de CPB en surface libre	46
2.1.1.1	Contexte expérimental	46
2.1.1.2	Matériaux mis en œuvre	46
2.1.1.3	Description des étapes technologiques	48
2.1.2	L'imagerie MEB	50
2.1.2.1	Principe de fonctionnement du MEB	50
2.1.2.2	Formation d'une image en niveaux de gris	52
2.1.2.3	Instrument de mesure disponible au CEA-LETI	53
2.1.3	Quantification de la défektivité du CPB par MEB	55
2.1.3.1	Méthode d'évaluation de la période et de la défektivité d'un CPB	55
2.1.3.2	Évaluation des paramètres de prise d'image en fonction de l'application visée	56
2.2	Implémentation du procédé ACE en lithographie à immersion	60
2.2.1	Le procédé ACE : détail des étapes technologiques et matériaux utilisés	60
2.2.2	Dimensionnement des structures de guides et commensurabilité	62
2.2.3	Évaluation des performances DSA	65
2.2.4	Méthodes de caractérisation des guides de chemo-épitaxie	67
2.2.4.1	L'imagerie aux électrons rétrodiffusés, BSE	67
2.2.4.2	La microscopie à force atomique	70
2.2.4.3	Le FIB-STEM	72
2.3	Méthodologie d'évaluation de la rugosité	73
2.3.1	Méthode de détection des bords	73
2.3.2	Extraction de la Densité Spectrale de Puissance expérimentale	75
2.3.3	Paramètres expérimentaux de prise d'images	76
2.4	Conclusion du Chapitre	76
<b>3</b>	<b>Compréhension et optimisation du procédé ACE</b>	<b>77</b>
3.1	Introduction et problématique	78
3.2	Caractérisation du procédé ACE	79
3.2.1	Évaluation de la gravure à l'étape espaceur	80
3.2.2	Analyse BSE à l'étape espaceur	81
3.2.3	Évaluation du mouillage de la xNL à l'étape espaceurs	84
3.2.4	Retrait par gravure humide des espaceurs	89
3.2.4.1	Évaluation de l'impact du HF sur la neutralité de la xNL	90
3.2.4.2	Évaluation de l'impact du HF sur le maintien de la xNL	90
3.2.5	Évaluation du greffage du guide et impact à l'étape DSA	93
3.2.5.1	Évaluation du greffage du guide hPS	94
3.2.5.2	Compréhension des phénomènes à l'origine de l'alignement DSA	95
3.2.5.3	Évaluation et origines de la topographie du substrat	96
3.2.6	Conclusions	98
3.3	Compréhension des phénomènes à l'origine de l'alignement DSA pour le procédé ACE	99
3.3.1	Impact de la modification du guide de chemo-épitaxie	101
3.3.1.1	Description des configurations théoriques étudiées	101
3.3.1.2	Évaluation de l'impact de la modification du guide en surface libre	101
3.3.1.3	Résultats d'alignement en fonction de la chimie du guide	106
3.3.2	Étude du procédé de référence	107

3.3.2.1	Étude de la commensurabilité pour un guide PS- <i>r</i> -PMMA . . .	107
3.3.2.2	Étude de la variation des périodes en fonction de la commensurabilité	113
3.3.2.3	Reproductibilité du procédé de référence . . . . .	114
3.3.2.4	Étude de la défectivité sur larges surfaces . . . . .	115
3.3.3	Compréhension des phénomènes de mouillage impliqués pour le procédé ACE	117
3.4	Conclusion du Chapitre . . . . .	124
<b>4</b>	<b>Compréhension des phénomènes à l'origine de la rugosité de ligne</b>	<b>126</b>
4.1	Introduction et problématique . . . . .	127
4.2	Mesure de rugosité sur motifs courbes . . . . .	127
4.2.1	Développement d'une méthode de mesure de rugosité . . . . .	127
4.2.1.1	Création du modèle de bords (logiciel Elaboar) . . . . .	128
4.2.1.2	Détection des bords de lignes (logiciel Deboara) . . . . .	128
4.2.1.3	Mesure de rugosité par PSD sur motifs courbes (logiciel Boareades)	129
4.2.2	Vérifications et limites du modèle EDB . . . . .	131
4.2.2.1	Boucle de contrôle et création d'images synthétiques . . . . .	131
4.2.2.2	Limites du modèle EDB . . . . .	132
4.2.3	Évaluation de la rugosité sur des motifs obtenus en surface libre . . . . .	134
4.2.3.1	Impact de l'étape de recuit . . . . .	134
4.2.3.2	Impact de la variation de la couche non-préférentielle sur la rugosité du L32 . . . . .	135
4.2.3.3	Impact du transfert du L32 dans un masque dur SiO <sub>2</sub> . . . . .	137
4.2.3.4	Impact d'un traitement UV . . . . .	138
4.3	Mesure de rugosité de lignes appliquée au procédé ACE . . . . .	140
4.3.1	Évaluation de la rugosité du L32 à l'étape DSA . . . . .	140
4.3.2	Influence des étapes de pré-structuration sur la rugosité à l'étape DSA . .	144
4.3.3	Influence de la chimie de gravure du SOC . . . . .	146
4.3.4	Influence de la commensurabilité de la période du L32 vis-à-vis de la dimension des guides sur la rugosité des motifs à l'étape DSA . . . . .	148
4.4	Conclusion du Chapitre . . . . .	150
<b>5</b>	<b>Conclusions Générales et Perspectives</b>	<b>152</b>

# Glossaire

- ACF** fonction d'auto-corrélation, *Auto-Correlation Function*. 33
- AFM** microscopie à force atomique, *Atomic Force Microscopy*. 30, 33, 67, 70, 79, 85, 89, 91, 96, 124
- BSE** BackScattered Electrons. 50, 51, 53, 67, 79, 84, 89, 90, 92, 98, 109, 112
- CD** dimension critique, *Critical Dimension*. 4, 8, 33, 52, 64, 127
- CD-SAXS** diffusion des rayons-X aux petits angles, *Critical-Dimension Small Angle X-ray Scattering*. 30, 33
- CD-SEM** *Critical-Dimension Scanning Electron Microscope*. 4, 5, 9, 30, 33, 52, 67, 73, 76, 79, 90, 92, 115, 127, 128, 131, 146
- CPB** CoPolymères à Blocs. 11–14, 35, 38, 39, 46, 54, 61
- DFA** détection de fin d'attaque. 80
- DSA** auto-assemblage dirigé, *Directed Self-Assembly*. 11, 18, 35, 38, 65, 95, 100, 107, 114, 120, 121, 127, 140–143, 146
- e-beam** lithographie électronique, *Electron Beam Lithography*. 10, 11
- EPE** *Edge Placement Error*. 8
- EUV** lithographie Extrême UV. 9–11
- FIB** faisceau d'ions localisés, *Focused Ion Beam*. 72, 79, 80, 89, 95, 124
- FWHM** largeur à mi-hauteur, *Full Width at Half Maximum*. 54
- HF** acide fluorhydrique. 39, 61, 89, 90, 97, 118, 124
- HHCF** fonction de corrélation des hauteurs, *Height-Height Correlation Function*. 33
- HMDS** bis(triméthylsilyl)amine. 122
- hPS** homo polystyrène greffable. 47, 61, 94, 100–104, 106, 124
- ICP** *Inductive Coupled Plasma*. 49
- IPA** isopropanol. 49
- IRDS** *International Roadmap for Devices and Systems*. 4, 7, 8, 43, 115, 127
- L/S** ligne/espace. 1, 3–5, 18, 60, 76
- L32** PS-*b*-PMMA de morphologie lamellaire et de période 32 nm. 46
- LER** rugosité de bord de ligne, *Line Edge Roughness*. 8, 31, 36, 73, 133, 140, 141, 143–147
- lithographie 193i** lithographie à immersion 193 nm. 6, 9, 10
- LL BSE** électrons rétrodiffusés à faible perte d'énergie. 51, 53, 67



**LOH** Low Oxygen Hotplate. 49, 134, 135

**LPR** *Line Placement Roughness*. 37

**LWR** rugosité de largeur de ligne, *Line Width Roughness*. 8, 31, 33, 73, 130, 133, 135–137, 139–147

**MEB** Microscope Électronique à Balayage. 49

**MF** Facteur de Multiplication. 36, 67

**NBA** n-butyl acétate. 61

**NGL** nouvelles générations de lithographie. 7, 9, 10

**NTD** résine à développement négatif. 60

**PDI** indice de polydispersité. 46

**PEALD** dépôt par couches atomiques assisté par plasma, *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition*. 72, 97

**PECVD** dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*. 61, 80, 97

**PGMEA** acétate d'éther mono-méthyle du propylène glycol. 46, 48, 61

**PMMA** poly(méthacrylate de méthyle). 15, 49, 61

**PS** poly(styrène). 15, 128

**PS-*b*-PMMA** poly(styrène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle). 14

**PSD** densité spectrale de puissance, *Power Spectral Density*. 33, 43, 53, 73, 127–131, 135–137, 140–145, 147

**PS-*r*-PMMA** copolymère statistique greffable. 47, 61, 101–104, 106–108, 113, 124, 134, 135

**PVD** dépôt physique en phase vapeur, Physical Vapor Deposition. 60, 98, 158

**PW** fenêtre de procédé, Process Window. 67, 106, 107, 114, 122

**RIE** *Reactive Ion Etching*. 6, 49

**RMS** *Root Mean Square*. 32, 33, 43

**SADP** impression multiple auto-alignée à double motifs, *Self-Aligned Double Patterning*. 9–11

**SCFT** Self Consistent mean Field Theory. 12, 13

**SE** électrons secondaires. 51

**SiARC** *Silicium Anti-Reflective Coating*. 39, 60

**SiN** Nitrure de Silicium. 39, 61, 68, 145

**SiO<sub>2</sub>** oxyde de silicium. 60

**SOC** *Spin-On-Carbon*. 39, 60, 61, 68, 105, 120, 121, 124, 144–146

**STEM** Microscope à balayage électronique à transmission, *Scanning Transmission Electron Microscopy*. 72, 79, 80, 89, 95, 124

**TEM** microscopie électronique en transmission, *Transmission Electron Microscopy*. 30

**TiN** Nitrure de Titane. 51, 60, 68, 90, 96, 103, 117, 119, 121–123

**TiO<sub>2</sub>** oxyde de titane. 97

**UV** Ultra-Violets. 6, 16, 138

**VIA** *Vertical Interconnexion Access.* 4

**W** Tungstène. 72

**WCA** angles de contact de l'eau, *Water Contact Angle.* 90, 103, 104, 106, 135

**xNL** sous-couche non préférentielle réticulable. 39, 47, 48, 61, 68, 84, 90, 94, 103, 105, 106, 121, 123, 124, 134, 135, 140, 146

**XPS** spectroscopie photo-électronique aux Rayons X, *X-ray electron spectroscopy.* 118, 119

# Liste des symboles

Nom	Description	Unité
$\alpha$	Exposant de rugosité	-
$\gamma_S$	Énergies de surface	mJ.cm <sup>-2</sup>
$\delta_m$	Symbole de Kronecker	-
$\Delta y$	Pas entre deux mesures (distance d'échantillonnage)	nm
$\epsilon$	Énergie d'interaction	J
$\eta$	Coefficient de rétrodiffusion	-
$\lambda$	Longueur d'onde	nm
$\xi$	Coefficient de corrélation	nm
$\sigma$	Rugosité	nm
$\sigma_0$	Rugosité mesurée (par PSD)	nm
$\sigma_{réel}$	Rugosité réelle (obtenue par PSD)	nm
$\sigma_{bruit}$	Rugosité liée au bruit de mesure (obtenue par PSD)	nm
$\phi$	Fonction de composition	-
$\chi$	Paramètre d'interaction A-B de Flory-Huggins	-
CC	Coefficient de corrélation entre bords de lignes	-
BF	Basses Fréquences	nm <sup>-1</sup>
CD <sub>SOC</sub>	CD du mandrel constitué de SOC	nm
CD <sub>SP</sub>	CD du spacer	nm
CD <sub>A-SOC</sub>	CD de l'espace à l'extérieur des spacers	nm
E <sub>0</sub>	Énergie électronique du faisceau incident	eV
F	Énergie libre	J
HF	Hautes Fréquences	nm <sup>-1</sup>
$k_B$	Constante de Boltzmann	J.K <sup>-1</sup>
$k_n$	Nombre d'onde	nm <sup>-1</sup>
L <sub>0</sub>	Période intrinsèque du copolymère à bloc	nm
L <sub>S</sub>	Période du copolymère lorsqu'il est dirigé	nm
MF	Moyennes Fréquences	nm <sup>-1</sup>
MF <sub>n</sub> (m)	Facteur de multiplication centré autour de Pitch = n L <sub>0</sub> et CD <sub>SOC</sub> = m L <sub>0</sub>	-
N	Degré de polymérisation	-
NA	Ouverture numérique	-
P <sub>S</sub>	Pitch de lithographie considéré à l'étape DSA	nm
R	Résolution	-
T	Température	°C
T <sub>d</sub>	Température de dégradation	°C
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse	°C
T <sub>ODT</sub>	Température de transition ordre désordre	°C
%w	Pourcentage de composition massique	-
W <sub>S</sub>	Largeur du guide DSA	nm
W <sub>N</sub>	Largeur de la zone non-préférentielle	nm
Z	Numéro atomique	-
Z <sub>app</sub>	Numéro atomique apparent	-

# Le Procédé ACE

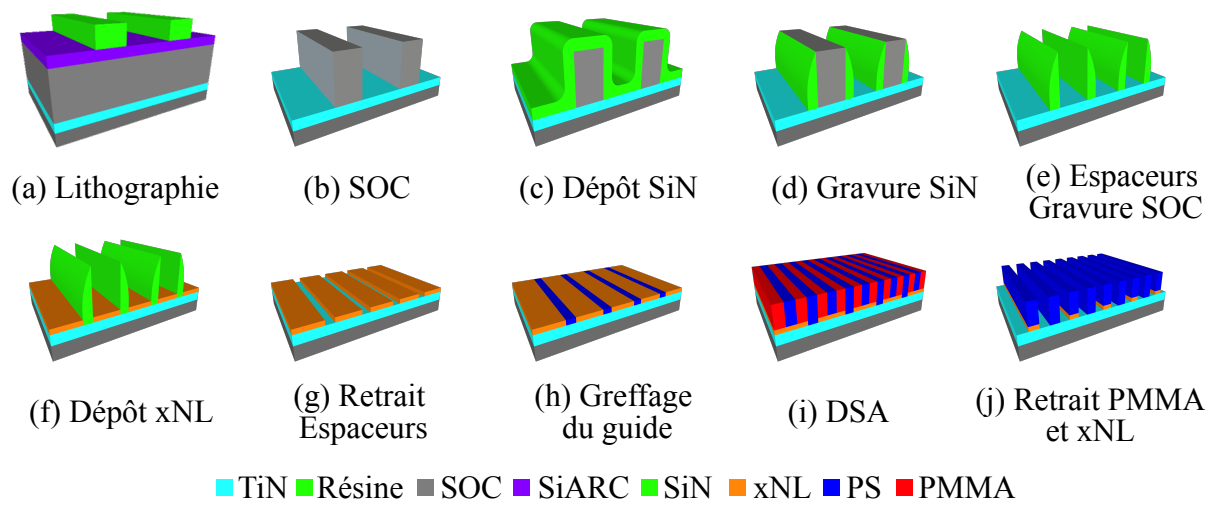


FIGURE 1 – Représentations schématiques des différentes étapes technologiques du procédé ACE, optimisé lors des travaux présentés dans ce manuscrit.

# Introduction Générale

Depuis quelques dizaines d'années, de nombreux appareils issus de l'industrie de la micro-électronique impactent notre vie quotidienne. L'usage des ordinateurs ou des téléphones portables, pour ne citer que ces exemples, est aujourd'hui démocratisé et une grande partie de l'humanité peut en bénéficier. Ces nombreuses innovations n'auraient pu voir le jour sans le développement de nouvelles technologies dans le domaine de l'industrie de la micro-électronique ces 50 dernières années.

En 1956, le prix Nobel de Physique est attribué Bardeen, Brattain et Shockley pour leurs travaux concernant l'effet transistor [Bardeen and Brattain, 1948, Shockley, 1952]. Le premier circuit intégré est fabriqué en 1958. Dès lors, l'industrie de la micro-électronique poursuit une course incessante vers une miniaturisation des transistors (initialement de la taille d'une agrafeuse). L'objectif est de réduire la taille unitaire de ces composants de base des dispositifs micro-électroniques, afin d'en incorporer un nombre croissant par unité de surface. Cette miniaturisation s'est accompagnée d'une baisse continue des coûts unitaires de production.

Une telle miniaturisation des dimensions critiques des transistors a été rendue possible par de nombreuses avancées technologiques, notamment en lithographie. La lithographie est utilisée pour définir les motifs de base des puces en micro-électronique, par exemple de type ligne/espace (L/S).

La lithographie est l'une des étapes les plus critiques du procédé d'élaboration d'une puce. En effet, la densité et la plus petite dimension réalisable des structures sont toutes deux fixées à cette étape. La technique de lithographie aujourd'hui industrialisée à grande échelle, la lithographie optique 193 nm à immersion, atteint ses limites en terme de résolution spatiale. Diverses technologies sont actuellement étudiées et développées afin de pouvoir résoudre des dimensions minimales de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour des applications de type ligne/espace.

Une solution envisagée par l'industrie est l'auto-assemblage dirigé (DSA) des copolymères à blocs (CPB). Cette technique associe une étape de lithographie industrialisée et les propriétés intrinsèques d'auto-assemblage en nano-structures des CPB, afin de poursuivre la diminution des dimensions critiques. Ces procédés présentent l'avantage d'être rapides, bas coûts et compatibles avec les équipements déjà disponibles dans l'industrie.

Diverses approches DSA sont décrites dans la littérature. Elles reposent principalement sur l'application de contraintes extérieures (topographiques ou chimiques par exemple) sur le CPB afin de diriger son auto-assemblage en un ensemble ordonné. Un exemple de procédé DSA est le procédé ACE, développé au CEA-Leti.

Si ces procédés semblent prometteurs, ils se heurtent cependant à des problématiques de défektivité ou de rugosité de ligne des motifs, pouvant impacter les performances des dispositifs micro-électroniques. Ces limites constituent aujourd'hui le principal frein à leur implémentation industrielle à grande échelle.

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans ce contexte. L'objectif principal est d'optimiser le procédé ACE pour un copolymère de type PS-*b*-PMMA (de période 32 nm), afin de satisfaire au mieux les critères de défektivité et de rugosité de ligne fixés par les divers acteurs industriels en vue d'une potentielle implémentation dans des dispositifs

---

micro-électroniques.

Le premier chapitre sera consacré à la description des principales notions permettant de comprendre les travaux présentés dans cette thèse. Après avoir décrit les principes de la lithographie conventionnelle et ses limites, l'état de l'art de l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs sera abordé. Les propriétés de ces matériaux, ainsi que les différentes approches DSA décrites dans la littérature seront détaillées. Les problématiques de défektivité, puis de rugosité de ligne en jeu dans le cadre des procédés DSA seront également exposées. Enfin, les objectifs de ces travaux de thèse seront détaillés.

Les méthodes expérimentales employées dans le cadre de ces travaux seront décrites dans le second Chapitre. Les différentes étapes technologiques de deux procédés d'auto-organisation d'un CPB de période 32 nm (L32) seront détaillées : le procédé d'assemblage en surface libre et le procédé ACE. Les différentes méthodes de caractérisation employées seront également abordées en détails, notamment la microscopie électronique à balayage et l'imagerie aux électrons rétrodiffusés.

La compréhension des mécanismes d'alignement des CPBs en jeu pour le procédé ACE seront abordés dans le Chapitre 3. Dans un premier temps, une caractérisation fine des différentes étapes technologiques de ce procédé sera réalisée. À cette fin, une méthode innovante de caractérisation basée sur le contraste chimique des matériaux présents sera mise en œuvre : l'imagerie aux électrons rétrodiffusés (BSE). Corroborée à l'aide de techniques complémentaires (AFM, FIB-STEM), cette méthode pourra notamment permettre l'évaluation du nano-mouillage de couches polymères réticulées en milieu confiné.

Forts de ces caractérisations, l'alignement DSA obtenu à l'aide du procédé ACE sera ensuite optimisé, afin de réduire drastiquement la défektivité. Le nouveau procédé de référence ainsi établi devra présenter une défektivité DSA inférieure à 1 défaut pour une surface minimale de  $100 \mu\text{m}^2$  (pour plusieurs motifs). Ce critère a été établi en fonction de la surface minimale nécessaire à l'évaluation de la rugosité du CPB à l'étape DSA.

Le dernier Chapitre aura pour objectif d'identifier et de quantifier les sources de rugosité des motifs à l'étape DSA dans le cadre du procédé ACE. Deux axes d'études seront proposés. Dans un premier temps, les sources de rugosité liées au CPB L32 seront abordées, lorsqu'il est auto-assemblé en surface libre. À cette fin, une méthode novatrice de mesure de rugosité sur des motifs courbes sera détaillée, ainsi que ses limites. Dans un second temps, les sources de rugosité du L32 inhérentes au procédé ACE, liées aux étapes de pré-structuration du substrat, ou à la variation de la commensurabilité du L32 vis-à-vis des guides seront par exemple analysées.

La conclusion récapitule les résultats forts présentés lors de ces travaux de thèse. Différentes perspectives seront également suggérées.

# Chapitre 1

## Les défis de l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs en vue d'une insertion en micro-électronique

### *Résumé du chapitre*

---

Ce chapitre est consacré à la description des principales notions permettant de comprendre les travaux abordés dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, une vue d'ensemble du contexte du patterning (association des étapes de photolithographie et de gravure) est présentée. La photolithographie, méthode de choix pour la réalisation de motifs élémentaires (L/S et contacts) est tout d'abord décrite, ainsi que la gravure de ces motifs dans un matériau sous-jacent. Les problématiques actuelles de ce domaine sont également abordées.

Dans un second temps, un procédé alternatif à la lithographie conventionnelle, l'auto-assemblage dirigé (DSA) des copolymères à blocs (CPB), est introduit. Après une description succincte des principes fondamentaux de l'auto-organisation des copolymères à bloc, les principaux procédés de chemo-épitaxie sont introduits. Enfin, les éléments permettant la compréhension des mécanismes à l'origine de la défektivité en DSA sont détaillés.

La métrologie, permettant un contrôle des motifs issus des étapes de patterning, est abordé dans un troisième temps. La notion de rugosité de ligne sera détaillée, ainsi que la méthode de mesure sélectionnée dans ces travaux : la Densité Spectrale de Puissance.

Ces notions sont ensuite appliquées au cas du DSA. L'influence des étapes de pré-structuration du substrat, ainsi que celle des paramètres intrinsèques au CPB sur la rugosité de ligne des motifs L/S à l'étape DSA sont détaillées.

Dans une dernière partie, une introduction au procédé ACE, développé au CEA-Leti, et aux problématiques associées permet finalement de définir les objectifs de la thèse.

---

## 1.1 Vue d'ensemble du contexte en patterning

Depuis la création du premier circuit intégré en micro-électronique, de nouvelles technologies ont été développées afin de miniaturiser les composants. Ceci a permis, au cours des dernières décennies, de créer des dispositifs de plus en plus petits, tout en étant toujours plus performants à coût constant. La « loi de Moore », établie en 1965 [Moore et al., 1965], prévoyait que la taille des transistors serait divisée par deux tous les 18 mois, alors que leur performance serait multipliée par deux.

Pour y parvenir, des améliorations n'ont cessé de voir le jour dans les trois grands domaines de compétences qui permettent la réalisation de circuits intégrés : la réalisation de motifs, le dopage de semi-conducteurs et le dépôt. Cette progression est suivie et planifiée par l'*International Roadmap for Devices and Systems* (IRDS) dans le but d'anticiper les évolutions du marché et ainsi de mieux anticiper les besoins technologiques [IRDS, 2020].

Des films de matériaux conducteurs (comme l'aluminium ou le cuivre) et de matériaux isolants (oxyde de silicium ou le nitrure de silicium par exemple) sont utilisés pour connecter ou isoler les transistors des autres composants. En structurant des empilements de ces matériaux, des milliards de transistors peuvent être réalisés simultanément et reliés entre eux pour former les circuits complexes d'un dispositif micro-électronique moderne.

À l'origine de tout circuit intégré, on retrouve deux motifs de base : des réseaux de L/S ; et des contacts, permettant de connecter électriquement les différents dispositifs entre eux sur différents niveaux. Ces plots, considérés comme des prises de contact entre composants, sont appelés *Vertical Interconnexion Access* (VIA). Leurs dimensions sont liées aux dimensions des dispositifs qu'elles connectent.

La réalisation de ces motifs repose principalement sur la lithographie, étape de définition des structures sur un substrat. Cette étape peut être suivie d'un transfert des motifs (la gravure) dans les matériaux conducteurs ou isolants sélectionnés, déposés préalablement sur le substrat sous-jacent. L'alternance de ces deux étapes est nécessaire à la création de dispositifs micro-électroniques : plusieurs dizaines de répétitions de ces deux techniques, regroupées sous le terme de « patterning », sont réalisées successivement.

Les dernières générations de structures de type transistor ont un pas de répétition (ou pitch) de l'ordre de 28 nm (pour les niveaux présentant les plus faibles résolutions). Pour atteindre ces dimensions, de nombreuses innovations ont été nécessaires dans le domaine du patterning, notamment en lithographie.

### 1.1.1 Le patterning

Le patterning est la méthode de référence permettant de réaliser à échelle industrielle les motifs de base des dispositifs électroniques : les contacts et les L/S tels qu'illustrés en Figure 1.1. Ces motifs peuvent être décrits par deux dimensions : le pitch correspondant au pas de répétition entre deux motifs et la dimension critique, *Critical Dimension* (CD), correspondant à la largeur d'un motif. Les CD sont généralement mesurés par un modèle spécifique de microscope électronique à balayage : un *Critical-Dimension Scanning Electron Microscope* (CD-SEM).



# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

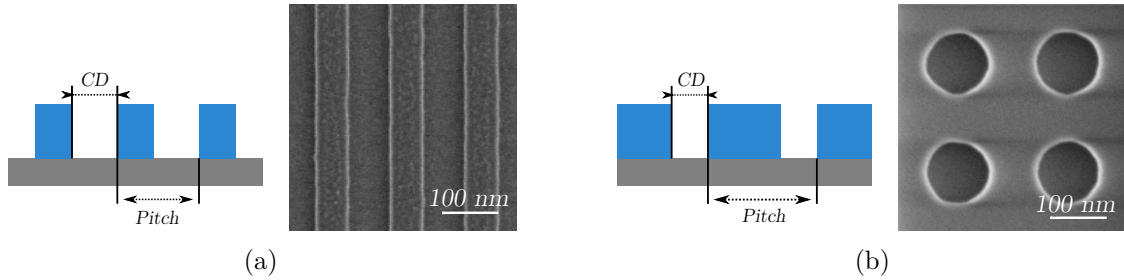


FIGURE 1.1 – Images CD-SEM illustrant des exemples de motifs (a) L/S et (b) contacts, associés à la définition de leurs dimensions critiques.

Dans cette section, nous proposerons une description succincte du principe de fonctionnement de la lithographie par projection optique, appelée photolithographie, et la gravure associée, permettant de transférer les motifs réalisés dans le substrat sous-jacent.

## 1.1.1.1 Principe de la lithographie par projection optique

Le principe de la photolithographie est illustré en Figure 1.2. Une source émet un faisceau lumineux de longueur d'onde  $\lambda$ , illuminant un réticule. L'image de ce dernier est projetée sur la résine à travers de la lentille de projection. Les motifs présents sur le réticule peuvent alors être reproduits par modification chimique dans un polymère photosensible (résine) préalablement déposée à la surface du substrat [Mack, 2008]. Le résultat dépend de la nature de la résine :

- **Résine positive** Les zones insolées de la résine se dégradent, permettant leur retrait par solvant.
- **Résine négative** Les zones insolées de la résine sont réticulées, permettant le retrait par solvant des zones non exposées.

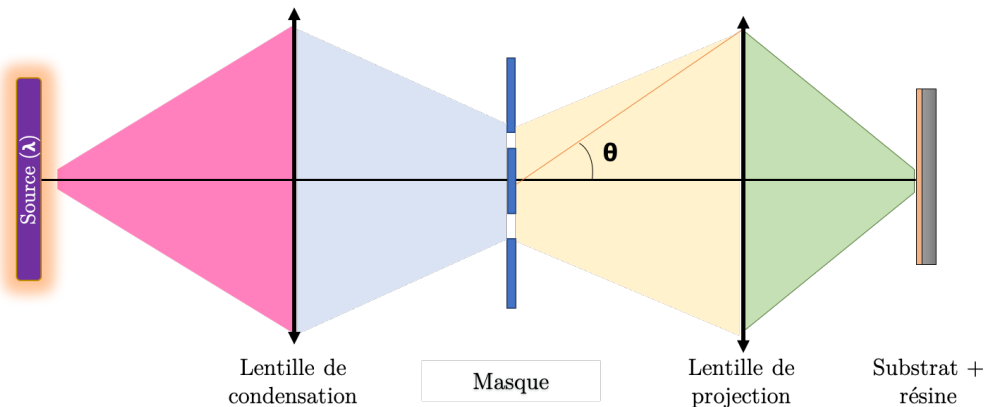


FIGURE 1.2 – Représentation schématique d'un système de lithographie optique par projection.

La dimension d'écriture minimale  $R$  (résolution) atteinte par le système est généralement définie par l'adaptation du critère de Rayleigh à la lithographie défini par l'Équation (1.1).

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

Avec  $\lambda$  la longueur d'onde de la source lumineuse,  $NA$  l'ouverture numérique et  $k_1$  une constante regroupant à la fois l'influence du système optique et de la résolution d'écriture de la résine.

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

Au cours des dernières décennies, de nombreuses améliorations ont été nécessaires pour diminuer la résolution. Elles se sont principalement axées autour de trois paramètres :

- la longueur d'onde  $\lambda$  de la **source lumineuse** a été progressivement réduite, passant du domaine visible avec la G-line (436 nm), aux Ultra-Violets (UV) avec la I-line (365 nm) puis les UV profonds à 248 nm pour atteindre finalement la technologie à 193 nm. Avec la lithographie 193 nm, les pitch atteignables sont de l'ordre de 200 nm.
- L'amélioration de la **sensibilité des résines** à la dose d'exposition a permis d'optimiser  $k_1$ , et donc la résolution des motifs. Les résines à amplification chimique sont un exemple d'innovation lié à cette problématique [Ito and Willson, 1984].
- L'**ouverture numérique**  $NA$  a été augmentée en modifiant l'indice optique du milieu entre la lentille de projection et le substrat par insertion d'eau ultra-pure. Cette technologie est industrialisée à grande échelle sous le nom de lithographie à immersion 193 nm (lithographie 193i) et permet d'atteindre des pitch d'approximativement 100 nm.

## 1.1.1.2 La gravure

La gravure permet de transférer les motifs en polymère (généralement de la résine organique) préalablement définis par lithographie dans un substrat inorganique. Le matériau en surface des zones non protégées par la résine pourra ainsi être retiré. Deux méthodes de gravure sont différenciées : la gravure humide, réalisée en bain par exemple, et la gravure sèche, réalisée par plasma.

La gravure humide est essentiellement chimique : les matériaux sont retirés par réaction chimique entre les espèces réactives et le matériau à graver. Cependant, elle est isotrope, c'est-à-dire que le retrait de matériau se fait uniformément à la surface dans toutes les directions, même sous la résine, comme présenté sur la Figure 1.3a. Dans le cas où le matériau orange serait complètement gravé, un retrait du matériau bleu pourrait être observé.

La gravure sèche par bombardement ionique a été développée pour contrebalancer ce problème, gênant pour la plupart des applications. Le substrat est placé sur une électrode dans le réacteur plasma. Les ions extraits du plasma sont dirigés vers celui-ci à de très hautes énergies à des angles quasiment verticaux. La matière peut alors être retirée de la surface par collisions mécaniques. Ce retrait est hautement anisotrope, comme présenté en Figure 1.3b.

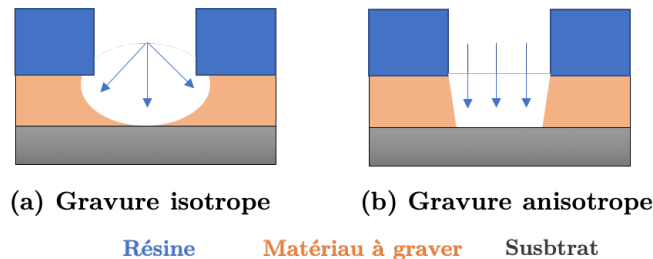


FIGURE 1.3 – Illustration de l'impact d'un procédé de gravure humide (à gauche) et d'un procédé de gravure sèche (à droite) sur la morphologie des motifs après transfert.

L'utilisation des gaz réactifs présents dans un réacteur à plasma permet la combinaison d'une gravure chimique et physique. Cette technique est appelée gravure ionique réactive, *Reactive Ion Etching* (RIE). Elle peut être considérée comme un compromis entre la gravure chimique (sélectivité par réaction chimique) et de la gravure physique (anisotropie par bombardement).

Pour qu'elle soit considérée comme performante, la gravure doit également respecter deux critères :

- La **sélectivité** : il est nécessaire de graver un matériau, idéalement sans en endommager un autre<sup>1</sup> lorsqu'ils sont tous deux exposés au même plasma durant le procédé.
- Le **contrôle dimensionnel** : les motifs obtenus après le procédé de gravure doivent être fidèles à ceux réalisés pendant l'étape de lithographie. Ce contrôle est réalisé lors d'étapes de métrologie.

## 1.1.2 Problématiques et défis actuels du patterning en micro-électronique

Après avoir discuté des challenges de la micro-électronique, nous nous intéresserons aux méthodes de lithographie actuellement utilisées dans l'industrie. Enfin, nous verrons qu'il existe des méthodes de lithographie alternatives, permettant d'outrepasser les limitations actuelles.

### 1.1.2.1 Les défis de la micro-électronique

Tous les deux ans, l'IRDS met en place une feuille de route afin de guider l'industrie des semi-conducteurs dans le développement de nouvelles générations de lithographie (NGL). Celles-ci sont considérées comme étant potentiellement industrialisables. L'IRDS fixe les besoins et problématiques à résoudre pour qu'elles puissent être implémentées dans une production industrielle à fort volume.

#### La densité

Une des exigences de l'IRDS est la diminution des dimensions caractéristiques pour atteindre des nœuds technologiques toujours plus avancés. Ainsi, l'objectif fixé en 2018 était d'atteindre des pitch critiques de l'ordre de 20 nm d'ici 2033 [IRDS, 2020], se rapprochant de plus en plus des limites physiques, techniques et économiques de tels dispositifs. Ces limites sont mentionnées dans la littérature comme le *Red Brick Wall* [Mizsei and Lappalainen, 2019], allégorie représentant la fin de la loi de Moore qui régit la diminution des dimensions des dispositifs.

Afin de pallier aux limites physiques de certains équipements de lithographie, les efforts se concentrent sur le développement de nouvelles architectures. Le principe est de réaliser, pour chaque besoin, un circuit plus spécifique : c'est le « More than Moore ». Une des avancées les plus perceptibles est le passage à l'empilement 3D de plusieurs transistors (précédemment 2D, planaires), les 3D NAND (utilisés dans les mémoires flash), augmentant ainsi la densité de transistors par puce, à capacité de lithographie constante.

#### Le coût

Si en 1965, la loi de Moore énonçait l'évolution de la taille des motifs pour les prochaines décennies ; l'objectif sous-jacent était de réduire le coût de production final d'un dispositif, pour maximiser la rentabilité de ce dernier. Ce n'est plus le cas aujourd'hui : le coût d'implémentation d'une usine de fabrication de puces double tous les quatre ans (Loi de Rock, [Chatterjee and Doering, 1998]). Cette augmentation des coûts est notamment due à la complexification des procédés et au nombre d'étapes associées (le SADP par exemple, voir section suivante) ; ou encore au coût des machines, pouvant atteindre 15 % d'augmentation par an.

La R&D se focalise actuellement sur des NGL pouvant réduire les coûts de production. Plusieurs critères peuvent être pris en compte :

- Emploi des équipements existants,
- Minimisation des étapes technologiques supplémentaires,

---

1. Par exemple, les motifs de résine (obtenus après l'étape de lithographie) sont transférés dans les couches de matériau sous-jacents. Leur profil doit donc être conservé.

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

- Entrave minimale à l'automatisation du procédé (rendement à 300 plaques par heure, réduction des interventions de maintenance manuelle, des arrêts machine et des taux d'erreurs).

### Les défauts

Dans le domaine de la lithographie, les défauts peuvent être classés en trois catégories. Certains exemples sont illustrés en Figure 1.4 :

- **La défektivité** : cas où la forme du motif réalisé diffère de celui attendu. Ce type de défaut peut prendre la forme d'un objet isolé ou d'une variation morphologique. Généralement, les défauts proviennent d'une étape de patterning (ajout ou manque de matière par exemple, pouvant créer des connexions entre motifs) ou d'une source extérieure (comme la contamination particulaire). La défektivité ne doit pas excéder  $0,01$  défauts/cm<sup>2</sup> pour des applications de type logique [IRDS, 2020].
- **Les erreurs de positionnement** (*Edge Placement Error* (EPE)) englobent les erreurs d'alignement entre plusieurs étapes de patterning (appelé *overlay*) et pour une même étape, comme le dés-alignement de raccords de champs pouvant être observé en e-beam (appelé *stitching*).
- **La rugosité de ligne** est due à des effets aléatoires liés à des phénomènes physico-chimiques modifiant l'aspect des motifs, créant un certain écart à l'idéalité. La rugosité de ligne peut être définie par deux métriques : la rugosité de bord de ligne, *Line Edge Roughness* (LER) et la rugosité de largeur de ligne, *Line Width Roughness* (LWR)<sup>2</sup>. La rugosité de ligne provient essentiellement de l'étape de lithographie [Marschner et al., 2007, Pawloski and Nealey, 2002, Reynolds and Taylor, 1999]. Cette rugosité peut ensuite être modifiée (augmentation ou diminution) au cours des différentes étapes qui lui succèdent (comme la gravure [Pargon et al., 2009] par exemple). La limite de tolérance de rugosité de ligne est fixée à 8 % du CD par l'IRDS, car celle-ci a un impact sur la performance des dispositifs. Par exemple, une augmentation du courant de fuite peut être observée, augmentant la consommation des transistors [Lorusso et al., 2006, Gustin et al., 2008]. La rugosité de ligne est aujourd'hui l'une des problématiques majeures pointées par l'IRDS pour les technologies avancées.

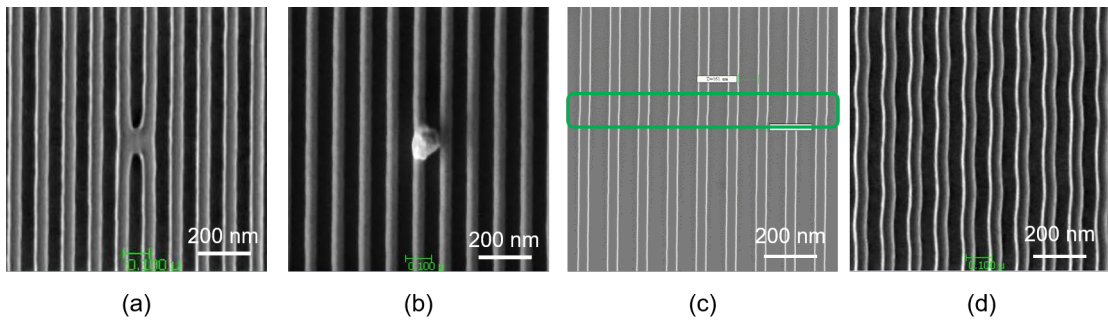


FIGURE 1.4 – Exemple de défauts observés en micro-électronique pour la défektivité ((a) connexion entre deux lignes et (b) défektivité particulière), les erreurs de positionnement ((c) défauts de raccord de champs) et (d) de rugosité de ligne.

2. La LER et la LWR sont définies en Section 1.3.2 à partir de la Page 31.

## 1.1.2.2 Contexte industriel

### Lithographie 193 nm à immersion et ses extensions

Commercialisée en 2006, la lithographie 193i permet d'atteindre un pitch de l'ordre de 100 nm. Dans le but de réduire les dimensions atteignables, tout en conservant les équipements déjà mis en place, l'impression multiple auto-alignée à double motifs, *Self-Aligned Double Patterning* (SADP) a été développée. Le SADP est une succession de quatre étapes, illustrées en Figure 1.5 :

- Une première étape de lithographie permet de créer des guides qui serviront de support aux futurs espaceurs. Ces guides sont nommés mandrels.
- Le matériau constitutif de l'espaceur est ensuite déposé de manière conforme sur les motifs (en vert). Généralement, il sera constitué d'oxyde (par exemple de l'oxyde de nitrure).
- Une gravure plasma anisotrope vient ensuite retirer sélectivement le matériau déposé précédemment sur le substrat et le haut des motifs du mandrel tout en le laissant intact sur les flancs.
- Le mandrel est retiré à l'aide d'une gravure plasma sélective par rapport au matériau constitutif de l'espaceur. L'espaceur est ainsi formé.

À l'issue du SADP, le pitch est divisé par deux par rapport au pitch de lithographie initial, et peut atteindre des valeurs de l'ordre de 50 nm.

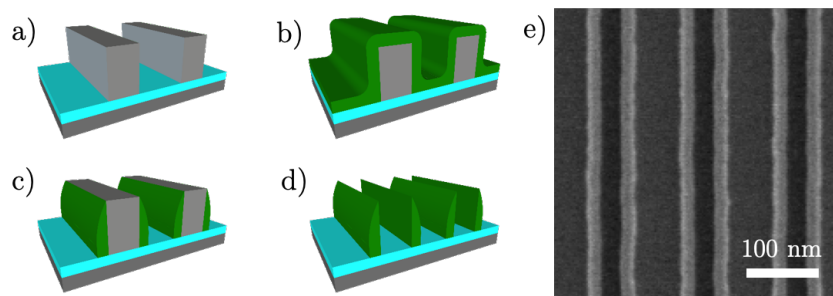


FIGURE 1.5 – Représentation schématique d'un procédé de double patterning (SADP) (a, b, c et d) et Image CD-SEM en vue de dessus de motifs obtenus par SADP (e), la zone noire entre les espaceurs correspond à l'emplacement initial du mandrel.

Une fois les espaceurs obtenus, il est possible de réaliser à nouveau une ou deux étapes de SADP supplémentaires, procédés respectivement connus sous les termes de SAQP, *Self-Aligned Quadruple Patterning*, ou SAOP, *Self-Aligned Octuple Patterning*, permettant de réduire encore les pitch atteignables.

Cependant, l'étape du dépôt est coûteuse et fastidieuse (complexe, design limités, lente, risque de contamination métallique, transit dans des équipements spécifiques), augmentant considérablement les coûts de production. Avant l'implémentation de la lithographie Extrême UV, le SADP était la technique industrialisée permettant d'obtenir les meilleures résolutions, tout en restant économiquement viable, contrairement au SAQP ou au SAOP.

### Lithographie EUV

La lithographie Extrême UV (EUV) est utilisée en production à l'échelle industrielle par certaines grandes entreprises (Samsung, Intel, TSMC) depuis 2018 [Fu et al., 2019]. Elle fait partie des NGL, développées depuis 20 ans pour succéder à la lithographie 193i.

Cette technique est basée sur l'utilisation d'un rayonnement lumineux d'une longueur d'onde de 13,5 nm émis par la vaporisation de gouttelettes d'étain dans une chambre sous vide. Cependant, ces photons sont absorbés par la matière. L'EUV ne se base donc plus sur la transmission de la lumière mais sur sa réflexion, permise par l'utilisation de miroirs de Bragg (créés à partir

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

d'un empilement de couches d'épaisseurs contrôlées de molybdène et silicium MoSi) [Bakshi, 2009].

Bien que cette technologie soit industrialisée aujourd'hui par certaines grandes entreprises, son coût est important (de l'ordre de 100 millions d'euros l'unité) et reste une limite à son industrialisation à plus grande échelle.

D'autres limites sont évoquées dans la littérature [Fu et al., 2019], notamment au sujet du manque de puissance de la source, de la fabrication des masques ou encore des résines, dans le but de réduire la rugosité. Ces optimisations ont été l'objet de plus de 30 % des publications de la conférence SPIE Lithography 2020 [SPIE, 2020], considérée comme référence des recherches technologiques transférables dans l'industrie, actuellement menées dans le domaine de la lithographie.

L'objectif est à terme d'utiliser l'EUV combinée à d'autres méthodes de lithographies, telles que le SADP, pour atteindre des pitches de l'ordre de 10 nm.

### Lithographie électronique

La lithographie électronique, *Electron Beam Lithography* (e-beam), est basée sur la déflexion d'un faisceau électronique d'énergie de 10 à 50 keV, permettant d'insoler directement la résine, sans l'utilisation d'un masque. Il est donc théoriquement possible d'écrire des motifs de l'ordre de quelques nanomètres de CD. La limite de résolution de cette technique dépend principalement des résines utilisées.

La technologie e-beam permet d'écrire les motifs indépendamment les uns des autres dans la résine, conférant à cette technique une grande flexibilité de designs réalisables. En revanche, son rendement est extrêmement faible, ce qui en fait sa principale limitation. Cette technique a été adoptée par l'industrie de fabrication des masques et en reste aujourd'hui la référence. Elle peut aussi être envisagée en R&D pour la réalisation de preuves de concepts.

#### 1.1.2.3 Développement de technologies alternatives ou complémentaires

Si certains industriels ont récemment adopté l'EUV pour succéder à la lithographie 193i, d'autres lithographies de nouvelle génération sont envisagées [Hasan and Luo, 2018]. Elles ont plusieurs objectifs : réduire les coûts des technologies actuelles, ou améliorer différents aspects de défektivité auxquelles est sujette l'EUV. Différentes NGLs sont évoquées ci-après.

La lithographie multi-faisceaux fut développée pour améliorer le rendement de l'e-beam. Avant l'arrêt de son activité en 2018, Mapper Lithography développait une solution utilisant 650.000 faisceaux (au lieu d'un seul), permettant d'atteindre un rendement de 40 substrats par heure [Altissimo, 2010]. La principale limitation de cette technique est la multiplicité des interactions entre faisceaux d'électrons, influant la défektivité.

La lithographie par nano-impression (*Nano-Imprint Lithography*, NIL) permet de reproduire des motifs présents sur un moule dans une résine. Ce moule est réalisé par une méthode résolvente telle que l'e-beam. Des répliques de celui-ci peuvent alors être obtenus par contact direct du moule avec une résine, reproduisant ainsi les motifs présents sur ce dernier (étape appelée réplication). La réalisation de lignes de 5 nm de large et 14 nm de densité (pitch) a été démontrée [Austin et al., 2004], rendant cette technique compétitive et rentable pour les prochains nœuds. Néanmoins, la défektivité à l'issue de la réplication devra être améliorée [Takeishi and Sreenivasan, 2015] (principale limitation de cette technique).

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

L'auto-assemblage dirigé, *Directed Self-Assembly* (DSA), des CoPolymères à Blocs (CPB) se base sur les propriétés intrinsèques de ces derniers à s'assembler en nano-structures permet de créer des motifs de haute résolution (pitch de l'ordre de 20 nm). La société Intel a démontré l'implémentation du pitch 22 nm, et envisage l'utilisation du DSA comme solution complémentaire à l'EUV pour réduire la défektivité et la rugosité de motifs [Chau, 2019]. Différents consortiums, comme {CEA Leti, SCREEN, TEL et ARKEMA}, {IBM, Applied Materials, JSR MICRO et Merck} ou encore {IMEC, TEL, Merck et University of Chicago} [Rathsack et al., 2012], se sont formés dans le but de développer ce type de procédés.

Le Tableau 1.1 résume succinctement les caractéristiques des différentes techniques qui pourront être discutées dans la suite de ce manuscrit.

TABLE 1.1 – Tableau résumant les caractéristiques des quatre principales technologies de lithographie.

Techniques	193i + SADP	e-beam	EUV	193i + DSA
Principe physique	Optique par transmission (lentilles)	Déflexion de faisceau électronique	Optique par réflexion (miroirs de Bragg)	Auto-assemblage de CPB associé à technologie existante
Pitch minimal	50 nm	10 nm	20 nm	20 nm
Avantages	Rendement	Motifs réalisables, Résolution	Résolution, rendement	LWR faible, CDU, pas d'EPE
Limites	EPE et résolution min	Rendement	Source, Résine, LWR	Unicité du pitch, défektivité
Solutions envisagées	EUV	Multi-Beam	Optimisations	Complémentaire EUV

## 1.2 Procédé alternatif à la lithographie conventionnelle : l'auto-assemblage dirigé des CPB

L'auto-assemblage dirigé des CPB est basé sur les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de ces derniers à s'auto-assembler en nano-structures. Après avoir détaillé ces propriétés, les stratégies d'intégration des CPB en lithographie seront abordées, ainsi que les problématiques de défektivité associées.

### 1.2.1 L'auto-assemblage des copolymères à blocs

#### 1.2.1.1 Ségrégation de phase des copolymères à blocs

Outre la micro-électronique, les CPB sont utilisés dans de nombreux domaines. Par exemple, l'industrie cosmétique et pharmaceutique les commercialise comme tensioactifs [Nace, 1996] ou vecteurs de délivrance localisée de médicaments intra-veineux [Rösler et al., 2012, Bodratti and Alexandridis, 2018]. Ils sont également utilisés comme agent de mouillage entre deux revêtements [Thio et al., 2006] ou encore dans les cellules photovoltaïques et les batteries [Orilall and Wiesner, 2011]. Il existe de nombreuses architectures de CPB [Riess, 2003] parmi lesquels on retrouve les copolymères diblocs. Certains de ces polymères ont des propriétés d'auto-assemblage spécifiques à longue distance et une résistance à la gravure, permettant ainsi leur utilisation dans le domaine de la micro-électronique.

Un copolymère dibloc est un polymère composé de deux homopolymères A et B, décrit par la formule A-*b*-B, possédant des propriétés physico-chimiques différentes et liés par une liaison covalente. Un homopolymère est constitué d'un nombre N d'unités de répétition, appelées monomères. Le degré de polymérisation N total du copolymère est égal à la somme des degrés de polymérisation des homopolymères le constituant ( $N = N_A + N_B$ ).

#### Considérations thermodynamiques

L'incompatibilité thermodynamique des deux blocs peut conduire les CPB à se séparer en une myriade de nano-domaines périodiquement nano-structurés, et dont la taille est généralement comprise entre 5 et 100 nm. L'obtention des nano-domaines sous l'effet d'une contrainte extérieure est appelée ségrégation de phase d'un CPB. Elle dépend de trois paramètres :

- le degré de polymérisation (sans unité) de chaque bloc d'un CPB A-*b*-B ;
- la fonction de composition ( $\phi (-)$ ), représentant la proportion volumique d'un bloc par rapport à un autre ;
- le paramètre d'interaction A-B de Flory-Huggins ( $\chi (-)$ ) défini par l'Équation (1.2) [Bates and Fredrickson, 2000] et donnant une information sur l'enthalpie de mélange des deux blocs A-B, et dépendant de la température T.

$$\chi_{AB} = \frac{z}{k_B T} \left[ \epsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right] \quad (1.2)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $z$  le nombre de plus proches voisins par segment,  $\epsilon_A$   $\epsilon_{AA}$  et  $\epsilon_{BB}$ , les énergies d'interaction, respectivement entre les monomères A et B, A entre eux et B entre eux.

En 1996, Matsen et al. [Matsen and Schick, 1994] démontrent théoriquement que la force d'interaction répulsive, caractérisée par le produit  $\chi N$  (avec  $\chi > 0$ ), est à l'origine de la ségrégation de phase. Le diagramme théorique de ségrégation de phase obtenu par la méthode de l'approximation du champ moyen, Self Consistent mean Field Theory (SCFT) est présenté en Figure 1.6.



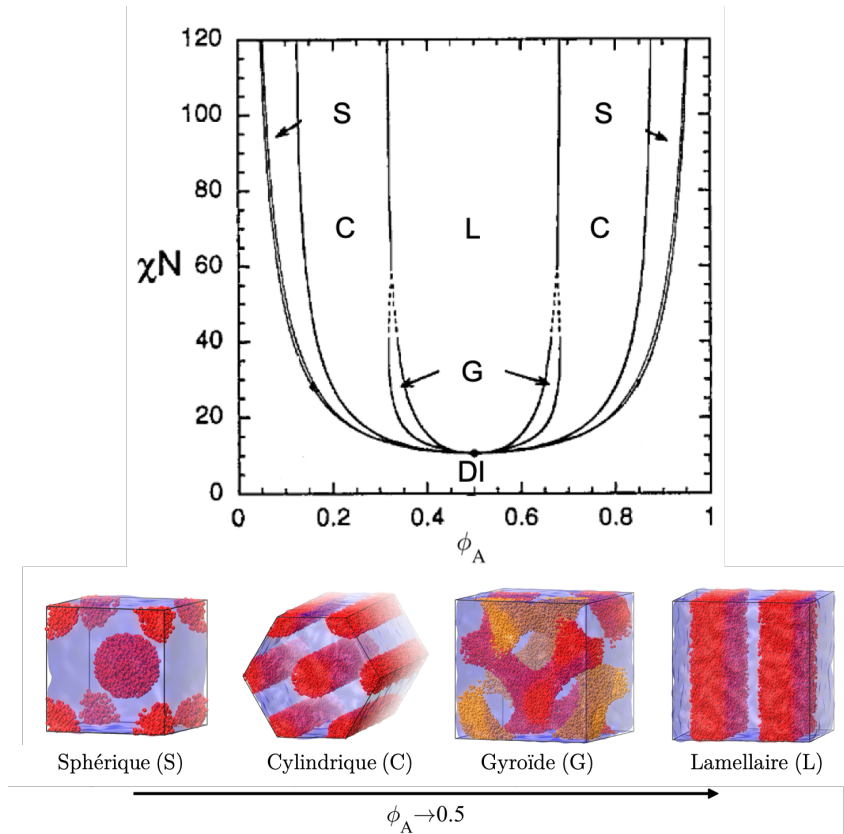


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase théorique complet d'un copolymère dibloc obtenu par SCFT [Matsen and Schick, 1994, Matsen and Bates, 1996] associé aux différentes morphologies obtenues en fonction de la fraction volumique d'un bloc A ( $0,05 < \phi_A < 0,5$ ) lorsque  $\chi N > 100$ .

Ce diagramme théorique, valable pour tout type de CPB dibloc, représente les morphologies pouvant être obtenues selon la fraction volumique d'un bloc A en fonction du produit  $\chi N$ . Il est accompagné de représentations schématisées de ces différentes morphologies obtenues selon la distribution volumique du bloc A,  $\phi_A$  (lorsque  $\chi N > 100$ ) :

- Sphérique :  $\phi_A \in [0,05; 0,15]$  et  $\phi_A \in [0,85; 0,95]$ ,
- Cylindrique :  $\phi_A \in [0,15; 0,35]$  et  $\phi_A \in [0,65; 0,85]$ ,
- Lamellaire :  $\phi_A \in [0,35; 0,65]$ .

Dans la suite de ce manuscrit, nous étudierons les CPBs de morphologie lamellaire et symétrique, c'est-à-dire lorsque  $\phi_A = \phi_B = 0,5$ . Dans ce cas, différents régimes peuvent être observés :

- Dans le régime où  $\chi N < 10,5$ , un état désordonné est observé. La valeur de  $\chi N = 10,5$  est issue de calculs de SCFT, et correspond à la valeur critique de la transition ordre-désordre, *Order-Disorder Transition* (ODT) en dessous de laquelle aucun nano-domaine n'est observé. Cette transition est associée à une température appelée  $T_{ODT}$ .
- Si  $10,5 < \chi N \ll 100$ , un état ordonné est possible dans ce régime appelé régime limite de faible ségrégation. Cependant, la force de ségrégation n'est pas suffisante pour garantir une interface nette entre les phases A et B. On remarque que la moindre variation entre différentes synthèses de matériaux (que ce soit  $\chi$ ,  $\phi$  ou  $N$ ) peut engendrer une variation non désirée de morphologie.

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

- Lorsque  $\chi N > 100$ , la limite entre chaque type de morphologie devient uniquement dépendante de la fraction volumique, c'est le régime limite de forte ségrégation. On observe alors une délimitation franche entre les deux blocs : la largeur à l'interface des deux blocs est fine (de l'ordre de 1,5 nm pour un CPB PS-*b*-PMMA [Sunday and Kline, 2015]) et chaque bloc est composé d'un type unique de monomère. Le CPB utilisé dans ces travaux permet de se placer dans ce régime.

### Période d'un copolymère à bloc

À l'équilibre thermodynamique, les nano-domaines adoptent une période de répétition ( $L_0$ ). Elle peut être définie par une loi de proportionnalité entre la longueur statistique du segment monomère  $a$ , le degré de polymérisation du système  $N$ , et le paramètre d'interaction  $\chi$ , selon l'équation 1.3.

$$L_0 \propto aN^{2/3}\chi^{1/6} \quad (1.3)$$

Les structures obtenues sont intrinsèquement périodiques, uniformes, reproductibles et de faible résolution (5 à 100 nm). Une augmentation de leur période de répétition est possible par la modulation de  $N$  ou  $\chi$ , ce qui accroît leur intérêt pour l'implémentation en micro-électronique.

### Exemples de copolymères à blocs

Le CPB le plus utilisé en micro-électronique est le poly(styrène)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA) dont le  $\chi$  a une valeur de 0,049 à 200°C [Moore et al., 1965]. La variation du degré de polymérisation lors de sa synthèse permet d'atteindre des résolutions de 20 à 100 nm, tout en restant dans le régime de forte ségrégation, expliqué précédemment. Cependant, ce régime n'est plus garanti pour des degrés de polymérisation inférieurs. Une autre solution doit être envisagée pour poursuivre la diminution des dimensions : l'augmentation du paramètre de Flory-Huggins  $\chi$  [Bates et al., 2014]. Ces CPB sont nommés « High- $\chi$  » dans la littérature.

L'augmentation de l'incompatibilité intrinsèque des deux blocs est réalisée en modifiant les couples de monomères constitutifs du CPB final. Les deux monomères peuvent être organiques, et leur incompatibilité peut être par exemple basée sur une différence de polarité entre les deux blocs (PS-*b*-P4VP) [Alberda van Ekenstein et al., 2000] ou d'hydrophobicité (PtBS-*b*-PMMA) [Kennemur et al., 2014]. Des monomères inorganiques peuvent également être introduits, par exemple issus de la famille des siloxanes, comme le PS-*b*-PDMS ou le PMMA-*b*-PMDS ou encore le PMOST-*b*-PTMSS [Durand et al., 2015], jusqu'à obtenir, pour certains High- $\chi$ , des morphologies lamellaires de périodes de l'ordre de 5 nm [Cushen et al., 2012]. Ces derniers présentent par ailleurs l'avantage d'augmenter la sélectivité entre les deux blocs pour un éventuel retrait de phase.

Dans la suite de ce chapitre, une attention particulière sera portée au PS-*b*-PMMA. Certains aspects particuliers à l'intégration des High- $\chi$  seront abordés succinctement lorsque nécessaire.

### Rôle des interfaces et méthodes de contrôle de l'orientation

Dans le cadre d'une utilisation en micro-électronique, les copolymères sont déposés en films minces (films d'épaisseur de quelques dizaines de nanomètres). Outre les propriétés intrinsèques du CPB ( $\chi$ ,  $N$  et  $\phi$ ), les interfaces jouent un rôle prépondérant dans son organisation et les effets de surfaces deviennent majeurs. La somme des énergies libres  $F$  (en J) du système copolymère à blocs AB déposé en couche mince peut être résumée comme la somme de contributions volumiques ( $F_{volume}$ ) et surfaciques ( $F_{surface}$ ) tel que [Gronheid and Nealey, 2015] :

$$F = F_{volume} + F_{surface} \quad (1.4)$$

$$F_{volume} = F_{A/B} + F_{conformation} \quad (1.5)$$

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

$$F_{surface} = F_{A/sub} + F_{B/sub} + F_{A/air} + F_{B/air} \quad (1.6)$$

avec  $F_{A/B}$  l'entropie de conformation entre les chaînes de polymère A et B, et  $F_{A/sub}$  et  $F_{B/sub}$  les énergies d'interfaces des phases A et B avec le substrat et  $F_{A/air}$  et  $F_{B/air}$  celles avec l'air. Dans chaque cas, le système cherche à mouiller chaque interface (substrat ou air) avec la phase dont l'énergie d'interaction est la plus faible.

Pour la morphologie lamellaire, la Figure 1.7 identifie les différentes conformations possibles :

- Si l'un des deux blocs mouille préférentiellement le substrat, alors l'orientation des domaines s'effectuera dans le plan du substrat (cas A et B).
- Si une configuration non préférentielle aux deux interfaces est en jeu, alors les domaines seront orientés perpendiculairement au substrat (cas C).
- Si l'interface CPB-substrat est non préférentielle alors que l'interface CPB-air l'est, alors le mouillage sera dit mixte et un changement d'orientation du CPB aura lieu dans l'épaisseur du film (cas D).

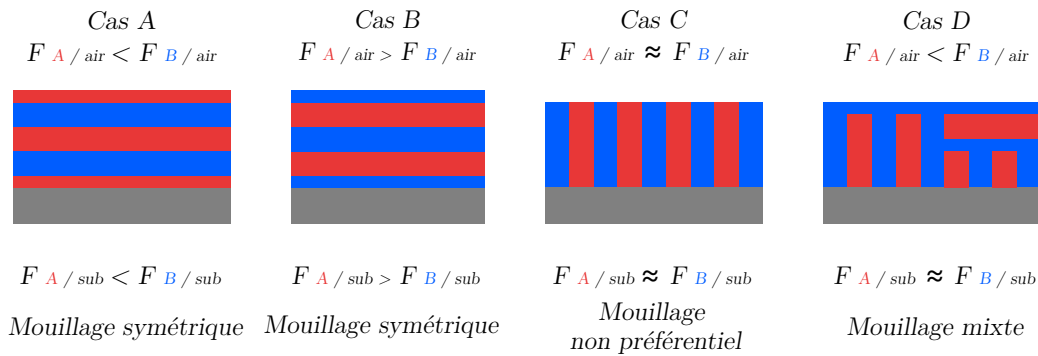


FIGURE 1.7 – Orientations possibles d'un copolymère à bloc lamellaire en fonction de son affinité avec le substrat et l'air : mouillage préférentiel (cas A et B) ou non préférentiel (cas C) aux deux interfaces et mouillage préférentiel à l'interface CPB-air (cas D).

Dans le cadre de la micro-électronique, seules les conformations perpendiculaires au substrat et uniformes sont transférables par gravure dans le substrat. Ce sont donc celles préférentiellement retenues dans le cadre du DSA (cas C de la Figure 1.7). Les films de CPB étudiés sont généralement d'épaisseur de l'ordre de la période du CPB étudié. Pour cela, un contrôle des interfaces (CPB-substrat et CPB-environnement) est le plus souvent nécessaire pour obtenir des films minces possédant une orientation contrôlée et uniforme dans l'épaisseur du film.

Généralement, le contrôle de l'interaction entre le film de copolymère à bloc et la surface du substrat est réalisé grâce à l'insertion d'un copolymère statistique greffable entre le substrat et le CPB. Ce sont des copolymères de composition proche du copolymère à bloc dont les monomères sont assemblés de manière aléatoire le long de la chaîne de polymère. Cette méthode, connue sous le terme anglais de « graft-to » a été décrite pour la première fois par Mansky et al. [Mansky et al., 1997].

Prenons le cas particulier du PS-*b*-PMMA. L'idée est de synthétiser un copolymère statistique dont les monomères de poly(styrène) (PS) et de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) sont aléatoirement distribués dans la chaîne, formant un PS-*random*-PMMA dont les fractions volumiques sont proche de celles du PS-*b*-PMMA à orienter perpendiculairement. Ces molécules possèdent des terminaisons hydroxyles leur permettant de se fixer par liaison covalente grâce à une réaction de déshydratation, avec la surface de certains substrats (par exemple, les liaisons

silanols en surface d'un oxyde de silicium). Les copolymères ainsi synthétisés puis greffés sur le substrat sont appelés « sous-couches », et désignées sous le terme NL (*Neutral Layer*). Les chaînes adoptent alors des conformations en pelotes, ou brosses.

Les films ainsi formés ont l'avantage d'être insolubles dans le solvant de dépôt et de disposer d'une épaisseur maîtrisée (quelques nanomètres), puisque la quantité de chaînes greffées est fonction du nombre de sites réactifs et de la taille des chaînes [In et al., 2006]. De plus, cette interface en brosse est pénétrable par les chaînes du dibloc ce qui facilite le mouillage et l'adhésion [Mansky et al., 1997].

D'autres méthodes ont également été développées pour rendre la surface non préférentielle, généralement pour substituer une synthèse non réalisable de copolymères statistiques aléatoires greffables, comme par exemple :

- Les monocouches auto-assemblées, ou SAMs pour *Self-Assembled Monolayers* [Bain et al., 1989].
- Les copolymères statistiques réticulés permettant d'obtenir des films denses [Mansky et al., 1997] grâce à l'utilisation d'agents réticulants (type benzocyclobutene).
- Les mélanges d'homopolymères dont les monomères constituent le CPB, en s'assurant de l'uniformité du greffage (par exemple en réalisant un greffage en deux étapes) [Liu et al., 2009].
- La modification physique contrôlée de sous-couches de polymères est également envisagée. Par exemple, la modification de polystyrène par plasma O<sub>2</sub> [Stuen et al., 2007] ou son irradiation par exposition aux rayonnements UV [Sun et al., 2016] peut être réalisée.

En ce qui concerne l'interface supérieure, le PS-*b*-PMMA est composé de deux monomères dont l'énergie d'interaction avec l'air est pratiquement équivalente sur une gamme de température comprise entre 170 et 250°C [Hahm and Sibener, 2001, Morkved and Jaeger, 1997]. Cette particularité privilégie son organisation dans des configurations non-préférentielles. Cependant, la plupart CPB peuvent avoir un bloc possédant un mouillage préférentiel avec l'air. C'est le cas de certains High- $\chi$ , notamment ceux possédant un bloc riche en silicium. La solution privilégiée pour palier à ces problématiques d'interactions est l'utilisation d'une couche de revêtement (TC, pour *TopCoat* en anglais) déposée entre la surface supérieure du dibloc et l'air [Bates et al., 2012]. Cette solution ajoute cependant plusieurs étapes au procédé, comme son retrait par gravure sèche. De plus, la littérature ne mentionne pas aujourd'hui de solution TC universelle dont les propriétés de production, de répétabilité et d'uniformité auraient été démontrées viables à l'échelle des exigences industrielles.

### Mise en forme des films de CPB : cinétique et défektivité

Les CPB sont déposés sous forme de films minces sur la surface du substrat par enduction centrifuge (dit *spin-coating*). À la suite de cette étape, l'ordre dans le film est figé et le copolymère est dans un état dit « désordonné ». Comme nous l'avons étudié précédemment, la ségrégation de phase est un phénomène thermodynamique. Un apport d'énergie extérieure au système est donc nécessaire pour engendrer l'apparition des domaines, comme illustré en Figure 1.8. Différentes méthodes peuvent être utilisées comme par exemple le recuit thermique ou le recuit sous vapeur de solvant [Hirai et al., 2009, Kim et al., 2004, Kim et al., 2013a].

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

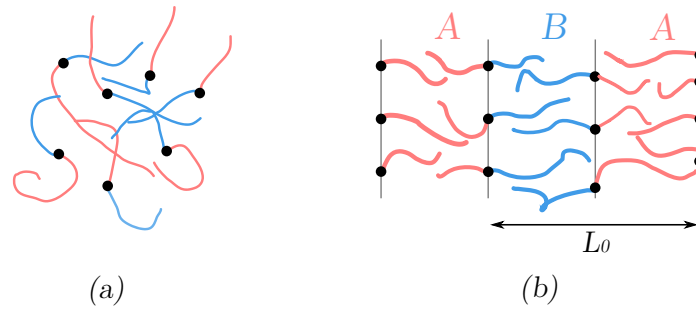


FIGURE 1.8 – Illustration du passage d'un état désordonné (a) à un état ordonné (b) sous l'action d'un apport d'énergie extérieure au système pour un CPB dibloc.

Le recuit thermique est la méthode d'auto-organisation privilégiée pour une implémentation des CPB dans l'industrie et est la technique employée lors de ces travaux. Cette technique se base sur le phénomène d'agitation thermique (augmentation de la température au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$  des deux blocs), afin de fournir la mobilité suffisante aux chaînes de CPB pour accélérer la cinétique menant à la ségrégation de phases.

Afin de conserver la ségrégation de phase dans le film, la transition ordre-désordre ne doit pas être atteinte, la température appliquée donc devra être inférieure à la  $T_{ODT}$ . Enfin, la température de dégradation,  $T_d$ , du CPB doit également être prise en compte. La température appliquée lors d'un recuit thermique devra donc être comprise entre la  $T_g$  et la plus faible température entre  $T_{ODT}$  et  $T_d$ .

Le couple {temps, température} appliqué est appelé budget thermique. Le terme « surface libre » est utilisé pour décrire la forme que prend le copolymère à blocs en l'absence de contrainte (chimique ou physique) pour le diriger, comme illustré en Figure 1.9a. Certains défauts d'assemblage sont présents, et détaillés en Figure 1.9b. Il peut s'agir de blocs singuliers, de jonctions de plusieurs lignes ou de fins de lignes.

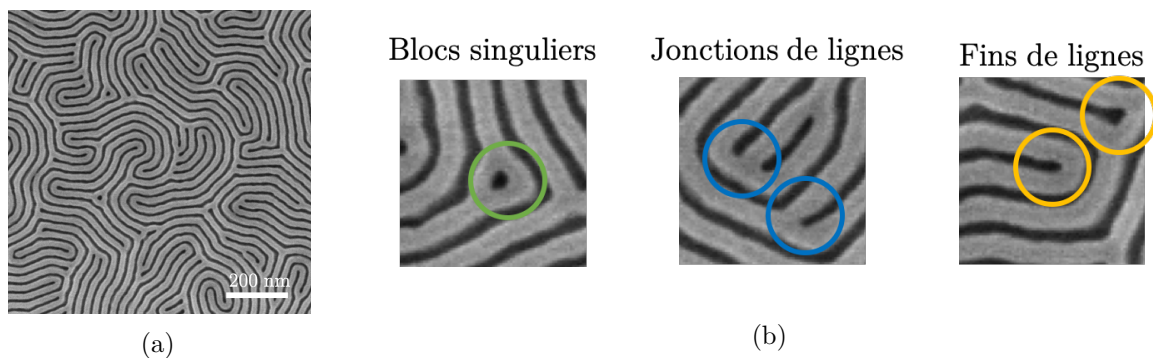


FIGURE 1.9 – (a) Images CD-SEM à l'interface supérieure du film illustrant un copolymère à bloc lamellaire de période 32 nm organisé en surface libre, et (b) les types de défauts associés.

Une manière de qualifier un assemblage en surface libre est la quantification du désordre. Il peut être caractérisé par la quantification du nombre de défauts par unité de surface [Murphy et al., 2015], ce qui est équivalent à la mesure de la taille moyenne d'un grain : la longueur de corrélation [Murphy et al., 2015].

En 1997, Park et al. [Park et al., 1997] reportent une implémentation des CPB pour des résolutions inférieures à 50 nm. La position des défauts étant aléatoire sur une image, et donc sur l'intégralité du substrat, rend leur intégration en micro-électronique impossible (dans le domaine du patterning).

Quelques années plus tard, différentes démonstrations d'alignement à longue distance des CPB

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

sont reportées [Kim et al., 2003, Park et al., 2001] (ie. sur une distance supérieure de plusieurs ordres de grandeur à leur longueur de corrélation, dans le but de satisfaire les critères de défektivité de l'IRDS) par contrainte extérieure. Ces méthodes sont dénommées auto-assemblage dirigé (DSA) et diffèrent dans leur façon d'imposer cette direction d'orientation.

## 1.2.1.2 L'auto-assemblage à longue distance des copolymères à blocs

Afin d'obtenir un ordre à longue distance, de nombreuses méthodes ont été proposées ces vingt dernières années, comme l'alignement à l'aide de champs électriques [Morkved et al., 1996] ou magnétiques [Gopinadhan et al., 2013], de forces de cisaillement [Angelescu et al., 2004], ou encore une pré-structuration du substrat à l'aide d'une pointe AFM [Fernández-Regúlez et al., 2014]. Deux méthodes ont cependant été privilégiées, notamment pour leur implémentation sur de larges volumes, sur des substrats compatibles 300 mm : il s'agit de l'alignement par contrainte chimique (chemo-épitaxie) [Kim et al., 2003] et l'alignement par contrainte topographique (grapho-épitaxie) [Segalman et al., 2001]. Ces deux méthodes sont issues de la combinaison d'une étape de lithographie conventionnelle (le plus souvent la lithographie 193i) et du principe de la nano-segrégation de phase du CPB dans le but de réduire les dimensions des dispositifs électroniques et poursuivre la course à la miniaturisation.

La Figure 1.10 présente différents exemples de motifs pouvant être obtenus par ces deux techniques tels que :

- Des motifs L/S en chemo-épitaxie (Figure 1.10a) et en grapho-épitaxie (Figure 1.10c),
- Des contacts permettant d'augmenter la densité par unité de surface en chemo-épitaxie (Figure 1.10b) ou en grapho-épitaxie (Figure 1.10e).
- Des contacts permettant de réduire les dimensions initiales des motifs en grapho-épitaxie (Figure 1.10d),

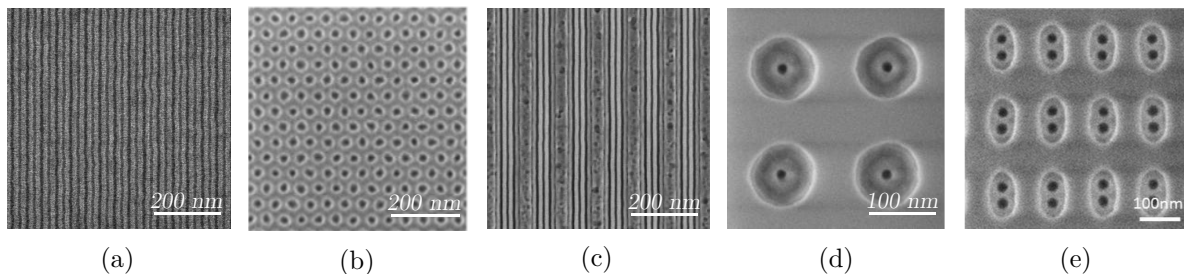


FIGURE 1.10 – Type d'applications industrielles visées à l'aide de la chemo-épitaxie (a) L/S; (b) réduction de contact ; ou de la grapho-épitaxie : (c) L/S, (d) réduction de contact, (e) multiplication de contacts.

Dans cette section, nous nous intéresserons donc aux principes fondamentaux de chacune de ces deux techniques, appliqués au cas des CPB de morphologie lamellaire.

### Principe de l'épitaxie physique, dite grapho-épitaxie

La grapho-épitaxie se base sur une contrainte physique pour aligner les copolymères à blocs : cette technique consiste à déposer le copolymère à blocs à l'intérieur de motifs (L/S ou contact), appelés guides, obtenus par lithographie conventionnelle, comme présenté en Figure 1.11. Différents procédés sont décrits dans la littérature [Segalman et al., 2001, Tsai et al., 2014, Tsai et al., 2012], sans toutefois qu'un procédé ne s'impose comme référence. Dans cette section, nous nous intéresserons aux critères essentiels à prendre en compte pour une implémentation de la grapho-épitaxie.

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

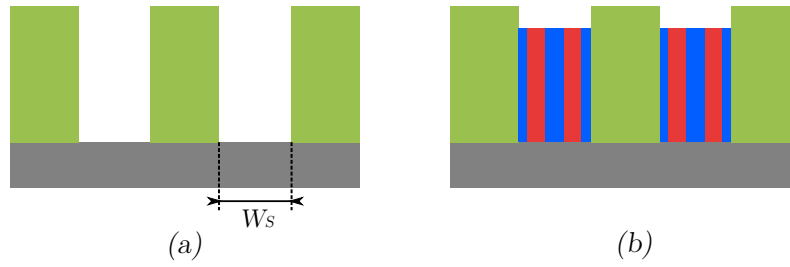


FIGURE 1.11 – Représentation schématique en coupe du principe de la grapho-épitaxie basée sur la création d'un guide topologique (en vert) (a) servant à aligner le CPB à longue distance (b).

Plusieurs critères doivent être maîtrisés pour obtenir une auto-organisation dirigée du CPB par grapho-épitaxie.

Nous rappelons tout d'abord l'influence de la hauteur du guide. Plusieurs études ont montré que celle-ci doit être au moins supérieure à l'épaisseur du film de CPB déposé [Sundrani et al., 2004b, Sundrani et al., 2004a], évitant ainsi la formation de motifs non confinés, et garantissant un alignement sur des distances supérieures (à minima) à plusieurs micromètres.

Les affinités des différentes surfaces mises en jeu, c'est-à-dire les flancs des guides et l'interface inférieure, sont également à prendre en considération :

- L'interface inférieure doit être non préférentielle au CPB (ou faiblement) pour permettre une configuration perpendiculaire des lamelles sans mouillage préférentiel de l'un des deux blocs (pouvant avoir des conséquences sur la gravure lors du transfert dans le masque dur).
- Le contrôle de l'affinité des flancs permet de contrôler l'orientation du CPB par rapport aux guides, comme présenté en Figure 1.12 [Han et al., 2010]. Une orientation parallèle est observée pour des fractions volumiques de PS faibles ( $\phi_{PS} = 0,47$ ) ou élevées ( $\phi_{PS} = 0,78$ ), et si la sous-couche est non-préférentielle ( $\phi_{PS} = 0,60$ ), alors le CPB s'organisera en échelle, c'est-à-dire perpendiculairement au guide.

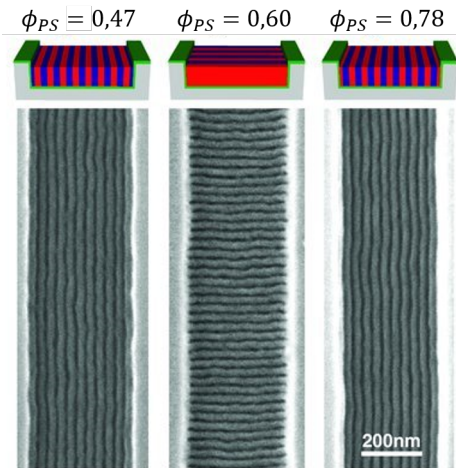


FIGURE 1.12 – Influence de la composition de la couche greffée sur les flancs ( $\phi_{PS}$ ) sur l'orientation d'un CPB lamellaire en grapho-épitaxie (adapté de [Han et al., 2010]).

De gauche à droite : flancs affines au PMMA, non préférentiels et affines au PS.

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

L'orientation parallèle des lamelles par rapport aux guides en grapho-épitaxie a été largement étudiée dans la littérature, notamment par deux autres méthodes :

- le greffage sélectif de couches : choix des terminaisons de greffage de deux couches greffées telles que l'une se greffe préférentiellement sur les flancs du guide (généralement un homopolymère correspondant à l'un des deux blocs du CPB) et l'autre (plutôt non préférentiel) se greffe préférentiellement au fond des cavités. [Doise et al., 2015, Doise et al., 2017]
- l'insolation aux ultra-violets (UV) d'une couche d'hPS greffée sur les flancs et au fond des cavités : l'oxydation localisée du hPS en fond de cavité par UV en raison de la morphologie particulière de guide permet un contrôle fin de l'affinité de la couche aux deux blocs. [Pimenta-Barros et al., 2018]

Outre des caractéristiques d'affinité chimique, des aspects dimensionnels entrent en jeu. La largeur entre deux guides consécutifs (définie par  $W_S$ ) doit être commensurable, c'est-à-dire être égale à un multiple de la période  $L_0$  [Cheng et al., 2003, Cheng et al., 2004]. Les informations de direction et d'orientation seront transmises des flancs du guide (phase de nucléation) vers l'intérieur des cavités par effet de proche en proche (phase de propagation) [Keen et al., 2014]. L'influence du confinement sur l'ordre à longue distance est donc dépendant de la largeur des cavités. Il est plus faible au centre de ces dernières, jusqu'à perdre toute affinité préférentielle lorsque  $W_S$  devient grand devant  $L_0$ , provoquant l'apparition de défauts.

## Principe de l'épitaxie chimique, dite chemo-épitaxie

La chemo-épitaxie est une méthode d'alignement basée sur une différence d'affinité chimique entre deux zones sur le substrat vis-à-vis du CPB. L'étape de création du contraste chimique est appelée étape de « pré-structuration du substrat ». Deux pré-structurations différentes peuvent être réalisées pour obtenir un alignement du CPB par chemo-épitaxie, telles que représentées en Figure 1.13 : la chemo-épitaxie dense (a), ou la chemo-épitaxie relâchée (b et c).

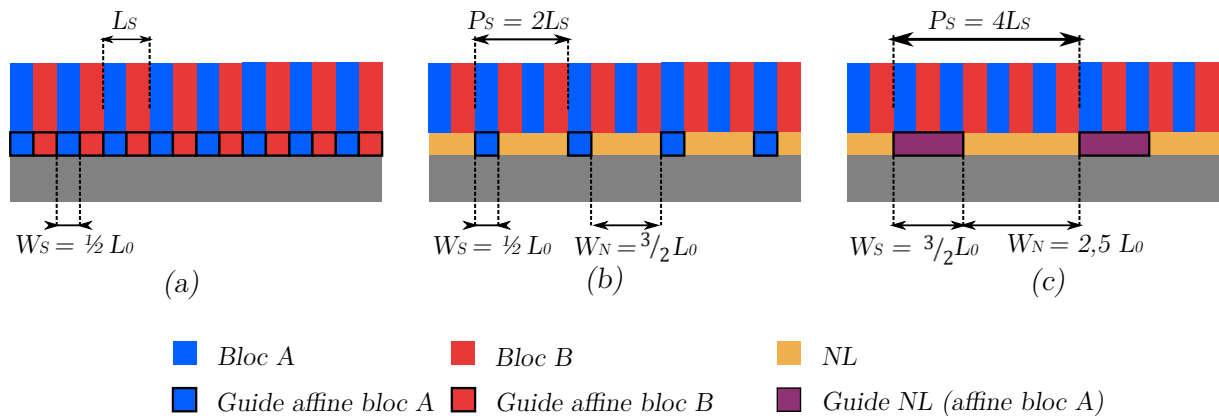


FIGURE 1.13 – Représentations schématiques des différentes pré-structurations existantes pour la chemo-épitaxie dense (a) et relâchée (b, c) (Adapté de [Cheng et al., 2008]).

Dans le cadre de la chemo-épitaxie dense (a), une alternance entre deux zones (rouges ou bleues) possédant chacune une forte préférence à l'un des blocs du CPB est visible : chaque bande est dite « affine » à un bloc. Ainsi, les bandes attractives au bloc A s'alternent avec celles attractives au bloc B selon une période  $P_S$  égale à celle du CPB issue du DSA,  $L_S$ .



## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

$L_S$  est proche de  $L_0$ , la période du CPB mesurée en surface libre, mais peut être différente. En effet, le CPB possède la capacité de s'adapter à la largeur de la bande, par compression ou élongation de ses chaînes. Edward et al. ont démontré que ces variations pouvaient atteindre  $\pm 10\%$  de  $L_0$  [Edwards et al., 2004], conduisant à l'Équation (1.7).

$$0,90L_0 \leq L_S \leq 1,1L_0 \quad (1.7)$$

Après dépôt et recuit thermique du CPB, le DSA est obtenu avec un pitch final égal à celui défini par la lithographie initiale. L'intérêt industriel d'un tel procédé est limité : il nécessite notamment une lithographie agressive dont le pitch est aux alentours de 30 à 40 nm. La chemo-épitaxie dense est cependant envisagée comme solution complémentaire à l'EUV afin de réduire la rugosité de ligne observée pour cette technologie [Chau, 2019].

Pour augmenter la densité de motifs, choisir une approche où seule l'une des deux bandes est attractives (soit au bloc A ou au bloc B) est nécessaire : il s'agit de chemo-épitaxie relâchée, illustrée par le cas (b). Le substrat, majoritairement « non-préférentiel » (jaune) aux deux blocs du CPB, est structuré avec des bandes attractives (bleues) pour un seul des blocs. Ces bandes peuvent être espacées d'une distance  $P_S$  égale à plusieurs fois la période  $L_S$  du polymère et continuer à propager l'orientation linéaire au-dessus des zones non-préférentielles de proche en proche. Un exemple de procédé basé sur ces concepts est le procédé LiNe, étudié dans la section suivante [Liu et al., 2013].

Comme en grapho-épitaxie, la règle dite de « commensurabilité » s'applique. Si la largeur du guide chimique est égale à  $0,5 L_S$ , alors la largeur de la zone non-préférentielle  $W_n$  sera définie par l'Équation (1.8), comme un multiple  $n$  de la période du CPB  $L_S$  auquel la largeur du guide est retranchée. Ce multiple  $n$  est dénommé Facteur de Multiplication (MF).

$$W_N = (n - 0,5)L_S \quad (1.8)$$

Puisque la sous-couche est non préférentielle aux blocs qui la mouillent, alors sa composition doit être adaptée à ces derniers, et dépendra donc du MF. Prenons un exemple, comme celui présenté en Figure 1.13.b. Pour une multiplication  $n = 3$ , pour deux lamelles du bloc A non guidées, c'est-à-dire non situées sur une bande attractive, il y a trois lamelles du bloc B mouillant la zone non-préférentielle. La non-préférence sera donc respectée si la sous-couche est plutôt attractive au bloc B.

La zone non-préférentielle dans un procédé de chemo-épitaxie sera donc considérée comme suit : emplacement où un copolymère statistique composé des deux blocs A et B a été déposé (par greffage ou réticulation par exemple) et dont la fraction volumique du bloc guidé ( $\phi_A$ ) est définie par l'Équation (1.9) [Liu et al., 2013]. Ce CPB statistique sera dénommé « sous-couche non préférentielle » par la suite.

$$\phi_A = 1 - \frac{n}{2n - 1} \quad (1.9)$$

Un dernier cas possible serait une alternance entre deux sous-couches (cas (c) de la Figure 1.13), et non plus une couche non préférentielle et un guide affine préférentiellement à un bloc. Chaque sous-couche pourrait être définie par l'Équation (1.9). La première serait riche en monomères du bloc A et la seconde en monomères du bloc B. Pour qu'un contraste chimique soit conservé, il est à noter qu'une des deux sous-couches doit être riche en un bloc et ainsi sa largeur n'excédera généralement pas  $1,5 L_S$ . Un exemple de procédé utilisant ce concept est le procédé SMART [Kim et al., 2013b].

Pour créer ce contraste d'affinité chimique, différentes méthodes sont décrites dans la littérature, et sont développées dans la section suivante.

## 1.2.2 Les procédés DSA par chemo-épitaxie pour applications L/S

Les procédés décrits dans cette section sont tous réalisés en utilisant un CPB PS-*b*-PMMA, et implémentés sur des équipements typiques de l'industrie.

### 1.2.2.1 Le procédé LiNe

Liu et Nealey reportent les premiers le procédé LiNe [Liu et al., 2013]. Ce procédé de chemo-épitaxie est le plus étudié dans la littérature. Il est également le procédé sélectionné par Intel pour une éventuelle intégration L/S des copolymères dans l'industrie micro-électronique [Chau, 2019]. Il est décrit en Figure 1.14.

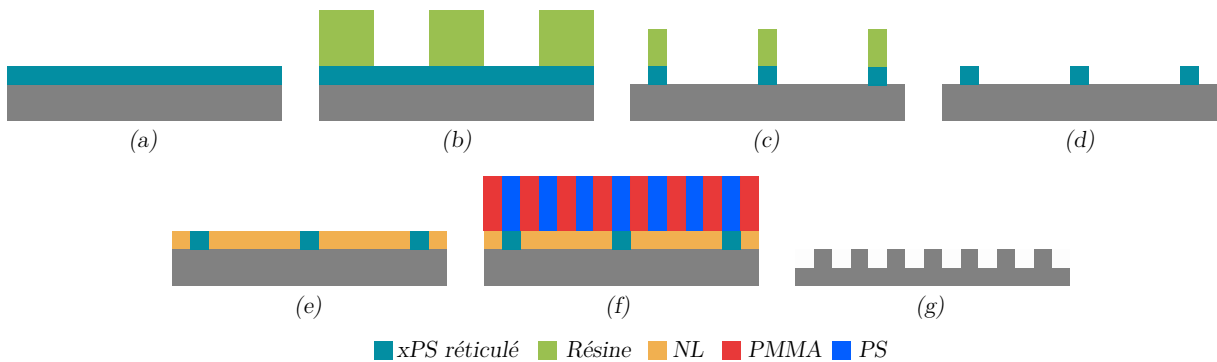


FIGURE 1.14 – Représentation schématique du procédé LiNe (Adaptée de [Liu et al., 2013]).

#### Description du procédé

Le procédé LiNe est constitué des étapes suivantes :

- (a) **Dépôt du matériau guide réticulable** : dépôt et recuit du PS réticulable (appelé xPS par la suite), affine au bloc PS du PS-*b*-PMMA.
- (b) **Lithographie** : création des motifs L/S dont les pitch sont définis par lithographie 193i.
- (c) **Ouverture et réduction latérale des motifs de guides** : utilisation d'un plasma oxygène pour réduire la largeur des motifs réalisés à l'étape précédente dans le but d'obtenir un motif L/S de xPS dont le CD est égal à la largeur du bloc de PS et la hauteur à celle de la couche non préférentielle visée.
- (d) **Retrait de la résine** : le retrait de la résine est réalisé par gravure humide. L'objectif est ici de retirer sélectivement la résine organique par rapport au xPS (lui aussi organique) tout en conservant son affinité vis-à-vis du bloc de PS.
- (e) **Greffage de la sous-couche non préférentielle** de composition maîtrisée sur le substrat, ne se greffant pas sur le xPS. C'est à cette étape que le contraste chimique est obtenu.
- (f) **DSA** : le CPB est déposé à une épaisseur proche de sa période naturelle  $L_0$ , et recuit pour que la ségrégation de phase soit réalisée.
- (g) **Retrait du PMMA et transfert des motifs dans le masque dur**.

#### Importance du phénomène des « trois tonalités »

Le guide directionnel réalisé par le procédé LiNe permet la création d'un procédé à « trois tonalités » [Williamson et al., 2016], c'est-à-dire à trois zones d'affinités différentes, comme présenté en Figure 1.15 :

- Le sommet des guides (en rouge), protégés par la résine lors de l'étape de gravure, et affine au PS;

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

- Les flancs du guide de xPS (en bleu), modifiés par le plasma de réduction latérale des motifs, et affines au PMMA ;
- La région non-préférentielle en dehors des motifs de guide (en orange).

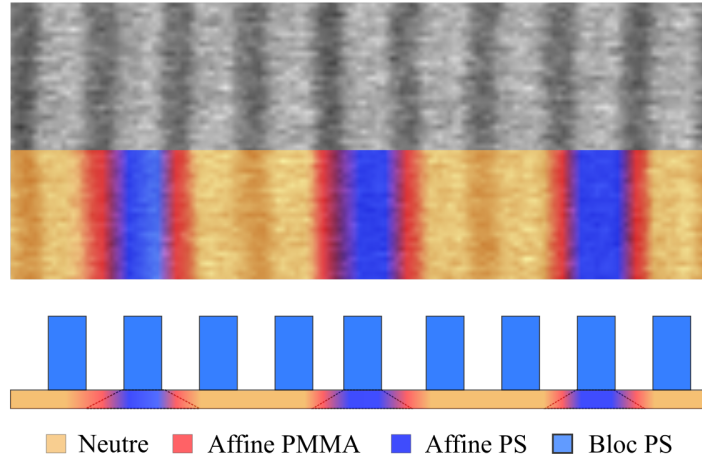


FIGURE 1.15 – Représentation schématique associée à un cliché CD-SEM dans le cadre du procédé LiNe à « trois tonalités » d'énergies de surface différentes (adapté de [Williamson et al., 2016]).

La présence de ces trois tonalités a également permis de démontrer un DSA avec un guide de largeur  $1,5 L_S$ , sur lequel mouillent deux blocs de PS pour un bloc de PMMA.

Si le procédé LiNe était réalisé sans topographie, une légère différence d'épaisseur entre la sous-couche non-préférentielle et le guide fut introduite par la suite afin de réduire la défektivité (4 nm soit  $0,14 L_0$  environ) [Ren et al., 2018].

### 1.2.2.2 Le procédé SMART

Le procédé SMART [Kim et al., 2013b] est également largement décrit dans la littérature. Les étapes technologiques le constituant sont décrites sur la Figure 1.16.

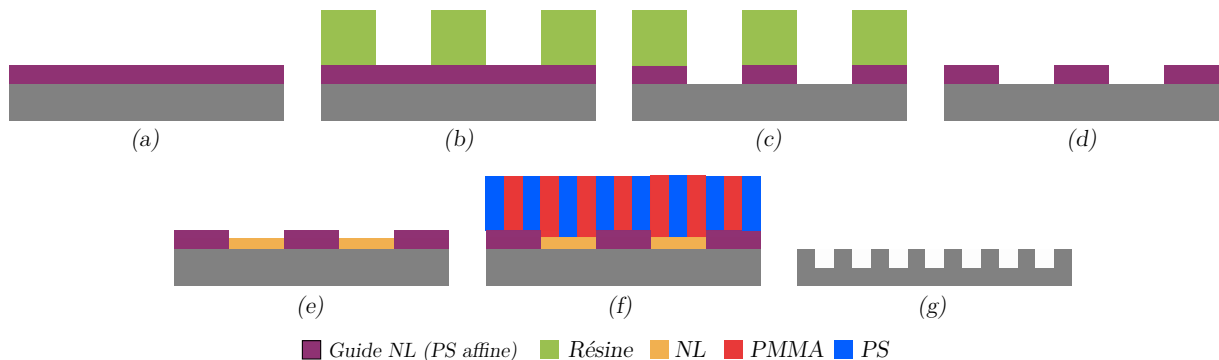


FIGURE 1.16 – Représentation schématique du procédé SMART (adapté de [Muramatsu et al., 2020]).

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

Il est constitué des différentes étapes technologiques suivantes :

- (a) **Dépôt de la sous-couche non préférentielle** : dépôt et recuit de la sous-couche réticulable PS-*r*-PMMA (appelé xNL par la suite). Selon la définition d'une sous-couche non préférentielle (cf. page 21), celle-ci est légèrement affine au bloc de PS.
- (b) **Lithographie** : création des motifs L/S dont les pitch sont définis par lithographie 193i.
- (c) **Ouverture des motifs de guides** : utilisation d'un plasma oxygène pour ouvrir la xNL en bandes dont l'espacement est d'environ  $1,5 L_0$ .
- (d) **Retrait de la résine** : le retrait de la résine est réalisé par gravure humide. L'objectif est ici de retirer sélectivement la résine organique de la xNL elle aussi organique tout en conservant ses propriétés d'affinité chimique vis-à-vis du CPB.
- (e) **Greffage d'une seconde sous-couche non préférentielle** ne se greffant pas sur la xNL. C'est à cette étape que le contraste chimique est obtenu (puisque cette sous-couche est légèrement affine au bloc de PMMA, cf Page 21), tout comme une certaine topographie facilitant le DSA (environ 30 à 40% de l'épaisseur du film de CPB).
- (f) **DSA** : le CPB est déposé à une épaisseur proche de sa période naturelle  $L_0$ , et recuit pour que la ségrégation de phase soit réalisée.
- (g) **Retrait du PMMA et transfert des motifs dans le masque dur.**

### 1.2.2.3 Résumé et comparaison des différents procédés

Les caractéristiques principales des deux procédés détaillés précédemment, tels qu'optimisés et utilisés aujourd'hui dans la littérature sont résumées dans le Tableau 1.2.

TABLE 1.2 – Tableau récapitulatif des différents paramètres expérimentaux des procédés LiNe et SMART dans le cadre de leur procédé de référence.

Paramètre	Procédé LiNe	Procédé SMART
Multiplication principale	3	5
Largeur $W_S$ du guide chimique	$0,5 L_S$ [Williamson et al., 2016]	$1,5 L_S$
Topographie (entre guide et NL)	$0.14 L_0$	$0.26 L_0$ [Kim et al., 2015]
Étapes critiques	Retrait résine	Retrait résine
Avantages	Peu d'étapes technologiques	Contrôle $W_S$ pour High- $\chi$ facilité
Limites	Contrôle largeur $W_S$ de guide High- $\chi$	Contraste chimique guide / NL

On remarque que le retrait de la résine par voie humide après ouverture par plasma est une étape limitante commune aux deux procédés. Le bombardement ionique et les UV présents dans le plasma sont à l'origine d'un durcissement en surface de la résine, limitant la diffusion des molécules de solvant de retrait dans la résine lors de l'étape de gravure humide.

Cette limite, source de défektivité importante, est en partie à l'origine de la création de procédés alternatifs, non décrits ici, et permettant de s'affranchir des étapes de plasma ou de retrait de résine, telle que le procédé COOL [Kasahara et al., 2016] ou le procédé ACE [Paquet et al., 2019].

### 1.2.3 Les sources de défektivité en chemo-épitaxie

Après avoir défini la défektivité en DSA, cette section décrira les paramètres influençant la défektivité DSA, dans un premier temps à l'interface supérieure du film, puis dans le film en trois dimensions. La plupart des analyses présentées dans cette section sont réalisées pour le procédé LiNe, s'imposant comme le procédé de référence dans le milieu de la chemo-épitaxie. Ces principes sont supposés être génériques pour tout type de procédé de chemo-épitaxie. Dans le cas contraire, des précisions seront apportées.

**1.2.3.1 Type de défauts et création de cartographies de défektivité**

La défektivité à atteindre pour une implémentation du DSA en micro-électronique a été définie en 2013 à 0,01 défauts/cm<sup>2</sup> pour des applications de type logiques [IRDS, 2020]. En DSA, celle-ci peut avoir deux origines différentes :

- l'organisation des CPB ainsi que tous les paramètres associés présentés précédemment,
- les défauts extrinsèques au CPB et à sa mise en œuvre, provenant généralement des étapes précédant l'alignement des CPB, décrits précédemment en Section 1.1.2.1 (Page 8).

La quantification des défauts DSA est généralement réalisée par traitement d'images préalablement obtenues par CD-SEM. Les cartographies de défektivité sont basées sur la quantification du nombre de défaut en fonction du pitch ( $P_S$ ) et de la largeur du guide ( $W_S$ ) du motif analysé. Un exemple de cartographie de défektivité est présentée en Figure 1.17 [Williamson et al., 2015, Seidel et al., 2014] ; associé aux différents types de défauts observés.

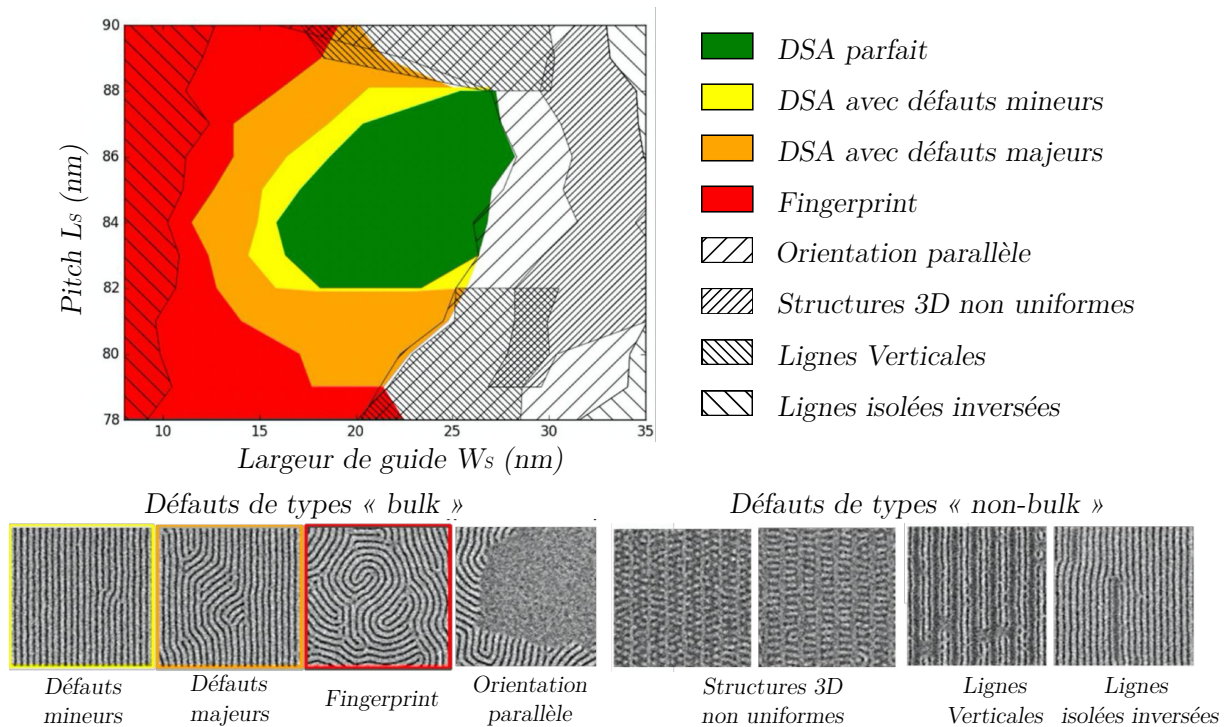


FIGURE 1.17 – Exemple de cartographie de défektivité obtenue pour un procédé LiNe (adapté de [Williamson et al., 2015]).

L'objectif de ces cartographies de défektivité est d'identifier les zones d'alignement parfait du DSA, et de les différencier des zones comprenant plus de défauts d'alignement dans le but de définir une latitude de procédé. La défektivité observée à l'étape du DSA peut être séparée en deux catégories :

- *Défauts pouvant être observés en surface libre, dits « bulk »*  
 Certaines morphologies de défauts observées correspondent aux défauts d'un CPB lamellaire en surface libre (jonctions et fins de lignes ou blocs isolés). Les motifs présentant un alignement imparfait (défauts mineurs ou majeurs) sont considérés comme des défauts piégés cinétiquement, pouvant être retirés lors d'un recuit infiniment long (hypothétiquement). Si la pénalité énergétique est trop importante pour le CPB (exemple de guides trop fins ou trop larges), alors une orientation similaire à celle observée en surface libre peut être obtenue, ou bien un mouillage d'un des deux blocs (par exemple si  $W_S = L_S$ ) [Williamson et al., 2015].

- *Défauts propres au DSA, dits « non-bulk »*  
Des configurations inédites, dues à de fortes interactions énergétiques entre les domaines de CPB et les structures sous-jacentes, peuvent également être observées. Le CPB est alors plus défectueux qu'en surface libre, s'organisant dans un état dit « frustré ». Trois défauts différents peuvent être observés :
  - Les structures 3D non uniformes, entre mouillage parallèle et lamelles alignées.
  - Les lignes verticales issues de la formation d'une couche de mouillage et de ponts entre les deux blocs du CPB.
  - Les lignes isolées inversées sont issues d'une incommensurabilité vis-à-vis des motifs de guides, généralement posées par une compression d'un bloc A et une extension compression simultanée du bloc B.

On remarque que certaines morphologies sont simultanément présentes pour un couple  $\{W_S; P_S\}$  : celles-ci ont des énergies libres similaires, et peuvent donc coexister. Avec l'établissement de PW, la comparaison de différents procédés est alors possible. L'influence de différents paramètres de procédés peut alors être investiguée, et se traduit par la modification de l'étendue de la zone de DSA ne présentant pas de défauts.

### 1.2.3.2 Analyses bidimensionnelles de la défektivité DSA

Cette section détaille l'influence de différents paramètres sur la défektivité bidimensionnelle du DSA, c'est-à-dire la défektivité à l'interface supérieure du film de CPB, telle qu'elle est imagée par CD-SEM. Les paramètres influençant la défektivité intra-film seront abordés ultérieurement (défektivité tridimensionnelle).

#### Influence du guide directionnel

En chemo-épitaxie, l'un des paramètres les plus importants est le guide : l'influence sur la défektivité finale de la force de ce guide (sa composition) ainsi que la présence de topographie entre celui-ci et la sous-couche non-préférentielle.

La topographie entre le guide et la sous-couche a une influence sur l'alignement longue distance d'un CPB. Si le procédé LiNe a tout d'abord été développé sans topographie, l'introduction d'une marche de  $0,14 L_0$  entre le guide et la sous-couche non préférentielle (soit 4 nm) permet de réduire la défektivité [Ren et al., 2018]. Ren et al. montrent que l'insertion d'une marche encore plus importante ( $0,50 L_0$ ) favorise cinétiquement l'assemblage du CPB, sans toutefois avoir un impact sur sa topographie finale. Dans le cadre du procédé LiNe, cet effet semble provenir de la structuration « triple tonalité » : une surface de flanc PMMA affine plus importante conduirait alors à un alignement facilité énergétiquement parlant.

Afin de comprendre l'influence de la force du guide sur l'alignement, différentes cartographies de défektivité sont établies pour un CPB de période 28 nm en fonction de la composition du guide ( $\phi_{PS} = 1$  pour un guide xPS, soit  $\phi_{PS} = 0,8$  pour un guide réticulable PS-*r*-PMMA) et de la durée de recuit du CPB à  $250^\circ C$  [Williamson et al., 2015]. Les résultats sont reportés en Figure 1.18.

Pour un faible temps de recuit (1 minute), le nombre de motifs présentant une défektivité nulle (pixels verts) est plus important pour un guide xPS qu'un guide réticulé PS-*r*-PMMA. L'emploi d'un guide de composition similaire à celle du bloc dirigé facilite donc l'alignement sans défauts. Nous pouvons également remarquer que le nombre de motifs présentant un alignement augmente avec la durée de recuit. La défektivité mesurée à l'étape DSA dépend donc de l'affinité du guide vis-à-vis du CPB, mais également de la cinétique d'assemblage de ce dernier.

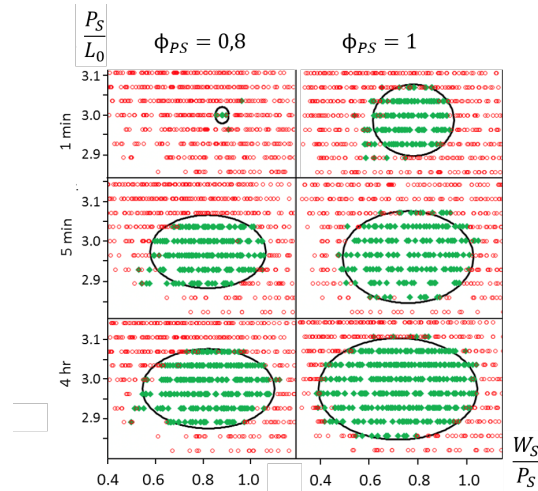


FIGURE 1.18 – Cartographies de défautivités représentant la qualité d'un assemblage de CPB en fonction de la composition du guide chimique dont le temps de recuit est variable (1 minute, 5 minutes, 4 heures) à  $250^{\circ}C$ . Les champs sont distingués soit comme non défectueux (en vert) soit défectueux (en rouge). Pour chaque point, la défautivité est mesurée sur une image CD-SEM de  $2,5 \times 2,5 \mu m^2$ . L'ellipse symbolise la transition entre zones défectueuses et non-défectueuses [Williamson et al., 2015].

Nous pouvons également remarquer que le rapport entre la largeur du guide et la période du CPB guidé ( $W_S/P_S$ ) est supérieur à la valeur attendue de  $0,5 L_0$  environ. Pour le procédé LiNe, la mesure de  $W_S$  est réalisée après la réduction latérale des motifs (avant le retrait de la résine). Or, une sur-gravure latérale du guide sous cette résine peut avoir lieu, sans pour autant être mesurée par CD-SEM, ce qui pourrait expliquer une telle variation.

### Cinétique d'assemblage

Comme nous avons pu l'entrevoir sur la Figure 1.18, la diminution de la défautivité en DSA est favorisée pour de longs temps de recuit. La cinétique d'assemblage de CPB guidés a été étudiée par des simulations moléculaires. Un exemple est fourni en Figure 1.19.

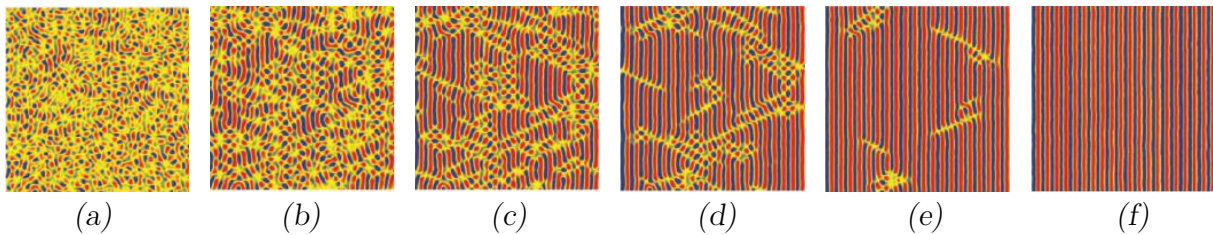


FIGURE 1.19 – Cinétique d'auto-assemblage dirigé d'un CPB obtenus par simulation SCFT [Detcheverry et al., 2010]. Le CPB est commensurable au pitch de lithographie simulé. Les stades (a) à (f) correspondent à un nombre croissant d'itérations lors de la simulation, illustrant une augmentation de la durée de recuit.

Les tout premiers stades du DSA montrent qu'une formation de « plots » (a) est privilégiée. Les lamelles émergent ensuite sous forme de grains (b)<sup>3</sup>. Au cours du recuit, ces grains s'étendent (c, d et e) jusqu'à alignement parfait du CPB (f). Ceci montre que les défauts DSA mineurs sont des défauts piégés cinétiquement, qui tendraient à disparaître après un temps de recuit infini.

3. Dans la publication mentionnée, les durées de recuit ne sont pas indiquées.

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

Généralement, deux stades de DSA sont définis comme en Figure 1.20 : un stade pour lequel tous les nano-domaines sont formés, même si des défauts peuvent subsister (a) et un stade « métastable » pour lequel tous les blocs ne sont pas définis<sup>4</sup> (b) (*stitched morphologies*).

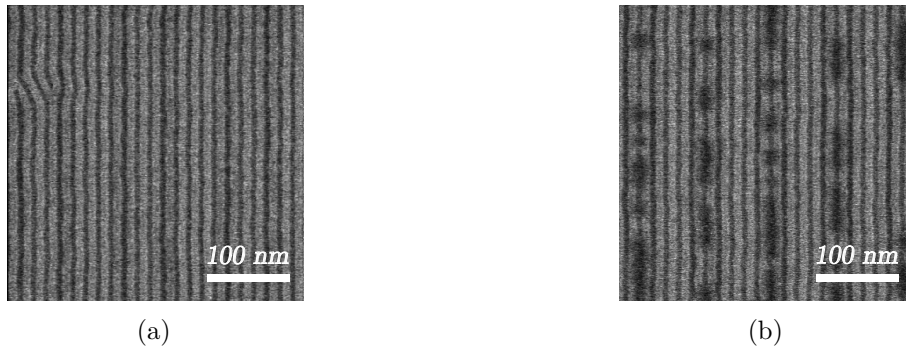


FIGURE 1.20 – Illustrations CD-SEM du stade où les nano-domaines sont formés (a) et du stade métastable présentant une morphologie « stitched » (b) ; pouvant être observés en chemo-épitaxie.

### 1.2.3.3 Analyses tridimensionnelles pour l'étude structurelle du CPB guidé

Le Tableau 1.3 présente la défektivité bidimensionnelle observée en surface avant et après transfert dans le masque dur adapté pour deux procédés DSA. On remarque une augmentation de la défektivité globale, laissant penser à un transfert de défauts présents dans le film, et non visibles à l'interface supérieure du film par CD-SEM [Wan et al., 2015]. Muramatsu et al. montrent que la plupart de ces défauts sont des « bridges », c'est à dire des liaisons entre deux lamelles de PS dans l'épaisseur du film.

TABLE 1.3 – Nombre de défauts observés pour les procédés LiNe et SMART avant et après transfert d'un film de CPB dans un masque dur. L'année de mesure est indiquée à titre informatif et peuvent avoir été réduits depuis.

Nombre de défauts (Def/cm <sup>2</sup> )	LiNe	SMART
<b>Avant transfert</b>	< 0,098 (2019) [Suh, Hyo Seon, 2019]	0,18 (2018) [Muramatsu et al., 2018]
<b>Après transfert</b>	< 1 (2019) [Suh, Hyo Seon, 2019]	1,2 (2020) [Muramatsu et al., 2020]

La connaissance de la structure tri-dimensionnelle du DSA est une nécessaire pour identifier ces défauts et leur origine. Différentes méthodes sont utilisées pour l'analyse de morphologie 3D en DSA. Sunday et al. [Sunday et al., 2014] ou Stein et al. [Stein et al., 2010] utilisent des mesures CD-SAXS<sup>5</sup> qui permettent de reconstruire les structures complexes enterrées qui composent le film de CPB après DSA.

4. Dans l'exemple présenté, la commensurabilité des guides vis-à-vis du de la période du CPB n'est pas idéale. Une compression est visible pour certains blocs, ne permettant pas au CPB de s'auto-assembler, et se traduisant par des tâches noires sur le cliché CD-SEM.

5. Diffusion des rayons-X aux petits angles, *Critical-Dimension Small Angle X-ray Scattering* (CD-SAXS).



## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

La microscopie électronique à transmission, *Transmission Electron Microscopy* (TEM) est également reconnue comme un outil important de métrologie 3D pour le DSA . Les tomographies permettent par exemple d'étudier la formation des défauts et de valider des simulations moléculaires.

L'aspect cinétique de la formation des domaines a également été étudié par TEM. Ren et al. [Ren et al., 2018] montrent qu'un premier alignement est immédiatement observé au plus proche du substrat et donc des guides de chemo-épitaxie, ressemblant à une phase de nucléation. La propagation à travers le film de CPB commence alors et la formation de morphologies métastables comme présentées en Figure 1.20b apparaissent [Detcheverry et al., 2010]. Au cours du temps, les grains sans défauts croissent jusqu'à atteindre un alignement visible en surface. L'alignement du CPB est facilité pour des épaisseurs de films minces, inférieures à la période du CPB. Avec l'augmentation de cette épaisseur, deux autres régimes peuvent être atteints [Welander et al., 2013] :

1. Régime de « stitched morphologies »

Ce régime peut exister pour des épaisseurs de film de CPB entre  $L_0$  et  $1,45 L_0$ .

2. Régime de film épais

Ce régime est atteint pour des épaisseurs de film supérieures à  $1,45 L_0$ . Alors qu'un alignement en surface libre est observé à l'interface supérieure du film par CD-SEM, la morphologie sous-jacente est alignée.

### 1.2.4 Les limitations du DSA à l'insertion industrielle

La défektivité atteinte pour les deux procédés principaux, LiNe et SMART<sup>6</sup>, ne permet pas de satisfaire les critères fixés par l'IRDS (0,01 défauts par centimètre carré). La compréhension et l'amélioration de la défektivité tridimensionnelle semble aujourd'hui l'un des aspects à maîtriser en vue d'une possible industrialisation.

Une autre limite citée pour le DSA est l'unicité du pitch réalisable avec un CPB. En effet, la période est un paramètre intrinsèque du CPB, défini lors de sa synthèse. Plusieurs voies sont à l'étude pour obtenir différents pitch ou différentes morphologies à l'aide d'un unique CPB (ou du moins un unique mélange de copolymères à blocs)[Choi et al., 2017, Stein et al., 2016]. Malgré ces travaux, Intel considère la lithographie DSA comme peu compatible avec les designs actuels des dispositifs logiques, demandant des pitch variables. La chemo-épitaxie semble envisagée comme méthode améliorant les performances de rugosité de l'EUV [Chau, 2019].

---

6. cf. Tableau 1.3 en Page 28.

### 1.3 Mesures de rugosité de ligne appliquées à la chemo-épitaxie

Le patterning permet de créer des motifs d'intérêt pour la constitution de dispositifs en micro-électronique. Le contrôle de ces motifs, comme par exemple leur morphologie ou leurs dimensions, est réalisé lors d'étapes de métrologie.

#### 1.3.1 La métrologie spécifique pour le patterning

La science de la mesure, appelée métrologie, regroupe à la fois les connaissances des techniques utilisées pour réaliser une mesure, et les méthodes associées. Avec la réduction de la taille des motifs, l'importance de la métrologie augmente, ainsi que les coûts qui lui sont associée. Parfois, plus de 50 la moitié des étapes de fabrication sont des étapes de métrologie [Orji et al., 2018]. En plus d'être proche de la réalité (c'est-à-dire juste), une mesure doit être fidèle (évaluation de la variation de résultat lors d'une même mesure), respectant donc les concepts de reproductibilité et de répétabilité.

Les étapes de métrologie peuvent être réalisées à différents moments du procédé. Certaines sont réalisées pendant que le procédé opère (dites « in-situ »), permettant, par exemple, de détecter la fin de gravure d'un matériau. La plupart d'entre elles sont cependant réalisées à posteriori. Généralement, pour qu'un outil de métrologie puisse être utilisé dans le cadre d'un procédé, il doit être non destructif (pour les motifs et le substrat) et non contaminant.

Le Tableau 1.4 présente les techniques de métrologie principalement déployées dans le domaine du patterning pour le contrôle dimensionnel, leur principe de fonctionnement ainsi que leurs avantages et leurs limites respectives. Une partie de ces méthodes seront utilisées dans le cadre de ces travaux. Elles ne dépendent pas de la technique de lithographie employée mais des dimensions à caractériser, et sont les suivantes :

- la microscopie électronique à balayage mesurant les CD, (CD-SEM),
- la scattérométrie, *Optical CD metrology* (OCD),
- la microscopie à force atomique, *Atomic Force Microscopy* (AFM),
- la diffusion des rayons-X aux petits angles, *Critical-Dimension Small Angle X-ray Scattering* (CD-SAXS),
- la microscopie électronique en transmission, *Transmission Electron Microscopy* (TEM).

Notons qu'aucun des instruments présentés ne dispose à lui seul tous les pré-requis nécessaires à la caractérisation complète d'un motif, comme la résolution, la vitesse d'acquisition ou encore un faible niveau d'incertitude de mesure, à l'échelle locale et globale. À ce titre, la **métrologie hybride** (utilisation combinée de plusieurs instruments) est une stratégie envisagée pour étendre les possibilités de mesures actuelles [Zhang et al., 2012, IRDS, 2020]. On peut citer en exemple la combinaison de l'AFM avec le CD-SEM [Orji et al., 2016] ou du CD-SEM avec le CD-SAXS [Zhang et al., 2017].

L'objectif de la métrologie est de contrôler les motifs réalisés aux différentes étapes d'un procédé, dans le but de détecter des défauts de fabrication pouvant, à terme, mener à une dégradation des performances des dispositifs. Ces défauts<sup>7</sup> peuvent notamment être liés à la défektivité DSA<sup>8</sup>, mais également à la rugosité de ligne.

---

7. cf. Section 1.1.2.1, Page 8.

8. Étudiée en Section 1.2.3 dans le cas de la chemo-épitaxie à partir de la page 25

# CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

TABLE 1.4 – Tableau récapitulatif des moyens de métrologie les plus couramment utilisés en patterning pour le contrôle dimensionnel.

	CD-SEM	OCD	AFM 3D	CD-SAXS	TEM
Concept physique	Interaction électron matière	Diffusion de la lumière par des structures périodiques	Interaction surface-pointe	Diffraction de rayons X	Interaction électron matière
Résolution latérale (L) et verticale (V)	$\approx 0,3$ nm (L)	1 nm (V & L)	$\leq 0,01$ nm (V) et $\leq 1$ nm (L)	-	0,05 nm (L)
Grandeur du champ de mesure	50 nm à 10 mm	$\geq 10$ $\mu$ m	Dizaines de nm à 500 $\mu$ m	50 - 200 $\mu$ m	Dizaine de $\mu$ m
Avantages (pour la mesure d'une ligne de 5 nm hypothétique)	Précision (nm), info locale et globale	Non destructif, précision (nm), rendement	3D, préparation limitée des échantillons	Larges champs (mesures moyennées), rapidité calcul	Résolution atomique
Limites	Destructif dans certains cas, erreur de placement du faisceau, vibrations, contamination	Non applicable à un motif isolé	Taille et forme de la pointe, vitesse d'exécution, dérive et vibrations	Rendements, sources de RX, non applicable à un motif isolé	Mesure locale, destructif, bruit

## 1.3.2 La rugosité de ligne

La rugosité d'une ligne, telle que considérée dans ce manuscrit, est la rugosité d'une ligne (ou de ses bords) mesurée sur sa longueur. D'autres types de rugosité existent, comme la rugosité de flancs de ligne (*Sidewall Roughness*, SWR) [Verduin et al., 2015], mais elles ne seront pas abordées.

La rugosité de ligne peut être décrite par deux paramètres différents, illustrés en Figure 1.21 :

- **LWR** : rugosité de largeur de ligne (*Line Width Roughness*), caractérisant les fluctuations de la largeur d'une ligne sur son étendue. La LWR est définie par l'Équation (1.10) comme l'écart type à  $3\sigma$  de la dimension d'un motif (la distribution des CD suit une loi gaussienne).
- **LER** : rugosité de bord de ligne (*Line Edge Roughness*), caractérisant les fluctuations d'un bord d'une ligne par rapport à sa position moyenne. On peut alors mesurer la LER des bords gauche ou droit d'une ligne. D'une manière similaire à la LWR, la LER d'un bord A est définie par l'Équation (1.11).

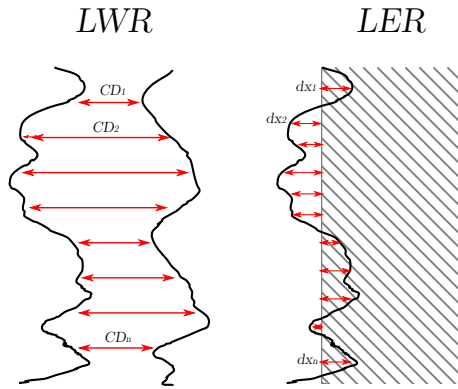


FIGURE 1.21 – Illustration de la rugosité de largeur de ligne (LWR) et de bord de ligne (LER).

$$LWR = 3 \sigma_{LWR} = 3 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (CD - \overline{CD_N})^2} \quad (1.10)$$

$$LER_A = 3 \sigma_{LER_A} = 3 \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N dx_{A,i}^2} \quad (1.11)$$

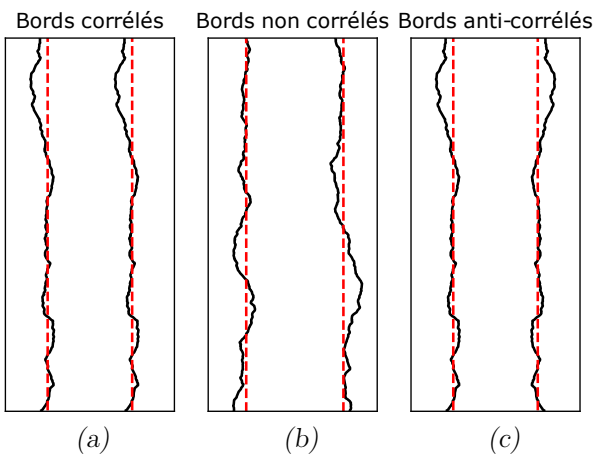
La rugosité LER ou LWR mesurée comme l'écart type d'une valeur par rapport à son idéal sera référée par la suite comme la rugosité **Root Mean Square (RMS)** ( $3\sigma$ ).

Il existe un lien entre deux bords d'une même ligne, pouvant se traduire mathématiquement par l'Équation (1.12).

$$\sigma_{LWR}^2 = \sigma_{LER_g}^2 + \sigma_{LER_d}^2 - 2 CC \sigma_{LER_g} \sigma_{LER_d} \text{ avec } CC \in [-1; 1] \quad (1.12)$$

Avec  $CC$ , le coefficient de corrélation entre les deux bords, et  $\sigma_{LWR}^2$ ,  $\sigma_{LER_g}^2$  (bord gauche) et  $\sigma_{LER_d}^2$  (bord droit), les métriques d'écart-type de LWR et de LER définies par les Équations (1.10) et (1.11).

La Figure 1.22 illustre trois lignes dont la corrélation entre bords est différente, lorsque les deux bords ont une signature similaire ( $\sigma_{LER}^2 = \sigma_{LER_g}^2 = \sigma_{LER_d}^2$ ). Dans le cas d'une ligne aux bords corrélés (cas a), le déplacement des bords est réalisé en phase. Lorsqu'ils sont anti-corrélés (cas c), le déplacement d'un bord dans une direction est lié au déplacement du second bord dans la direction inverse. Enfin, le déplacement des bords non corrélés (cas b) est réalisé indépendamment l'un de l'autre. On considère alors que les bords n'ont aucune influence l'un sur l'autre. L'Équation (1.12) adaptée aux différents cas peut se traduire par les Équations (1.13) (bords corrélés), (1.14) (bords non corrélés) et (1.15) (bords anti-corrélés).



Bords corrélés avec  $CC = 1$  :

$$\sigma_{LWR}^2 = 0 \quad (1.13)$$

Bords non corrélés avec  $CC = 0$  :

$$\sigma_{LWR}^2 = \sqrt{2} \sigma_{LER}^2 \quad (1.14)$$

Bords anti-corrélés avec  $CC = -1$  :

$$\sigma_{LWR}^2 = 2\sigma_{LER}^2 \quad (1.15)$$

FIGURE 1.22 – Illustration de la corrélation de bords (corrélés, non corrélés ou anti-corrélés).

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

La densité spectrale de puissance, *Power Spectral Density* (PSD) est une autre méthode de mesure de rugosité de ligne. Elle est la technique employée dans ces travaux. La PSD est explicitée par l'Équation (1.17) et décrit le comportement fréquentiel d'un bord de ligne comme une somme de Transformées de Fourier Discrètes.

$$\sigma^2 = \frac{2\pi}{L} \sum_{m=0}^{N-1} P_n = \frac{2\pi}{L} \sum_{m=0}^{N-1} TF(R_m) \quad (1.16)$$

où  $L$  est la longueur d'une ligne,  $N$  le nombre de points du signal et  $R_m$  la fonction d'auto-corrélation présentant un décalage  $m$  et décrite par Sinha et al. [Sinha et al., 1988] :

$$R_m = \sigma^2 e^{-|\frac{m\Delta y}{\xi}|^{2\alpha}} \quad (1.17)$$

avec  $\Delta y$  le pas entre deux mesures,  $\sigma$  la rugosité (LER ou LWR),  $\xi$  le coefficient de corrélation,  $\alpha$  l'exposant de rugosité.

Finalement, le modèle de PSD décrit par les travaux de L. Azarnouche [Azarnouche, 2012, Azarnouche et al., 2012] peut être décrit par l'Équation (1.18).

$$P_n = \frac{\Delta y}{2\pi N} \sigma^2 \left( \sum_{m=0}^{N-1} (2 - \delta_m) e^{-|\frac{m\Delta y}{\xi}|^{2\alpha}} \cos(k_n m \Delta y) (N - m) \right) \quad (1.18)$$

où le nombre d'onde  $k_n$  est défini par l'Équation (1.19).

$$k_n = \frac{2\pi}{L} n, \quad n \in \mathbb{N}, \quad n \in [0; N - 1] \quad (1.19)$$

La rugosité mesurée par l'Équation (1.18) sera référée par la suite de ce manuscrit comme la **rugosité PSD**. La manière de définir la PSD n'est cependant pas universelle, comme l'explique Palasantzas [Palasantzas, 1993]. Mack utilise notamment une PSD continue directement exprimée dans l'espace fréquentiel pour décrire la rugosité [Mack, 2013], explicitée par l'Équation (1.20).

$$PSD(k) = \frac{PSD(0)}{[1 + (k\xi)^2]^{\alpha + \frac{1}{2}}} \quad \text{avec} \quad PSD(0) = \frac{2\sigma^2\xi}{2\pi} \left[ \frac{\sqrt{\pi}\Gamma\left(\alpha + \frac{1}{2}\right)}{\Gamma(\alpha)} \right] \quad (1.20)$$

D'autres modèles existent pour décrire la rugosité de manière plus complète que la rugosité RMS, comme la fonction d'auto-corrélation, *Auto-Correlation Function* (ACF) ou la fonction de corrélation des hauteurs, *Height-Height Correlation Function* (HHCF) [Constantoudis et al., 2004]. Ces méthodes mesurent la rugosité dans l'espace physique, contrairement à la PSD (espace fréquentiel). Si ces méthodes commencent à se répandre dans le domaine de la micro-électronique, c'est encore la PSD qui est majoritairement utilisée pour étudier la rugosité. Elle peut également être obtenue expérimentalement par différentes techniques : le CD-SEM, l'AFM 3D ou encore le CD-SAXS [Reche et al., 2019].

La PSD possède l'avantage de différencier fréquentiellement des signaux présentant une rugosité RMS identique. Dans la suite de cette section, les avantages de la PSD seront illustrés par l'exemple de la LWR. Les interprétations peuvent être transposées au cas de la LER.

La PSD permet de caractériser la LWR à l'aide de deux paramètres complémentaires à  $\sigma$  : l'exposant de rugosité  $\alpha$  et de la longueur de corrélation  $\xi$ . Ainsi, des informations fréquentielles sont obtenues pour chaque ligne. Concrètement, lorsque la mesure de LWR est réalisée par PSD, les CD ne sont plus analysés un à un (rugosité RMS), mais en corrélation avec chacun des autres CD de la ligne. Un exemple de PSD théorique obtenue pour la LWR présentant les paramètres  $\sigma = 2,0$  nm,  $\xi = 50$  nm et  $\alpha = 0,5$  est illustrée en Figure 1.23.

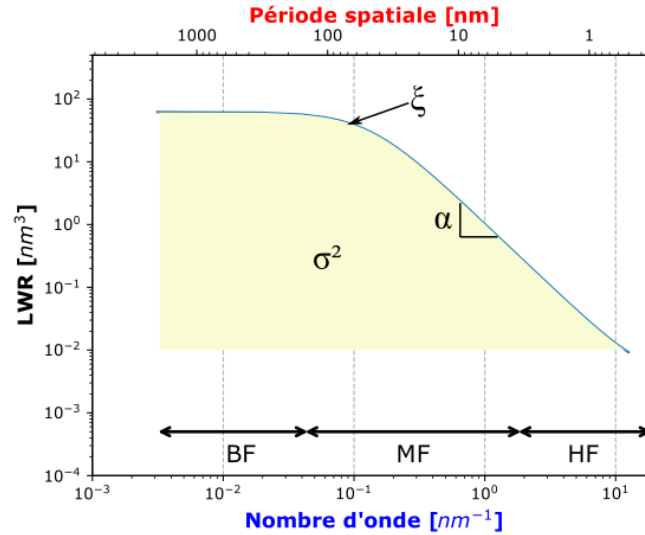


FIGURE 1.23 – Exemple de courbe de PSD LWR théorique obtenue pour les paramètres  $\sigma = 2,0$  nm,  $\xi = 50$  nm et  $\alpha = 0,5$ .

Différentes informations peuvent être déduites d'une courbe de PSD :

- **La rugosité  $\sigma$**   
La rugosité est égale à la racine carrée de la variance (aire sous la courbe).
- **L'exposant de rugosité  $\alpha$**   
L'exposant de rugosité caractérise les changements abruptes (ou « chaotiques ») des bords (et donc des CD) de lignes. La mesure de la pente de la PSD permet d'obtenir  $\alpha$ , variant entre 0 et 1 (sans unité).
- **La longueur de corrélation  $\xi$**   
La longueur de corrélation représente la distance (en nm) entre deux CD (par exemple) à partir de laquelle ceux-ci varient indépendamment l'un de l'autre.  $\xi$  est mesuré à partir de la rupture de pente observée sur la PSD.
- **Des analyses fréquentielles Hautes Fréquences (HF), Moyennes Fréquences (MF) et Basses Fréquences (BF)**  
L'analyse en fonction des différentes fréquences d'une courbe de PSD peut fournir des informations complémentaires. Les BF sont définies comme les fréquences pour lesquelles les bords de lignes varient indépendamment l'un de l'autre (périodes spatiales supérieures à la longueur de corrélation  $\xi$ ). Les HF sont les fréquences impactées par le bruit d'imagerie<sup>9</sup>. Les MF correspondent aux fréquences intermédiaires.

La Figure 1.24 illustre trois lignes (a, b et c) présentant une rugosité LWR RMS  $\sigma = 2,0$  nm. On remarque cependant que le comportement des bords des 3 lignes sont différents, de par leur forme et leur amplitude [Lorusso et al., 2006]. L'impact des différents paramètres sur l'allure des PSD théoriques est illustré en Figure 1.24d.

9. cf. Chapitre 2, Section 2.3 à partir de la Page 73.

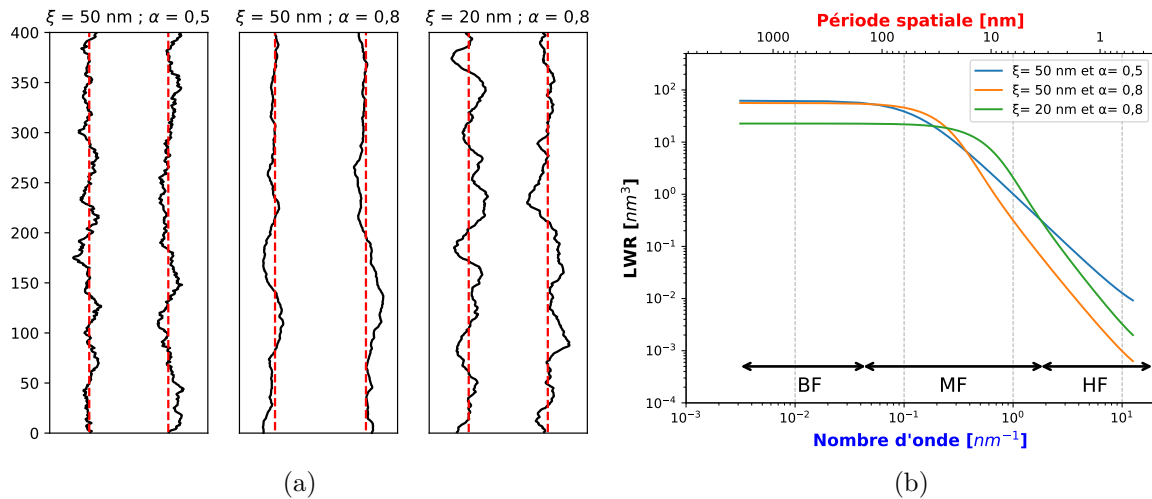


FIGURE 1.24 – Exemples de profils de trois lignes ayant le même écart type ( $\sigma = 2,0$  nm) mais un comportement fréquentiel différent (a), associées aux courbes de PSD LWR correspondantes (b). La position moyenne de chaque bord de ligne est représentée en rouge.

La Figure 1.24 permet de comprendre l'intérêt physique des deux paramètres  $\xi$  et  $\alpha$  (exemple du cas de la LWR) :

- $\xi$  **constant** et  $\alpha$  **variable** (comparaison cas a et b) : plus  $\alpha$  est faible, plus la rugosité sera présente à HF. Les variations observées pour une ligne seront donc plus importantes sur de faibles portions de lignes.
- $\alpha$  **constant** et  $\xi$  **variable** (comparaison cas b et c) : plus  $\xi$  est élevé, plus la rugosité est importante dans les BF. La longueur de corrélation représente la distance (en nm) entre deux CD à partir de laquelle ceux-ci varient indépendamment l'un de l'autre.

### 1.3.3 Les sources de la rugosité de ligne en chemo-épitaxie

La rugosité des motifs réalisés peut avoir un impact sur les performances électriques des dispositifs réalisés<sup>10</sup>. La rugosité de ligne est donc étudiée en DSA. On distingue deux origines de la rugosité : la rugosité intrinsèque au CPB, c'est-à-dire provenant de paramètres uniquement liés au CPB ; et ceux liés à la pré-structuration du substrat.

#### 1.3.3.1 Influence de la pré-structuration du substrat

La rugosité du motif obtenu par DSA est en partie liée à la pré-structuration du substrat, et dont les paramètres les plus influents semblent les suivants :

- **La composition de la sous-couche non préférentielle**

La Figure 1.25a montre l'influence de la composition de la sous-couche sur la LER [Muramatsu et al., 2017]. Le résultat est similaire à celui observé pour la défektivité : la LER la plus faible observée correspond à une sous-couche légèrement préférentielle au PMMA, lui permettant de satisfaire le critère défini par l'Équation (1.9)<sup>11</sup>. Les autres cas sont caractéristiques d'un assemblage de CPB pénalisé énergétiquement par la composition de cette sous-couche.

- **La commensurabilité**

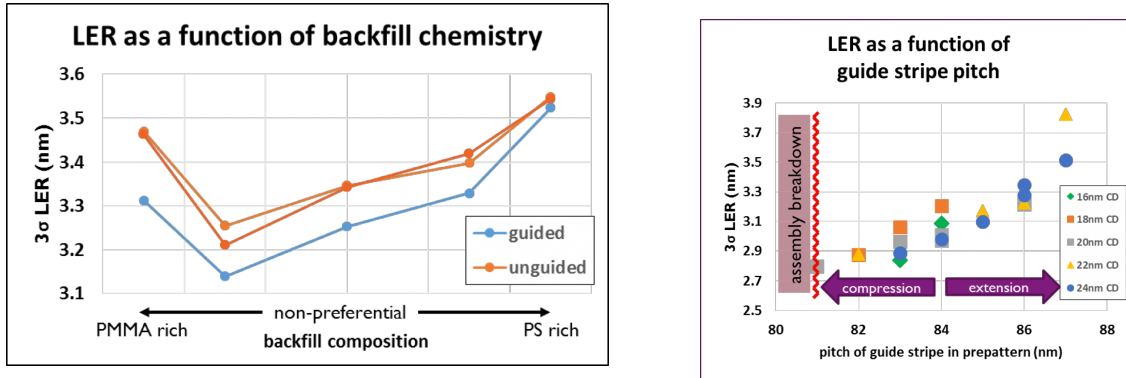
La Figure 1.25b présente la variation du LER en fonction du pitch centré autour d'un facteur de multiplication 3 ( $L_0 = 28$  nm) et différentes largeurs de guide chimique

10. cf. Section 1.1.2.1 en Page 8.

11. cf. Section 1.2.1.2, en Page 21.

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

[Muramatsu et al., 2017]. Une LER plus faible sera obtenue pour un CPB en compression ( $P_S < 3L_0$ ) qu'en élévation ( $P_S > 3L_0$ ) [Suh et al., 2020]. On remarque que la largeur du guide semble être un facteur de second ordre sur la rugosité finale du CPB.



(a) Influence de la composition de la sous-couche non-préférentielle.

(b) Influence des paramètres dimensionnels.

FIGURE 1.25 – Rugosité du DSA en fonction de la rugosité des guides obtenus pour un procédé SMART par simulation. Les rugosités du guide sont les suivantes : LER (a) inférieure à  $1/2L_0$  (b) environ égale à  $1/2L_0$  (c) égale à  $L_0$  (d) égale  $W_s$  (e) égale à  $P_S$  (f) supérieure à  $P_S$  [Muramatsu et al., 2017].

### — Le Facteur de Multiplication (MF)

Plus le nombre de blocs dirigés par un guide chimique sera important, plus le système aura de flexibilité à adopter localement des interfaces courbées. La LER sera donc plus importante lorsque le facteur de multiplication est élevé, particulièrement pour les blocs de CPB non guidés [Seidel, 2015].

### — La position du bloc par rapport au guide

Les blocs positionnés au dessus du guide chimique ont une LER moins importante que ceux non guidés, particulièrement dans les basses fréquences (grandes longueurs) [Suh et al., 2020]. La Figure 1.26 montre la LER obtenue pour des lamelles guidées ou non guidées pour différents mélanges de copolymères à blocs avec des homopolymères. La LER, obtenue par simulation d'un procédé de chemo-épitaxie de facteur de multiplication 2, est évaluée en bas du film (5 nm les plus proches des guides chimiques) et en haut (5 nm à l'interface air-CPB).

### — L'épaisseur du film de CPB

Ce paramètre a un impact également, dont le résultat dépend du fait qu'il s'agit d'une lamelle guidée ou non.



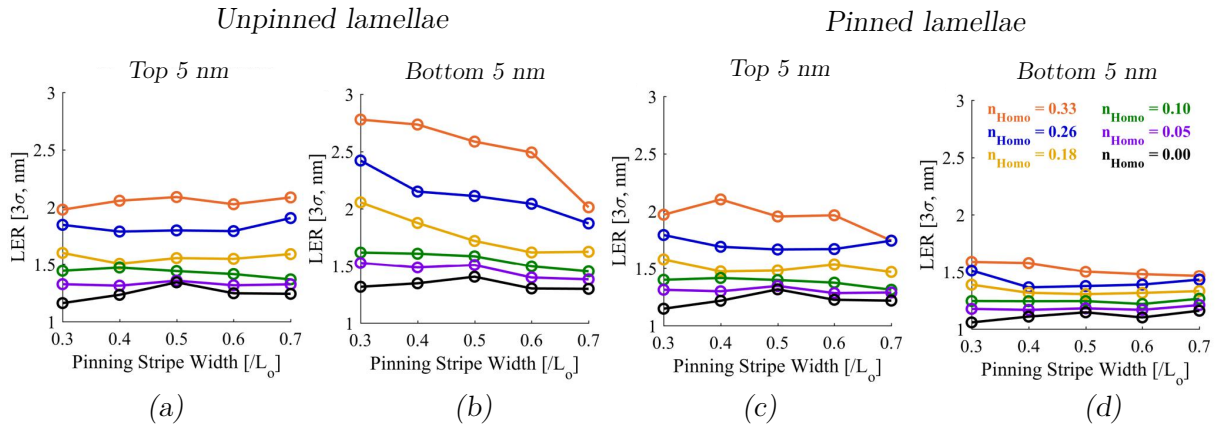


FIGURE 1.26 – LER simulées pour un mélange CPB / homopolymère pour les 5 nm les plus proches de l’interface air-CPB (a et c) ou substrat-CPB (b et d), en différenciant les lamelles non-guidées (a et b), de celles qui le sont (c et d). Adapté de [Suh et al., 2020].

— La rugosité du guide chimique

La Figure 1.27 [Muramatsu et al., 2017] montre l’influence de la rugosité d’un guide sur la rugosité finale du DSA (résultats issus d’une simulation). Dans tous les cas, une amélioration de rugosité LER est observée à l’étape du DSA. Pour une rugosité de l’ordre de 0 à  $1 L_0$ , la LER du guide est totalement absorbée par le CPB. Plus la longueur de corrélation de rugosité augmente (de  $L_0$  jusqu’au delà du pitch de lithographie), plus la rugosité du CPB à l’étape DSA, sous forme d’ondulations (appelées *wiggling*) sera importante. Un résultat similaire a été obtenu expérimentalement, en faisant varier la rugosité de ligne par changement de la forme de la source de lithographie [Seidel, 2015].

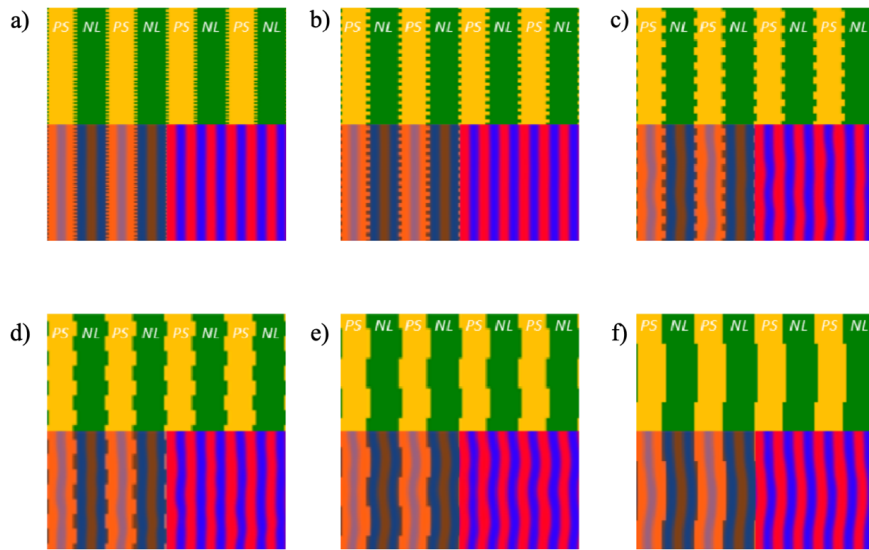
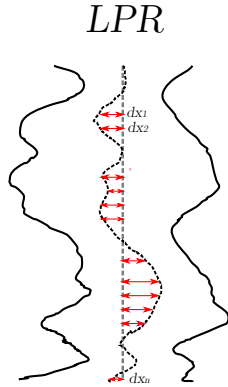


FIGURE 1.27 – Rugosité du CPB à l’étape DSA (alternance de lignes bleues et rouge) en fonction de la rugosité des guides (alternance de lignes jaune et vertes) obtenus pour un procédé SMART par simulation. Les longueurs de corrélation définies pour les guides sont les suivantes : LER (a) inférieure à  $1/2L_0$  (b) environ égale à  $1/2L_0$  (c) égale à  $L_0$  (d) égale  $W_s$  (e) égale à  $P_S$  (f) supérieure à  $P_S$ . [Muramatsu et al., 2017]

En DSA, la LER est généralement plus importante que la LWR. Ce phénomène est typique de cette technique : les autres méthodes de lithographie ont le plus souvent un comportement

inverse<sup>12</sup>. Ce phénomène provient des propriétés intrinsèques d'un CPB. En effet, la largeur d'un bloc de PS est définie par le degré de polymérisation de ce bloc, et non par un phénomène extérieur (comme une étape de lithographie conventionnelle). Les deux bords d'un bloc de PS sont en partie corrélés [Kato et al., 2016]. Certains auteurs proposent d'introduire un troisième paramètre de rugosité appliqué au DSA : la rugosité de placement de ligne, *Line Placement Roughness* (LPR), comme défini sur la Figure 1.28 [Ruiz et al., 2017].



$$LER = \frac{LWR}{4} + LPR \quad (1.21)$$

$$LWR = 2LER(1 - CC) \quad (1.22)$$

$$LPR = \frac{1}{2}LER(1 + CC) \quad (1.23)$$

FIGURE 1.28 – Illustration de la rugosité de placement de ligne (LPR).

### 1.3.3.2 Influence des paramètres intrinsèques du CPB

Différents paramètres intrinsèques du CPB contribuent également à la rugosité finale du motif. Les paramètres qui influent sur la rugosité finale du DSA sont les suivants :

- **Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi$**   
La dissimilarité chimique augmente avec  $\chi$ . Or, lorsque  $\chi$  augmente, la largeur de l'interface entre deux blocs lorsque celui-ci est organisé, appelée largeur interfaciale, est amincie ; ce qui résulte en une réduction de la rugosité [Lawson et al., 2015].
- **La symétrie du CPB**  
Plus le CPB est symétrique (masses molaires moléculaires des deux blocs égales), et moins le CPB est rugueux [Williamson et al., 2015].
- **La polydispersité du CPB**  
Ce paramètre est un indice décrivant la distribution des masses molaires des différentes macromolécules au sein du CPB. Plus celui-ci est proche de 1 et plus les chaînes de CPB ont une longueur similaire. L'influence de ce paramètre sur la rugosité fait débat au sein de la communauté scientifique. Certains auteurs considèrent que plus le CPB aurait un PDI proche de 1 et plus la rugosité finale des motifs serait faible [Ruiz et al., 2017]. Le mélange de CPB, utilisé parfois pour réduire la défektivité en DSA, augmenterait donc la rugosité finale des motifs. Au contraire, certains auteurs montrent qu'un mélange de CPB améliore les propriétés thermodynamiques du système, pouvant résulter en une augmentation du paramètre  $\chi$ , et donc à la diminution de la rugosité [Sunday and Kline, 2015]. Sunday montre également qu'un mélange de CPB avec un homopolymère (masse molaire moléculaire de l'homopolymère inférieure à celle du bloc correspondant constitutif du CPB), permet de réduire la largeur interfaciale et la rugosité.

La largeur interfaciale semble donc être à l'origine de la rugosité intrinsèque du CPB. Cette zone, définie comme l'interface entre les deux blocs, n'est pas franche et peut être constituée de

12. Selon l'Équation (1.12) (définie en Section 1.3.2, Page 32), la LWR est supérieure à la LER en l'absence de corrélation des deux bords d'une ligne. S'ils sont corrélés (ou au moins partiellement), alors  $CC < 0$ . Les deux bords d'un espaceur, issus du procédé SADP, sont également corrélés, puisque leurs bords sont liés à l'étape du dépôt (cf. Chapitre 4, Section 4.3.2 en Page 144).

monomères des deux blocs. Plus la largeur interfaciale est faible, plus la rugosité sera réduite, influençant principalement la rugosité à HF [Lee et al., 2017]. Par exemple, lors du retrait d'un bloc du CPB, la zone en bords de motifs pourrait en partie correspondre à la largeur interfaciale, modulée par l'impact de la méthode de retrait [Lee et al., 2017].

## 1.4 Contexte et objectifs de la thèse

La thèse a été réalisée dans le cadre du consortium de recherche « IDEAL », établi entre le CEA-Leti et Arkema. Depuis 2010, ces deux laboratoires de recherche travaillent conjointement sur le développement de procédés d'auto-assemblage dirigé de CPB en vue d'une insertion en micro-électronique. Différentes applications des CPB ont été investiguées, à partir de CPB cylindriques pour des applications de type contacts [Tiron et al., 2011, Argoud et al., 2014, Bouanani, 2017]; ou encore à partir de CPB lamellaires pour des applications de type ligne/espace [Claveau et al., 2016, Guerrero et al., 2017], avec notamment la réalisation de transistors à base de nano-fils de silicium [Pimenta-Barros et al., 2018]. Ces démonstrations ont été réalisées à partir de procédés de grapho-épitaxie.

Un nouvel objectif est alors fixé en 2017 : mettre en place un procédé de chemo-épitaxie permettant d'intégrer les copolymères à blocs high- $\chi$  en milieu industriel. Un procédé innovant est alors développé afin de répondre à ces exigences, sous le nom du procédé « ACE » (pour Arkema-CEA). Il a fait l'objet d'un brevet lors de travaux antérieurs [Tiron et al., 2020].

### 1.4.1 Le procédé ACE

#### 1.4.1.1 Description succincte des étapes technologiques

Les différentes étapes du procédé ACE sont représentées schématiquement en Figure 1.29. Ce procédé de chemo-épitaxie est réalisé en deux étapes principales. Dans un premier temps, un procédé classique de SADP permet d'obtenir des espaceurs, dont la largeur est égale à la largeur de l'un des deux blocs du CPB à aligner. Dans un second temps, la pré-structuration chimique des guides de chemo-épitaxie est réalisée pour aligner les CPB à longue distance.

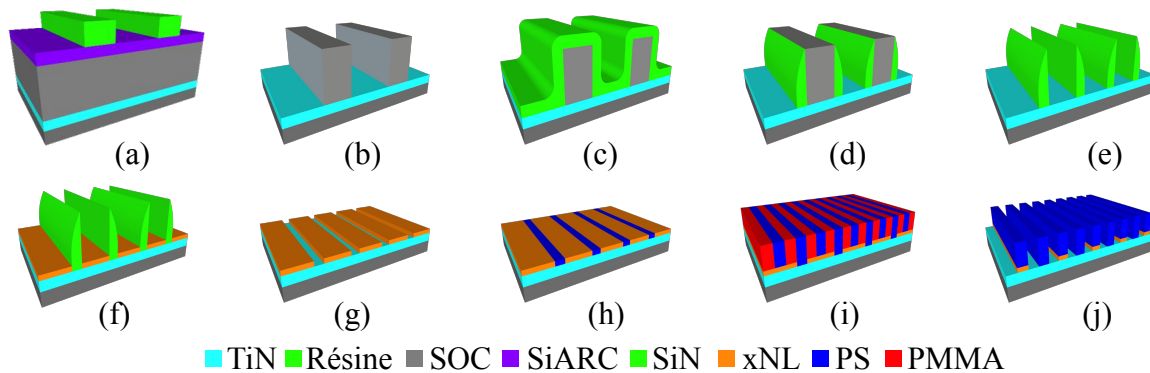


FIGURE 1.29 – Représentation schématique des étapes du procédé ACE.

Une première étape de lithographie e-beam permet d'obtenir des motifs L/S (étape a) présentant des variations de pitch et de CD. Ces motifs sont ensuite transférés par gravure sèche dans un empilement de matériau carboné réticulé, *Spin-On-Carbon* (SOC), et de *Silicium Anti-Reflective Coating* (SiARC)<sup>13</sup>. Après avoir retiré le SiARC (étape b) à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique (HF) diluée (1%), l'espaceur, constitué de Nitrure de Silicium (SiN), est

<sup>13</sup>. L'empilement SiARC + SOC est utilisé comme empilement anti-réfléctif pour éviter les ondes stationnaires en lithographie, limitant les résolutions minimales atteignables. Cet empilement est également utilisé comme masque de gravure, permettant de transférer les motifs de résine dans le substrat avec une meilleure sélectivité.

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

déposé (étape c). Deux étapes de gravure sèche se succèdent alors pour graver anisotropiquement le SiN (étape d) et retirer le SOC (étape e). Les espaceurs sont alors formés.

Une sous-couche non préférentielle réticulable (xNL) est alors déposée, puis recuite afin d'être réticulée (étape f). Les espaceurs sont alors retirés par HF 1% (étape g), laissant ainsi un espace vacant, où le guide de chemo-épitaxie pourra être greffé, après dépôt et recuit (étape h). Le CPB est alors déposé, puis recuit afin d'être aligné à longue distance (étape i). Enfin, le PMMA et la sous-couche sont retirés (étape j) par gravure sèche.

Le procédé ACE présente l'avantage de contrôler le CD du guide de chemo-épitaxie lors des étapes de dépôt et de gravure de l'espaceur (étapes c et d). Il est possible de s'affranchir des étapes de réduction latérale des guides, ou de retrait de résine par voie humide, qui sont des étapes critiques pour les procédés LiNe et SMART<sup>14</sup> pouvant conduire à une défektivité DSA élevée.

### 1.4.1.2 Preuve de concept et limites associées

Dans le cadre de la thèse d'Anne Paquet (2016 - 2019), une première preuve de concept de ce procédé, basé sur une lithographie e-beam, a été réalisée [Paquet, 2019]. Les matériaux nécessaires à l'intégration de ce procédé sur des machines industrielles en 300 mm ont été choisis précautionneusement. Cette optimisation est à l'origine de l'établissement d'un « procédé de référence ». Ce procédé satisfait les critères suivants :

- *Choix des matériaux*

Le retrait de l'espaceur est réalisé par HF dilué. Les différents matériaux en présence doivent donc être résistants à cette gravure humide, en particulier le substrat, évitant ainsi tout risque de retrait de la sous-couche non-préférentielle.

- *Greffage sélectif*

Afin de pré-structurer chimiquement le substrat, la sous-couche non-préférentielle et le guide doivent être choisis avec des critères stricts. Une sous-couche non-préférentielle réticulée a été sélectionnée pour être déposée uniformément sur le substrat. Un guide, base du contraste chimique, est sélectionné. Ses propriétés doivent lui permettre de se greffer sur le substrat sans se greffer sur la sous-couche : on parle de greffage sélectif. Le matériau choisi est un hPS de faible masse molaire à greffage rapide [Paquet et al., 2019].

- *Optimisation des cartographies de défektivité*

Une fois les matériaux choisis, et les conditions de greffage sélectif validées, une première optimisation du procédé ACE a été réalisée, par l'intermédiaire de la comparaison des cartographies de défektivité. L'impact de la variation de certains paramètres de procédé sur la défektivité des motifs à l'étape DSA a notamment été évalué (tels le CD de l'espaceur, le budget thermique appliqué au CPB ou encore son épaisseur par exemple).

Un exemple de ces études est présenté en Figure 1.30, dans lequel l'alignement autour des facteurs de multiplication 4 et 6<sup>15</sup> est observé en fonction du pitch, du CD du SOC et de l'épaisseur du film de CPB. Dans le cadre du procédé de référence (épaisseur de CPB 33 nm), l'alignement est observé uniquement pour un facteur de multiplication 4 pour un pitch compris entre 125 et 135 nm environ, et est concentré en deux zones de CD du SOC : 35 nm et 60 nm environ. Si l'épaisseur de CPB est augmentée, on observe l'apparition d'une fenêtre de procédé pour un facteur de multiplication 6. Ces observations sont contraires à celles observées dans la littérature pour un procédé de chemo-épitaxie<sup>16</sup>.

---

14. cf. Section 1.2.2.3 à partir de la Page 24.

15. Le facteur de multiplication a été défini en Section 1.2.1.2, en Page 21.

16. cf. Section 1.2.3.3 en Page 28.

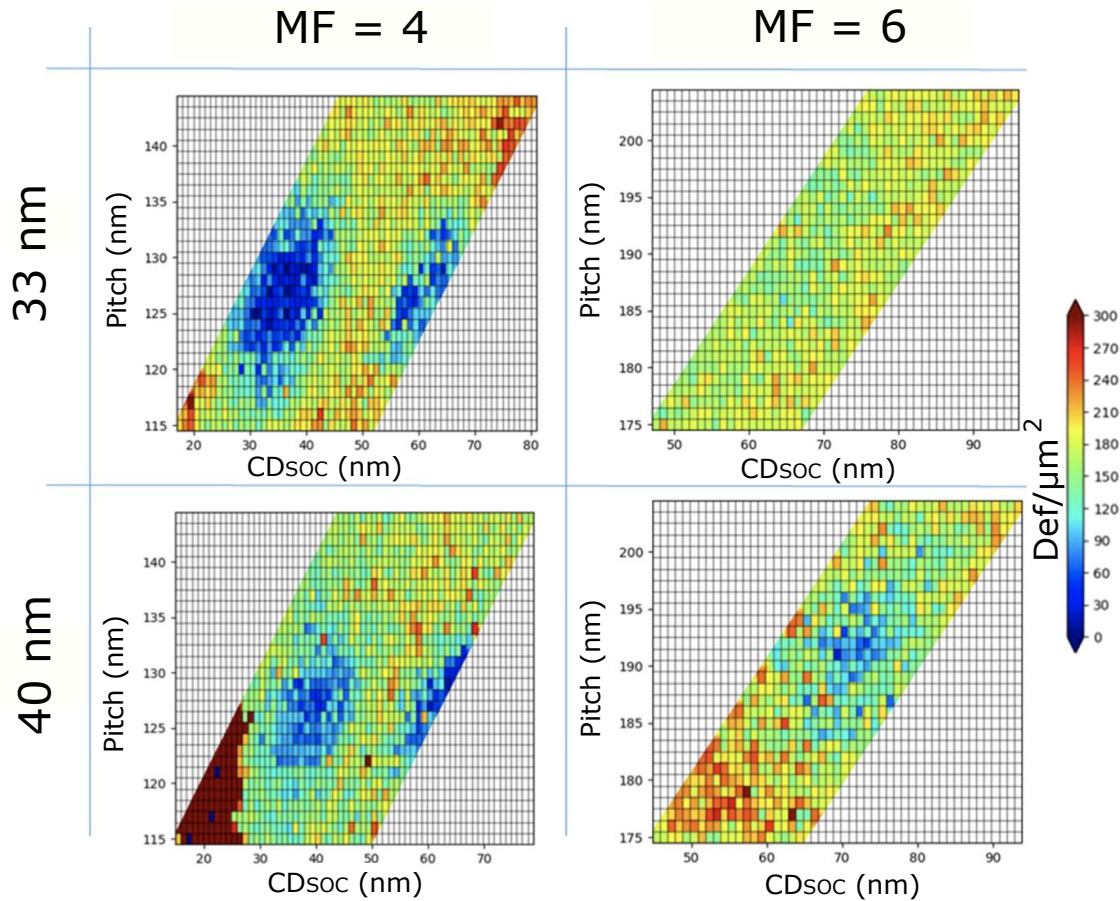


FIGURE 1.30 – Cartographies de défektivité (nombre de défauts en fonction du pitch et du  $CD_{SOC}$ ) obtenues à l'étape DSA pour deux épaisseurs de film de CPB (33 et 40 nm) et autour de deux facteurs de multiplication différents ( $MF = 4$  et  $MF = 6$ ) - Reproduit de [Paquet, 2019].

À l'issue de ces travaux, plusieurs limitations restent à résoudre :

1. **Non reproductibilité du procédé (intra et inter-plaques).**

Une différence entre fenêtres de procédé est observée sur une même plaque et entre différentes plaques. Ce phénomène peut être dû à une variabilité des CD réalisés par e-beam (jusqu'à 10 nm sur un lot de 25 plaques).

2. **Défektivité élevée**

Les pixels de couleur bleue, illustrés sur la Figure 1.30, correspondent à des motifs à l'étape DSA présentant un nombre de défauts inférieur à  $100 \text{ def}/\mu\text{m}^2$ . Si certains clichés réalisés sont sans défauts, leur part n'est pas majoritaire dans ces zones bleues. De plus, on remarque que l'alignement DSA est seulement observé pour des pitch aux alentours de 125 - 130 nm (pour le MF4) et de 190 nm (pour le MF6).

3. **Origine de l'alignement questionnée**

Certaines conditions expérimentales étudiées, qui concernent notamment une modification du guide de chemo-épitaxie (absence de greffage du guide directionnel par exemple) présentent des fenêtres de procédé étendues par rapport au procédé de référence. Les phénomènes à l'origine de l'alignement du CPB dans le cadre du procédé ACE n'ont pas pu être établis avec certitude.

## 1.4.2 Objectifs de thèse

Dans le contexte de la course à la miniaturisation des dimensions critiques en micro-électronique, la lithographie 193i atteint aujourd'hui ses limites<sup>17</sup>. Si l'EUV semble aujourd'hui être la solution privilégiée industriellement, le DSA de High- $\chi$  pourrait être envisagé à l'avenir comme solution alternative ou complémentaire à celle-ci.

Aujourd'hui, le procédé LiNe semble préféré aux autres procédés de chemo-épitaxie pour l'alignement longue distance des CPB PS-*b*-PMMA. Or, pour ce procédé, les guides de chemo-épitaxie sont généralement issus de lithographie 193i, dont la résolution minimale atteignable est de l'ordre de 80 nm (pour les pitch). Ainsi, pour aligner un CPB High- $\chi$  de période  $L_0 = 18$  nm à longue distance, le facteur de multiplication minimal pouvant être obtenu est de 5 (pour un pitch de lithographie de 90 nm). Des problématiques de défektivité DSA importantes pourraient alors émerger<sup>18</sup>.

Dans le cadre du procédé ACE, pour un pitch de lithographie 193i donné, deux guides de chemo-épitaxie sont obtenus (dont la localisation correspond aux anciens emplacement des espaceurs), permettant ainsi de relâcher la contrainte dimensionnelle, problématique dans le cadre du procédé LiNe. Cet avantage établit tout l'intérêt du procédé ACE en vue d'une insertion des High- $\chi$  en micro-électronique.

Le procédé ACE a donc pour vocation finale d'incorporer les CPB High- $\chi$  en micro-électronique. Cependant, les CPB High- $\chi$  disponibles au CEA-Leti n'étant pas matures, les travaux présentés dans cette thèse se baseront sur l'emploi d'un CPB PS-*b*-PMMA de période  $L_0 = 32$  nm.

L'objectif fixé par le consortium IDeAL est de comprendre les phénomènes à l'origine de l'alignement d'un CPB par le procédé ACE, et d'optimiser la défektivité et la rugosité de ligne des motifs ainsi obtenus.

### 1.4.2.1 Compréhension et optimisation du procédé ACE

Une première preuve de concept du procédé ACE, démontrée lors de travaux antérieurs, présente certaines limitations, comme la défektivité élevée à l'étape DSA. Une différence d'alignement entre les différentes fenêtres de procédé disponibles (correspondantes à des MF de 4, 6 et 8) est observée.

Dans le but de comprendre l'origine d'une telle différence de comportement, les étapes technologiques du procédé ACE seront caractérisées. Ces analyses pourront donc établir une première base de réflexion afin de comprendre les forces à l'origine d'un début d'alignement DSA et d'améliorer les performances de ce procédé en termes de défektivité DSA.

Pour les procédés de chemo-épitaxie, les différentes étapes de pré-structuration chimique du substrat sont essentielles et doivent être maîtrisées pour obtenir une défektivité s'approchant des critères fixés par l'IRDS<sup>19</sup>. Les aspects de topographie et d'énergie de surface sont donc des paramètres clés à optimiser dans le cadre du procédé ACE. Ainsi, par exemple, le nano-mouillage de la xNL entre espaceurs devra être investigué. À l'échelle nanoscopique, évaluer le mouillage d'un polymère en milieu confiné n'est pas anodin, et nécessite l'implémentation d'une méthodologie novatrice : l'imagerie aux électrons rétrodiffusés.

Cette technique, basée sur la collection d'électrons sensibles à la nature chimique des matériaux en présence (électrons rétrodiffusés), permet d'imager rapidement avec une forte résolution et

---

17. cf. Section 1.1.2 à partir de la Page 7

18. cf. Section 1.2.3 à partir de la Page 24.

19. cf. Section 1.1.2.1, Page 8.

de manière reproductible les différentes étapes critiques du procédé ACE. Les clichés obtenus par cette méthode imageront donc la nature chimique des matériaux en présence, tout en s'affranchissant de la topographie des motifs. Par exemple, des informations pourront donc être obtenues en fond de cavité des espaceurs, permettant d'évaluer la présence d'un potentiel résidu de gravure, le mouillage de la xNL, ou encore d'évaluer l'état de l'interface substrat-CPB à l'étape DSA, après retrait du PMMA.

Les résultats obtenus par imagerie aux électrons rétrodiffusés seront corroborés par d'autres techniques de caractérisation, comme la microscopie à force atomique ou des coupes transverses obtenues à l'aide de la microscopie électronique en transmission, lorsque les limites de ces techniques ne seront pas atteintes.

Dans un second temps, un transfert technologique des résultats obtenus à l'aide de la lithographie e-beam vers une lithographie 193i sera envisagé. Ce transfert est nécessaire quant à la réalisation d'une pré-structuration reproductible (intra et inter plaque), permettant ainsi une compréhension fine des processus d'alignement du CPB L32 et de l'optimisation du procédé ACE.

## 1.4.2.2 Compréhension des phénomènes à l'origine de la rugosité de ligne

L'optimisation du procédé ACE pour le L32 a pour objectif final de permettre de mesurer la rugosité par PSD de l'étape DSA, en fonction de différents paramètres de procédé. Pour satisfaire les critères de l'IRDS établis pour la mesure de rugosité, le procédé ACE optimisé devra donc présenter des motifs dont la défektivité mesurée est inférieure à 1 défaut pour  $100 \mu\text{m}^2$ <sup>20</sup>.

En chemo-épitaxie, la maturité nécessaire aux mesures expérimentales de rugosité par PSD n'est atteinte que depuis quelques années. Les deux seuls procédés de chemo-épitaxie reportés dans la littérature montrant une maturité suffisante à la mesure de rugosité semblent être les procédés LiNe et SMART<sup>21</sup>.

Les résultats de rugosité obtenus sur des motifs DSA de chemo-épitaxie montrent des tendances claires en ce qui concerne l'impact de la pré-structuration du substrat sur la rugosité du CPB<sup>22</sup>. En revanche, la communauté scientifique ne semble pas disposer d'assez de recul pour évaluer de manière unanime l'impact des propriétés intrinsèques du CPB sur la rugosité finale des motifs à l'étape DSA<sup>23</sup>.

Si la plupart des études cherchant à évaluer l'influence des paramètres intrinsèques du CPB sur la rugosité à l'étape DSA ont été réalisées lorsque le CPB est aligné à longue distance par DSA, certains groupes cherchent à évaluer la rugosité directement sur des motifs auto-assemblés en surface libre.

Les résultats sont cependant principalement obtenus par rugosité RMS ( $3 \sigma$ ) [Kato et al., 2014, Peters et al., 2015]. Le groupe de Albrecht et al. a réalisé ces mesures par PSD [Ruiz et al., 2017]. Néanmoins, celles-ci ne prennent en compte que des morceaux de lignes droites de CPB, ne satisfaisant pas les recommandations de l'IRDS (longueur de ligne de  $2 \mu\text{m}$  minimum).

Dans ce contexte, une méthodologie spécifique sera développée pour mesurer la rugosité sur des motifs de CPB auto-assemblés en surface libre. Après la mise en place de cette méthode

---

20. On choisi de quantifier la rugosité de ligne à l'étape DSA pour une surface de l'ordre de  $100 \mu\text{m}^2$ , afin de pouvoir mesurer la PSD de manière statistique sur un grand nombre de lignes (supérieur à 500).

21. Ces procédés sont définis précédemment en Section 1.2.2, à partir de la Page 22.

22. cf. Section 1.3.3.1 à partir de la Page 35.

23. cf. Section 1.3.3.2, à partir de la Page 38.

## CHAPITRE 1. LES DÉFIS DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGÉ DES COPOLYMÈRES À BLOCS

---

innovante, nous chercherons à évaluer l'impact de certains paramètres de procédé (température de recuit, énergie de surface de la sous-couche, par exemples) sur la rugosité du L32.

Dans un second temps, les mesures de rugosité réalisées sur le CPB auto-assemblé pourront être comparées à celle obtenues après le procédé ACE. Par exemple, l'impact des étapes de pré-structuration des motifs ou de la commensurabilité des guides, vis-à-vis de la rugosité du L32 pourront être envisagées.

L'objectif final de cet axe est de donner des pistes quant à la contribution de la rugosité des guides chimiques sur la rugosité du CPB aligné par DSA, en regard de la contribution de rugosité mesuré lorsqu'il est auto-assemblé en surface libre.

### 1.4.2.3 Résumé des axes de travail

Les principaux axes de travaux présentés précédemment seront discutés dans trois chapitres distincts.

Le protocole de mise en œuvre du procédé d'assemblage du L32 en surface libre ainsi que ceux du procédé ACE seront détaillés dans le **Chapitre 2**. Les méthodes de caractérisation développées pour comprendre les phénomènes à l'origine de l'alignement DSA seront également présentées.

Le **Chapitre 3** traitera de la compréhension fine du procédé ACE, notamment à l'aide de l'imagerie aux électrons rétrodiffusés. Après transfert du procédé vers une lithographie 193i, le procédé ACE sera alors optimisé pour obtenir une défektivité compatible avec les mesures de rugosité.

Les aspects liés à la rugosité de ligne du CPB L32 seront abordés dans le **Chapitre 4**. Tout d'abord, une méthodologie de mesure de rugosité en surface libre sera mise en place, permettant ainsi d'évaluer l'influence de certains paramètres de procédé sur la rugosité du L32. Ces résultats seront ensuite comparés aux résultats de mesure de rugosité obtenus dans le cadre du procédé ACE.



## Chapitre 2

# Protocoles expérimentaux

### *Résumé du chapitre*

---

Ce chapitre décrit les méthodes mises en œuvre pour réaliser et caractériser l'auto-assemblage du PS-*b*-PMMA de période 32 nm, en surface libre ou dans le cadre du procédé ACE.

Une première partie se consacre au procédé d'auto-assemblage du L32 en surface libre, et aux méthodes de caractérisation associées. Les matériaux utilisés, les protocoles de dépôt, de recuit thermique et de retrait sélectif d'un bloc sont tout d'abord détaillés. Le principe de l'imagerie MEB est également explicité, permettant la réalisation de clichés à l'interface supérieure du film de CPB (après retrait du bloc de PMMA). Enfin, la méthodologie de mesure de défektivité et de périodes de l'auto-assemblage du L32 est abordé.

Une deuxième partie présente le procédé ACE, ainsi que les méthodes mises en œuvre afin de caractériser les étapes de pré-structuration chimique du substrat, et les résultats d'auto-assemblage dirigé du CPB L32.

Ainsi, les étapes technologiques du procédé ACE sont tout d'abord détaillées. La méthode de création de cartographies de défektivité est également explicitée, puisque celle-ci est nécessaire à l'évaluation de l'impact de variations du procédé ACE autour du procédé de référence sur le DSA. Enfin, les différentes méthodes employées pour la caractérisation de la pré-structuration du substrat sont abordées, telle que l'imagerie aux électrons rétrodiffusés (BSE).

Enfin, une dernière partie aborde la méthodologie d'évaluation de la rugosité de ligne. La méthode de détection de bords de lignes à partir d'images CD-SEM y est notamment décrite. Cette méthode permet d'obtenir des PSD expérimentales et de calculer les paramètres de rugosité. Elle peut être employée pour caractériser la rugosité de ligne des motifs aux différentes étapes critiques du procédé ACE.

---

## 2.1 Auto-assemblage de CPB en surface libre

Avant la mise en place de la chemo-épitaxie, un travail préliminaire est réalisé sur le procédé en surface libre. L'établissement d'un tel procédé peut être utilisé afin d'optimiser les paramètres de ce procédé pour le CPB L32, comme une réduction de la défektivité ou le retrait du bloc de PMMA, par exemple.

Une première partie décrit le procédé utilisé permettant d'obtenir des motifs de CPB en surface libre, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées lors de ces travaux.

Dans un second temps, le principe de fonctionnement du Microscope Électronique à Balayage (MEB) sera détaillé. Les images obtenues seront analysées par un logiciel spécifique afin de qualifier l'auto-assemblage du CPB en surface libre.

### 2.1.1 Description du procédé d'auto-assemblage de CPB en surface libre

#### 2.1.1.1 Contexte expérimental

Les procédés présentés dans cette thèse (DSA ou en surface libre) sont implémentés sur des machines automatisées similaires à celles utilisées dans l'industrie. Les échantillons utilisés doivent être compatibles avec celles-ci, c'est à dire respecter certaines spécifications. Les échantillons employés dans ces travaux sont des substrats de silicium de 300 mm de diamètre de qualité micro-électronique. L'utilisation de telles machines permet d'obtenir des résultats reproductibles sur de larges surfaces.

Le principal équipement utilisé pour les étapes associées à la mise en œuvre globale d'un CPB en surface libre est une piste 300 mm SOKUDO DUO, commercialisée par la société Screen. Cette piste permet à l'aide de modules dédiés, de réaliser les dépôts de copolymères, les rinçages, les recuits, ainsi que le retrait du PMMA par voie humide (exposition aux rayonnements UVs et rinçage IPA).

La contamination de ces échantillons, ainsi que les matériaux qui leur sont associés, doivent satisfaire des critères fixés pour le fonctionnement de la salle blanche. En effet, la plupart des équipements 300 mm utilisés dans le contexte de cette thèse (pistes, chambre de gravure, outils de caractérisation) sont aussi utilisés pour traiter des plaques au niveau « Front-End », i.e sur lesquelles les transistors à nu sont très sensibles aux contaminants métalliques (qui peuvent alors modifier drastiquement leurs propriétés électriques).

#### 2.1.1.2 Matériaux mis en œuvre

Les copolymères (statistiques ou à blocs) utilisés lors de ces travaux sont composés de monomères de styrène et de méthacrylate de méthyle. Ceux-ci sont synthétisés par les sociétés Arkema ou Brewer et reçus en solution dans l'acétate d'éther mono-méthyle du propylène glycol (PGMEA), solvant compatible avec les pistes 300mm. Ils ont été décontaminés des sous-produits de synthèse et/ou des potentielles espèces métalliques présentes après synthèse.

Le CPB utilisé dans cette thèse est un PS-*b*-PMMA de morphologie lamellaire et de période 32 nm (L32). Ce CPB est synthétisé par polymérisation anionique du PS, puis du PMMA de façon reproductible. La composition et l'indice de polydispersité (PDI) du L32 sont reportés dans le Tableau 2.1.

TABLE 2.1 – Propriétés de synthèse du CPB L32 utilisé, fournies par le fabricant.

Masse molaire (kg/mol)			Composition				
PS	PMMA	PS- <i>b</i> -PMMA	PDI	%w PS	%w PMMA	%w hPS	%w hPMMA
35	35	70	<1,08	50	50	<1	<1

Différents polymères statistiques associés utilisés pour le traitement des surfaces, sont également considérés :

- Un copolymère PS-*r*-PMMA statistique réticulable. Il sera désigné par l’acronyme xNL.
- Un copolymère statistique greffable (PS-*r*-PMMA).
- Un homo polystyrène greffable (hPS).

Leur composition et différents paramètres procédés associés sont décrits dans le Tableau 2.2. Les épaisseurs de film détaillées sont celles obtenues après mise en œuvre.

TABLE 2.2 – Description des différentes sous-couches utilisées (propriétés chimiques et paramètres procédés associés fournis par le fabricant).

Nom	Composition approx.		Paramètres procédé fabricant		
	w% PS	w%PMMA	Type de couche	Budget thermique	Épaisseur de film (nm)
xNL	50	50	Réticulée	300s@250°C	8 - 20
PS- <i>r</i> -PMMA	60	40	Greffée	75s@200°C	5
hPS	100	0	Greffée	75s@200°C	5

L’affinité chimique des différentes sous-couches utilisées vis-à-vis du CPB est évaluée par la mesure de l’énergie d’interaction des surfaces. La méthode la plus répandue dans un environnement salle blanche est la **mesure d’énergie de surface par la technique de la goutte posée**.

Cette méthode consiste à déposer une goutte (de volume fixé à 1 mL) d’un liquide (eau, éthylène glycol et diiodométhane) dont la tension de surface liquide est connue. Afin d’assurer la robustesse de la mesure, au moins cinq gouttes de chaque liquide sont déposées sur le matériau étudié. L’utilisation de l’équipement DSA100 de la marque KRUSS permet de déterminer précisément l’angle de contact entre la goutte, l’air et le matériau présent à la surface du substrat. Chaque liquide est employé successivement. Ils possèdent des composantes polaires et dispersives complémentaires, permettant de mesurer une énergie de surface totale  $\gamma_S$ . Les énergies de surface polaire  $\gamma_S^p$  et dispersive  $\gamma_S^d$  associées peuvent également être déterminées. Ces trois énergies de surface sont reliées par l’Équation (2.1). La mesure de l’énergie de surface est basée sur le modèle OWRK (Owens, Wendt, Rabel et Kaeble) [Owens and Wendt, 1969].

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad (2.1)$$

### 2.1.1.3 Description des étapes technologiques

Les différentes étapes du procédé en surface libre, utilisant une sous-couche greffée, sont représentées schématiquement en Figure 2.1.

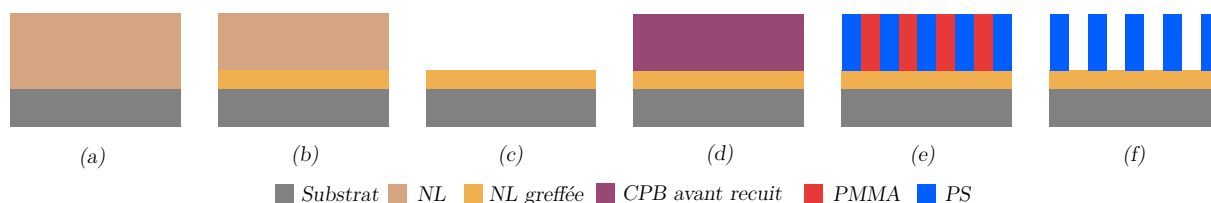


FIGURE 2.1 – Schématisation des différentes étapes du procédé en surface libre pour une sous-couche greffée. (a) Dépôt de la sous-couche (b) Greffage activé thermiquement (c) Rinçage PGMEA des chaînes non greffées (d) Dépôt du CPB (e) Recuit d’auto-assemblage (d) Retrait du bloc de PMMA.

Après un dépôt d’épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres de la sous-couche par spin-coating (a), celle-ci est greffée par activation thermique (b). Le surplus de matériau non greffé est alors retiré par rinçage par un solvant (PGMEA) (c). Le CPB est ensuite déposé à 33 nm d’épaisseur par spin-coating (d), puis activé thermiquement (15 minutes à 240°C) afin d’être auto-assemblé (e). Une fois la ségrégation de phase réalisée, le bloc de PMMA (f) peut être retiré pour que les motifs de PS soient transféré dans le masque dur sous-jacent.

Le procédé de dépôt de la xNL est similaire à celui des sous-couches greffées, excepté pour l’étape (b) où celle-ci est déposée par spin-coating à l’épaisseur finale désirée. Un rinçage au PGMEA peut également être réalisé après réticulation, permettant ainsi de retirer un éventuel excédent d’agents réticulants ou de chaînes de polymère non réticulées.

Trois étapes clés sont mises en jeu lors d’un tel procédé : le dépôt de films minces par spin-coating, le recuit thermique et le retrait du bloc de PMMA. Cette section a pour but de donner des détails expérimentaux concernant ces étapes.

#### Dépôt de films minces par spin-coating

Le dépôt de films minces de copolymères est réalisé par spin-coating. L’épaisseur du film déposé est fonction de la vitesse de centrifugation et de la concentration de la solution. Dans ce cas, l’épaisseur  $e$  (en nm) d’un film peut être décrite par l’Équation (2.2).

$$e = a \frac{1}{\sqrt{v}} \quad (2.2)$$

avec  $v$  la vitesse de rotation de l’échantillon (en tours par minute, tr/min) et  $a$  une constante liée à la concentration du matériau en solution, de sa viscosité et du taux d’évaporation du solvant par exemple (en nm.(tr/min)<sup>-1/2</sup>).

La mesure d’épaisseur de films minces est réalisée par **ellipsométrie spectroscopique**. Cette méthode est non destructive pour les matériaux considérés. Elle permet d’obtenir des informations concernant les propriétés morphologiques (notamment l’épaisseur) et optiques des matériaux étudiés. Cette technique repose sur le principe de la mesure du changement de l’état de polarisation d’un faisceau lumineux incident après réflexion sur une surface.

L’instrument de mesure utilisé est un Atlas XP+, commercialisé par la société Nanometrics. Il permet de mesurer les épaisseurs des matériaux constitutifs des différents empilements utilisés, à longueur d’onde fixe ( $\lambda = 633$  nm). Les matériaux et leurs indices de réfraction sont précisés,

permettant des mesures d'épaisseur jusqu'à 5 nm (borne inférieure). Le résultat obtenu est moyenné sur une surface de quelques centaines de micromètres carrés.

### Recuit thermique

Le recuit thermique est réalisé sur l'équipement SOKUDO DUO. Différents modules de recuits disponibles permettent de contrôler la teneur en oxygène lors du recuit, pouvant ainsi éviter une oxydation puis une dégradation du CPB [Frolet et al., 2020] :

- Le four de recuit standard, sous flux d'azote (concentration en oxygène à environ 1%).
- Le four de recuit à très faible concentration en oxygène (30 ppm), dénommé Low Oxygen Hotplate (LOH).

Les différents modules de recuit sont paramétrés et contrôlés de telle sorte que la température appliquée à chaque zone de la plaque (bord, centre, ...) soit identique au dixième de degré près. Une fois le recuit terminé, une trempe thermique est réalisée à l'aide d'un module de refroidissement à 23°C, figeant ainsi l'assemblage.

### Techniques de retrait du PMMA

Le recuit thermique permet une ségrégation de phase résultant en une structure biphasée de PS et de PMMA. Afin de transférer les motifs obtenus dans le substrat, le retrait sélectif de l'un des deux blocs doit être réalisé (bloc de PMMA dans ces travaux). Deux approches ont été développées au CEA-LETI : le retrait du PMMA par gravure sèche ou voie humide.

Le retrait du PMMA par **gravure sèche** est réalisé par RIE [Gharbi et al., 2015]. L'utilisation d'un mélange de 3 gaz de gravure ( $\text{CH}_3\text{F}$ , Ar et  $\text{O}_2$ ) [Sarrazin, 2017] permet de retirer sélectivement le bloc de PMMA par rapport au PS et, si nécessaire, la sous-couche présente sous ce bloc. La vitesse de gravure dépend de l'épaisseur de matériau à graver. Toutes les gravures sèches présentées dans ce manuscrit sont réalisées sur un équipement présentant un réacteur inductif, ou *Inductive Coupled Plasma* (ICP), 300mm Kiyoflex, commercialisé par la société Lam Research.

Le retrait du PMMA par **voie humide** est réalisé en deux étapes sur la SOKUDO DUO. Après une exposition aux rayonnements UV permettant d'amorcer la dépolymérisation du PMMA, un solvant polaire protique est sélectionné pour retirer les chaînes dépolymérisées [Gharbi et al., 2015]. L'isopropanol (IPA) est sélectionné car il ne solubilise pas le PS et est compatible avec les pistes 300 mm.

La présence de forces capillaires importantes lors du retrait par solvant peut induire un effondrement des motifs, plus couramment appelé *pattern collapse*, présenté en Figure 2.2. Il est généralement lié à un fort rapport d'aspect (hauteur du motif considéré supérieure au double de son CD).

Si ce phénomène est observé, les motifs ne sont ni analysables, ni transférables dans les couches sous-jacentes. Le retrait du PMMA par gravure sèche sera donc généralement préféré au retrait par voie humide.

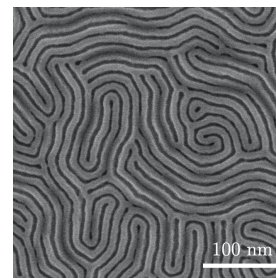


FIGURE 2.2 – Image CD-SEM illustrant le phénomène d'effondrement des motifs.

## 2.1.2 L'imagerie MEB

### 2.1.2.1 Principe de fonctionnement du MEB

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) est un instrument permettant d'imager une surface suite à l'interaction entre les électrons d'un faisceau incident et les atomes des matériaux en présence.

Un faisceau d'électrons accélérés d'énergie  $E_0$  (en eV) balaie et pénètre la surface d'un échantillon. Ces électrons sont appelés électrons primaires. Ceux-ci peuvent subir des collisions inélastiques avec les électrons des couches de valence des atomes en présence. Un électron secondaire est alors émis et l'électron primaire perd de l'énergie, sa trajectoire peut également être modifiée. Un électron primaire peut également interagir avec le noyau d'un atome, résultant en une déviation aléatoire de sa trajectoire initiale, sans perte d'énergie. On parle alors de diffusion élastique. Ces électrons sont dits rétrodiffusés, BackScattered Electrons (BSE). Ces interactions sont illustrées en Figure 2.3.

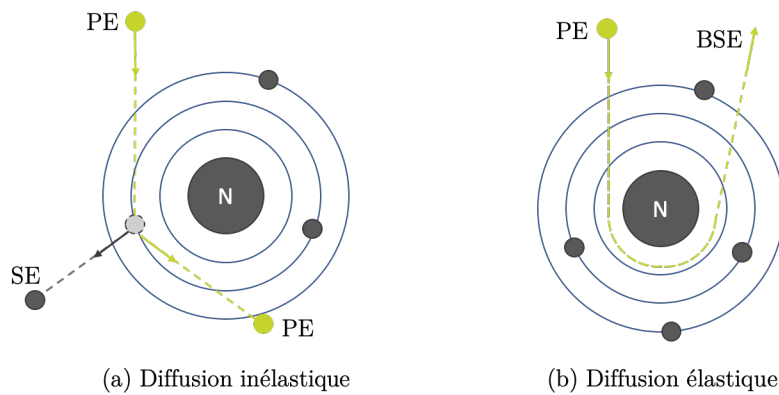


FIGURE 2.3 – Représentation schématique des phénomènes à l'origine de la création d'un électron secondaire (SE) et d'un électron rétrodiffusé (BSE) à partir d'un électron primaire (PE).

Un électron primaire subit donc généralement plusieurs interactions avec les matériaux en présence. La répartition électronique des électrons réémis par l'échantillon en fonction de l'énergie du faisceau incident est détaillée en Figure 2.4.

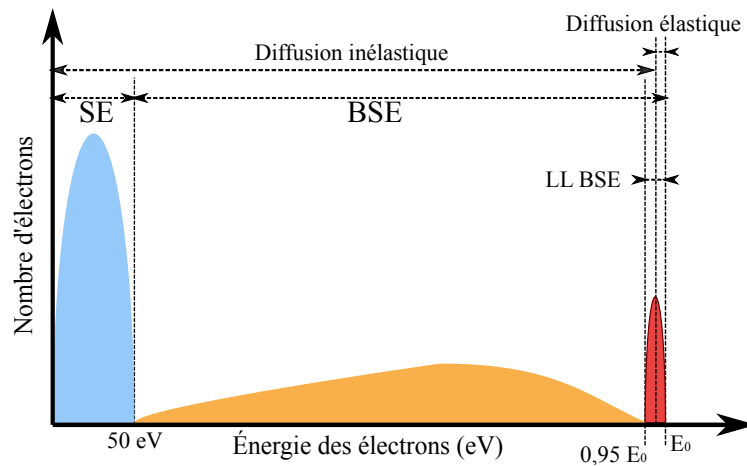


FIGURE 2.4 – Représentation schématique de la répartition électronique émise par un échantillon après avoir été balayé par un faisceau d'électrons primaires d'énergie  $E_0$ .

Selon l'énergie du filtre électronique utilisé (capture des électrons possédant une énergie supérieure à celle du filtre), les différents électrons réémis par l'échantillon peuvent être capturés afin de former une image. Ces électrons peuvent être classés en trois catégories, présentant chacun des propriétés caractéristiques :

- **les électrons secondaires (SE)**, caractéristiques des collisions inélastiques, soit directement entre un électron primaire et un électron de valence, soit entre un électron BSE et un électron de valence. Ils sont faiblement énergétiques ( $E < 50$  eV) et peuvent être absorbés par les matériaux. Ils sondent la topographie de la surface des matériaux, sur quelques nanomètres.
- **les électrons rétrodiffusés à faible perte d'énergie (LL BSE)** (pour « low-loss » BSE) ayant subi uniquement des collisions élastiques. Ils pénètrent très peu<sup>1</sup> le matériau et possèdent une énergie proche de  $E_0$ . Ils apportent essentiellement une information sur la nature chimique des matériaux en présence à la surface. Le nombre d'électron rétrodiffusés dépend notamment du numéro atomique, de la densité et de l'épaisseur des matériaux en présence.
- **les électrons rétrodiffusés BSE** ayant subi des collisions inélastiques et élastiques, et donc une perte d'énergie. Ces électrons sondent plus profondément les matériaux, dont le libre parcours moyen dépend de l'énergie du faisceau primaire. Ils apportent en plus de l'information chimique, une information topographique. Ils peuvent également être à l'origine de l'émission d'électrons secondaires.

Les interactions des électrons avec un matériau ont lieu pour un certain volume de ce matériau, appelée poire d'interaction. Un exemple de poire d'interaction obtenue pour le Nitrure de Titane (TiN) est présenté en Figure 2.5. Elle est issue d'une simulation Monte-Carlo pour 100.000 trajectoires d'électrons aléatoires et une énergie incidente de 800 eV réalisée à l'aide du logiciel Casino [Hovington et al., 1997, Drouin et al., 2007].

Les électrons secondaires, s'échappant de la surface, ne sont pas représentés. Les trajectoires des BSE sortant du TiN sont représentées en rouge, alors que ceux absorbés sont en bleu. On remarque que l'épaisseur sondée par les BSE pouvant être captés afin de former une image (en rouge) est de l'ordre de 4 nm.

---

1. La profondeur de pénétration des LL BSE (et des BSE de manière générale) peut varier en fonction de nombreux paramètres tels que l'énergie du faisceau incident, ou les propriétés de composition, de densité et d'épaisseur des matériaux en présence. Dans le cas du TiN et pour un faisceau d'énergie incidente  $E_0 = 800$  eV, cette épaisseur est de l'ordre d'un nanomètre (cf. Section 2.2.4.1, à partir de la Page 67).

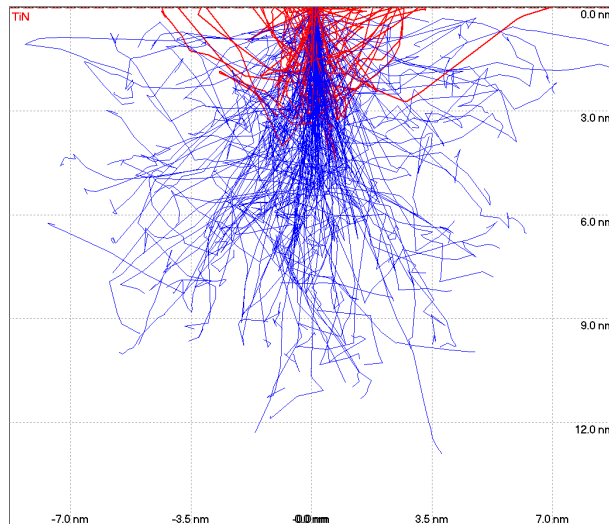


FIGURE 2.5 – Exemple de poire d’interaction des électrons BSE obtenue pour le TiN, pour une énergie du faisceau incident de 800 eV et le calcul de 100.000 trajectoires d’électrons aléatoires. Les trajectoires des électrons BSE s’échappant de l’échantillon sont représentées en rouge, alors que les trajectoires des électrons absorbés par celui-ci sont représentées en bleu.

### 2.1.2.2 Formation d’une image en niveaux de gris

Les électrons réémis par l’échantillon sont quantifiés par un détecteur Everhart-Thornley. Celui-ci fonctionne sur le principe d’un scintillateur qui, suite à l’impact d’électrons, émet de la lumière elle-même amplifiée et détectée par une photocathode. La majorité des électrons quantifiés par le détecteur sont des électrons secondaires émis à la surface du matériau. La Figure 2.6a présente un exemple d’électrons secondaires émis par un échantillon en fonction de la topographie (en bas) et le niveau de gris correspondant en fonction de la position sur la ligne (en haut). Plusieurs zones peuvent être différenciées :

- Les zones planes sans rugosité de surface (fond des tranchées et haut des motifs) présentent un niveau de gris constant (au bruit de mesure près).
- Les flancs des motifs présentent un certain angle avec le substrat. Plus le flanc du motif est droit, et plus le contraste en niveau de gris sera important entre le haut et le bas du motif. Ce phénomène est lié à différence de surface d’échappement des électrons secondaires du matériau entre le haut du flanc (maximum  $270^\circ$ ) et le bas de celui-ci (minimum  $90^\circ$ ).

Le profil réel en niveau de gris obtenu pour deux lignes de SOC est illustré en Figure 2.6b, en cohérence avec la Figure 2.6a. Différents profils en niveau de gris peuvent être obtenus en fonction de la topographie présente sur le motif analysé (largeur de la ligne, asymétrie droite gauche des motifs par exemple).



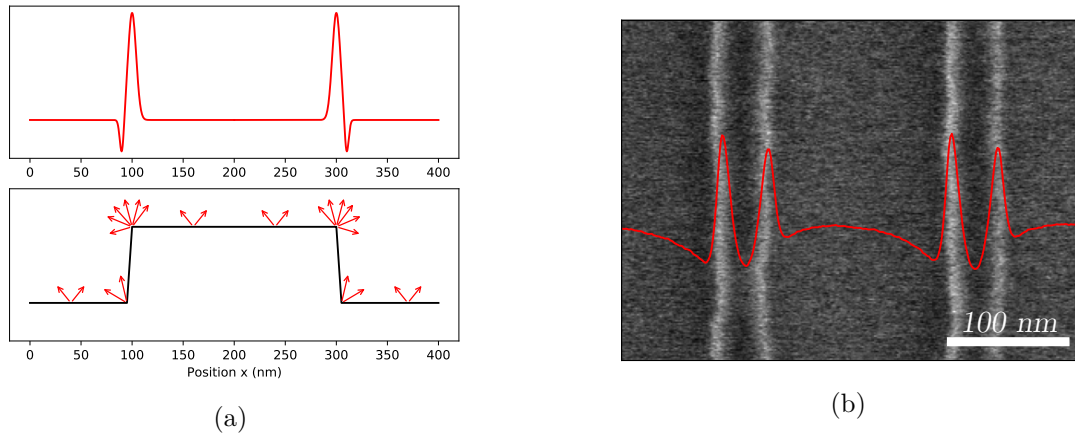


FIGURE 2.6 – (a) Influence de la topographie sur l'émission des électrons secondaires (en bas) et profil en niveau de gris théorique correspondant (en haut) pour une ligne.  
 (b) Profil réel en niveau de gris obtenu pour deux lignes de SOC de CD 50 nm.

### 2.1.2.3 Instrument de mesure disponible au CEA-LETI

Le MEB utilisé dans cette thèse est un CD-SEM : le VeritySEM 6i de la société Applied Materials. Ce CD-SEM possède l'avantage d'être calibré, permettant de réaliser des mesures des dimensions caractéristiques des motifs imagés (CD, pitch) sur toute la surface d'un substrat. Des programmes de prise d'images automatisés peuvent être créés, permettant ainsi l'acquisition d'une importante quantité de données, nécessaire à l'analyse de procédés. La prise d'image dépend de plusieurs paramètres, librement fixés par l'utilisateur en fonction des matériaux en présence et l'application visée.

#### (a) Dimensionnement des images et résolution.

La dimension des images est fixée en nanomètres sur la hauteur et la largeur. La résolution de ces images correspond à la taille de pixel, indiquée en nanomètres. La valeur minimale préconisée par le constructeur est de  $0,3 \times 0,3 \text{ nm}^2$ . Cet échantillonnage est décorrélé de la taille d'image, ce qui en fait l'avantage principal du VeritySEM.

#### (b) Énergie du faisceau incident et impact électronique.

L'énergie électronique du faisceau incident (tension d'acquisition et courant électronique) doit être choisie en fonction des matériaux en présence. En effet, les électrons primaires peuvent avoir un effet destructeur sur les motifs en présence. Par exemple, sous l'effet du faisceau électronique, les résines de photolithographie réagissent même après développement. Cet effet, dit de « shrinkage », se traduit par une diminution non contrôlée des dimensions de l'objet à mesurer et un changement de densité. À l'inverse, lorsque le nombre d'électrons reçus par pixel est trop faible, l'image est bruitée, rendant toute analyse impossible. Ce bruit, de type grenaille, est un bruit de mesure aléatoire provenant du fait que l'image est formée par un nombre fini d'électrons ayant une charge élémentaire (statistique de comptage) [Davidson and Sullivan, 1997, Kudo et al., 2001].

#### (c) Méthode d'acquisition des images.

Cette étape permet de fixer le nombre d'électrons reçus par pixel. Il est possible de choisir la vitesse d'acquisition des images (rapide ou lent), ou encore le nombre d'images constitutives de l'image finale (appelées « frames »)<sup>2</sup>. Les paramètres d'acquisition d'une image résultent d'un compromis entre le bruit de l'image et la dégradation acceptable des

2. La vitesse d'acquisition d'une image est fixée au début de la mesure. Un meilleur rapport signal/bruit peut être obtenu en augmentant le nombre de passages du faisceau pour chaque pixel. Une fois les différents frames imagés, l'image finale est obtenue en superposant un à un les pixels par un algorithme propre au VeritySEM.

matériaux en présence. Ce compromis dépend de l'application visée. Par exemple, pour une mesure de rugosité par PSD, un faible nombre de frames sera choisi afin d'éviter la modification physique des matériaux et motifs à caractériser. Pour une analyse BSE de contraste chimique des matériaux, on optera pour une acquisition lente avec un grand nombre de frames, permettant ainsi de contrebalancer le faible rendement électronique des électrons rétrodiffusés<sup>3</sup>.

(d) **Paramètres de visualisation de l'image.**

Il est possible d'appliquer un filtre physique afin de sélectionner les électrons selon leur énergie de sortie de l'échantillon<sup>4</sup>. La Figure 2.7 illustre trois modes d'imagerie possible à l'aide du VeritySEM, basé sur un faisceau électronique d'énergie incidente 800 eV. Sans filtre, tous les électrons sont récoltés, et l'information est essentiellement topographique (électrons secondaires majoritaires, cliché (a)). Avec un filtre compris entre 200 et 600 eV, seuls les électrons rétrodiffusés (BSE et LL BSE) sont analysés. Un exemple est donné par l'image (b) avec un filtre à 300 eV. Enfin, avec un filtre de 700 eV, seuls les LL BSE sont analysés, sondant l'information chimique des matériaux présents en extrême surface (cliché (c)). La mise en place d'un filtre d'énergie électronique est caractéristique de l'imagerie aux électrons rétrodiffusés (**Imagerie BSE**).

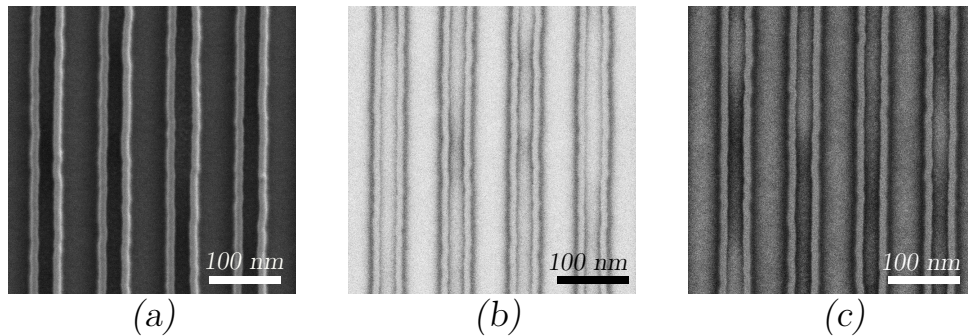


FIGURE 2.7 – Clichés CD-SEM illustrant le mouillage de la xNL à l'intérieur des espaces réalisée par imagerie SEM (a) ou imagerie BSE avec un filtre de 300 eV (b) ou de 700 eV (c).

Pour chaque application visée (défectivité, mesure de CD, mesure de rugosité, BSE), les paramètres de prise d'images sont choisis selon certains critères. Ils seront précisés à chaque fois que cela sera nécessaire. Les critères pris en compte pour la mise en place des programmes automatiques sont résumés dans le Tableau 2.3.

TABLE 2.3 – Critères de mise en place de programmes automatiques de mesure pour les différentes applications visées. Un indicateur de temps d'acquisition par micromètre carré ainsi qu'un ordre de grandeur typique de surface analysée par puce sont donnés.

Type d'applications	Électrons considérés	Critères pris en compte	Temps d'acquisition (s/ $\mu\text{m}^2$ )	Surface analysée ( $\mu\text{m}^2$ )
Défectivité DSA	SE (+ BSE)	Rapidité de mesure Fidélité	<0,1	1 / motif 1600 / puce
Mesure de CD	SE (+ BSE)	Non destructif	<0,1	5 à 10 / motif
Mesure de rugosité	SE (+ BSE)	Non destructif	1 à 5	>100 / motif
Contraste de matériaux	BSE	Contraste imagerie	30 à 120	5 à 10 / motif

3. On note que le rendement électronique (nombre d'électrons réémis par l'échantillon par rapport au nombre d'électrons incidents) est plus important pour les électrons secondaires que pour les électrons rétrodiffusés.

4. Le filtre physique permet de collecter tous les électrons possédant une énergie supérieure à l'énergie du filtre, cf. Figure 2.4 en Page 50.

### 2.1.3 Quantification de la défektivité du CPB par MEB

#### 2.1.3.1 Méthode d'évaluation de la période et de la défektivité d'un CPB

Un assemblage idéal d'un CPB consisterait en une succession de motifs L/S indéfiniment parallèles entre eux. Or, en l'absence de guides (de grapho-épitaxie ou de chemo-épitaxie), on remarque un certain écart à l'idéalité des structures obtenues : des défauts apparaissent<sup>5</sup>.

L'identification et la quantification de ces défauts est permise grâce au développement d'un logiciel propriétaire du Leti, nommé Deboara. À partir d'un protocole en deux étapes, il permet d'évaluer la période d'un CPB puis sa défektivité.

Dans un premier temps, la mesure de la période est réalisée par Transformée de Fourier Discrète. Les informations de périodicité des motifs présents sur une image sont obtenues dans l'espace réciproque. Un périodogramme est obtenu par sommation angulaire sur un intervalle de probabilité de présence de la période du CPB (choisi par l'utilisateur) et est présenté en Figure 2.8. La période et la largeur à mi-hauteur, *Full Width at Half Maximum* (FWHM) peuvent être extraites de ce graphique. Cette étape peut être effectuée indépendamment de la détection des défauts.

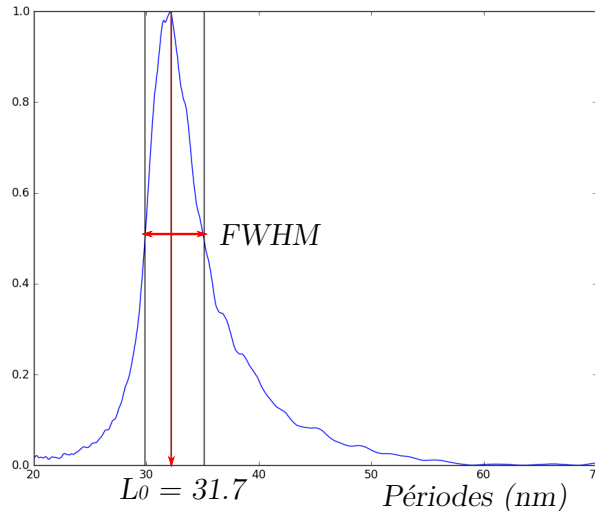


FIGURE 2.8 – Exemple de périodogramme obtenue à l'aide du logiciel Deboara pour le L32, pour le procédé de référence en surface libre.

La détection des défauts est ensuite réalisée en trois temps, telle qu'illustrée en Figure 2.9 :

(a) **Binarisation de l'image**

L'image CD-SEM est binarisée selon un seuil de niveaux de gris fixé par l'utilisateur pour une série de données. Dans le cas du PS-*b*-PMMA, les lamelles de PS sont blanches et celles de PMMA sont noires.

(b) **Création du squelette**

Chaque ligne est sectionnée en tronçons dans lesquels le barycentre de la largeur de ligne est déterminé. Tous les barycentres d'une même ligne sont reliés entre eux pour former le « squelette » de la ligne.

(c) **Détection des défauts**

Les défauts sont détectés à partir du squelette : toutes les intersections et interruptions de

5. cf. Chapitre 1, Section 1.2.1.1 en Page 17.

celui-ci sont alors comptabilisées comme défauts. Le logiciel retourne ensuite les valeurs détaillées pour chacune des populations de défauts, image par image ou moyennées sur la série de données (on parle alors de défektivité totale).

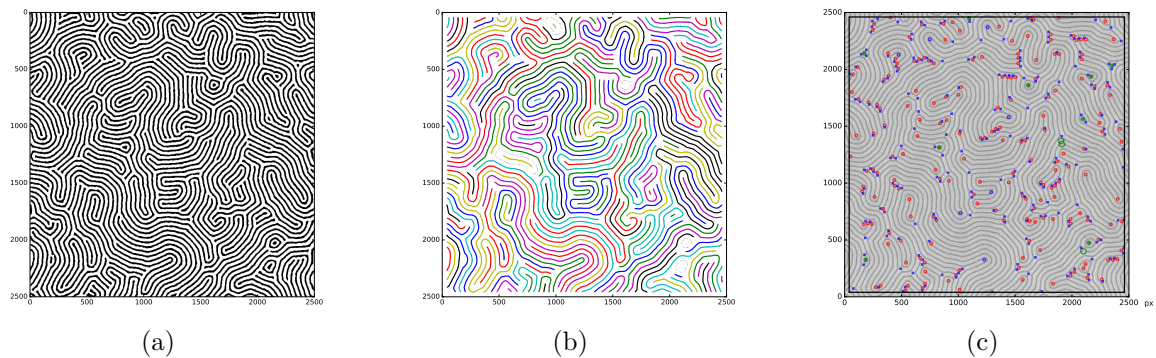


FIGURE 2.9 – Description succincte des étapes de traitement des images obtenues par CD-SEM par le logiciel Deboara pour la détection de défauts DSA : (a) binarisation, (b) création du squelette et (c) détection des défauts présents sur une image CD-SEM.

Les différents types de défauts détectés par le logiciel sont présentés en Figure 2.10. On considère qu'ils sont répartis en 4 catégories : les jonctions de lignes, les fins de lignes, les blocs isolés (de taille inférieure à  $0.1 \cdot L_0$ ) et les ponts entre lignes de PS (*bridges*), à l'origine de défektivité lors du transfert du CPB dans un masque dur.

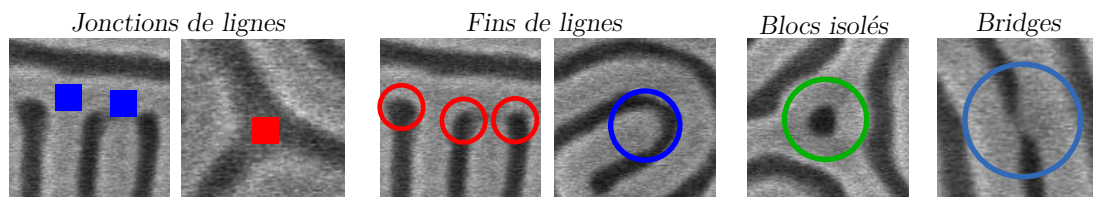


FIGURE 2.10 – Description des types de défauts détectés par le logiciel Deboara.

### 2.1.3.2 Évaluation des paramètres de prise d'image en fonction de l'application visée

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit, la mesure de défektivité à partir d'images CD-SEM peut être réalisée soit pour évaluer un assemblage en surface libre, soit pour quantifier le nombre de défauts lorsque le CPB est aligné par le procédé ACE. Pour ces deux applications, les paramètres de prise d'image décrits en Section 2.1.2.3 (Page 53) doivent être fixés, selon les critères suivants :

1. **Analyse de défektivité en surface libre** : mesure précise et reproductible de la défektivité et de la période.
2. **Analyse de défektivité en chemo-épitaxie** : la mesure de défektivité doit être représentative d'un alignement potentiel. Le temps d'acquisition des images doit également être optimisé pour permettre de collecter une quantité importante de données <sup>6</sup>.

Les paramètres de prise d'images déterminés pour chacune de ces applications pourront donc varier. Commençons par fixer les paramètres de mesure de la défektivité en surface libre.

6. Environ 1600 images par puce, cf. Section 2.2.2, en Page 64.

### Défectivité en surface libre

Les mesures de périodes et de défautivité présentées dans cette section ont été évaluées sur un procédé d'assemblage de référence et maîtrisé du L32 couché à 33 nm d'épaisseur sur un film réticulé de PS-*r*-PMMA (xNL) en surface libre (recuit à 240°C pendant 15 minutes). La taille d'image est fixée à 1 x 1  $\mu\text{m}^2$ .

Tout d'abord, l'influence du nombre de frames (correspondant au nombre d'électrons reçus par pixels à vitesse d'acquisition constante) est étudié. Les résultats sont reportés en Figure 2.11 pour un ensemble de 20 images avec une taille de pixel de 1 x 1  $\text{nm}^2$ . Les résultats ne montrent pas de variation de la période ( $L_0 = 31,7 \text{ nm}$ ) et une variation négligeable de la défautivité ( $\sigma < 5 \%$ ). La défautivité est peu impactée par l'imagerie. L'incertitude de mesure (représentée par la barre d'erreur) diminue moitié entre 16 et 32 frames. Elle est constante au delà de 32 frames. Ce phénomène est lié à la diminution du bruit de l'image, facilitant le traitement par le logiciel. Pour une analyse de défautivité en surface libre, l'acquisition à 32 frames est donc retenue.

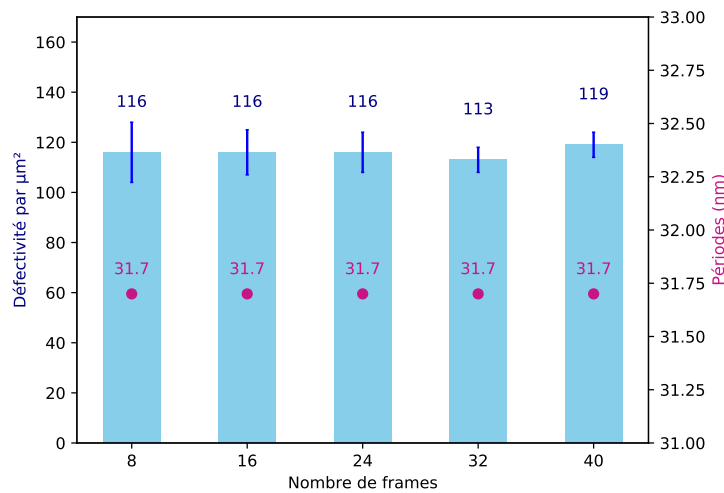


FIGURE 2.11 – Impact du nombre de frames sur la mesure de défautivité et de la période pour le L32 (réalisé pour 20 images).

Afin de mesurer précisément la défautivité, tout en minimisant la durée d'acquisition des images CD-SEM, la défautivité mesurée en fonction du nombre de clichés analysés doit être étudiée. La Figure 2.12 présente la défautivité totale et la période (Figure 2.12a) en fonction du nombre d'images considérées. Le détail de la répartition du nombre de défauts par unité de surface par type en fonction du nombre d'images est illustré en Figure 2.12b. L'incertitude des mesures de défautivité ne varie plus pour un nombre d'images supérieur à 20 : il semble être dépendant principalement du nombre de frames (cf. Figure 2.11). De plus, la répartition du nombre de défauts obtenus pour 1, 20 ou 200 images est similaire, présentant majoritairement des défauts de type fin de lignes noires et jonctions de lignes blanches.

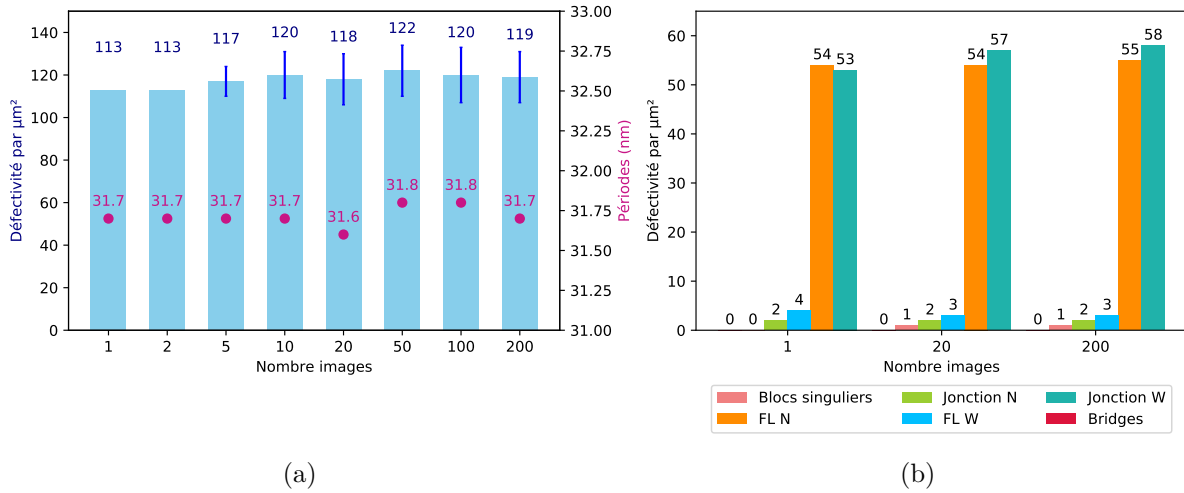


FIGURE 2.12 – (a) Défectivité et périodes mesurées selon le nombre d’images analysées pour 32 frames et (b) Détail de la défectivité par type de défaut en fonction du nombre d’images analysées (1, 20 ou 200 images).

Enfin, la reproductibilité de mesure de défectivité est étudiée entre plaques au cours du temps (à procédé identique) et sur une même plaque en fonction de la position sur un diamètre (désigné par le terme puce). Les résultats sont présentés en Figure 2.13. Pour les deux cas d’étude, aucune variation significative n’est observée pour la période ( $\sigma < 1\%$ ) ni pour la défectivité ( $\sigma < 3\%$ ).

Le procédé d’auto-assemblage en surface libre est donc considéré comme reproductible pour une plaque et entre plaques au cours du temps.

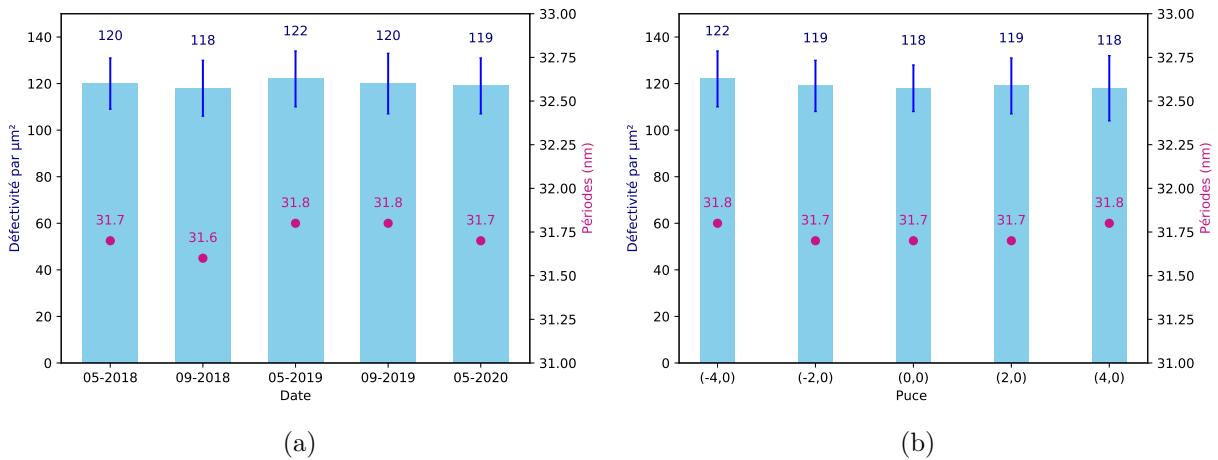


FIGURE 2.13 – Évaluation de la reproductibilité de la mesure de défectivité et de périodes pour un assemblage de L32 identique (a) au cours du temps et sur différents échantillons et (b) intra-plaque.

La mesure de **défectivité en surface libre** sera donc réalisée pour un échantillonnage de **20 images pour une acquisition de 32 frames**.

### Défectivité en chemo-épitaxie

Dans le cadre du procédé ACE, la création de cartographies de défautivité nécessite l'imagerie d'environ 1600 motifs par puce<sup>7</sup>. Si les conditions de prise d'images choisies précédemment étaient conservées, (20 images à 32 frames et taille de pixel de 1 nm<sup>2</sup>), alors le temps d'acquisition d'une image serait de 1,25 secondes, soit 1600 motifs x 20 images x 1,25 s = 11 heures de prise d'images par puce.

Pour que les analyses de défautivité puissent être envisagées en chemo-épitaxie, la durée d'acquisition des images doit impérativement être réduite. L'échantillonnage doit donc être adapté à cet objectif (nombre d'images analysées, taille de pixel, nombre de frames).

Or, l'étude réalisée pour la caractérisation de motifs en surface libre a montré que :

- La répartition des différents défauts est similaire lorsqu'elle est mesurée sur 1, 20 ou 200 images (cf. Figure 2.12b).
- La défautivité mesurée pour 16 frames est équivalente à celle mesurée pour 32 frames (cf. Figure 2.11).

Pour ces paramètres (une image par motif réalisée à 16 frames), la Figure 2.14a montre que la durée d'acquisition par micromètre carré est d'environ 0,5 secondes, contre 1 seconde précédemment (courbe orange). Si la taille de pixel est augmentée à 2 x 2 nm<sup>2</sup> (courbe verte), alors le temps d'acquisition est de 0,17 secondes. Dans ces conditions, le temps de prise d'image par puce sera de 6 minutes<sup>8</sup>. La Figure 2.14b montre que la répartition des différents types de défauts est équivalente en fonction de la taille de pixel.

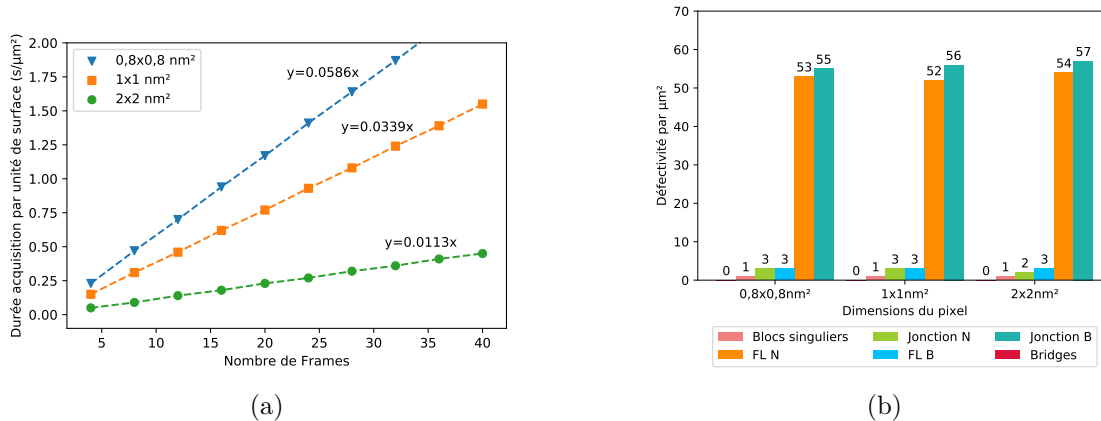


FIGURE 2.14 – (a) Influence du nombre de frames et de la taille de pixel sur la durée d'acquisition d'une image par unité de surface (b) Détail de la défautivité mesurée à 16 frames pour trois tailles de pixel différentes.

La mesure de défautivité en **chemo-épitaxie** sera donc réalisée pour une **image de 16 frames avec une taille de pixel de 2 x 2 nm<sup>2</sup>**.

7. cf. Section 2.2.2 en Page 64.

8. Le temps de prise d'image comptabilisé ne prend pas en compte la mise au point de l'image, ni le déplacement du faisceau entre les différentes localisations. Pour obtenir le temps réel d'imagerie, environ 10 minutes par puce doivent être ajoutées au temps de prise d'image.

Les paramètres de prise d'images choisis dans cette section sont récapitulés dans le Tableau 2.4, en fonction de l'application visée.

TABLE 2.4 – Récapitulatif des paramètres de prise d'images sur le VeritySEM 6i pour la mesure de défektivité et de période en surface libre et en DSA.

Paramètres	Défektivité Surface libre	Défektivité DSA
Énergie du faisceau incident (eV)	800	800
Taille de l'image ( $\mu\text{m}^2$ )	1x1	1x1
Nombre d'images analysées	20	1
Nombre de frames	32	16
Taille du pixel ( $\text{nm}^2$ )	1x1	2x2

## 2.2 Implémentation du procédé ACE en lithographie à immersion

### 2.2.1 Le procédé ACE : détail des étapes technologiques et matériaux utilisés

L'enchaînement des étapes du procédé ACE est schématisé en Figure 2.15.

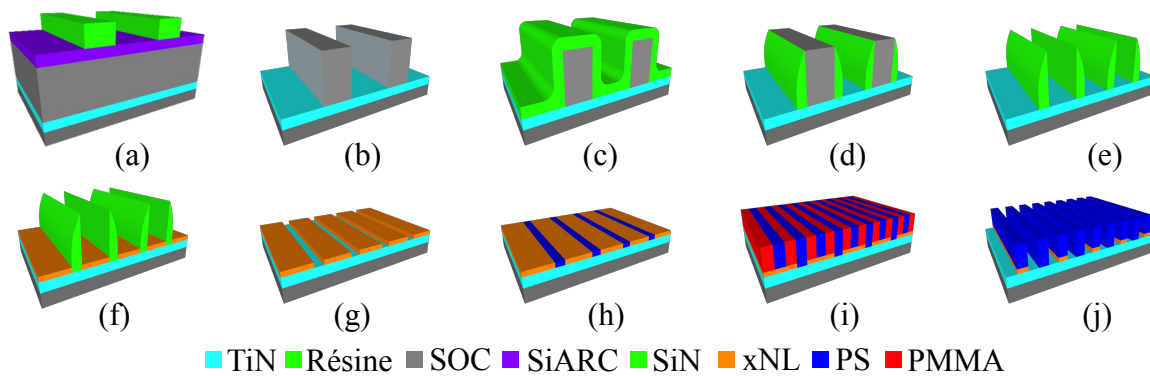


FIGURE 2.15 – Représentation schématique des étapes du procédé ACE.

Il est constitué des étapes suivantes :

#### ( $\alpha$ ) Préparation du substrat

Une couche de 100 nm d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est obtenue par oxydation thermique, réalisée à  $950^\circ\text{C}$ . Une couche de 15 nm de TiN est ensuite déposée sur le  $\text{SiO}_2$  par dépôt physique en phase vapeur, Physical Vapor Deposition (PVD), à température ambiante sous une pression de 25 mTorr dans l'ENDURA 300A de Applied Materials.

#### (a) Lithographie

La lithographie 193i est sélectionnée pour la mise en œuvre de motifs L/S. Cette étape de lithographie a lieu après le dépôt d'un empilement de 70 nm de matériau carboné réticulé SOC et de 35 nm de SiARC. L'empilement SiARC + SOC est utilisé comme empilement anti-réfléctif pour minimiser les effets des ondes stationnaires, limitant les résolutions minimales atteignables. Cet empilement est également utilisé comme masque de gravure, permettant de transférer les motifs de résine dans la couche de TiN avec une meilleure sélectivité. Le SOC et le SiARC sont commercialisés par la société JSR, respectivement sous les références HM-8102-9 et ISX534.

La résine de lithographie utilisée est une résine à développement négatif (NTD), commercialisée par la société JSR sous la référence AEX2039. Après étalement à une épaisseur de 100 nm, cette résine est recuite à  $120^\circ\text{C}$  pendant 60 secondes, avant l'exposition. L'exposition



à 193 nm par immersion est réalisée sur un équipement Twinscan NXT :1970Ci de la société ASML. Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants :  $NA = 1,35$ , angles d'illumination  $\sigma_{in} = 0,4$  et  $\sigma_{out} = 0,7$  avec une polarisation selon Y. Après exposition, le substrat est recuit à  $90^{\circ}\text{C}$  pendant 60 secondes. Enfin, les motifs sont développés au n-butyl acétate (NBA). Les caractéristiques des motifs L/S obtenus à l'étape de lithographie sont décrits en Section 2.2.2 (à partir de la Page 62).

(b) **Transfert de motifs dans le SOC, matériau constitutif du mandrel**

Les motifs L/S sont transférés par gravure sèche dans l'empilement SOC + SiARC. Le SiARC est ensuite retiré par voie humide avec de l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 1%. Lors de la gravure, une réduction latérale des motifs de lithographie est observée (mesurée à 8 nm). L'ensemble des étapes de gravure sèche sont réalisées dans un bâti Lam Versys de Lam Research, et celles par voie humide sur un équipement Raider 4B de Semitool.

(c) **Dépôt du SiN, matériau constitutif de l'espaceur**

Une couche conforme de 26 nm de nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , dénommé SiN dans la suite du manuscrit) est déposée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* (PECVD) à une température de  $320^{\circ}\text{C}$  sur un Producer de Applied Materials. La température de dépôt a été sélectionnée pour ne pas dégrader le mandrel ( $T_d \approx 350^{\circ}\text{C}$ ).

(d) **Gravure anisotrope du SiN**

La couche de SiN est gravée anisotropiquement par gravure sèche. Ainsi, le SiN est conservé sur les flancs du mandrel, et retiré au dessus de ceux-ci et au fond des tranchées. L'objet réalisé constitue l'espaceur et mesure 45 nm de hauteur.

(e) **Retrait du SOC**

Le retrait du mandrel est réalisé par gravure sèche  $\text{O}_2$ . Le SOC est gravé sélectivement par rapport au SiN. D'autres types de gravures seront étudiées dans le Chapitre 3, permettant ainsi de faire varier l'énergie de surface des flancs de l'espaceur.

(f) **Dépôt et réticulation de la couche non-préférentielle**

Le dépôt de la xNL est réalisé par spin-coating (8 nm), suivi d'un recuit à  $250^{\circ}\text{C}$  pendant cinq minutes.

(g) **Retrait de l'espaceur**

L'espaceur est ensuite retiré par HF dilué à 1 % pendant 60s, créant un espace vacant de taille égale à un bloc de PS. Les propriétés physico-chimiques de la xNL sont conservées.

(h) **Greffage du guide**

Un guide de chemo-épitaxie (PS-*r*-PMMA ou hPS) est ensuite greffé à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant 75s après dépôt en sur-épaisseur. Un rinçage PGMEA permet de retirer les chaînes de polymère non greffées. Le greffage du guide est sélectif : il peut se greffer sur le substrat, sans se greffer sur la xNL.

(i) **DSA**

Le CPB est enfin déposé à une épaisseur de 33 nm proche de sa période naturelle  $L_0$ , et recuit (15 min à  $240^{\circ}\text{C}$ ) afin de permettre la micro-séparation de phase.

(j) **Retrait du PMMA**

Le bloc de PMMA est retiré par gravure sèche. On grave également la sous-couche réticulée pour que le PS restant soit transféré dans la couche de TiN sous-jacente lors d'une dernière étape.

Les paramètres expérimentaux pour les différents matériaux utilisés (dans leur procédé de référence) sont récapitulés dans le Tableau 2.5. Dans la suite de ce manuscrit, toute variation des conditions expérimentales par rapport au procédé de référence décrit ici sera précisée.

TABLE 2.5 – Récapitulatif des différents matériaux utilisés dans le cadre du procédé ACE et des conditions expérimentales (dépôt et gravure) associées.

Étape	Nature	Épaisseur (nm)	Procédé d'obtention	Gravure
Substrat	SiO <sub>2</sub>	100	Oxydation thermique 950°C	NA
	TiN	15	PVD 25°C	NA
Lithographie	NTD	100	Recuit 120°C/60 s Exposition 193i Recuit 90°C/60 s Développement NBA	NA
Masque dur	SOC	70	245°C/60s	HBr/O <sub>2</sub> (transfert lithographie) O <sub>2</sub> (retrait mandrel)
	SiARC	35	215°C/60s	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /He (transfert lithographie) HF 1% (obtention mandrel)
Espaceur	SiN (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	26	PECVD 320°C	CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> /CF <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>
Sous-couches	hPS ou PS- <i>r</i> -PMMA	Variables	cf. Tableau 2.2	CH <sub>3</sub> F/Ar/O <sub>2</sub>
CPB	L32	33	240°C/15 min	CH <sub>3</sub> F/Ar/O <sub>2</sub>

### 2.2.2 Dimensionnement des structures de guides et commensurabilité

Les notations utilisées dans le cadre de ce manuscrit sont détaillées sur la Figure 2.16.

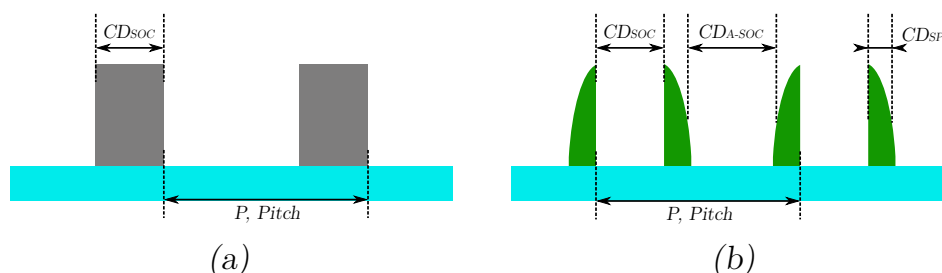


FIGURE 2.16 – Description des notations utilisées dans ce manuscrit (a) à l'étape SOC et (b) à l'étape espaceur.

Le CD de l'espaceur,  $CD_{SP}$ , est fixé par les étapes de dépôt et de gravure (environ 13 nm) pour tous les motifs d'une même plaque. Pour chaque motif de cette plaque, le pitch ( $P$ ), le CD du SOC ( $CD_{SOC}$ ), et le CD à l'extérieur des espaceurs ( $CD_{A-SOC}$ ) sont définis à l'étape de lithographie, et reliés par l'Équation (2.3).

$$P = 2 * CD_{SP} + CD_{SOC} + CD_{A-SOC} \quad (2.3)$$

Pour un procédé DSA, le facteur de multiplication ( $MF$ , *Multiplication Factor*) est défini comme le nombre de périodes d'un CPB alignés entre deux guides, lorsque cet espace est commensurable. La variation des dimensions caractéristiques ( $P$  et  $CD_{SOC}$ <sup>9</sup>) pour différents motifs obtenus par lithographie 193i permettent d'obtenir différents  $MF$ . Certains exemples de  $MF$  sont décrits en Figure 2.17.

9. La variation du Pitch et du  $CD_{SOC}$  induisent forcément une variation du  $CD_{A-SOC}$ , les trois valeurs étant reliée par l'Équation (2.3), avec  $CD_{SP}$  constant.

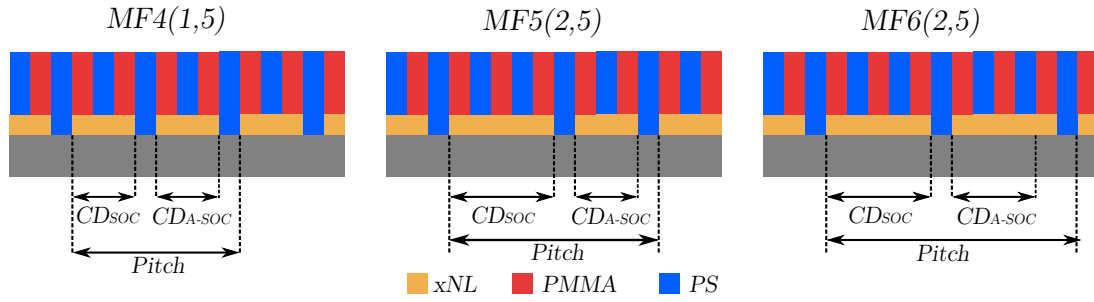


FIGURE 2.17 – Représentations schématiques de différents facteurs de multiplication (MF) appliqués au procédé ACE. La notation MF $n(m)$  utilisée explicite la multiplication du pitch et du  $CD_{SOC}$  par rapport à la période intrinsèque  $L_0$  du CPB en surface libre.

Dans le cadre du procédé ACE, le MF sera défini par deux valeurs : le pitch et le  $CD_{SOC}$ , rapportés à la période intrinsèque du CPB  $L_0$  (mesurée en surface libre à procédé équivalent). Ainsi, la notation MF $n(m)$  sera employée dans la suite de ce manuscrit, avec  $n = \frac{Pitch}{L_0}$  et  $m = \frac{CD_{SOC}}{L_0}$ .

Pour obtenir un alignement dirigé par contraste chimique, les règles de commensurabilité à l'origine du dimensionnement théorique optimal des guides réalisés par lithographie 193i sont indiqués dans le Tableau 2.6, en fonction de MF $n(m)$  pour un CPB de période 32 nm<sup>10</sup>.

TABLE 2.6 – Dimensionnement théorique optimal des structures de guide en fonction de MF $n(m)$  pour un CPB de période 32 nm.

	<b>m = 1,5</b>		<b>m = 2,5</b>		<b>m = 3,5</b>	
	Pitch (nm)	$CD_{SOC}$ (nm)	Pitch (nm)	$CD_{SOC}$ (nm)	Pitch (nm)	$CD_{SOC}$ (nm)
<b>n = 4</b>	128	48	160	80	192	112
<b>n = 6</b>	160	48	192	80	224	112
<b>n = 8</b>	192	48	224	80	256	112

Les guides sont résolus par lithographie 193i. Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons un réticule spécifique (AGUA) qui présente 134 champs de 16,5 mm (largeur) x 13 mm (hauteur). Les motifs sont répétés en x et en y sur une plaque 300 mm. Un cliché obtenu par microscopie optique d'un champ est illustré en Figure 2.18.

10. cf. Chapitre 1, Section 1.2.1.2, à partir de la Page 20.

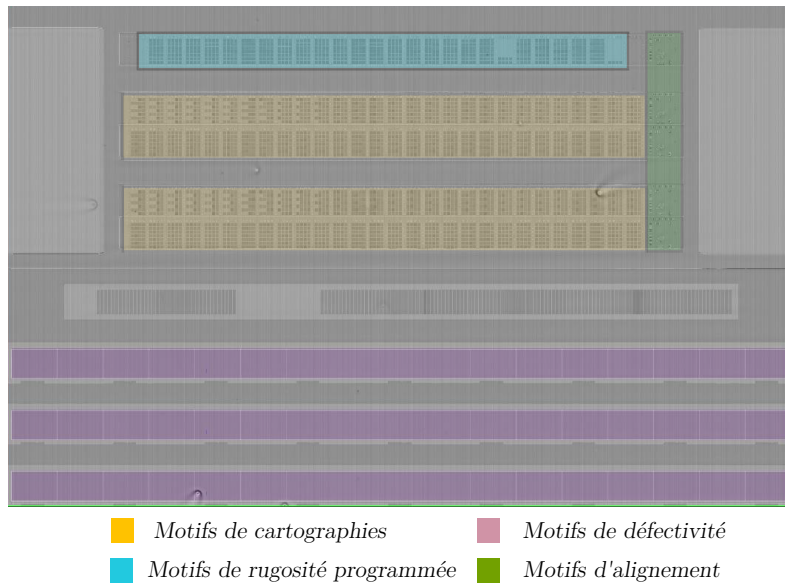


FIGURE 2.18 – Cliché obtenu par microscopie optique d'un champ exposé à l'aide du réticule AGUA. La localisation des quatre zones d'intérêt est représentée. Dimensions du champ : 16,5 mm (largeur) x 13 mm (hauteur).

Différents types de motifs sont inclus sur ce réticule afin de répondre au mieux aux attentes des industriels :

- **Les motifs de cartographies** (en orange sur la Figure 2.18).  
Deux bandes de motifs de cartographies sont exposées par puces pour effectuer des études de reproductibilité. Par bande, 1568 motifs de  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  sont exposés dont le pitch varie (nanomètre par nanomètre) de 68 à 263 nm. Pour chaque pitch, 8 CD différents sont considérés.
- **Les motifs de défectivité** (en rose sur la Figure 2.18<sup>11</sup>).  
Trois bandes par puces sont exposées. Chaque bande est constituée de 17 motifs de 1,5 mm (largeur) x 1 mm (hauteur), dont les pitch varient entre 112 et 128 nm avec un pas d'un nanomètre.
- **Les motifs de rugosité programmée** (en bleu sur la Figure 2.18).  
Ces motifs présentent différents types de rugosité programmée, variant entre 2 et 8 nm, pour un pitch de 128 nm.
- **Les motifs d'alignement** (en vert sur la Figure 2.18).  
Ils permettent la création de programmes automatiques de mesures CD-SEM notamment.

Le CD résolu à l'étape de lithographie dépend de la dose reçue par la résine lors de l'exposition. Une variation de dose est réalisée sur le substrat (appelée expo-dose) par colonne permettant d'obtenir jusqu'à 88 CD différents pour un pitch donné. Les motifs sont ensuite transférés dans le SOC.

Les  $CD_{SOC}$  sont ensuite mesurés automatiquement par CD-SEM, comme présenté en Figure 2.19a, pour un motif de pitch 190 nm. Ce motif est mesuré sur 10 images présentant chacune 10 lignes, une fois sur chaque puce du wafer. La variation du  $CD_{SOC}$  de ce motif est présenté en Figure 2.19b. Pour chaque colonne de l'expo-dose, une valeur de  $CD_{SOC}$  est donc obtenue. La variation de mesure de  $CD_{SOC}$  par colonne est de 0,5 nm.

11. cf. Chapitre 1, Section 1.1.2.1 à partir de la Page 7.

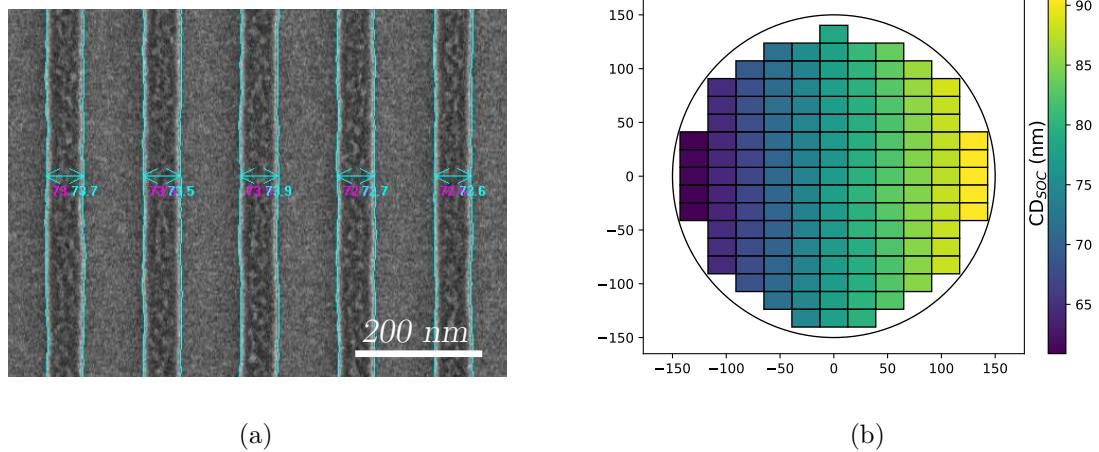


FIGURE 2.19 – (a) Image CD-SEM illustrant la mesure de  $CD_{SOC}$  sur un motif de pitch 190 nm  
 (b) Résultat de mesure des  $CD_{SOC}$  pour un motif de pitch 190 nm après expo-dose sur un échantillon.

### 2.2.3 Évaluation des performances DSA

L'évaluation des performances DSA du procédé ACE est réalisée par l'intermédiaire de la création de cartographies de défektivité. Il est ainsi possible de comparer différentes variations de procédé et d'établir l'influence d'un paramètre sur l'alignement DSA.

La création de cartographies de défektivité est réalisée en trois étapes :

- **Imagerie des motifs à l'étape DSA après retrait du PMMA** (étape (j) du procédé ACE illustré en Figure 2.15, Page 60).

L'expo-dose réalisée à l'étape de lithographie permet d'obtenir une variation du  $CD_{SOC}$  pour un pitch donné sur une ligne, alors que les puces sont équivalentes sur une colonne.

Après retrait du PMMA et de la sous-couche sous-jacente par gravure sèche, tous les motifs sont imagés selon les paramètres définis précédemment<sup>12</sup>. Ainsi, environ 16000 motifs sont imagés<sup>13</sup> pour la création d'une cartographies de défektivité. Le temps d'acquisition des images CD-SEM pour une cartographie de défektivité est d'environ 5 heures. Environ 5 Go de données sont obtenues.

La reproductibilité du procédé intra plaque peut être réalisée en comparant les cartographies de défektivité issues de l'imagerie de plusieurs lignes adjacentes.

12. cf. Section 2.1.3.2, Tableau 2.4 en Page 60.

13. cf. Figure 2.18 en Page 64.

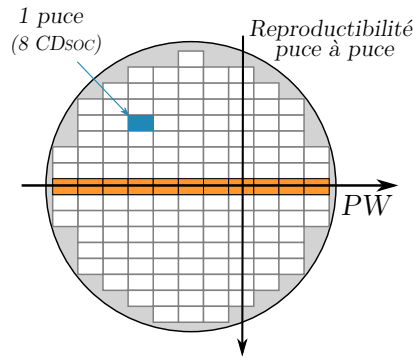


FIGURE 2.20 – Représentation de la stratégie d’imagerie CD-SEM pour la création de cartographies de défektivité à l’étape DSA.

— **Mesure de défektivité par le logiciel Deboara.**

Une fois les données transférées sur un serveur de stockage, celles-ci sont triées automatiquement par leur localisation sur une puce. La période et la défektivité sont alors mesurées pour chaque motif à l’aide du logiciel Deboara. Pour la création d’une cartographie de défektivité, cette étape de calcul prend environ 7 heures.

— **Création de la cartographie de défektivité.**

La défektivité et la période de chaque motif imagé à l’étape DSA sont alors associées au couple  $\{\text{Pitch}, \text{CD}_{\text{SOC}}\}$  de ce même motif mesuré à l’étape SOC. La stratégie mise en place peut s’appliquer à différents paramètres, tels qu’un type de défaut particulier, ou la période et non uniquement à la défektivité DSA totale.

Plusieurs exemples de cartographies de défektivité sont illustrés sur la Figure 2.21. Elles sont obtenues pour un procédé donné pour une puce (Figure 2.21a) ou pour une ligne (Figure 2.21b et 2.21c).

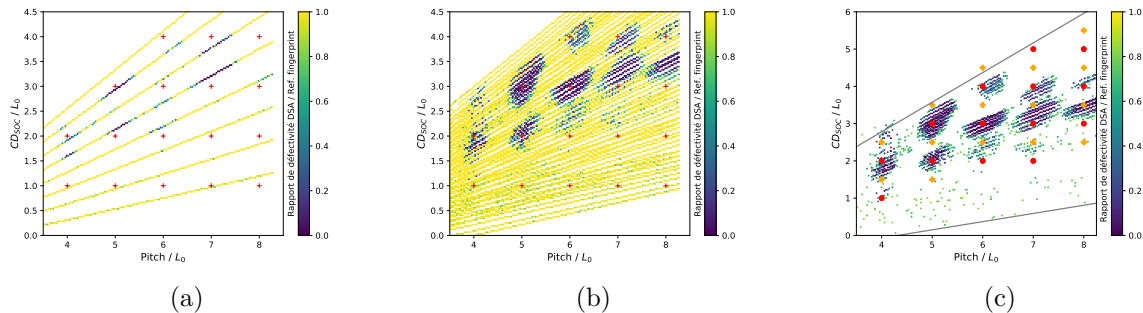


FIGURE 2.21 – Cartographies de défektivité réalisées pour (a) une ligne et (b,c) un champ, représentant la défektivité totale en fonction du  $\text{CD}_{\text{SOC}}$  et du pitch rapportés à la période intrinsèque  $L_0$  du CPB L32 (mesurée pour un procédé identique).

Dans la suite de ces travaux, les cartographies de défektivité seront réalisées telles qu’illustrées en Figure 2.21c. Elles présentent les caractéristiques suivantes :

- Seuls les motifs présentant une défektivité inférieure à la moitié de celle mesurée en surface libre sont représentés, contrairement à la Figure 2.21b, pour laquelle tous les motifs analysés sont illustrés.
- La fenêtre comprise entre les deux traits gris correspond à l’ensemble des couples  $\{\text{Pitch}; \text{CD}_{\text{SOC}}\}$  pour lesquels la défektivité a été calculée (Figure 2.21c).
- Différents MF vis-à-vis du  $\text{CD}_{\text{SOC}}$  sont également indiqués :

- Les croix orange (+) correspondent à une commensurabilité définie par  $\{CD_{SOC} = (n-0,5)L_0, n \in \mathbb{N}\}$ , caractéristique d'un procédé dirigé par affinité chimique.
- Les ronds rouges (●) correspondent quant à eux à une commensurabilité définie par :  $\{CD_{SOC} \propto nL_0, n \in \mathbb{N}\}$ , caractéristique d'un procédé dirigé par contraintes topographiques.

Autour de chaque symbole ● ou +, un nombre plus ou moins important de pixels violets peuvent être remarqués. Ces points représentent l'ensemble des couples  $\{\text{Pitch}, CD_{SOC}\}$  caractéristiques d'un alignement sans défauts, autour des MF théoriques. Cet ensemble sera désigné par la suite comme une fenêtre de procédé, Process Window (PW). Plusieurs PW pourront donc être obtenues par cartographie de défauts.

Le taux de défectivité par micromètre carré est représenté par une échelle de couleur sur la Figure 2.21. Certains exemples caractéristiques associés à ces PW sont illustrés en Figure 2.22. Une défectivité proche de 0 est représentée par un pixel violet. Plus la défectivité augmentera et plus la couleur de ce pixel variera (dans la gamme de couleur bleu vert), jusqu'à atteindre le jaune, caractéristique d'une défectivité égale à la défectivité mesurée en surface libre (à procédé d'auto-assemblage du L32 équivalent).

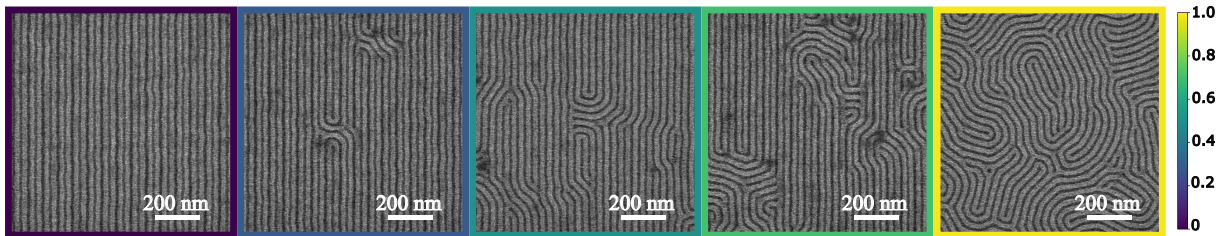


FIGURE 2.22 – Clichés CD-SEM représentatifs de différents taux de défectivité mesurés pour la création de cartographies de défectivité illustrées précédemment en Figure 2.21. L'échelle à droite représente la défectivité DSA d'une image rapportée à la défectivité mesurée en surface libre.

## 2.2.4 Méthodes de caractérisation des guides de chemo-épitaxie

Outre le CD-SEM, différentes méthodes de caractérisation des étapes de pré-structuration du substrat sont utilisées dans le cadre de cette thèse. Elles permettent de contrôler la qualité des motifs, mais aussi de comprendre les phénomènes à l'origine de l'alignement des CPB par chemo-épitaxie.

Trois méthodes sont employées : l'imagerie aux électrons rétrodiffusés (BSE), la Microscopie par Force Atomique (AFM) et la combinaison de l'imagerie par faisceau d'ions localisés (Focused Ion Beam, FIB) et d'un microscope à balayage électronique à transmission (*Scanning Transmission Electron Microscopy*, STEM). Ces techniques sont détaillées dans cette section.

### 2.2.4.1 L'imagerie aux électrons rétrodiffusés, BSE

L'imagerie aux électrons rétrodiffusés permet d'étudier le contraste chimique des matériaux présents sur un substrat, en récoltant les électrons LL BSE<sup>14</sup>. Elle est réalisée à l'aide du VeritySEM 6i, en appliquant un filtre électronique à 700 eV<sup>15</sup>.

L'évaluation du contraste chimique entre plusieurs matériaux est réalisé automatiquement par le CD-SEM en comptant le nombre d'électrons rétrodiffusés par rapport au nombre d'électrons incidents. Ce rapport est nommé **coefficient de rétrodiffusion** ( $\eta$ ), décrit par l'Équation (2.4).

$$\eta = \frac{\text{Nombre d'électrons rétrodiffusés collectés}}{\text{Nombre d'électrons incidents}} \quad (2.4)$$

14. cf. Section 2.1.2.1, en Page 50.

15. cf. Section 2.1.2.3, en Page 54.

Différents paramètres intrinsèques aux matériaux étudiés peuvent modifier la poire d'interaction électronique et ainsi le coefficient de rétrodiffusion de ce matériau :

— **Sa composition**

Si le numéro atomique ( $Z$ ) augmente, le volume d'interaction diminue. Cet effet se traduit par une augmentation du nombre d'électrons rétrodiffusés et du coefficient de rétrodiffusion. Par exemple, pour une énergie incidente de 800 eV, la poire d'interaction du carbone aura une profondeur d'environ 35 nm, alors que celle du titane sera de l'ordre de 12 nm.

Les matériaux étudiés dans ces travaux de thèse ne sont pas constitués d'un type unique d'atomes. On parlera alors de numéro atomique apparent,  $Z_{app}$ , défini par l'Équation (2.5), où  $w_j$  et  $Z_j$  sont respectivement la fraction massique et le numéro atomique des atomes en présence. L'impact de  $Z_{app}$  sur la poire d'interaction est identique à celui de  $Z$ .

$$Z_{app} = \sum_j w_j Z_j \quad (2.5)$$

— **Sa densité**

Si la densité volumique du matériau considéré augmente, alors le volume d'interaction diminue et  $\eta$  augmente.

— **Son épaisseur**

Si l'épaisseur du matériau sondé est plus faible que la profondeur maximale sondée par les BSE, alors ces électrons pourraient également diffuser dans le matériau sous-jacent. Le numéro atomique apparent et la densité du matériau sondé par la poire d'interaction serait alors différents, modifiant ainsi  $\eta$ .

Le potentiel contraste chimique entre les différents matériaux employés dans le cadre du procédé ACE a été investigué à l'aide de simulations Monte-Carlo. Les compositions, densités et gammes d'épaisseurs considérées pour ces simulations sont récapitulées dans le Tableau 2.7.

TABLE 2.7 – Compositions approximatives, densités et gammes d'épaisseurs considérées pour les matériaux étudiés par imagerie BSE.

Matériau	Composition approximative	$Z_{app}$	Densité (-)	Gamme d'épaisseur considérée (nm)
TiN	Ti <sub>0.53</sub> N <sub>0.47</sub>	15	5,0	15
SiN	Si <sub>0.43</sub> N <sub>0.57</sub>	10	3,1	≈ 50
SOC	C <sub>0.55</sub> H <sub>0.39</sub> O <sub>0.06</sub>	4	1,0	Résiduelle, < 10
xNL	C <sub>0.42</sub> H <sub>0.52</sub> O <sub>0.06</sub>	4	1,1	[0 ; 15]

Outre les propriétés des matériaux analysés, le coefficient de rétrodiffusion dépend également de l'énergie du faisceau électronique utilisé ainsi que de l'angle d'incidence de ce dernier (fixe pour le VeritySEM).

Afin de sélectionner le faisceau le plus approprié à l'évaluation des matériaux dans le cadre du procédé ACE, une première simulation a été réalisée en fonction de l'énergie incidente du faisceau électronique (300 eV, 800 eV ou 3500 eV) pour 100.000 trajectoires électroniques. Les résultats de simulations pour l'exemple de la xNL sont reportés en Figure 2.23.

L'épaisseur de xNL déposée en surface libre est de l'ordre de 8 nm. Afin de pouvoir détecter une éventuelle non uniformité du dépôt de xNL à l'étape (f) du procédé ACE<sup>16</sup>, la sensibilité du signal BSE pour ce matériau doit permettre au moins couvrir la gamme d'épaisseur 0 à 8 nm. Ainsi, les variations du coefficient de rétrodiffusion sont analysées en fonction de l'épaisseur de la xNL pour les trois faisceaux sur la Figure 2.23.

---

16. cf. Figure 2.15 en Page 60.



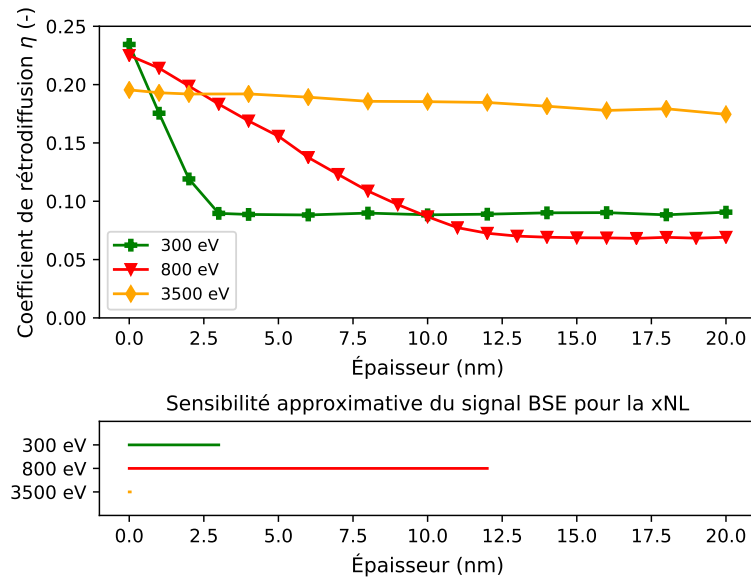


FIGURE 2.23 – Évaluation du coefficient de rétrodiffusion de la xNL en fonction de son épaisseur et de l'énergie du faisceau incident (en haut). Les gammes de sensibilité approximative du signal BSE pour la xNL sont indiquées sur le graphique du bas en fonction de  $E_0$ .

Le coefficient de rétrodiffusion simulé pour le faisceau 300 eV (représenté par la courbe verte) montre qu'une variation du signal BSE peut être obtenue pour des épaisseurs allant de 0 à environ 3 nm (sensibilité représentée dans le graphique du bas). Pour le faisceau 800 eV, cette gamme est plus importante, pour des épaisseurs allant de 0 à environ 12 nm. Enfin, le coefficient de rétrodiffusion calculé pour le faisceau 3500 eV est approximativement constant pour la gamme d'épaisseur [0 ; 20 nm]. Ce faisceau n'est donc pas suffisamment sensible pour évaluer une possible variation d'épaisseur de la xNL.

En conclusion, le faisceau d'énergie primaire  $E_0 = 800$  eV est sélectionné. Il permet d'évaluer des variations d'épaisseur de la xNL entre espaceurs entre 0 et 12 nm environ<sup>17</sup>.

Pour ce faisceau électronique, la variation du coefficient de rétrodiffusion en fonction de l'épaisseur des différents matériaux présents pour le procédé ACE est évaluée en Figure 2.24.

17. Étape (f) du procédé ACE décrit en Figure 2.15 à la Page 60.

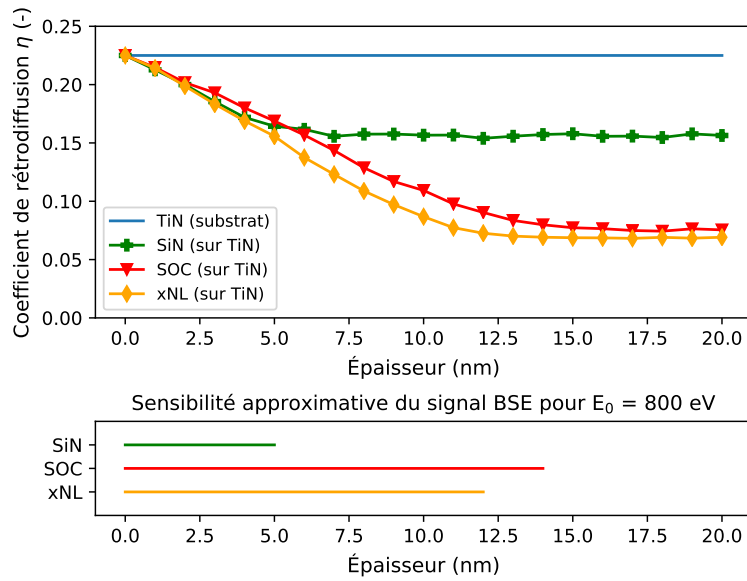


FIGURE 2.24 – Évaluation du coefficient de rétrodiffusion en fonction des matériaux analysés (TiN, SiN, SOC ou xNL) et de leur épaisseur respective pour  $E_0 = 800$  eV (graphique du haut). Les gammes de sensibilité approximatives du signal BSE pour le SiN, le SOC et la xNL sont indiquées sur le graphique du bas.

La surface du substrat est composée de TiN, dont l'épaisseur ne varie pas. Le coefficient de rétrodiffusion du TiN (illustré par la courbe bleue en Figure 2.24) est donc constant.

Pour le faisceau primaire d'énergie 800 eV, les coefficients de rétrodiffusion associés au SiN, au SOC et à la xNL ont une signature similaire, pouvant être décrite en deux parties distinctes.

La première section de courbe correspond à une diminution monotone du coefficient de rétrodiffusion jusqu'à une épaisseur critique. Toute variation d'épaisseur du matériau considéré dans cette gamme se traduira ainsi par une variation du signal en niveau de gris de l'image BSE.

La seconde section de courbe correspond à un plateau. Pour des épaisseurs de matériau supérieures à l'épaisseur critique, le coefficient de rétrodiffusion est constant. Toute variation du niveau de gris sera donc significative d'un matériau de numéro atomique apparaissant différent. De plus, les coefficients de rétrodiffusion du SOC et de la xNL sont similaires, ce qui ne permettra pas de les différencier sur les clichés BSE.

L'imagerie BSE est employée dans la suite de ce manuscrit afin d'évaluer les différents matériaux en présence, ainsi que l'éventuelle variation d'épaisseur de ceux-ci (dans la gamme de sensibilité du signal BSE).

#### 2.2.4.2 La microscopie à force atomique

L'AFM est une technique d'analyse permettant de sonder la topographie d'une surface. Sa résolution verticale (axe Z) est de l'ordre de 0,1 nm et du nanomètre dans le plan (XY) de l'échantillon. Elle dépend également de l'échantillonnage des données, et de la taille physique de la pointe.

Le principe physique repose sur la détection de l'interaction entre l'extrémité d'une pointe et la surface de l'échantillon. Une représentation schématique du principe de fonctionnement de l'AFM est donnée en Figure 2.25. Deux exemples de pointes utilisées y sont également illustrés.

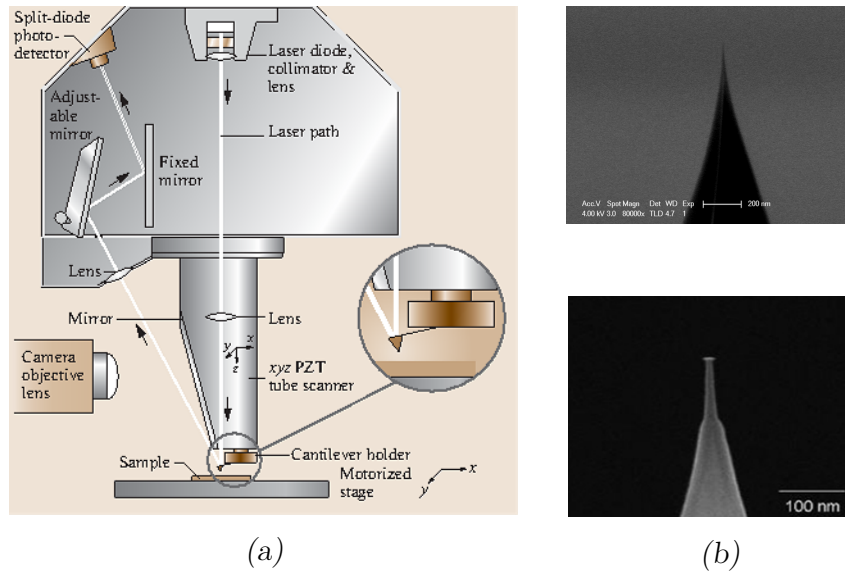


FIGURE 2.25 – (a) Représentation schématique du principe de fonctionnement d’une tête Dimension de Bruker (reproduit de [Bhushan and Marti, 2010]). (b) Exemples d’images TEM de deux pointes Bruker : PF-HIRS-SSB (en haut) et EBD-CDR25 (en bas), réalisées par le fabricant [Brüker, 2020].

Le suivi de la position de l’extrémité du levier souple (à l’aplomb de la pointe) au cours du temps est obtenu par un système laser-photodiode segmenté. L’image est obtenue par déplacement relatif entre la pointe et l’échantillon à l’aide d’une céramique pour chacun des axes (XYZ).

Afin de minimiser l’endommagement de l’échantillon et de la pointe durant le balayage, le mode de mesure Tapping [Zhong et al., 1993] a été employé. Pour ce mode de mesure, une image est réalisée en maintenant constante l’amplitude de vibration du levier (typiquement 10 nm). Un élément piézoélectrique dans le support de pointe permet d’exciter le levier à une fréquence proche de son premier mode propre de résonance (typiquement 300 Hz pour les pointes TESP-SS et 1,4 MHz pour les pointes FASTSCAN-A). Ce mode possède l’avantage d’avoir un temps de contact entre la pointe et l’échantillon bref ( $< 1$  ms).

Différents AFM commercialisés par la société Bruker ont été employés dans ces travaux. Leur mode d’utilisation et les pointes utilisées sont récapitulés dans le Tableau 2.8. L’analyse des résultats AFM est réalisée à l’aide du logiciel NanoScope Analysis.

TABLE 2.8 – Récapitulatif des différents AFMs et des pointes associées employées dans ces travaux.

Nom de l’AFM	Pointes utilisées	Taille nominale
Bruker Dimension Tête Fastscan	Fastscan-A	5
	TESP-SS	2
Insight-3D (dit AFM3D)	EBD-CDR25	25

L’AFM-3D permet de réaliser un mode Tapping dans le plan (XY), complémentaire au mode Tapping vertical, grâce à l’utilisation de pointes évasées à leur extrémité (pointes EBD-CDR25). Cette particularité donne accès à des informations sur les flancs des motifs mesurés. Un exemple de profil d’espaceurs obtenus par AFM-3D est présenté en Figure 2.26. Des informations

complémentaires au CD-SEM peuvent alors être obtenues. La hauteur des espaceurs est d'environ 45 nm.

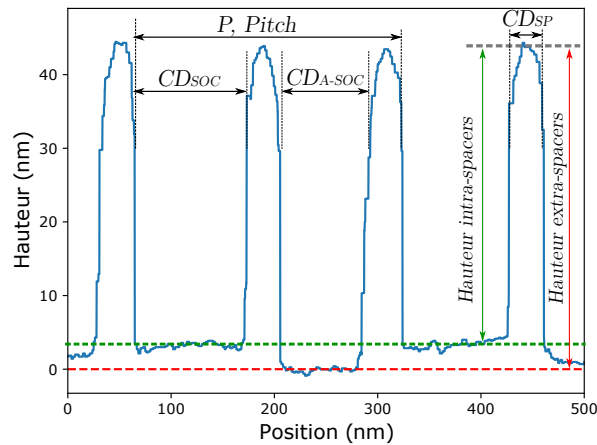


FIGURE 2.26 – Profil des espaceurs obtenus par AFM-3D pour un motif de pitch 240 nm et un  $CD_{SOC}$  de 120 nm.

### 2.2.4.3 Le FIB-STEM

L'observation en coupe des motifs permet d'obtenir des informations complémentaires à l'observation en vue de dessus (réalisée par CD-SEM) ou à la mesure de topographie (réalisée par AFM). L'ordre de grandeur des motifs observés (lignes de PS, dépôt de la xNL entre espaceurs par exemple) étant de quelques nanomètres au minimum, la méthode d'imagerie choisie est le Microscope à balayage électronique à transmission, *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM)).

Avant l'imagerie, les échantillons sont préparés à l'aide d'un faisceau d'ions localisés, *Focused Ion Beam* (FIB). Cette technique de micro-usinage permet de graver la matière par bombardement d'ions à forte énergie (généralement du Gallium), permettant ainsi de créer des sections d'environ un micromètre perpendiculairement au substrat. L'échantillon est également aminci et un dépôt de Tungstène (W) est réalisé.

Dans un second temps, les motifs en coupe sont balayés par un faisceau d'électrons. Les électrons transmis à travers l'échantillon sont collectés par différents détecteurs, permettant la formation d'une image. Le contraste obtenu dépend du numéro atomique Z des atomes en présence. Plus Z sera élevé, plus le niveau de gris sera sombre. La Figure 2.27 présente un exemple d'image FIB-STEM obtenue pour des espaceurs SiN.

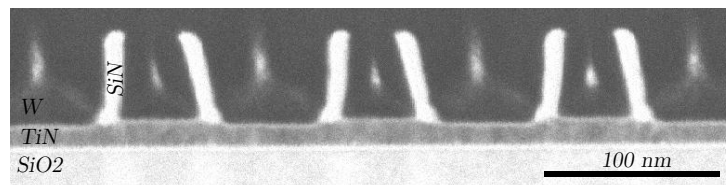


FIGURE 2.27 – Images FIB-STEM d'espaceurs SiN sur un substrat de TiN ( $P = 120$  nm,  $CD_{SOC} = 50$  nm).

Afin de protéger les matériaux organiques polymères, un dépôt d'encapsulation peut-être réalisé avant le dépôt de Tungstène. Dans le cadre de ces travaux, un dépôt de 10 nm de  $SiO_2$  est réalisé par dépôt par couches atomiques assisté par plasma, *Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition* (PEALD).

## 2.3 Méthodologie d'évaluation de la rugosité

Cette section a pour objectif de présenter la méthodologie de mesure de rugosité de ligne à partir d'images CD-SEM. La Figure 2.28 illustre les différentes étapes et paramètres à prendre en compte. Ils seront décrits en détails dans la suite de cette section.

Après avoir obtenu des clichés CD-SEM, la détection des bords de lignes (en rouge) est réalisée à partir du signal en niveau de gris. La PSD expérimentale peut alors être calculée à partir du profil des bords de lignes. Après ajustement de la PSD expérimentale avec l'Équation de la PSD discrète<sup>18</sup>, les différents paramètres de la PSD ( $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $\xi$ ) peuvent alors être extraits.

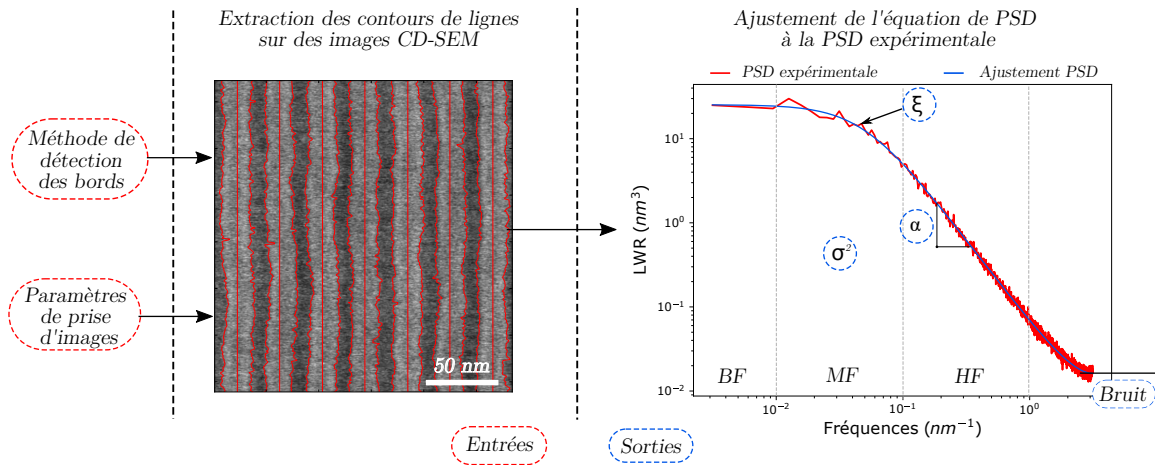


FIGURE 2.28 – Illustration des étapes successives étudiées dans cette section afin de mesurer la rugosité de lignes.

### 2.3.1 Méthode de détection des bords

Dans un premier temps, le contour des lignes (en rouge sur l'image CD-SEM présentée en Figure 2.28) doit être détecté. Cette détection est basée sur le profil en niveau de gris de l'image<sup>19</sup>.

Divers algorithmes sont décrits dans la littérature pour déterminer le contour des lignes, et peuvent être classés en deux catégories distinctes : les algorithmes à détection ponctuelle et les algorithmes basés sur un modèle.

Les **algorithmes à détection ponctuelle** détectent et positionnent un point de mesure unique sur le signal moyenné sur la hauteur de la ligne, comme présenté en Figure 2.29a. Ce point de mesure peut être basé sur le maximum d'intensité (détection 1), sur un pourcentage donné du maximum du pic (généralement de 80 %, détection 2), ou encore sur le maximum de la pente (détection 3).

Bien que la localisation du point de mesure puisse varier en fonction de la méthode de détection utilisée, un résultat de LER (ou LWR) similaire est généralement obtenu après PSD. En effet, ce sont les variations de cette position le long de la ligne qui sont étudiées (dans le cas LER) et non la valeur nominale de chacune des positions (idem dans le cas LWR avec le CD).

18. cf. Chapitre 1, Section 1.1.2.1 en Page 8.

19. cf. Section 2.1.2.2 à partir de la page 52.

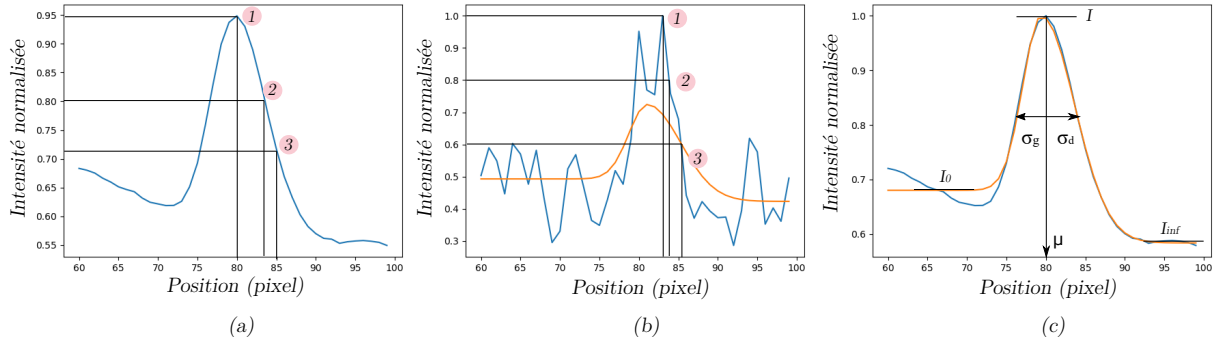


FIGURE 2.29 – Exemples d’extraction d’un bord de ligne (en bleu) sur le profil d’une demi-ligne.

(a) et (c) moyennée sur la hauteur d’une ligne et (b) en une position de la ligne. Les numérotations 1, 2 et 3 représentent respectivement l’extraction pour le maximum du signal, 80% du maximum du signal et le maximum de la pente. Les paramètres du modèle Verduin sont explicités en (c). La convergence du modèle Verduin est représenté par les courbes oranges.

La Figure 2.29b présente le signal en niveau de gris évalué pour une ligne de pixels, perpendiculaire à un motif de SOC. Nous pouvons observer que le positionnement des points de mesure 1, 2 et 3 est sensible au bruit de mesure.

Pour améliorer le positionnement des points de mesure, il est possible de moyenner le signal sur un nombre donné et limité de pixels le long des lignes. En revanche, l’introduction d’un moyennage le long des lignes augmente la distance d’échantillonnage ( $\Delta y$ ), dégradant ainsi la qualité de la PSD expérimentale obtenue [Reche et al., 2019].

Les **algorithmes basés sur un modèle** considèrent quant à eux un profil complet du signal bord de ligne. Diverses approches sont décrites dans la littérature [Verduin et al., 2014, Zhang et al., 2018], parmi lesquelles celle de T. Verduin [Verduin et al., 2014]. Cette méthode de détection de bords sera nommée par la suite **méthodologie Verduin**. Elle est réalisée pour chaque ligne de chaque image en deux temps.

### 1. Création du modèle (Figure 2.29c)

Le signal d’un bord de ligne est segmenté en quatre parties : un plateau, deux demi-gaussiennes distinctes et un second plateau. Ce modèle comporte différents paramètres : les niveaux des plateaux ( $I_0$  et  $I_{inf}$ ), l’intensité des gaussiennes ( $I$ ), leur centrage ( $\mu$ ) ainsi que leur demi-largeur respective ( $\sigma_g$  et  $\sigma_d$ ).

### 2. Ajustement du modèle à chaque ligne de pixel (Figure 2.29b)

Pour chaque bord de ligne présent par ligne de pixels, le centrage  $\mu$  des demi-gaussiennes est recalculé afin que le modèle de bord soit centré sur le signal en niveau de gris. Un facteur d’échelle peut également être appliqué.

Cette méthode possède l’avantage d’être faiblement sensible au bruit de mesure (car basée sur le nombre de points constitutifs d’un bord de ligne), contrairement aux algorithmes à détection ponctuelle (positionnement des détections 1, 2 et 3 en Figure 2.29b).

### 2.3.2 Extraction de la Densité Spectrale de Puissance expérimentale

Une fois la détection des bords effectuée avec la méthode choisie, il est possible d'extraire le CD, le pitch et d'effectuer le calcul de la LER ou de la LWR par PSD pour chaque ligne<sup>20</sup>.

Un exemple de calcul de la PSD LWR expérimentale obtenue à l'aide de la méthodologie Verduin est illustrée en bleu sur la Figure 2.30. Cette PSD est issue de la moyenne des PSD expérimentales de 1500 lignes de SOC<sup>21</sup>.

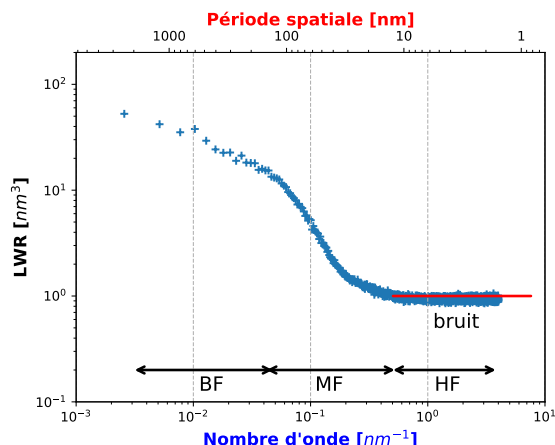


FIGURE 2.30 – PSD LWR de lignes de SOC extraite par la méthodologie Verduin sur 1500 lignes.

La courbe de PSD est limitée dans les HF par l'échantillonnage (généralement égal à la taille du pixel) et aux BF par la longueur des lignes. La longueur minimale de ces dernières est de 2  $\mu\text{m}$ , afin de satisfaire les critères établis par l'IRDS [IRDS, 2020].

On remarque la présence d'un plateau à Hautes Fréquences (HF). Ce plateau, appelé plateau de bruit, est commun à toutes les extractions PSD obtenues par CD-SEM. Sa valeur dépend cependant de nombreux paramètres, tel que le nombre de lignes analysées, la tension électronique incidente, la taille de pixel ou encore le nombre de frames de l'image [Lorusso et al., 2018b, Reche et al., 2019].

Afin de mesurer la valeur réelle de la rugosité de ligne et de pouvoir comparer différentes mesures entre elles (et à la littérature), la rugosité indépendante du bruit de mesure du CD-SEM doit être déterminée [Lorusso et al., 2018a]. Cette rugosité, appelée rugosité réelle  $\sigma_{réel}$ , est reliée à la rugosité mesurée ( $\sigma_0$ ) à partir d'images CD-SEM par l'Équation (2.6). Cette équation n'est valide que si le bruit est constant sur toute la plage de fréquences de la PSD (dit bruit blanc).

$$\sigma_{réel}^2 = \sigma_0^2 - \sigma_{bruit}^2 \quad (2.6)$$

L'équation de la PSD<sup>22</sup> peut alors être adaptée en faisant apparaître les contributions réelles et bruitées ( $\sigma_{bruit}$ ) de l'écart type, tel que décrit par l'Équation (2.7) [Azarnouche et al., 2012].

$$P_n = \frac{\Delta y}{2\pi N} \sigma_{réel}^2 \left( \sum_{m=0}^{N-1} (2 - \delta_m) e^{-|m\frac{\Delta y}{\xi}|^{2\alpha}} \cos(k_n m \Delta y) (N - m) \right) + \frac{\Delta y}{2\pi N} \sigma_{bruit}^2 \quad (2.7)$$

Dans la suite de ces travaux, les mesures de la rugosité ( $\sigma$ ) correspondra toujours à une mesure de rugosité réelle, affranchie du bruit. Si des figures présentent la comparaison de plusieurs

20. Rappel du Chapitre 1, Section 1.3.2, à partir de la Page 31.

21. L'évaluation de la rugosité de ligne a une dimension statistique : un minimum d'au moins 500 lignes est communément admis [Lorusso et al., 2018b] comme nécessaire pour obtenir une estimation fiable de la rugosité.

22. cf. Chapitre 1, Section 1.3.2, Équation (1.18), en Page 33.

PSD expérimentales, elles seront toujours comparées pour un niveau de bruit équivalent.

### 2.3.3 Paramètres expérimentaux de prise d'images

Dans ce manuscrit, la rugosité de motifs L/S est mesurée à différentes étapes du procédé ACE à partir de 50 images CD-SEM minimum (correspondantes à 500 lignes analysées). Les paramètres de prise d'images employés à chacune de ces étapes sont récapitulés dans le Tableau 2.9. Les paramètres définis pour le CPB sont les paramètres utilisés pour la mesure de rugosité en surface libre ou dirigés par DSA. Les remarques identifiées précédemment concernant l'impact destructif du faisceau électronique incident ou le bruit de mesure CD-SEM<sup>23</sup> ont été prises en compte lors de la sélection des paramètres d'acquisition des images.

TABLE 2.9 – Paramètres de prise d'images CD-SEM employés pour la mesure de rugosité par PSD pour différentes étapes du procédé ACE.

	<b>Lithographie</b>	<b>SOC</b>	<b>Espaceurs</b>	<b>CPB</b>
<b>Energie primaire <math>E_0</math> (eV)</b>	300	300	800	800
<b>Taille de pixel (nm x nm)</b>	0,8 x 0,8			
<b>Nombre de frames</b>	8	16	32	40

Sur le Verity 6i, la durée d'acquisition de 50 images par étape et par motif est évaluée à 2 heures environ, pouvant varier selon les conditions de prise d'images employées.

## 2.4 Conclusion du Chapitre

Ce chapitre a présenté les différentes méthodes et techniques mises en œuvre afin de réaliser, caractériser et quantifier les performances de l'alignement DSA dans le cadre du procédé ACE.

Dans un premier temps, les différents matériaux employés et le procédé en surface libre ont été décrits. L'évaluation des performances de ce procédé ont permis d'établir un protocole d'imagerie par CD-SEM afin de quantifier la défektivité (en surface libre et en DSA).

Dans un second temps, les étapes technologiques du procédé ACE ont été détaillées. Différentes méthodes de caractérisation de ce procédé ont été décrites : le BSE, l'AFM et le FIB-STEM. Le protocole de création de cartographies (de défektivité ou de périodes par exemple), nécessaires pour comparer des variations de procédé, a également été introduit.

Enfin, la méthodologie de mesure de la rugosité de ligne pour différents types de motifs (SOC, espaceurs, DSA) a été présentée, notamment la méthode Verduin.

---

23. cf. Sections 2.1.2.3 (Page 53), 2.3.1 (Page 73) et 2.3.2 (Page 75).



## Chapitre 3

# Compréhension et optimisation du procédé ACE

### *Résumé du chapitre*

---

Ce Chapitre porte sur la compréhension des phénomènes à l'origine d'un alignement d'un CPB L32 par le procédé ACE, ainsi que sur son optimisation afin de minimiser la défektivité à l'étape DSA.

Dans un premier temps, les différentes étapes du procédé ACE seront finement caractérisées par l'imagerie BSE, corroborées à d'autres techniques (AFM et FIB-STEM par exemple).

Dans un second temps, différentes voies d'optimisation du procédé ACE seront étudiées. Des mécanismes probables à l'origine de l'alignement DSA seront proposés et explicités.

L'objectif final sera d'établir un nouveau procédé de référence présentant des motifs dont la défektivité DSA est nulle pour une surface minimale de  $100 \mu\text{m}^2$ . Le développement d'un tel procédé est nécessaire à l'évaluation de la rugosité à l'étape DSA, telle que décrite dans le Chapitre suivant.

---

Les travaux présentés dans ce Chapitre font l'objet d'une publication en cours de rédaction.

### 3.1 Introduction et problématique

Une première preuve de concept du procédé ACE a été réalisée au laboratoire lors de travaux antérieurs [Paquet, 2019], à partir de guides issus de lithographie e-beam.

Afin d'évaluer les performances DSA du procédé ACE, des guides présentant des variations de pitch et de  $CD_{SOC}$  ont été réalisées. La lithographie e-beam étant relativement lente, les variations de ces paramètres sont centrées autour de trois facteurs de multiplication spécifiques : MF4(1,5) ; MF6(2) et MF8(3)<sup>1</sup>.

Un exemple de cartographie de défektivité<sup>2</sup> obtenu pour le procédé ACE de référence<sup>3</sup>, présentant des guides issus de lithographie e-beam est présenté en Figure 3.1.

Pour ce procédé, une fenêtre de procédé (PW) est observée autour du facteur de multiplication MF4(2). La défektivité minimale mesurée est de l'ordre de 5 déf/ $\mu\text{m}^2$ . On remarque également qu'aucun alignement n'est observé pour les MF plus importants, malgré la présence de guides adaptés sur l'échantillon.

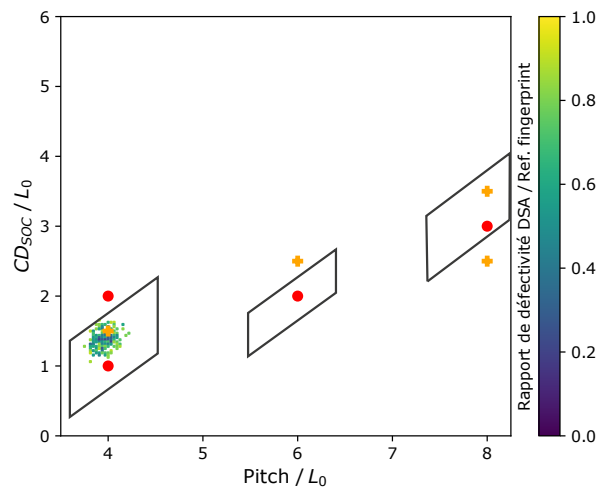


FIGURE 3.1 – Cartographie de défektivité réalisée pour le CPB L32 à partir de guides de lithographie obtenus par lithographie e-beam. Les couples  $\{\text{Pitch} / CD_{SOC}\}$  analysés sont encadrés en gris (Adaptée de [Paquet, 2019]).

Commensurabilités théoriques + de la chemo-épitaxie et ● de la grapho-épitaxie.

Les performances du procédé ACE à l'étape DSA semblent donc dépendre du pitch et du  $CD_{SOC}$ . Les différentes étapes de pré-structuration du substrat pourraient donc influencer l'alignement DSA.

Dans ce Chapitre, une étude en deux étapes est proposée afin de comprendre les phénomènes à l'origine de l'alignement DSA dans le cadre du procédé ACE.

Dans une première partie, certaines étapes du procédé ACE seront caractérisées à partir de guides issus de lithographie e-beam. Toutes les autres étapes expérimentales sont réalisées en accord avec le protocole défini en Section 2.2.1, présenté dans le Chapitre 2.

1. cf. Chapitre 2, Section 2.2.2.

2. De manière similaire à un procédé réalisé à partir de guide issus d'une lithographie 193i, les motifs présents sur la plaque sont matérialisés par un encadrement gris. Seuls les motifs présentant une défektivité inférieure à celle mesurée en surface libre sont représentés.

3. cf. Chapitre 2, Section 2.2.3.

Dans un second temps, le procédé de référence e-beam sera transféré en lithographie immersion. Des variations autour du procédé de référence seront alors réalisées dans le but de comprendre l'origine de l'alignement DSA dans le cadre du procédé ACE.

En résumé, les résultats présentés dans ce chapitre auront pour objectif de répondre à la problématique suivante :

**Problématique**

Quelles sont les forces d'alignement à l'origine de l'alignement DSA du L32 dans le cadre du procédé ACE ?

### 3.2 Caractérisation du procédé ACE

Le choix d'une ou plusieurs méthodes de caractérisation repose sur différents critères. Cette méthode devra fournir des informations de composition et de topographie des matériaux en présence. Idéalement, celle-ci devra être peu coûteuse, rapide et non destructive (ou seulement localement) pour pouvoir être réalisée après chaque étape du procédé sur un même substrat.

Dans le Chapitre 2, différentes méthodes de caractérisation ont été présentées : le CD-SEM, l'imagerie BSE, l'AFM, le FIB-STEM. Les avantages et inconvénients de ces dernières sont résumés dans le Tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Résumé des informations pouvant être obtenues pour le CD-SEM, l'imagerie BSE, l'AFM et le FIB-STEM, de leurs avantages et inconvénients respectifs.

	<b>CD-SEM</b>	<b>Imagerie BSE</b>	<b>AFM</b>	<b>FIB-STEM</b>
Informations récoltées	2D, Topographie	Nature des matériaux	Topographie 2D ou 3D	3D Matériaux
Avantages	Rapide, in-line, information globale		Mesures quantitatives	Précision atomique
Inconvénients	Qualitatif (pour la topographie)	Localement destructif (faisceau SEM) Qualitatif	Lent	Destructif Information locale

On remarque qu'aucune de ces méthodes ne satisfait à elle seule tous les critères établis précédemment. Les différentes caractérisations présentées dans ce chapitre seront donc issues d'une combinaison d'au moins deux de ces méthodes.

Dans le but de comprendre les différences observées pour les trois MF analysés pour la cartographie de défektivité présentée en introduction<sup>4</sup>, trois motifs ont été sélectionnés. Les couples {Pitch /  $CD_{SOC}$ } associés à ces motifs sont résumés en Tableau 3.2. Ils ont été sélectionnés en raison de leur commensurabilité théorique au CPB L32, élément essentiel d'un potentiel alignement DSA par chemo-épitaxie.

TABLE 3.2 – Motifs caractérisés aux différentes étapes du procédé ACE, et leurs dimensions respectives {Pitch,  $CD_{SOC}$ }.

Désignation du motif	P120	P180	P240
Pitch (nm)	120	180	240
CD (nm)	48	80	112

4. cf. Figure 3.1 (Page 78).

### 3.2.1 Évaluation de la gravure à l'étape espaceur

Cette section s'intéresse à l'enchaînement des étapes de gravure des espaceurs, rappelé en Figure 3.2.

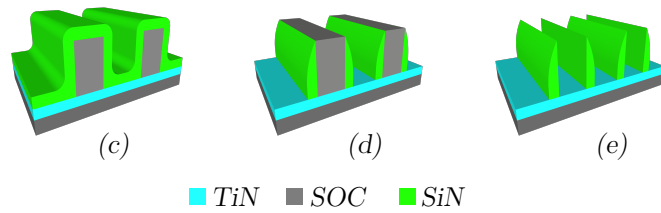


FIGURE 3.2 – Rappel des étapes étudiées dans le cadre de la caractérisation des espaceurs : (a) dépôt du SiN sur les mandrels de SOC, (b) gravure du SiN et (c) gravure de retrait du SOC.

Les espaceurs de SiN sont déposés par PECVD à 320°C sur les motifs de SOC préalablement structurés. L'épaisseur de SiN déposée est de 40 nm (mesurée en l'absence de motifs par ellipsométrie). Nous commençons par étudier la conformité du dépôt des espaceurs. La Figure 3.3 représente une coupe FIB-STEM réalisée à l'étape (c) pour les motifs d'intérêt P120 et P240.

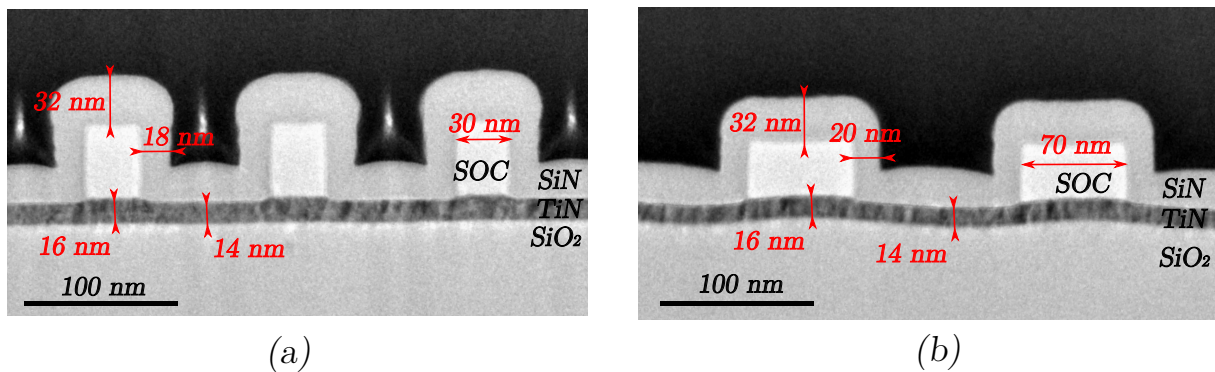


FIGURE 3.3 – Observations de coupes FIB-STEM pour deux motifs (c) P120 et (d) P240 ; obtenues à l'étape (e) et présentant un dépôt de SiN de 40 nm réalisé par PECVD à 320°C sur des guides de SOC.

Le dépôt réalisé sur les deux motifs illustrés (P120 à gauche et P240 à droite de la Figure 3.3) est uniforme quelle que soit la densité des motifs (environ 32 nm au sommet de guides, 18 à 20 nm sur les flancs). La différence de mesures d'épaisseurs obtenues par FIB-STEM et par ellipsométrie peut s'expliquer par une absence de calibration entre les deux équipements.

On observe également la présence d'une marche de l'ordre de 2 nm dans le TiN entre les zones du substrat protégées par les motifs de SOC et l'extérieur de ceux-ci. L'origine de cette marche sera discutée en Section 3.2.5.

Après l'obtention des motifs de SOC encapsulés par un dépôt de SiN, l'espaceur est formé par deux étapes de gravure immédiatement enchaînées :

- La gravure anisotrope du SiN par une gravure plasma  $\text{CH}_2\text{F}_2/\text{CF}_4/\text{O}_2$ . La fin de cette gravure est détectée automatiquement par le bâti de gravure (détection de fin d'attaque (DFA)). Le  $\text{CD}_{SP}$  obtenu est de 11 nm en haut des espaceurs (Figure 3.3d).
- Le retrait du SOC par gravure  $\text{O}_2$ . Cette gravure a été développée pour ne pas engendrer de variation d'épaisseur de l'espaceur. La durée de gravure de SOC est fixée au temps (30 secondes), car la mesure de la DFA n'est pas possible. En effet, la proportion de SOC à

graver sur le substrat comparé à la surface totale du substrat étant trop faible, la mesure de la DFA est proche de son bruit de mesure (Figure 3.3e).

La Figure 3.4 présente une coupe FIB-STEM des espaceurs obtenus après l'étape (e) pour le motif P120 dans le cas d'un dépôt de 26 nm de SiN (cas du procédé de référence). La caractérisation de la morphologie des espaceurs est importante dans le cas du procédé ACE. Leur CD dimensionnera le CD du guide greffé, à l'issue des étapes de pré-structuration du substrat.

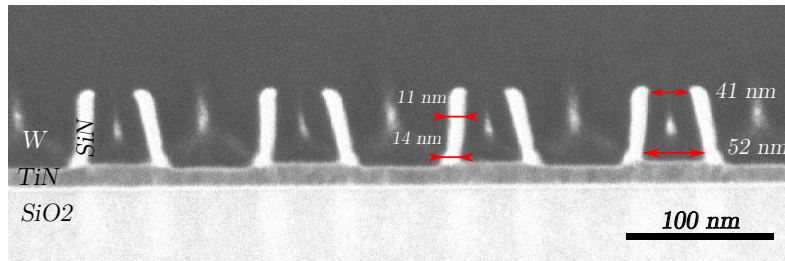


FIGURE 3.4 – Observations FIB-STEM d'une coupe pour le motif P120 à l'étape (e) après gravure du SOC.

Le  $CD_{SP}$  mesuré par FIB-STEM est de l'ordre de 11 nm en haut des espaceurs. On remarque la présence d'une ex-croissance de l'espaceur à l'interface avec le substrat dont le CD est d'environ 14 nm. Cette ex-croissance sera nommée par la suite « pied de l'espaceur ».

Ce pied pourrait être supprimé en optimisant l'étape de gravure du SiN. Diverses solutions d'optimisation existent, notamment par le biais de l'implantation d'ions légers (hydrogène ou hélium par exemple) fragilisant le SiN et facilitant son retrait [Ah-Leung et al., 2017, Posseme et al., 2014].

L'optimisation de retrait du pied de l'espaceur demandant une étude conséquente, elle n'a pas été investiguée durant la thèse. Des motifs présentant un pied seront donc étudiés dans l'intégralité des résultats présentés dans ce manuscrit.

Afin d'approfondir l'étude des motifs P120, P180 et P240 après obtention des espaceurs, le BSE a été employé. Les résultats sont présentés dans la section suivante.

### 3.2.2 Analyse BSE à l'étape espaceur

La Figure 3.5 présente un cliché obtenu par imagerie BSE pour le motif P240 à l'étape (e) du procédé ACE. La représentation schématique d'une vue en coupe des matériaux en présence est également indiquée. La courbe rouge représente le profil en niveau de gris de l'image, moyenné selon la longueur des lignes.

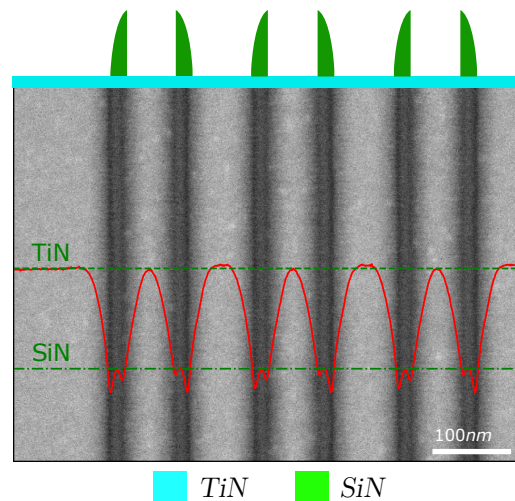


FIGURE 3.5 – Image BSE à l’étape (e) du procédé ACE pour les motif P240 associée au niveau de gris moyenné le long des lignes (en rouge) ainsi qu’à la représentation schématique d’une vue en coupe des matériaux en présence.

Sur le profil en niveau de gris, on remarque la présence de deux niveaux caractéristiques. Ceci signifie que deux matériaux différents sont présents à la surface du substrat. Le TiN possédant un numéro atomique apparaissant plus élevé que le SiN, le signal obtenu pour le TiN sera le plus clair <sup>5</sup>.

La Figure 3.6 évalue les niveaux de gris obtenus pour les images BSE des motifs P180 (à gauche) et P120 (à droite). Pour les deux motifs, on observe une modification du signal en niveau de gris, avec l’apparition d’un troisième niveau de gris situé entre les espaceurs. Ce signal est relativement plus foncé pour le motif P120 que pour le motif P180.

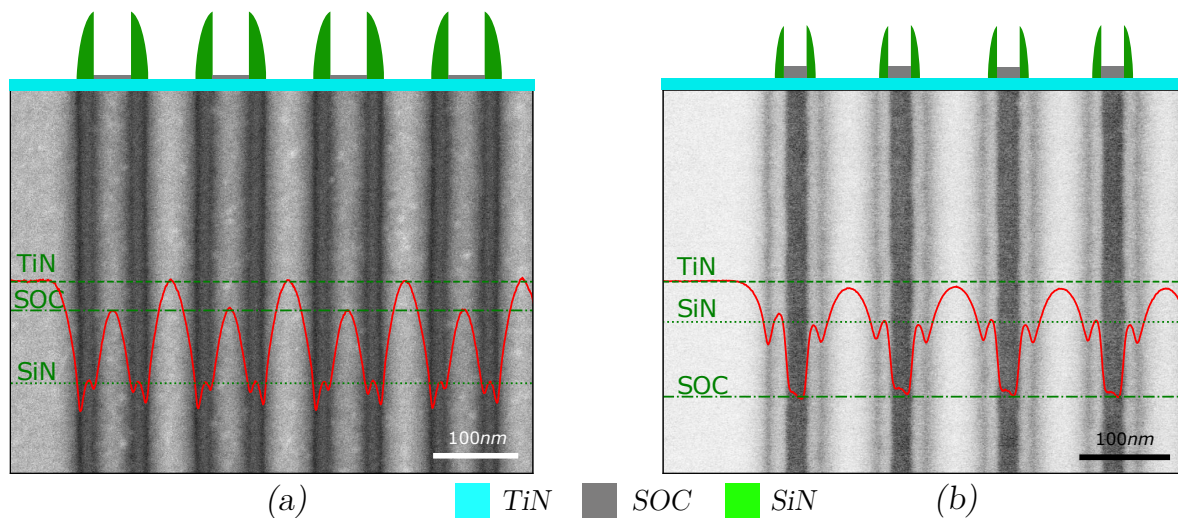


FIGURE 3.6 – Images BSE à l’étape (e) pour les motifs (a) P180 et (b) P120, associées au niveau de gris moyenné le long des lignes (en rouge) ainsi qu’à la représentation schématique d’une vue en coupe des matériaux en présence.

L’apparition du troisième niveau de gris pourrait avoir deux origines différentes :

- Il est significatif de la présence d’une couche de matériau dont le numéro atomique apparaissant est inférieur à celui du TiN. Ce matériau étant localisé à l’intérieur des espaceurs, la présence de SOC après gravure semble être l’hypothèse la plus probable.

5. cf. Chapitre 2 Section 2.2.4.1 (Page 68). Pour rappel :  $Z_{app/TiN} = 15$  et  $Z_{app/SiN} = 10$ .

- Ce signal est dû à un artefact de mesure. Plus le  $CD_{SOC}$  diminue, et plus l'échappement des électrons rétrodiffusés serait limité, se traduisant par un coefficient de rétrodiffusion plus faible, d'où le signal en niveau de gris s'assombrissant avec une diminution du  $CD_{SOC}$ . Ce phénomène est connu sous le terme d'ombrage dans la littérature [Krishnan et al., 2015].

La présence de SOC a été vérifiée en appliquant une gravure de 60 secondes (au lieu de 30 secondes auparavant) sur un échantillon comparable. La comparaison des deux niveaux de gris obtenus pour le motif P120 est présenté en Figure 3.7.

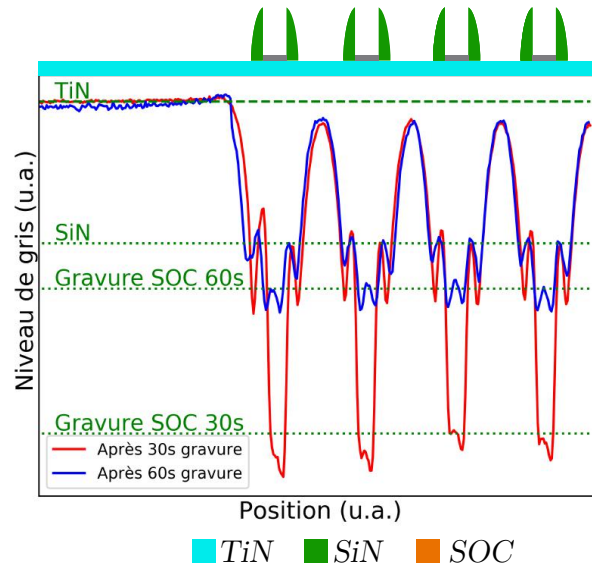


FIGURE 3.7 – Comparaison des niveaux de gris à l'étape (e) pour le motif P120 après 30s de gravure SOC (en rouge) et après 60s (en bleu).

Les niveaux de gris obtenus après 30s et 60s de gravure sont similaires pour le substrat (TiN) et pour les espaceurs. Une évolution du signal du matériau situé à l'intérieur des espaceurs est observée. Celui-ci augmente, mais n'égale pas le niveau de gris du TiN.

Or, aucune modification du niveau de gris n'aurait pu être observée s'il s'agissait d'un artefact d'imagerie BSE. Nous pouvons donc en déduire que le matériau présent est du SOC, gravé partiellement par la chimie de gravure utilisée. Une augmentation du temps de gravure permet d'augmenter l'épaisseur de SOC gravée, sans toutefois le retirer complètement. Ainsi, plus le  $CD_{SOC}$  est faible, plus l'épaisseur de SOC résiduelle présente à l'intérieur des espaceurs sera importante.

La présence de motifs de différentes densités sur une même plaque (variations pitch /  $CD_{SOC}$ ) cause une variation locale de la densité des espèces réactives présentes dans le plasma (ions, radicaux). Celle-ci conduit à une variation locale de la vitesse de gravure, probablement à l'origine de la différence de gravure observée pour les différents motifs (P120, P180 et P240)<sup>6</sup>. Ce phénomène physique est connu dans la littérature sous le terme de «microloading» [Hedlund et al., 1994].

L'épaisseur résiduelle de SOC n'a cependant pas pu être mesurée avec précision. Ce résidu est non visible sur les coupes FIB-STEM étudiées. Cette absence est certainement corrélée à l'absence d'une couche de  $SiO_2$  d'encapsulation<sup>7</sup>. Ainsi, sous l'effet du faisceau électronique (dont l'énergie est de plusieurs dizaines de keV), le SOC se pulvériserait. Elle n'a pas non plus pu être mesurée en AFM, dû aux rapports d'aspects ( $CD_{SOC}$ /hauteur de l'espaceur) trop importants.

6. cf. Figure 3.4 en Page 81.

7. cf. Chapitre 2, Section 2.2.4.3 (Page 72).

**Conclusion de section**

L'étape (e) de création de espaceurs a été étudiée par TEM puis par imagerie BSE. Une différence de gravure de SOC a été observée entre les différents motifs. Elle est probablement due à l'effet de microloading. Le motif P240 ne présente pas de résidus de SOC, alors que le motif P120 présente une épaisseur importante de résidus de SOC. La mesure d'épaisseur résiduelle pour le motif P120 n'a pas pu être réalisée. Le motif P180 présente un résidus SOC intermédiaire.

Une différence entre les trois motifs est donc présente dès l'étape (e). La présence de SOC peut donc être la source de la différence observée à posteriori à l'étape DSA.

**3.2.3 Évaluation du mouillage de la xNL à l'étape espaceurs**

Après l'obtention des espaceurs, la xNL est déposée et recuite afin d'être réticulée. Cette étape est rappelée en Figure 3.8. La caractérisation de cette étape a tout d'abord été réalisée par imagerie BSE pour le motif P240, pour lequel aucun résidu de SOC n'a été détecté à l'étape précédente. Une image BSE caractéristique obtenue pour ce motif est présentée en Figure 3.9. Elle est associée au niveau de gris (en rouge), moyenné sur la longueur des lignes.

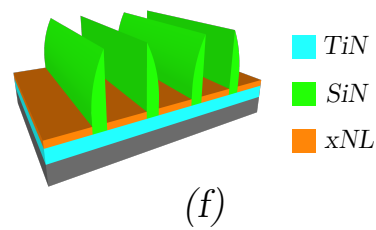


FIGURE 3.8 – Rappel de la représentation schématique de l'étape étudiée après dépôt de la xNL. Une représentation schématique en coupe des matériaux en présence est également indiquée.

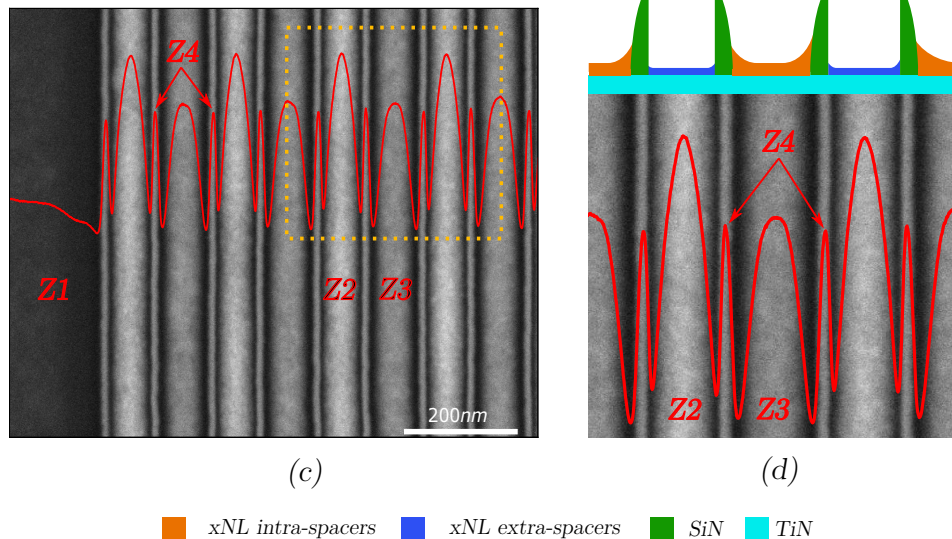


FIGURE 3.9 – Image BSE obtenue pour le motif P240 à l'étape (f). Le niveau de gris moyenné sur la longueur des lignes est représenté en rouge.

On considère que la xNL déposée a une composition et une densité de réticulation identique pour tout un échantillon à procédé de mise en œuvre constant. Le signal BSE de la xNL à cette étape dépend donc principalement de l'épaisseur de la xNL dans chaque zone.



Le cliché BSE obtenu pour le motif P240 présente quatre zones distinctes dont le niveau de gris est variable (indiquées sur la Figure 3.9). On remarque que ces signaux sont uniformes un à un le long des lignes : le mouillage de la xNL est donc reproductible à zone étudiée équivalente.

Ces quatre zones, définies par les acronymes Z1 à Z4, peuvent être décrites par les caractéristiques suivantes pour le motif P240 :

- Z1** Le signal en niveau de gris de cette zone, située à l'extérieur des espaces, est le plus sombre de l'image BSE. Il sera donc caractéristique de l'épaisseur la plus forte de xNL.
- Z2** Le signal en niveau de gris caractéristique de l'épaisseur de la xNL à l'intérieur des espaces est le plus clair. On en déduit que l'épaisseur de la xNL dans cette zone sera la plus faible.
- Z3** Cette zone, située à l'extérieur des espaces, présente un signal en niveau de gris intermédiaire entre les zones Z1 et Z2. En conséquence, l'épaisseur de la xNL dans cette zone sera plus importante qu'en zone Z2, mais plus fine que pour la zone Z1.
- Z4** Ce signal est caractéristique des espaces. On remarque une asymétrie gauche / droite, accentuée du côté du pied de l'espaceur. Ce signal pourrait être caractéristique d'une zone où l'épaisseur de xNL est plus importante, significative de la présence d'un ménisque de mouillage de la xNL.

Les épaisseurs approximatives de la xNL en fonction des différentes zones ont été mesurées par AFM-3D. Le profil AFM obtenu pour le motif P240 à l'étape (f) du procédé ACE est comparé au profil AFM obtenu pour un motif similaire à l'étape (e) précédente, après obtention des espaces. Les deux profils ont été recentrés verticalement par rapport aux sommets des espaces. Les résultats sont présentés en Figure 3.10.

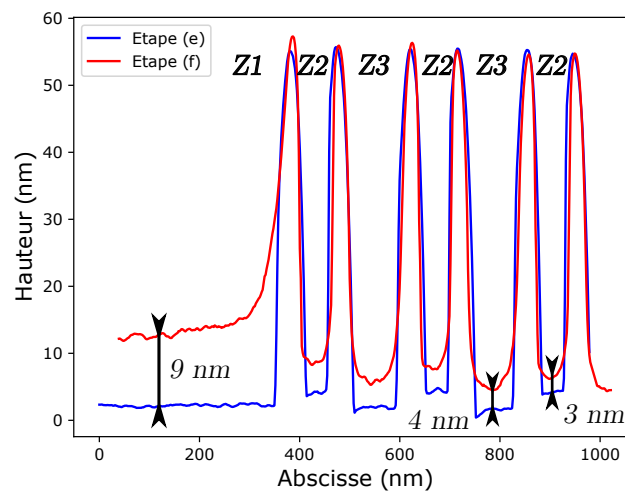


FIGURE 3.10 – Profils AFM-3D obtenus pour le motif P240 à l'étape (e) des espaces (en bleu) comparé à celui obtenu à l'étape (f) après dépôt et réticulation de la xNL (en rouge). Les deux profils ont été recentrés verticalement par rapport aux sommets des espaces.

L'épaisseur de xNL à l'extérieur des espaces (Z1) est d'environ 9 nm. Ce résultat est en accord avec la mesure d'épaisseur de la xNL réalisée en pleine plaque par ellipsométrie ( $8,7 \pm 0,8$  nm). Les épaisseurs mesurées à l'intérieur des motifs sont inférieures (environ 3 et 4 nm respectivement pour les zones Z2 et Z3). Ces résultats corroborent les observations qualitatives réalisées par imagerie BSE pour les zones Z1, Z2 et Z3.

L'analyse BSE pour le motif P120 est présentée en Figure 3.11. De manière similaire au motif P240, le signal en niveau de gris peut être décrit en quatre zones distinctes :

**Z1 et Z3** Ces zones présentent un niveau de gris uniforme sur le long des lignes, plus sombres que le signal en niveau de gris moyen à l'intérieur des espaceurs (zone Z2). On déduit donc la présence de xNL dans ces zones.

**Z2** Le niveau de gris du matériau présent entre les espaceurs n'est pas constant le long des lignes. L'épaisseur du matériau présent dans cette zone est donc non uniforme.

Or, la présence de SOC a été démontrée pour le motif P120. Le signal BSE de la zone Z2 correspond donc à la combinaison des signaux du SOC et de la xNL. Puisque le signal BSE du SOC est uniforme, nous pouvons en déduire que l'épaisseur de la xNL varie dans la zone Z2.

**Z4** On remarque une asymétrie gauche / droite accentuée du côté du pied de l'espaceur. Ce signal pourrait être caractéristique d'une zone où l'épaisseur de xNL est plus importante, significative d'un ménisque. Cette observation est similaire à celle réalisée pour le motif P240.

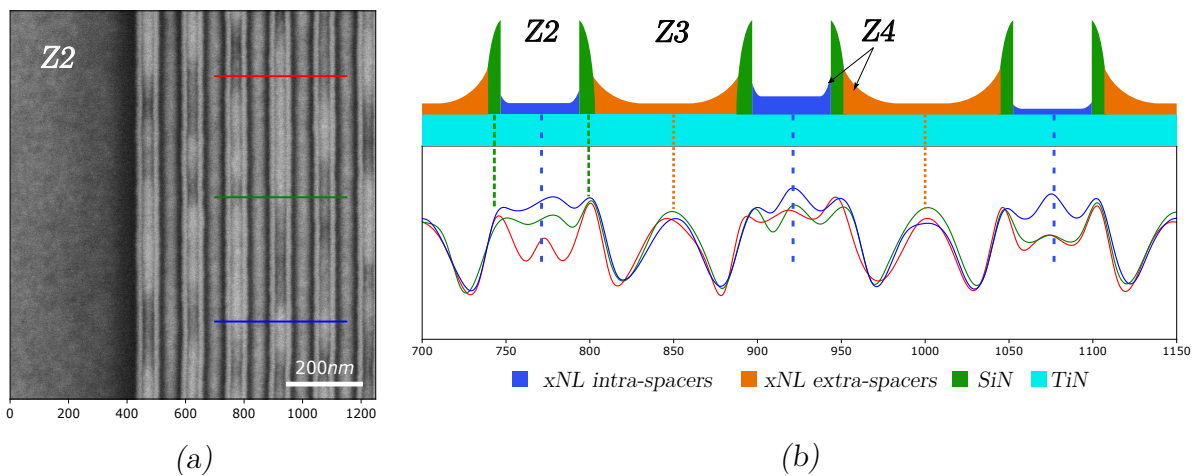


FIGURE 3.11 – Cliché obtenu par imagerie BSE pour le motif P120 (a), associée aux niveaux de gris correspondants aux différentes coupes réalisées sur l'image BSE en bleu, rouge et vert (b).

Les résultats obtenus par imagerie BSE ont été confrontés à des observations FIB-STEM. La Figure 3.12 présente trois coupes FIB-STEM obtenues pour les motifs P120, P180 et P240. Un dépôt de  $\text{SiO}_2$  de 10 nm d'épaisseur, dit d'encapsulation<sup>8</sup>, est réalisé afin d'éviter la dégradation des polymères en présence par le faisceau électronique. Ces coupes permettent de visualiser le mouillage de la xNL à l'intérieur des motifs. Des informations pour les zones Z2, Z3 et Z4 peuvent donc être obtenues<sup>9</sup>.

La xNL correspond au matériau avec le niveau de gris le plus clair sur les coupes FIB-STEM, car elle possède le numéro atomique apparent le plus faible<sup>10</sup>. Or, la présence de SOC a été démontrée pour les motifs P120 et P180 à l'intérieur des espaceurs. De plus, le numéro atomique apparent du SOC est équivalent à celui de la xNL. Ainsi, la mesure de l'épaisseur de la xNL dans ces conditions est imprécise. Elle correspondra à une épaisseur combinée de la xNL et du SOC.

8. cf. Chapitre 2, Section 2.2.4.3 (Page 72).

9. On remarque que le substrat en TiN possède une certaine topographie pour le motif P120. À cette étape, deux marches sont visibles : une entre la zone (Z2) et l'espaceur ; et une entre le pied de l'espaceur et la zone (Z3). Pour les autres motifs, l'ondulation du substrat (artefact provenant de l'amincissement de la lame d'observation FIB-STEM) ne permet pas de certifier de la présence de topographie du substrat. Pour plus d'informations, cf. Section 3.2.5.3 (Page 95).

10. cf. Chapitre 2 Section 2.2.4.1 (Page 68).

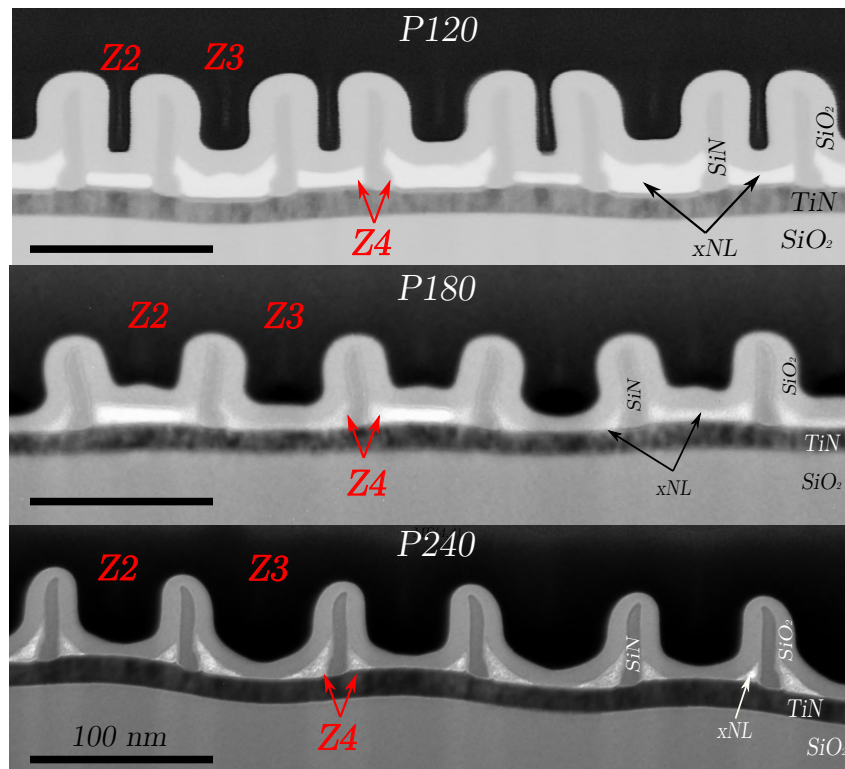


FIGURE 3.12 – Coupes FIB-STEM obtenues pour les motifs P120, P180 et P240 après le dépôt de la xNL entre espaceurs. Un dépôt d'encapsulation au  $\text{SiO}_2$  (10 nm) est réalisé.

L'analyse des clichés FIB-STEM pour les motifs P120, P180 et P240 nous permettent d'obtenir les informations suivantes :

#### Motif P120

- L'épaisseur de xNL à l'intérieur des espaceurs (Z2) n'est pas uniforme : des variations d'épaisseur de 5 à 9 nm sont mesurées<sup>11</sup>.
- Le mouillage de la xNL à l'extérieur des espaceurs (Z3) semble uniforme : environ 13 nm de xNL sont déposés<sup>11</sup>.
- La mouillage de la xNL est asymétrique par rapport au espaceurs (Z4) : à l'extérieur de ceux-ci (Z3), le ménisque mesure environ 22 nm, alors qu'il est non visible à l'intérieur (Z2).

#### Motif P180

- Le mouillage de la xNL est uniforme si l'on considère les épaisseurs par zones.<sup>12</sup>
- L'épaisseur de xNL est d'environ 8 nm à l'intérieur des espaceurs (Z2), et inférieure à 4 nm à l'extérieur de ceux-ci (Z3).
- Le mouillage de la xNL est favorisé à proximité du pied de l'espaceur (Z4, ménisque d'environ 13 nm de hauteur).

11. Les épaisseurs de la xNL mesurées à partir des coupes FIB-STEM sont des ordres de grandeurs, et sont estimées au centre des zones considérées.

12. On remarque cependant la présence d'une non uniformité du niveau de blanc à l'intérieur des espaceurs (Z2 et Z3), pouvant se traduire par une non uniformité du (ou des) matériau en présence.

### Motif P240

- Le mouillage de la xNL est uniforme par zones sur plusieurs motifs adjacents.
- Les épaisseurs de xNL à l'intérieur (Z2) et à l'extérieur des espaceurs (Z3) est difficile à estimer, mais semble très proche de 0 nm. Ce résultat est en contradiction avec les observations réalisées en imagerie BSE et en AFM<sup>13</sup>. La modification de l'épaisseur de la xNL pourrait provenir du dépôt PEALD du SiO<sub>2</sub>, nécessaire pour l'observation FIB-STEM<sup>14</sup>.
- La mouillage de la xNL est asymétrique par rapport aux espaceurs (Z4, 11 nm pour le ménisque de Z2 et 18 nm pour le ménisque de Z3).

Les résultats obtenus par l'analyse des différentes coupes FIB-STEM corroborent les observations réalisées par BSE pour le motif P120 à cette étape.

La présence de ménisques est vérifiée pour chaque motif. Le ménisque le plus haut est toujours le ménisque situé à l'extérieur des espaceurs, recouvrant le pied de l'espaceur.

Aucune optimisation de gravure n'ayant été réalisée pour retirer le pied de l'espaceur, nous ne pouvons savoir si la présence du ménisque est liée à ce dernier et/ou à l'état de surface intrinsèque.

En effet, la hauteur de ces ménisques est importante par rapport aux épaisseurs de la xNL dans les zones Z2 et Z3. Il est possible que leur présence impacte à posteriori l'alignement DSA pour le procédé ACE. Dans ce cas, une optimisation de la gravure du pied de l'espaceur pourrait conduire à un mouillage de la xNL plus uniforme, et ainsi réduire la hauteur du ménisque.

La présence du ménisque peut également être due à une différence d'affinité chimique entre la xNL et le TiN, ainsi que la xNL et le SiN. L'estimation des énergies de surface du SiN et du TiN à chaque étape du procédé et pour les deux motifs est cependant non réalisable. En effet, même si de premières indications pourraient être obtenues avec des simulations de chaque gravure en l'absence de motifs et leur impact sur les affinités du SiN et du TiN vis-à-vis de la xNL, elles ne prendraient par exemple pas en compte la variation locale de densité des espèces réactives à l'origine de la non-uniformité de gravure du SOC en fonction des motifs.

---

13. cf. Figure 3.9 (Page 84) et Figure 3.10 (Page 85).

14. Le dépôt du SiO<sub>2</sub> est réalisé par PEALD. Le dépôt d'une couche d'épaisseur atomique est réalisé en deux étapes : le précurseur BDEAS réagit avec les liaisons pendants disponibles à la surface jusqu'à saturation. Un plasma oxygène est ensuite réalisé pour créer la première couche atomique de SiO<sub>2</sub>. Ces étapes sont ensuite répétées sous forme de cycles jusqu'à obtenir les 10 nm désirés de dépôt SiO<sub>2</sub>. Or, le plasma oxygène peut graver la xNL. Une hypothèse quant à la non-observation de xNL en fond de cavité peut donc être formulée : tant que le dépôt de SiO<sub>2</sub> ne protège pas complètement la xNL, celle-ci est gravée.

**Conclusion de section**

Le mouillage de la xNL par rapport aux espaceurs a été évalué par des analyses BSE, et a été corroboré par des analyses FIB-STEM et AFM. Les principales conclusions sont les suivantes :

- Quatre zones présentant un mouillage différent de la xNL ont été observées : extérieur des motifs (Z1), intérieur (Z2), extérieur (Z3) et flancs (Z4) des espaceurs ; conduisant chacune à une épaisseur différente de xNL.
- L'épaisseur de xNL déposée varie également en fonction de la densité du motif observé (et donc du pitch). Une forte corrélation entre la présence de SOC entre espaceurs et un meilleur mouillage de la xNL peut donc être envisagée et sera investiguée par la suite.
- La présence de ménisques de la xNL est observée à proximité des espaceurs. Une asymétrie de forme est observée : ils sont plus importants à l'extérieur des espaceurs qu'à l'intérieur. On note également que leur épaisseur semble dépendante de la densité du motif analysé.

Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 3.3.

TABLE 3.3 – Tableau récapitulant les différentes observations concernant le mouillage de la xNL (uniforme ou non, pour une zone donnée). L'ordre de grandeur de l'épaisseur de la xNL est également indiqué.

	Z2	Z3	Z4 espaceurs
P120	Non uniforme Ep ∈ [5 nm ; 9 nm]	Uniforme Ep 13 nm	Présence de ménisques asymétriques marqués côté pied de l'espaceur
P180	Uniforme Ep 8 nm	Uniforme Ep 4 nm	
P240	Uniforme Ep > 0 nm	Uniforme Ep > 0 nm	

**3.2.4 Retrait par gravure humide des espaceurs**

Après le dépôt et la réticulation de la xNL, les espaceurs sont retirés par gravure humide HF 1% pendant 60 secondes. Cette étape est rappelée en Figure 3.13 et a pour objectif de créer un espace vacant entre deux domaines de xNL, permettant le greffage d'un guide chimique affine au bloc de PS.

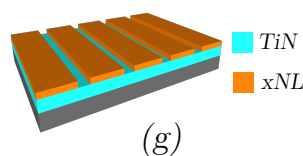


FIGURE 3.13 – Rappel de la représentation schématique de l'étape étudiée après retrait humide des espaceurs.

Les motifs obtenus à l'issue de cette étape doivent donc posséder les caractéristiques du cahier des charges suivant, qui seront évaluées dans cette section :

- Conservation de la non-préférentialité de la xNL vis-à-vis du L32 après HF 1% (ie. affinité de surface).
- Conservation physique de la xNL sur le substrat, sans modification de morphologie par rapport à l'étape précédente.
- Retrait complet des espaceurs permettant la création d'un espace de greffage pour le guide de chemo-épitaxie.

### 3.2.4.1 Évaluation de l'impact du HF sur la neutralité de la xNL

Pour évaluer l'impact du HF 1% sur la neutralité de la xNL, des tests ont été réalisés en surface libre. Les épaisseurs, les angles de contact de l'eau, *Water Contact Angle* (WCA) et les énergies de surface (totale  $\gamma_{totale}$  et polaire  $\gamma_{polaire}$ ) ont été évaluées en fonction du temps de HF appliqué sur le film de xNL déposé sur un substrat TiN. Ils sont comparés à la référence dont les propriétés ont été évaluées en l'absence de traitement HF. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 3.4. Deux durées de HF ont été choisies : 60s (temps de HF 1% réalisé pour le procédé ACE) et 90s, pour s'assurer du maintien des propriétés d'épaisseur et de neutralité sur une gamme plus importante de temps de traitement HF.

TABLE 3.4 – Évaluation de l'épaisseur, de l'angle de goutte de l'eau (WCA), de l'énergie de surface  $\gamma$  (totale et polaire) et de la défektivité pour la xNL après dépôt et recuit (procédé de référence) et après 60s ou 90s de HF 1%.

	Après dépôt et recuit	Après HF 1% 60s	Après HF 1% 90s
Épaisseur (nm)	$8,7 \pm 0,8$	$8,7 \pm 0,8$	$8,8 \pm 0,9$
WCA (°)	$77,5 \pm 0,7$	$77,8 \pm 0,3$	$77,3 \pm 0,3$
$\gamma_{totale}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	$40,8 \pm 9,4$	$40,3 \pm 10,4$	$41,5 \pm 12,6$
$\gamma_{polaire}$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	$3,6 \pm 2,4$	$4,7 \pm 2,4$	$4,3 \pm 2,8$

Les épaisseurs ne varient pas avec les temps de HF appliqués, tous comme les WCA : le maintien de la xNL est donc assuré après 60s de traitement HF 1%.

On remarque que les mesures d'énergies de surface totale et polaires présentent une forte incertitude de mesure. Elle provient de la forte incertitude de mesure d'angle de contact du diiodométhane (résultats non reportés). Par la suite, les considérations d'énergies de surface seront donc basées sur l'étude des WCA.

### 3.2.4.2 Évaluation de l'impact du HF sur le maintien de la xNL

L'impact du HF 1% a ensuite été évalué en présence de motifs. La Figure 3.14 présente un cliché CD-SEM ainsi qu'un cliché BSE obtenus pour le motif P240 à la même localisation.

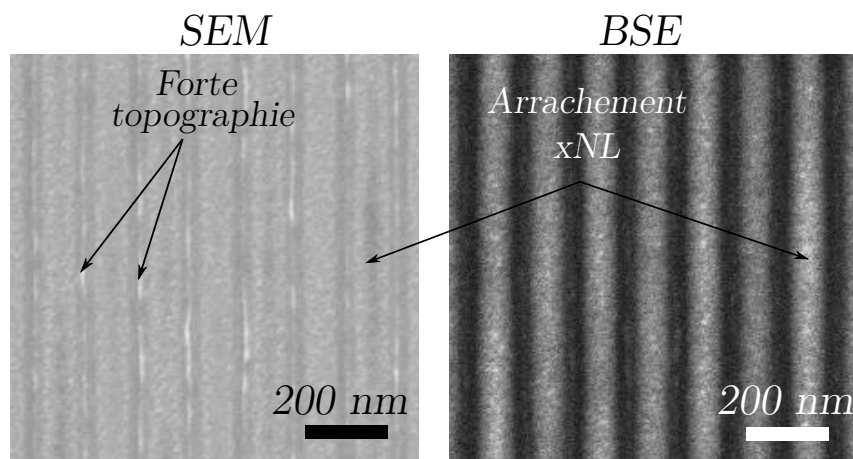


FIGURE 3.14 – Images CD-SEM (à gauche) et BSE (à droite) obtenues pour le motif P240 après retrait des espaceurs par HF.

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces clichés :

- La présence d'une forte topographie, visible sur le cliché CD-SEM, semble significative des ménisques de la xNL, observés à l'étape précédente à l'extérieur des espaceurs. On remarque que cette topographie n'est pas uniforme le long des motifs.
- Certaines zones, sur l'image CD-SEM, présentent un niveau de gris plus sombre. Ces zones sont associées, sur le cliché BSE, à un niveau de gris plus clair. Une épaisseur de xNL plus faible est donc observée.

L'imagerie du motif P240 en bord de champ a permis de localiser les zones d'arrachement de la xNL. Cet arrachement se produit à l'intérieur des espaceurs (Z2).

- Enfin, nous pouvons également observer l'absence de liseré blanc à l'ancien emplacement des espaceurs. Si l'espaceur avait été totalement retiré, ou simplement partiellement, ce signal aurait dû être visible. Deux hypothèses peuvent donc être émises : soit le ménisque de la xNL s'est partiellement affaissé, ne laissant pas d'espace disponible pour le greffage du guide, soit le BSE ne permet pas d'observer des résolutions latérales inférieure à une dizaine de nanomètres (dans les conditions d'imagerie sélectionnées).

L'analyse de topographie sur ce motif a été réalisée par AFM à l'aide d'une pointe TESP-SS. Le cliché obtenu est présenté en Figure 3.15.

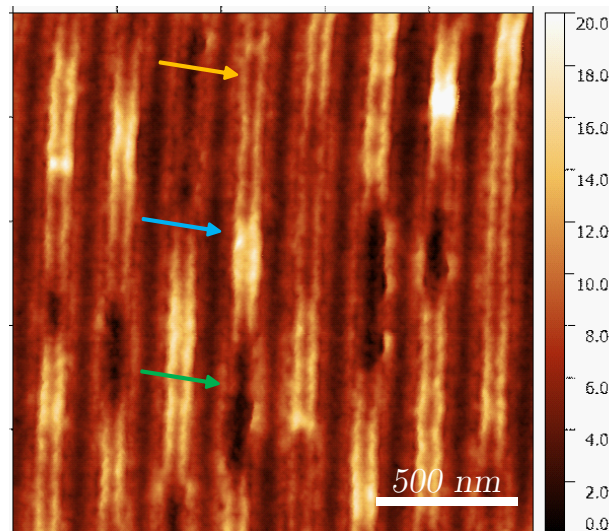


FIGURE 3.15 – Image AFM obtenue pour le motif P240 après retrait humides des espaceurs, à l'aide d'une pointe TESP-SS.

Sur ce cliché, des zones de forte topographie (en blanc) sont visibles. On remarque également la présence de zones sombres, également observées sur les clichés CD-SEM, significatives d'un arrachement localisé de la xNL. Sur le cliché AFM, trois localisations ont été sélectionnées pour quantifier la topographie. Elles sont matérialisées par des flèches de couleur (de haut en bas : jaune, bleue et verte). Les profils correspondants à ces localisations sont présentés en Figure 3.16<sup>15</sup>.

15. Les couleurs des encadrés correspondent aux couleurs des flèches de la Figure 3.15.

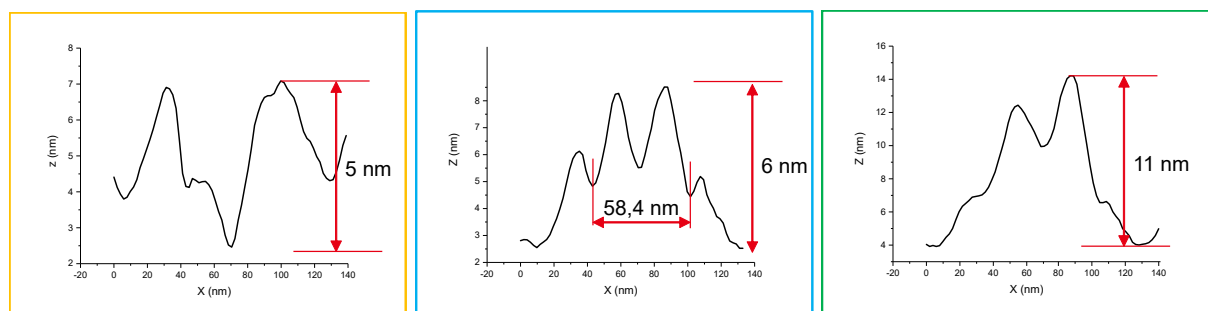


FIGURE 3.16 – Profils de hauteur obtenus à partir du cliché AFM présenté en Figure 3.15. Pour ces profils, le cadre de couleur représente la flèche considérée. Ces profils sont présentés pour la zone à l’extérieur des espaces (Z3).

Si les profils présentés n’ont pas exactement la même signature, nous pouvons observer la variation de la hauteur des ménisques en zone (Z3) entre les différents profils, allant de 5 à 11 nm pour le motif P240.

Les signaux CD-SEM et BSE ont également été évalués pour le motif P120. Les clichés associés sont présentés en Figure 3.17.

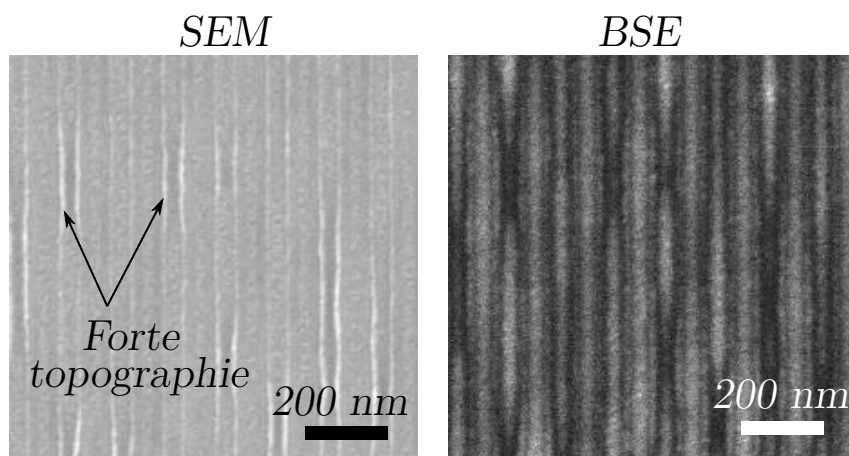


FIGURE 3.17 – Images CD-SEM (à gauche) et BSE (à droite) obtenues pour le motif P120 après retrait des espaces par HF.

La présence de forte topographie des ménisques de xNL est observée pour le motif P120, de manière similaire aux observations réalisées pour le motif P240. À l’aide du cliché BSE, nous pouvons également observer que le mouillage de la xNL est non uniforme le long des lignes en zone Z2 pour le motif P120, tel que présenté précédemment en Section 3.2.3 (Page 86). Or, aucun arrachement de xNL n’est visible. Nous pouvons donc en déduire que la présence de SOC favorise l’intégrité de la xNL dans ces zones.



**Conclusion de section**

Suite aux observations réalisées en CD-SEM, AFM et BSE, nous pouvons émettre les conclusions suivantes :

- La présence de xNL après HF 1% est vérifiée.
- Les ménisques présents à l’extérieurs des espaceurs (Z3) ont une hauteur variable (de 5 à 11 nm sur le cliché analysé). Cette variation de hauteur est observée pour différents motifs (P120 et P240 par exemple).
- La présence ou l’absence d’un espace de greffage de guide n’a pas pu être vérifiée par BSE ou AFM à cette étape <sup>a</sup>.

Deux configurations peuvent donc être proposées à cette étape (en considérant un retrait total du SiN par gravure humide HF). Elles sont résumées en Figure 3.18.

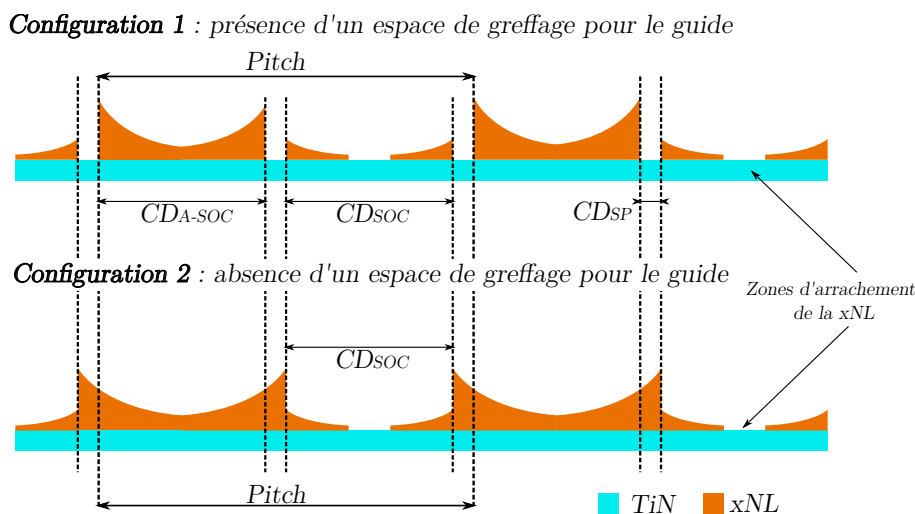


FIGURE 3.18 – Configurations possibles de la pré-structuration du substrat après retrait des espaceurs.

<sup>a</sup>. Le retrait complet des espaceurs est démontré à l’aide d’une coupe FIB-STEM à l’étape DSA dans une section ultérieure (cf. Page 95).

**3.2.5 Évaluation du greffage du guide et impact à l’étape DSA**

Après le retrait des espaceurs par gravure humide, le guide hPS est greffé au substrat. Le CPB est ensuite déposé et auto-assemblé, avant une étape de retrait PMMA par gravure sèche. La Figure 3.19 rappelle les représentations schématiques de ces différentes étapes. Seules les caractérisations effectuées aux étapes (h) et (j) sont présentées dans cette section.

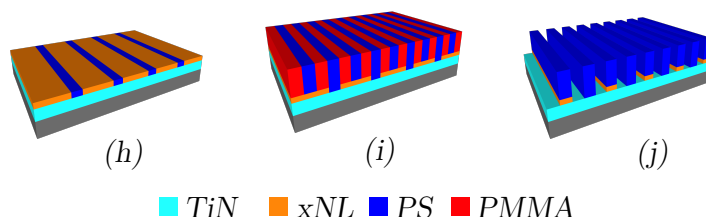


FIGURE 3.19 – Rappel des représentations schématiques des étapes caractérisées dans cette section.

### 3.2.5.1 Évaluation du greffage du guide hPS

Le greffage du guide hPS sur le substrat est tout d'abord évalué. Deux images BSE obtenues pour les motifs P120 et P240 sont présentées en Figure 3.20. Si l'on compare ces clichés après retrait de l'espaceur<sup>16</sup>, on observe que :

- La signature du ménisque de la xNL est toujours présente sur les images BSE après greffage du guide ;
- La non-uniformité du mouillage de la xNL pour le motif P120 est cohérente avec les observations réalisées aux étapes précédentes ;
- Les zones où la xNL a été arrachée ne sont plus visibles pour le motif P240. On en déduit que le greffage du hPS a eu lieu dans ces zones.

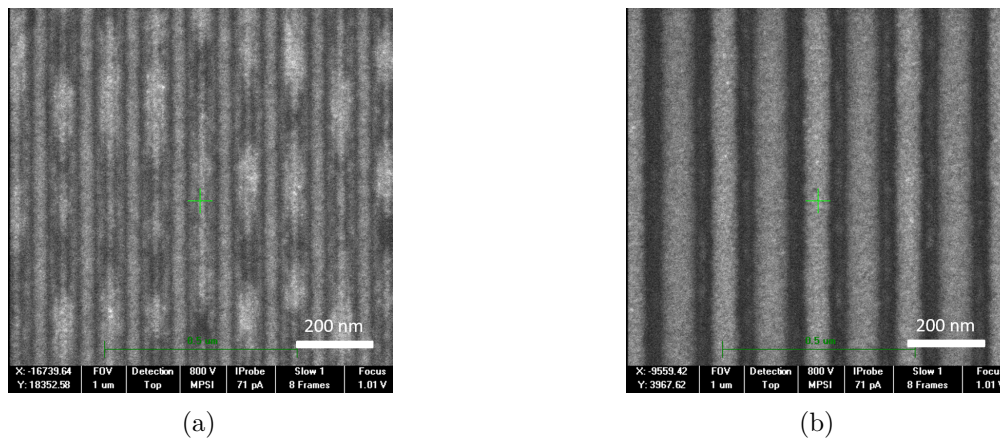


FIGURE 3.20 – Images BSE obtenues après greffage du guide pour les motifs (a) P120 et (b) P240.

Comme explicité en introduction de ce Chapitre<sup>17</sup>, la cartographie de défektivité obtenue à l'étape DSA démontre un alignement pour les motifs autour MF4(2) (motif P120). Cependant, aucun alignement n'est présent pour les motifs dont le MF est plus important, incluant les motifs P180 et P240.

Une hypothèse quant au non alignement du L32 pour les MF élevés peut être formulée. Le greffage de chaînes de hPS dans les espaces où la xNL a été arrachée modifierait localement le caractère non-préférentiel nécessaire à l'alignement des zones extérieures aux guides en chemo-épitaxie. L'alignement du L32 ne serait donc pas favorisé dans ses zones, conduisant à une défektivité élevée. La modification de la chimie du guide sera envisagée ultérieurement dans le but de favoriser l'alignement.

Les travaux exposés par la suite dans cette section s'intéressent aux motifs présentant un alignement DSA. L'objectif est de comprendre l'impact de la présence de ménisques de mouillage de la xNL sur l'alignement DSA pour le MF4(2).

16. cf. Figure 3.17 en Page 92 pour le motif P120 et 3.14 et Figure en Page 90 pour le motif P240.

17. cf. Figure 3.1 en Page 78.

### 3.2.5.2 Compréhension des phénomènes à l'origine de l'alignement DSA

Une image BSE obtenue pour le motif P190 à l'étape DSA après retrait PMMA est présentée en Figure 3.21c<sup>18</sup>. Elle est comparée à une image BSE obtenue pour un assemblage en surface libre à conditions expérimentales équivalentes (Figure 3.21a) et à une image BSE obtenue pour un motif non commensurable de pitch 175 nm (Figure 3.21b). Sur ces images, le bloc de PS restant est en sombre, issu du contraste avec le TiN dont le numéro atomique apparaissant est plus élevé.

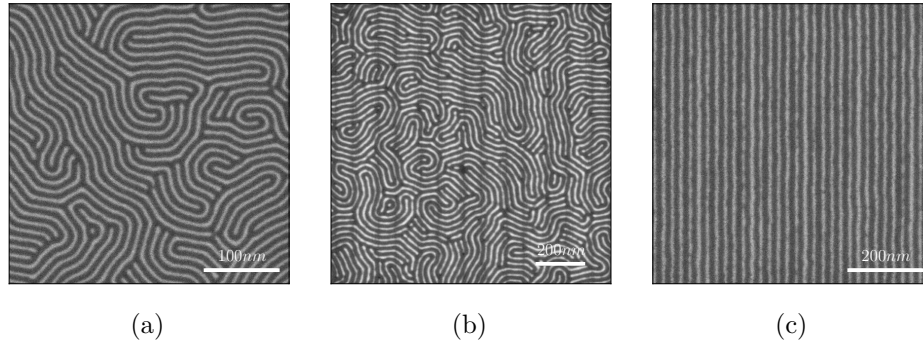


FIGURE 3.21 – Images BSE obtenues à l'étape DSA pour (a) un motif en surface libre (en l'absence de guides), (b) un motif dont les guides sont non commensurables pour le L32, (c) le motif P190, un motif le quel un alignement DSA est observé.

La différence entre un motif imagé en surface libre (a) et un motif non commensurable (b) est visible par de fines bandes sombres régulièrement espacées. Ces bandes sont caractéristiques des ménisques de la xNL (deux ménisques pour un pitch de 175 nm). Nous pouvons en déduire que le temps de gravure appliqué pour retirer le PMMA et la sous-couche n'est pas suffisant pour retirer le ménisque dans ces zones.

En analysant l'image (c), nous observons que les bandes sombres sont régulièrement espacées et de largeur équivalentes les unes par rapport aux autres. Le contraste de l'image indique donc que les bandes de ménisques de xNL sont situées sous le bloc de PS.

Une coupe FIB-STEM a été réalisée à cette étape dans le but d'obtenir plus d'informations à propos de la localisation des ménisques de la xNL dans le cas d'un motif aligné par DSA. Ce cliché FIB-STEM obtenu pour le motif P120 est présenté en Figure 3.22.

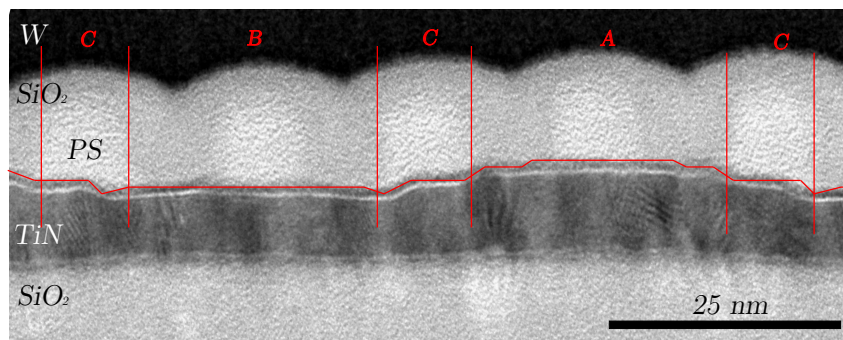


FIGURE 3.22 – Coupe FIB-STEM obtenue à l'étape DSA après retrait PMMA pour le motif P120 présentant un alignement DSA. Un dépôt d'encapsulation de SiO<sub>2</sub> de 10 nm est réalisé au dessus des motifs. La topographie du substrat est matérialisée par un liseré rouge.

18. Clichés BSE obtenus à l'étape DSA après une création de guide issus de lithographie immersion.

La topographie du substrat est matérialisée par un liseré rouge horizontal. La surface n'est pas plane et cette observation n'est pas un artefact de mesure. En effet, la couche de SiO<sub>2</sub> sous-jacente au TiN ne présente pas de topographie. Elle provient donc probablement des différentes étapes de pré-structuration du procédé ACE.

Des clichés, réalisés à plus faible grossissement (résultats non reportés) semblent montrer que la position des plots de PS observés sur cette coupe est répétable. Trois zones distinctes semblent se démarquer à la vue de l'image FIB-STEM : les zones A et B de largeur de l'ordre de 1,5 L<sub>S</sub> et la zone C de largeur d'environ 0,5 L<sub>S</sub>. On remarque également que nous ne sommes pas en mesure de détecter et de localiser les ménisques de la xNL.

L'étude des phénomènes à l'origine de la topographie du substrat pourrait donc nous permettre de comprendre le positionnement des blocs de PS par rapport à l'ancien emplacement des espaceurs.

### 3.2.5.3 Évaluation et origines de la topographie du substrat

Après avoir quantifié la topographie du TiN par AFM, nous émettrons des hypothèses probables sur les origines de cette topographie du substrat.

#### Quantification de la topographie du TiN

Après avoir suivi chaque étape du procédé ACE jusqu'à l'étape DSA, un retrait total des matériaux polymères est effectué sur un échantillon dédié. Cette étape est réalisée par gravure sèche (plasma O<sub>2</sub>). La topographie du substrat est alors mesurée par AFM à l'aide d'une pointe TESP-SS. Les résultats sont présentés en Figure 3.23.

Une observation préalable de l'échantillon a été réalisée par BSE. Aucun contraste n'étant visible sur ces clichés d'imagerie, nous en avons déduit que seul le TiN était en présence. L'espaceur a donc été totalement retiré à l'étape HF 1%.

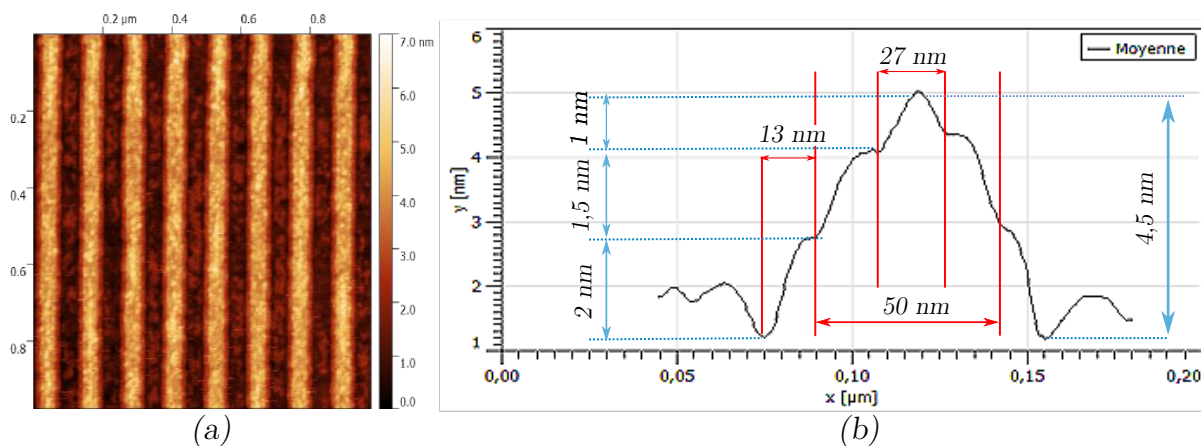


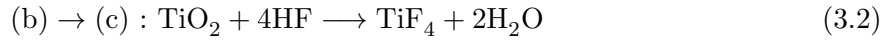
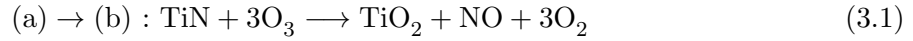
FIGURE 3.23 – Image AFM (a) du substrat TiN (après DSA et retrait plasma des matières organiques) obtenue pour le motif P120 à l'aide d'une pointe TESP-SS et (b) profil d'une ligne moyennée le long d'une ligne sur l'image AFM.

Les mesures AFM montrent la présence de trois marches dans le substrat de TiN. La topographie totale du substrat est mesurée à 4,5 nm.

*Mais quelles sont les phénomènes à l'origine de la topographie du substrat ?*

**Origines de la topographie du substrat**

Lorsque le TiN est déposé en film mince sur un substrat, une couche d'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) (oxyde natif) se forme au contact de l'oxygène présent dans l'air, selon l'équation de réaction (3.1). L'épaisseur d'oxyde formée pour le TiN déposé par PECVD est estimée à quelques nanomètres. Le TiN est inerte chimiquement au HF, contrairement au TiO<sub>2</sub> natif. Celui-ci réagit chimiquement en présence de HF pour former du TiF<sub>4</sub> volatil et de l'eau, tel que décrit dans l'équation (3.2).



Le retrait par HF du TiO<sub>2</sub> est une première source de topographie du substrat dans le cadre du procédé ACE. En effet, après transfert des motifs dans l'empilement SOC/SiARC, le SiARC est retiré par HF, retirant dans le même temps l'oxyde natif du TiN. Un nouvel oxyde natif est alors re-créé avant le dépôt du SiN. Les représentations schématiques de ces étapes du procédé ACE, en incluant l'effet du HF sur le substrat, sont illustrées en Figure 3.24.

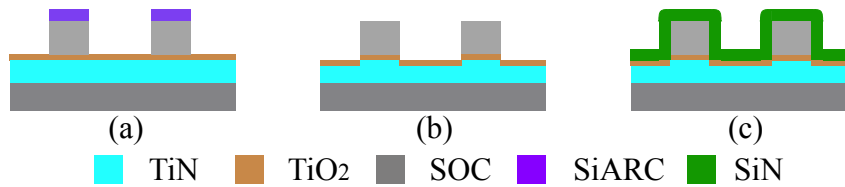


FIGURE 3.24 – Représentations schématiques de certaines étapes du procédé ACE incluant l'impact du HF sur l'oxyde natif du TiN.

La chimie de gravure utilisée pour l'ouverture des espaceurs semble également être une source probable de topographie du TiN. On remarque que les coupes FIB-STEM présentées précédemment présentaient déjà deux marches dans le TiN<sup>19</sup>.

La gravure des espaceurs étant une gravure avec un bombardement d'ions, il est possible qu'une pulvérisation du TiN ait lieu à l'extérieur des espaceurs (Z3). La représentation schématique à l'issue de l'étape de gravure des espaceurs est présentée en Figure 3.25e.

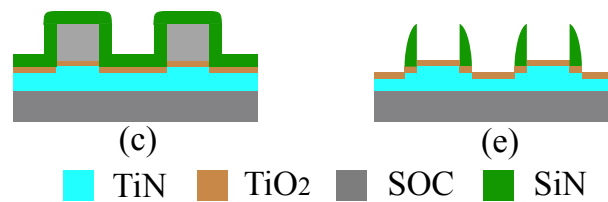


FIGURE 3.25 – Représentations schématiques de certaines étapes du procédé ACE incluant l'impact potentiel de la gravure SiN sur le TiN.

L'étape de retrait du SiARC et la gravure de l'espaceur sont donc deux origines probables pour la topographie du substrat en TiN. Or, une troisième marche est visible en Figure 3.23. Des tests complémentaires devront être menés pour comprendre son origine.

La topographie du substrat (mesurée à 4,5 nm) semble non-négligeable dans le cadre du procédé ACE. Un dépôt de TiN par PEALD peut être envisagé, afin de diminuer l'épaisseur de TiN oxydé. L'épaisseur de l'oxyde natif du TiN déposé par PEALD sera plus faible d'environ 1

19. cf. Figure 3.12 en Section 3.2.3 en Page 87.

nm que celui du TiN déposé par PVD. Ces mesures ont été vérifiées par les équipes en charge de l'étape de dépôt et de la stabilité des procédés.

### Conclusion de section

L'étude de l'étape DSA nous a permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- Le retrait total de l'espaceur est réalisé lors des 60s de HF 1%.
- Le ménisque de la xNL est situé sous le bloc de PS à l'étape DSA.
- Le substrat de TiN possède une topographie totale de 4,5 nm.

### 3.2.6 Conclusions

Les travaux exposés sont basés essentiellement sur des résultats obtenus par imagerie BSE, et confirmés par deux techniques complémentaires, que sont l'AFM et le FIB-STEM.

Différents aspects ont été abordés, notamment la détection de couches carbonées résiduelles après gravure, originaires d'un phénomène de microloading ; d'un mouillage non uniforme de la sous-couche réticulée en fonction des densités de motifs ; ou encore de l'arrachement de cette dernière après traitement HF.

Cette méthode nous a également permis de réaliser des mesures reproductibles en quelques secondes, au contraire des coupes FIB-STEM, demandant près de 7h de préparation pour un échantillon. Aucune autre méthode, disponible au CEA en salle blanche et dont nous avons connaissance, ne nous permet d'étudier ces phénomènes avec une telle sensibilité et un tel rendement.

Dans le domaine de la micro-électronique, le BSE est principalement utilisé pour quantifier les compositions d'empilements multicouches GaN/AlGaIn [Ishido et al., 2007, Knauer et al., 2013]. Cependant, la littérature ne reporte pas de publications à propos de la caractérisation de matériaux carbonés en micro-électronique, au contraire de la biologie. Dans ce domaine, la composition des tissus osseux [Bell, 1990] et dentaires [Boyde and Jones, 1983] peuvent par exemple être caractérisées par imagerie BSE.

Les travaux reportés dans cette section à l'aide du BSE sont donc des travaux novateurs en micro-électronique. Ils ont été présentés à la conférence Journées Nationales des Technologies Émergentes (Grenoble, France) et DSA Symposium (Milan, Italie) en 2019.

### 3.3 Compréhension des phénomènes à l'origine de l'alignement DSA pour le procédé ACE

Les résultats reportés dans la partie précédente sont issus de guides obtenus par lithographie e-beam. Ainsi, les motifs sont directement imprimés dans la résine à l'aide d'un faisceau électronique. Cette particularité lui confère une grande liberté dans les motifs à dessiner, ce qui est utile à la mise en place de nouveaux procédés.

Cependant, cette méthode directe d'écriture est lente, limitant le nombre de motifs pouvant être réalisés pour un échantillon, mais également le nombre d'échantillons pouvant être obtenus. De plus, des variations de  $CD_{SOC}$  pouvant atteindre les 10 nm (intra et inter-plaques) ont été observées, ne permettant pas d'évaluer avec précision la reproductibilité du procédé ACE.

Un transfert du procédé en lithographie optique 193i a donc été réalisé. L'utilisation d'un masque (dont les dimensions des motifs sont préalablement définis<sup>20</sup>) permet d'exposer de nombreux champs sur une plaque en quelques minutes seulement, tout en assurant une forte reproductibilité des motifs réalisés (variations de CD à l'étape de lithographie de l'ordre de 1 nm intra et inter-plaques).

L'évaluation de l'impact du changement de différents paramètres procédé sur l'alignement DSA sera donc plus adéquate par lithographie 193i, limitant les éventuels changements de commensurabilité des guides.

Le transfert de procédé de lithographie e-beam vers la lithographie 193i a été réalisé de telle façon que tous les autres paramètres expérimentaux restent inchangés<sup>21</sup>. Le guide de chemo-épitaxie utilisé est un guide hPS greffable. Les résultats d'alignement obtenus pour deux échantillons réalisés par les deux techniques sont présentés sous forme de cartographies de défektivité en Figure 3.26.

La cartographie de défektivité issue de guides de lithographie 193i (Figure 3.26b) pour un guide hPS montre des résultats similaires à ceux obtenus en e-beam (Figure 3.26a). Un début d'alignement est observé pour MF4(2)<sup>22</sup>, mais pas pour les MF6(3) et MF8(4). Ces motifs sont identifiés par des ronds rouges<sup>23</sup> sur la Figure 3.26b. On remarque également l'apparition de zones supplémentaires avec un début d'alignement.

---

20. cf. Chapitre 2, Section 2.2.2 (Page 64).

21. Paramètres expérimentaux décrits dans le Chapitre 2, Section 2.2.1 en Page 60.

22. cf. Chapitre 2, Section 2.2.2 (Page 63).

23. cf. Chapitre 2, Section 2.2.3 (Page 66).

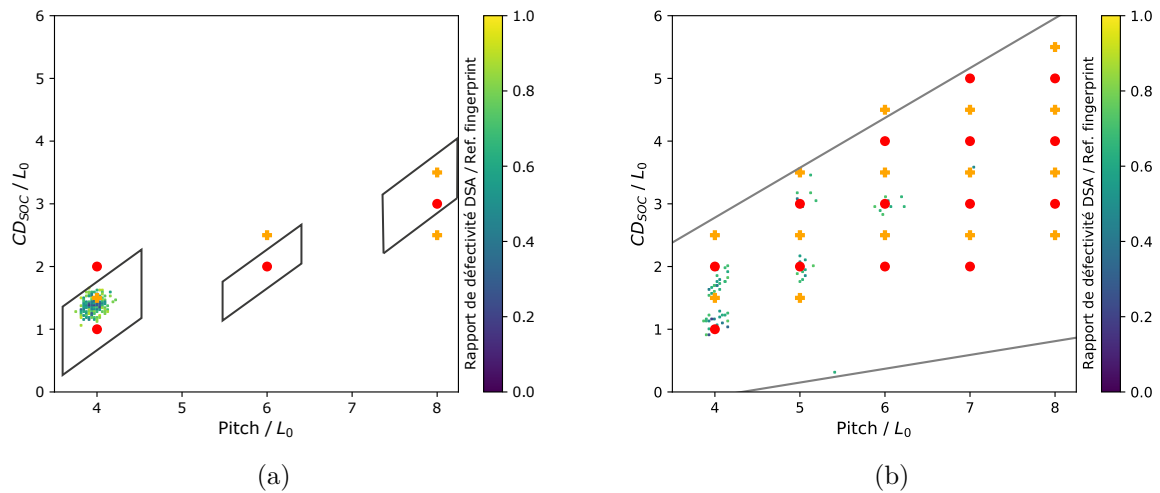


FIGURE 3.26 – Comparaison des cartographies de défektivité obtenues à partir de guides issus de lithographie (a) e-beam et (b) 193i pour un guide greffable hPS.

Commensurabilités théoriques + de la chemo-épitaxie et ● de la grapho-épitaxie.

Si un début d’alignement est observé, la défektivité DSA reste supérieure à la moitié de celle observée en surface libre, et aucun motif ne présente  $0 \text{ def}/\mu\text{m}^2$  (absence de pixels violet sur la Figure 3.26b).

Les observations réalisées lors de la caractérisation du procédé e-beam semblent donc toujours valides. Les chaînes du guide se greffent sur le substrat à l’ancien emplacement des espaceurs. Elles se greffent également aux endroits où la xNL a été arrachée, ne favorisant donc pas l’alignement, notamment pour les MF6(3) et MF8(4). L’emploi d’un guide greffable constitué de chaînes de hPS semble donc défavorable à la neutralité de la xNL à l’extérieur des guides de chemo-épitaxie.

L’optimisation de ce procédé est donc étudiée dans la suite de ce chapitre. L’objectif est d’établir un nouveau procédé de référence présentant des zones de défektivité à  $0 \text{ def}/\mu\text{m}^2$ , ainsi que de comprendre les mécanismes d’alignement en jeu pour celui-ci. Évaluons tout d’abord l’impact de la modification du guide sur l’alignement DSA.



### 3.3.1 Impact de la modification du guide de chemo-épitaxie

#### 3.3.1.1 Description des configurations théoriques étudiées

Pour comprendre l'impact du guide sur l'alignement DSA après le retrait humide des espaceurs (étape (h) procédé ACE), trois types de greffage sont étudiés :

- (a) Aucun guide n'est greffé ;
- (b) Un guide hPS est greffé<sup>24</sup> ;
- (c) Un guide PS-*r*-PMMA est greffé.

La Figure 3.27 illustre les deux configurations possibles en présence (configuration 1) ou en l'absence (configuration 2) d'un espace de greffage d'un guide.<sup>25</sup>

Pour ces configurations, trois localisations sont définies (telles que décrites sur la Figure 3.27) :

- A** Zones où la xNL a partiellement été arrachée. La présence de ces zones est vérifiée dans les deux configurations, à conditions qu'aucun résidu de SOC ne soit présent. Si des résidus de SOC sont présents, la xNL est considérée comme intègre.
- B** Zones où la présence de xNL est démontrée. Un greffage partiel du guide est alors possible, et doit être analysé.
- C** Espace vacant permettant le greffage d'un guide. Cette zone n'existe que pour la configuration 1. Les considérations quant à la présence du contraste chimique entre le guide et la xNL ne seront donc à prendre en compte que pour la configuration 1.

L'évaluation des propriétés de greffage des différentes sous-couches a été réalisée en surface libre (en l'absence de motifs). Les résultats sont présentés dans la section suivante.

#### 3.3.1.2 Évaluation de l'impact de la modification du guide en surface libre

Trois hypothèses pouvant être à l'origine d'un comportement différent à l'étape DSA sont étudiées dans cette section :

- La présence de contraste chimique entre la xNL et le guide greffé (ou le TiN). L'impact de ce contraste chimique sera différencié en fonction de la configuration étudiée.
- Le greffage potentiel du guide chimique sur la xNL, ce qui modifierait alors son énergie de surface.
- La présence de résidus de SOC.

Dans un premier temps, le contraste chimique sera étudié pour la configuration 1. Les résultats obtenus pour cette configuration seront ensuite adaptés à la configuration 2.

---

24. Le guide hPS est le guide de chemo-épitaxie employé dans le cadre des résultats présentés précédemment .

25. Pour rappel, ces deux configurations ont été établies en Section 3.2.4.2 (Page 93).



**Configuration 1 : Évaluation du contraste chimique (Zones A et C)**

Les épaisseurs et les angles de contact avec l'eau (WCA) des différents matériaux en présence (TiN, xNL, hPS et PS-*r*-PMMA) sur la Figure 3.27 ont été mesurés et sont résumés dans le Tableau 3.5.

TABLE 3.5 – Évaluation de l'épaisseur et de l'angle de goutte de l'eau (WCA) pour différents matériaux, mesurés en l'absence de motifs et pour leur procédé de référence.

	<b>TiN</b>	<b>xNL post HF</b>	<b>hPS</b>	<b>PS-<i>r</i>-PMMA</b>
Épaisseur (nm)	-	8,7 ± 0,8	7,6 ± 0,5	5,9 ± 0,7
WCA (°)	11,6 ± 1,3	77,5 ± 0,7	86,7 ± 0,2	76,1 ± 0,2

Dans un premier temps, les propriétés des couches greffées (hPS et PS-*r*-PMMA) sont comparées à celles de la xNL après HF.

Le hPS est plus hydrophobe que la xNL, permettant un contraste chimique entre les deux couches. Ce contraste sera cependant défavorable à l'alignement dans les zones A, dans le cas d'arrachement de la xNL.

Le PS-*r*-PMMA a un WCA de  $76.1 \pm 0.2^\circ$ , très proche de celui de la xNL. Aucun contraste chimique ne sera donc observé entre le PS-*r*-PMMA et la xNL, ce qui est favorable à l'alignement dans les zones A, mais défavorable à l'alignement global.

Si toutefois aucun guide n'est greffé, alors le contraste chimique sera régité par l'état de surface du substrat (TiN) et de la xNL. Le WCA du TiN après dépôt est mesuré à environ  $12^\circ$ <sup>26</sup>. Le TiN est donc affine au PMMA. Ainsi, les résultats d'alignement obtenus lorsqu'aucun guide n'est greffé seront similaires à ceux obtenus pour un guide hPS.

Notons qu'en l'absence de guide, le greffage sélectif n'est pas considéré, et une différence de WCA pour la xNL peut être observée en présence du hPS ou en son absence, pouvant conduire à des différences d'alignement à l'étape DSA.

---

26. Cette mesure est donnée à titre indicatif et a été réalisée pour le TiN après dépôt. L'évaluation de l'énergie de surface du TiN après intégration complète est délicate à réaliser. En effet, chaque étape du procédé modifie le TiN localement, dépendamment des zones considérées (intérieur et extérieur des espaceurs), et des dimensionnels de ces motifs (P120, P180 et P240). L'étape d'obtention des espaceurs est un exemple de variation locale d'énergie de surface du substrat (cf. Section 3.2.2 à partir de la Page 81), avec la présence (ou non) de résidus de SOC à l'intérieur des espaceurs, alors qu'à l'extérieur, seul le TiN est présent.

**Configuration 2 : Évaluation du contraste chimique (Zone A)**

Les résultats obtenus pour la configuration 1 peuvent être adaptés dans le cadre de la configuration 2, en l'absence d'un espace de greffage de guide. Les conclusions prises en compte sont les suivantes pour la zone A :

- Le greffage d'un guide hPS dans les zones où la xNL a partiellement été arrachée est défavorable à un alignement DSA.
- Au contraire, le greffage d'un PS-*r*-PMMA dans cette zone est favorable à l'alignement du CPB, puisqu'aucun contraste n'est observé entre le PS-*r*-PMMA et la xNL.
- Dans le cas de l'absence de greffage d'un guide, les résultats obtenus pour la configuration 1 sont toujours valables.

Dans le cas de la configuration 2, l'absence d'espace de greffage de guide nous amène à nous questionner sur la probabilité de cette configuration à diriger le CPB à longue distance.

Nous rappelons la présence d'un ménisque de xNL important du côté du pied de l'espaceur. Il est possible que la surface des flancs de ce ménisque présente une énergie de surface différente du matériau xNL. Il est également possible que l'alignement DSA provienne uniquement de la présence de topographie induite par ce ménisque.

Intéressons-nous à présent au potentiel greffage d'un guide sur la xNL. Ces résultats sont valides pour les deux configurations.

**Évaluation du greffage sélectif (Zone B)**

Dans le cadre du procédé ACE, le guide de chemo-épitaxie doit se greffer au substrat, tout en ne se greffant pas sur la xNL. Cette caractéristique est désignée par le terme de greffage sélectif. Un greffage partiel (ou total) du guide sur la xNL peut cependant avoir lieu, modifiant défavorablement l'énergie de surface de la xNL. Le Tableau 3.6 résume les résultats de greffage sélectif, en termes d'épaisseurs et de WCA, obtenus pour le hPS et le PS-*r*-PMMA vis-à-vis de la xNL.

Après avoir appliqué un traitement HF 1% pendant 60s, le guide est déposé par spin-coating au dessus de la xNL. Il est ensuite recuit, puis rincé par PGMEA pour retirer les chaînes non greffées. La modification des propriétés d'épaisseurs et de WCA indique alors si le greffage de la sous-couche est total, partiel ou inexistant.

TABLE 3.6 – Évaluation de l'épaisseur et de l'angle de goutte de l'eau (WCA) pour différents matériaux.

	xNL post HF	xNL post HF + hPS	xNL post HF + PS- <i>r</i> -PMMA
Épaisseur (nm)	8,7 ± 0,8	9,6 ± 0,8	9,5 ± 0,9
WCA (°)	77,5 ± 0,7	80,4 ± 0,2	75,1 ± 0,3

Le WCA de la xNL augmente après greffage sélectif du hPS (environ +3°) : un greffage partiel du hPS a lieu sur la xNL.

Une diminution du WCA de la xNL (environ -2°) est observée après greffage du PS-*r*-PMMA. La différence de WCA entre le PS-*r*-PMMA et la xNL après greffage sélectif n'est que d'un degré. Elle sera considérée comme non significative par la suite. Dans tous les cas, si un greffage sélectif avait lieu, il n'aurait simplement pour conséquence que l'augmentation de l'épaisseur de la xNL, les deux couches ayant une énergie de surface similaire.

Les augmentations d'épaisseurs (environ +1 nm) obtenues pour le greffage sélectif semblent indiquer un greffage partiel des guides (hPS ou PS-*r*-PMMA) sur la xNL.

Évaluation de la présence de SOC en fonction des motifs

Le décollement de la xNL a été démontré pour les motifs ne présentant pas de résidus de SOC en Section 3.2.4 pour des motifs issus de lithographie e-beam. Au contraire, si des résidus de SOC sont présents, l'arrachement de la xNL est moins important. Elle conserve ainsi ses propriétés de sous-couche non-préférentielle. Dans le cas d'une lithographie 193i, une analyse de présence du SOC en fonction des pitch et  $CD_{SOC}$  a été réalisée par BSE, avec un protocole identique menant aux résultats présentés en Section 3.2.2. La présence (ou non) de résidus de SOC en fonction des rapports  $\frac{P}{L_S}$  et  $\frac{CD_{SOC}}{L_S}$  est indiquée dans le Tableau 3.7.

TABLE 3.7 – Tableau récapitulatif de la présence de SOC à l'étape espaceur pour différents motifs, réalisée par BSE, avec : ✓ présence de SOC et ✗ absence de SOC.

$\frac{P}{L_S} \& \frac{CD_{SOC}}{L_S}$	2	3	4
4	✓		
5	✓	✓	✗
6	✓	✓	✗
7	✗	✗	✗
8		✗	✗

Conclusion de section

L'influence des différents guides étudiés (hPS, PS-r-PMMA et absence de greffage de guide) sur la conservation de la non-préférentialité de la xNL après greffage sélectif est récapitulée dans le Tableau 3.8. Les résultats sont fournis en fonction de la zone et de la configuration étudiée (cf. Figure 3.27 en Page 102).

TABLE 3.8 – Évaluation de l'impact des différents guides étudiés sur le contraste chimique en fonction de la zone et de la configuration étudiées ; avec : ✓ favorable et ✗ défavorable au contraste chimique.

(a) Configuration 1

	A	B	C
Sans guide	?	✓	?
hPS	✗	✗	✓
PS- <i>r</i> -PMMA	✓	✓	✗

(b) Configuration 2

	A	B
Sans guide	✓	✗
hPS	✓	✗
PS- <i>r</i> -PMMA	✓	✓

Ces résultats sont à mettre en parallèle de la présence de résidus de SOC, présentés précédemment dans le Tableau 3.7.

### 3.3.1.3 Résultats d'alignement en fonction de la chimie du guide

Les cartographies de défektivité obtenues pour le procédé ACE en absence de guide ou avec un guide hPS ou PS-*r*-PMMA sont présentées en Figure 3.28. D'un point de vue global, la cartographie de défektivité obtenue pour un guide PS-*r*-PMMA présente de l'alignement sans défauts (représenté par un pixel violet) pour 12 PW<sup>27</sup>, contrairement aux autres configurations étudiées : 4 PW pour une cartographie de défektivité obtenue sans greffage de guide et 0 pour un guide hPS<sup>28</sup>.

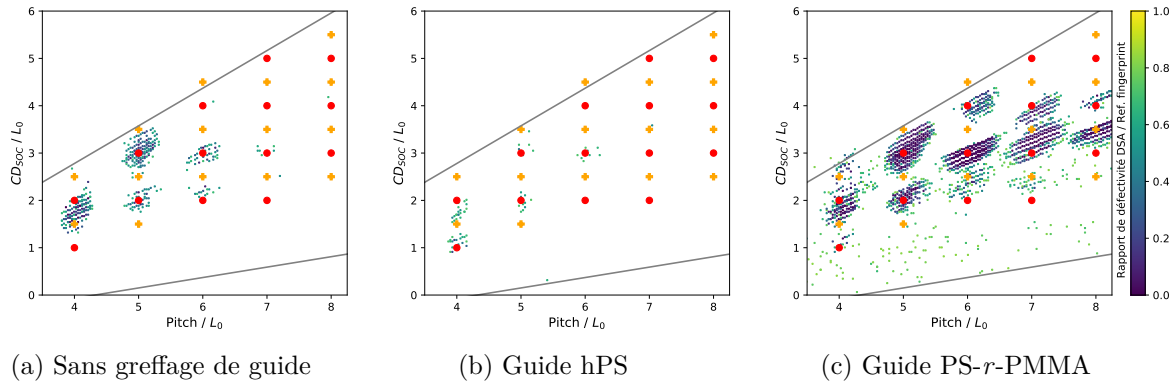


FIGURE 3.28 – Cartographies de défektivité obtenues pour le procédé ACE (a) en l'absence de greffage d'un guide (b) avec un guide hPS, et (c) avec un guide PS-*r*-PMMA.

Commensurabilités théoriques  $\oplus$  de la chemo-épitaxie et  $\bullet$  de la grapho-épitaxie.

Commençons par comparer la cartographie de défektivité obtenue en l'absence de guide et celle obtenue avec un guide hPS, présentées respectivement en Figures 3.28a et 3.28b.

La cartographie de défektivité obtenue en l'absence de guide présente 4 PW pour lesquels la défektivité atteint 0 def/ $\mu\text{m}^2$  (pixels violets), autour des facteurs de multiplication MF4(2), MF5(2), MF5(3) et MF6(3). Un début d'alignement est également remarqué autour du MF6(2), sans toutefois présenter de motifs possédant une défektivité de 0 def/ $\mu\text{m}^2$ .

Les quatre PW présentant des motifs de défektivité nulle pour la cartographie obtenue sans greffage de guide correspondent à celles présentant un début d'alignement pour le guide hPS.

La différence de la qualité d'alignement entre les deux cartographies de défektivité provient probablement du greffage partiel du guide hPS sur la xNL, modifiant son énergie de surface ( $\text{WCA} = 80,4^\circ$  après greffage partiel du hPS contre  $77,5^\circ$  pour la xNL seule). Or, pour qu'une couche soit considérée comme non-préférentielle pour un CPB avec un guide attractif au PS, elle doit avoir une énergie de surface légèrement attractive au bloc de PMMA<sup>29</sup>. Après greffage partiel du hPS sur la xNL, la xNL n'est donc plus non-préférentielle vis-à-vis du L32.

De plus, les PW pour lesquels aucun résidu de SOC<sup>30</sup> n'est détecté ne présentent pas d'alignement. Nous pouvons donc en déduire que le TiN possède une énergie de surface affine à l'un des deux blocs du L32. Ainsi, de manière similaire aux résultats obtenus

27. Afin de réaliser les cartographies de défektivité, des motifs présentant des variations de Pitch et de  $\text{CD}_{\text{SOC}}$  sont réalisés par lithographie 193i. À l'étape DSA, l'étendue des motifs présentant un certain alignement autour d'un facteur de multiplication théorique, MFn(m), constituent une fenêtre de procédé (PW). Il peut donc y avoir plusieurs PW par cartographies de défektivité. (Rappels du Chapitre 2, Section 2.2.2 à partir de la Page 62).

28. On considère les MF présentant au moins deux motifs dont la défektivité est de 0 def/ $\mu\text{m}^2$ , représentées par un pixel violet.

29. cf. Chapitre 1, Section 1.2.1.2 en Page 21.

30. cf. Section 3.3.1.2, Tableau 3.7 en Page 105.

pour un guide hPS, le contraste chimique entre le TiN et la xNL à l'ancien emplacement des espaceurs favorise l'alignement. Il défavorise cependant l'alignement DSA dans la zone à l'intérieur des espaceurs (Z2) pour les facteurs de multiplication vis-à-vis du pitch supérieurs à 6.

**Conclusion de section**

Les meilleurs résultats d'alignement sont obtenus avec l'emploi d'une sous-couche greffable PS-*r*-PMMA. Celle-ci permet de rétablir le contraste chimique non-préférentiel de la xNL, qui avait été dégradé avec l'arrachement de la xNL à l'intérieur des espaceurs.

Le procédé utilisant un **guide PS-*r*-PMMA** sera donc retenu comme le **nouveau procédé de référence** dans la suite de ce manuscrit.

**3.3.2 Étude du procédé de référence**

L'utilisation d'un guide PS-*r*-PMMA permet d'obtenir de l'alignement DSA sans défauts pour un nombre de PW plus important qu'avec une guide hPS ou en l'absence de guide. Or, le PS-*r*-PMMA et la xNL ont une énergie de surface similaire. Le contraste chimique nécessaire à l'établissement d'un procédé de chemo-épitaxie n'est donc pas issu d'un contraste entre les deux sous-couches, tels qu'observé dans le cadre du procédé LiNe par exemple.

*Mais quelle est l'origine de l'alignement obtenu lorsqu'un guide PS-*r*-PMMA est utilisé ?*

**3.3.2.1 Étude de la commensurabilité pour un guide PS-*r*-PMMA**

La cartographie de défektivité obtenue pour le guide PS-*r*-PMMA est rappelée en Figure 3.29. Seuls les motifs présentant une défektivité inférieure à la moitié de la défektivité mesurée en surface libre (120 def/ $\mu\text{m}^2$ ) sont représentés.

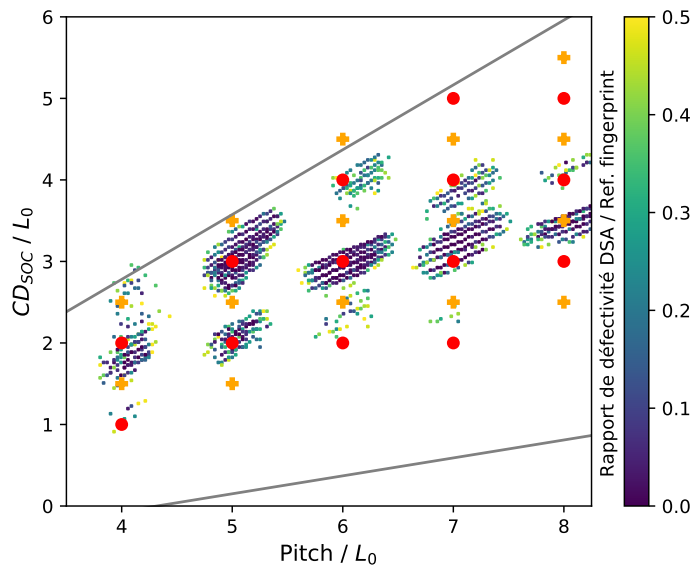


FIGURE 3.29 – Cartographie de défektivité obtenue pour le procédé ACE avec un guide PS-*r*-PMMA. Commensurabilités théoriques + de la chemo-épitaxie et ● de la grapho-épitaxie.

Les rapports  $\frac{Pitch}{L_0}$  des différents PW présentes en Figure 3.29 sont entiers. La commensurabilité du CPB vis-à-vis du pitch est donc respectée. À pitch constant, la majorité des PW sont

centrées sur des ronds rouges<sup>31</sup>. Le procédé semble donc géré par une contrainte topographique. Certaines PW (autour du MF8(3) par exemple) sont cependant centrées par rapport aux croix orange, significatives d'un alignement par contrainte chimique.

Pour un procédé ACE réalisé avec un guide PS-*r*-PMMA, l'alignement DSA semble donc régir par deux processus distincts, co-existants sur une même plaque, favorisés l'un par rapport à l'autre selon la commensurabilité du CPB. Ces deux cas sont étudiés dans la suite de cette section.

### Étude de la commensurabilité lorsque $CD_{SOC} \propto (n-0,5)L_0$ , $n \in \mathbb{N}$

Pour la configuration où l'alignement serait de type chemo-épitaxie, les considérations de départ prises en compte sont les suivantes :

- Les  $CD_{SOC}$  sont des multiples de  $(n-0,5)L_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$  ;
- Le PS-*b*-PMMA est guidé à longue distance par affinité avec le bloc de PS ou le bloc de PMMA.

Or, aucun contraste chimique n'existe entre la sous-couche greffable PS-*r*-PMMA et la xNL. Nous émettons donc l'hypothèse que ce sont les flancs de la xNL (du côté de l'ancien emplacement de l'espaceur) qui servent de guide physique à l'alignement DSA.

Quatre cas de chemo-épitaxie sont donc envisageables : deux pour chaque configuration (discutées précédemment en Section 3.3.1.1). Ces cas sont représentés en Figure 3.30. Le bloc de PMMA a été gravé et n'est donc pas illustré. Bien que la sous-couche soit également gravée lors de l'observation BSE, elle est conservée dans ces illustrations pour faciliter la compréhension du lecteur. Nous remarquons que le ménisque présent à l'extérieur des espaceurs est situé soit sous le bloc de PMMA (cas a et b), soit sous le bloc de PS (cas c et d).

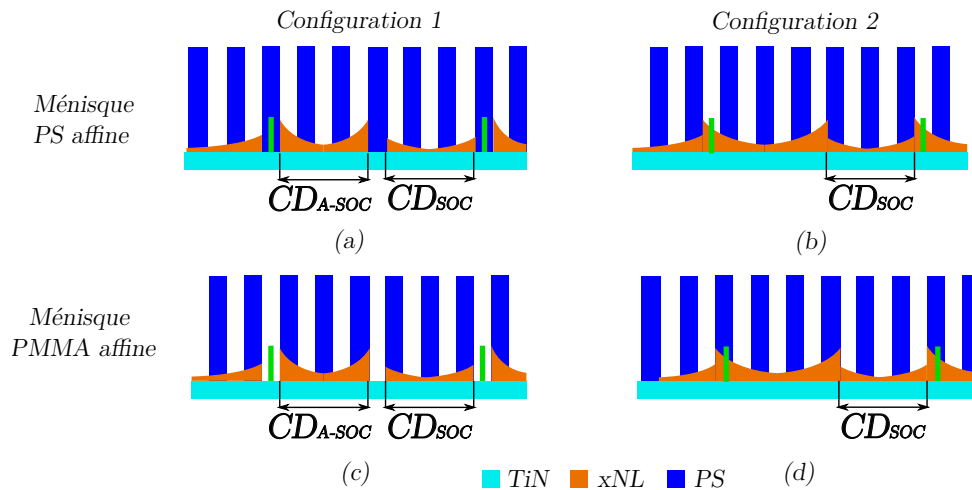


FIGURE 3.30 – Représentations schématiques d'un alignement de chemo-épitaxie guidées par un bloc de PS (a) ou un bloc de PMMA (b), après retrait du PMMA. Le pitch est matérialisé par deux traits verts.

À ce stade, aucune information disponible ne nous permet de favoriser un cas par rapport aux autres. Des informations sur les matériaux présents à l'interface CPB-substrat doivent donc être obtenues. Ainsi, différents motifs ont été imagés par BSE.

31. cf. Chapitre 2, Section 2.2.3 en Page 66.



Pour trois pitch correspondants à trois PW différentes (centrées sur MF5(2,5), MF6(2,5) et MF7(3,5)), un motif ne présentant aucun défaut d'alignement a été sélectionné. Ces motifs ont été imagés en BSE à l'étape DSA, après retrait du bloc de PMMA et de la sous-couche sous-jacente. Pour une image BSE obtenue à l'étape DSA, les lignes noires représentent le bloc de PS, alors que les lignes claires correspondent au substrat de TiN, à l'ancien emplacement des blocs de PMMA.

La Figure 3.31 présente trois images BSE obtenues pour les motifs MF5(2,5), MF6(2,5) et MF7(3,5), correspondant aux commensurabilités théoriques.

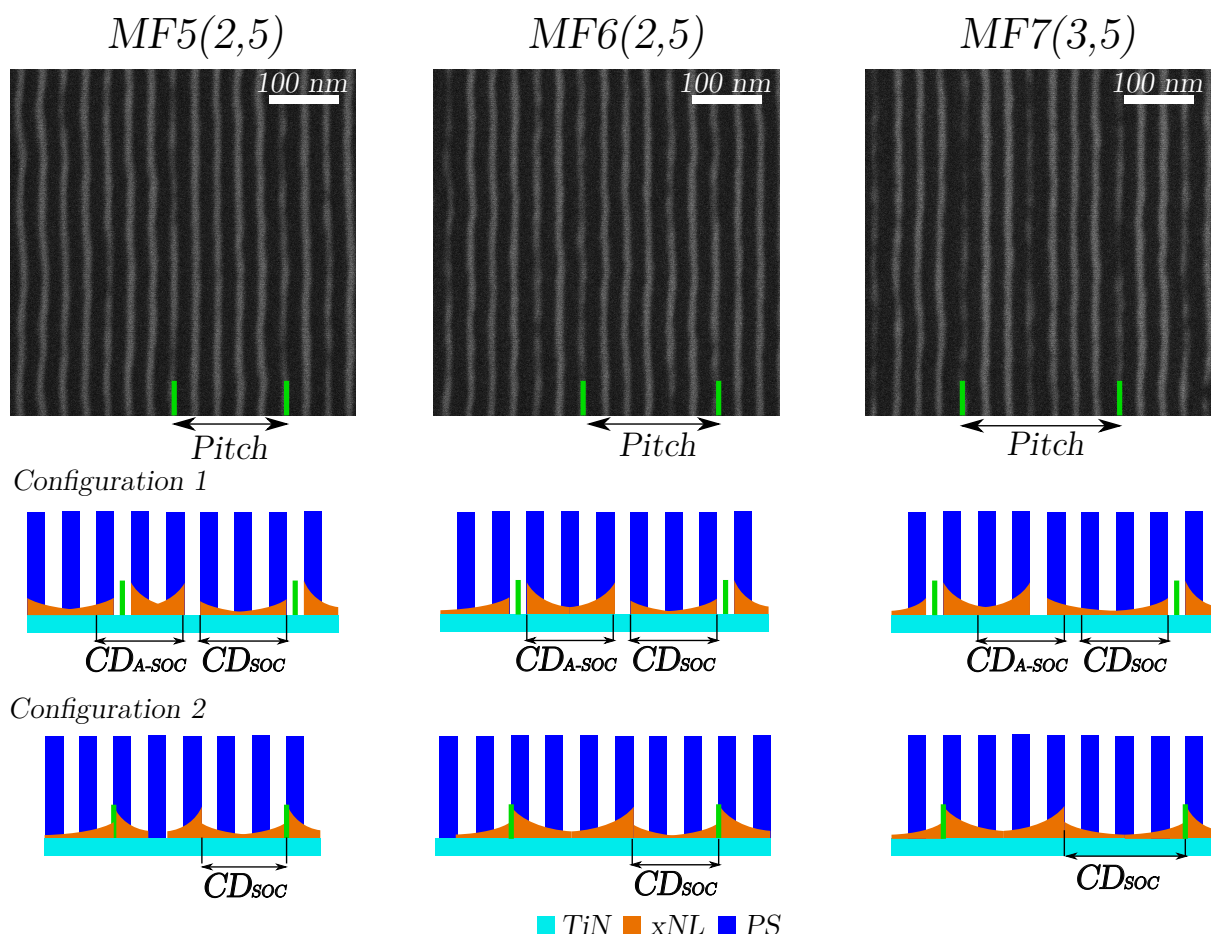


FIGURE 3.31 – Images BSE obtenues pour trois motifs centrés sur les MF5(2,5), MF6(2,5) et MF7(3,5). Les représentations schématiques en coupe de l'alignement probable du CPB par rapport à la sous-couche sont présentées. Elles correspondent à un procédé géré par contraintes chimiques. Le pitch est matérialisé par deux traits verts.

Les clichés BSE obtenus pour le MF5(2,5) et le MF6(2,5) montrent une alternance de lignes blanches et noires, dont la largeur, le contraste et l'espacement sont similaires. On remarque que le cliché BSE obtenu pour un motif de MF7(3,5) présente une non-uniformité de gravure pour le bloc de PMMA, selon sa position par rapport aux guides de chemo-épitaxie.

L'étude du signal BSE obtenu pour un motif non commensurable après gravure de retrait du bloc de PMMA et de la xNL montrait un liseré significatif des ménisques de la xNL<sup>32</sup>. Nous en avons déduit que le temps de gravure appliqué pour cette étape était insuffisant pour retirer

32. cf. Figure 3.21 présentée en Section 3.2.5.2 (Page 95).

intégralement les ménisques de xNL.

Puisque ces liserés ne sont pas visibles sur les motifs étudiés en Figure 3.31 (particulièrement les motifs MF5(2,5) et MF6(2,5)), nous pouvons en déduire que les ménisques de la xNL sont situés sous les blocs de PS, favorisant l'hypothèse d'une chemo-épitaxie guidée par le bloc de PMMA.

La confrontation des Figures 3.30 et 3.31 nous permet de déduire que le bloc de PMMA est guidé par contraste chimique.

Pour chaque MF, les représentations schématiques en coupe de l'alignement des blocs de PS par rapport au substrat sont représentées en Figure 3.31. Les deux configurations ont été schématisées, car aucun élément ne nous permet d'en favoriser une par rapport à l'autre.

Notons que la seule différence entre ces deux représentations schématiques hypothétiques concerne la position du ménisque. Le mécanisme d'alignement est donc identique, favorisé par un ménisque affine au PMMA.

Intéressons-nous maintenant à la commensurabilité lorsque le  $CD_{SOC}$  est proportionnel à  $nL_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ .

### Étude de la commensurabilité lorsque $CD_{SOC} \propto nL_0$ , $n \in \mathbb{N}$

Pour la configuration où l'alignement serait régi par la topographie, les considérations de départ prises en compte sont les suivantes :

- Les  $CD_{SOC}$  sont des multiples de  $nL_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ;
- Le PS-*b*-PMMA est guidé à longue distance par affinité avec le bloc de PS ou le bloc de PMMA, certainement par le topographie induite par le ménisque de la xNL.

Plusieurs mécanismes à l'origine de l'alignement DSA peuvent être envisagés pour une telle commensurabilité. Ils sont présentés en Figure 3.32 pour un MF6(3). Ces mécanismes (identiques pour les configurations 1 et 2) sont les suivants :

- *Hypothèse d'une affinité chimique non préférentielle du L32 vis-à-vis du flanc du ménisque* (Figures 3.32a et b)  
Ce cas est illustré par les schémas (a) et (b). Les ménisques de la xNL sont entourés alternativement d'un bloc de PS et d'un bloc de PMMA. Il est peu probable que cette alternance soit réaliste, supposant que le flanc du ménisque soit non-préférentiel vis-à-vis du CPB. L'alignement serait alors régi uniquement grâce à la topographie du ménisque.
- *Hypothèse d'un flanc du ménisque affine au PS* (Figures 3.32c et d)  
Le bloc de PS est à cheval sur le ménisque de la xNL.
- *Hypothèse d'un flanc du ménisque affine au PMMA* (Figures 3.32e et f)  
Le bloc de PMMA est à cheval sur le ménisque de la xNL.

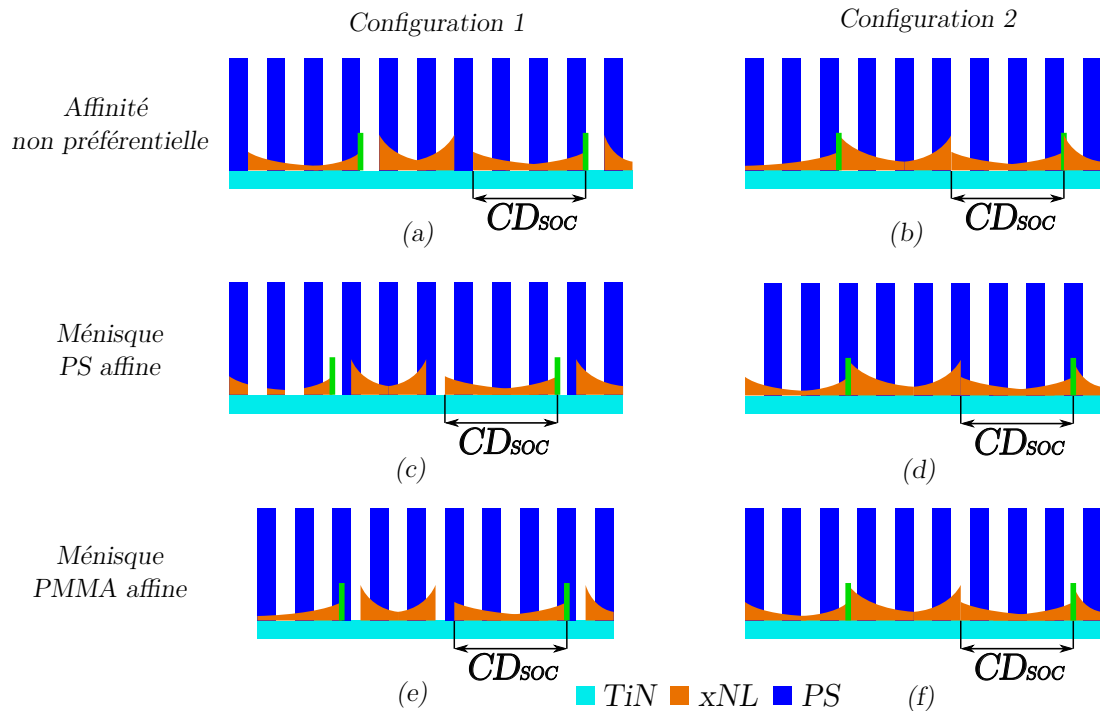


FIGURE 3.32 – Représentations schématiques des différents cas probables pour l’alignement du CPB par DSA appliqué au cas MF6(3) (cas de la commensurabilité du  $CD_{soc}$  proportionnelle à  $L_0$ ). Ces représentations ont été réalisées en fonction de l’affinité du flanc du ménisque pour les configurations 1 et 2. Le pitch est matérialisé par deux traits verts.

Afin d’obtenir des informations complémentaires, certains motifs ont été imagés par BSE après l’étape DSA, retrait du bloc de PMMA et ouverture de la xNL. La Figure 3.33 présente trois images BSE obtenues pour des motifs correspondants aux MF5(3), MF6(3) et MF7(4).

Pour rappel, dans le cas d’une imagerie BSE à cette étape, les lignes de PS sont sombres et l’emplacement de l’ancien bloc de PMMA est en clair. Pour chaque pitch, nous pouvons observer la présence de bandes claires moins marquées que d’autres. Leur positionnement est répétable à chaque pitch, et pour chaque MF. La signature du ménisque de la xNL<sup>33</sup> est donc visible pour les trois MF analysés.

En confrontant les Figures 3.32 et 3.33, il apparaît qu’une seule représentation schématique, correspondante au cas de flancs du ménisque affine au PMMA (Figure 3.32f) est cohérente avec les signaux BSE obtenus à cette étape.

33. Ménisques de la xNL non complètement gravé, cf. Section 3.2.5.2 en Page 95.

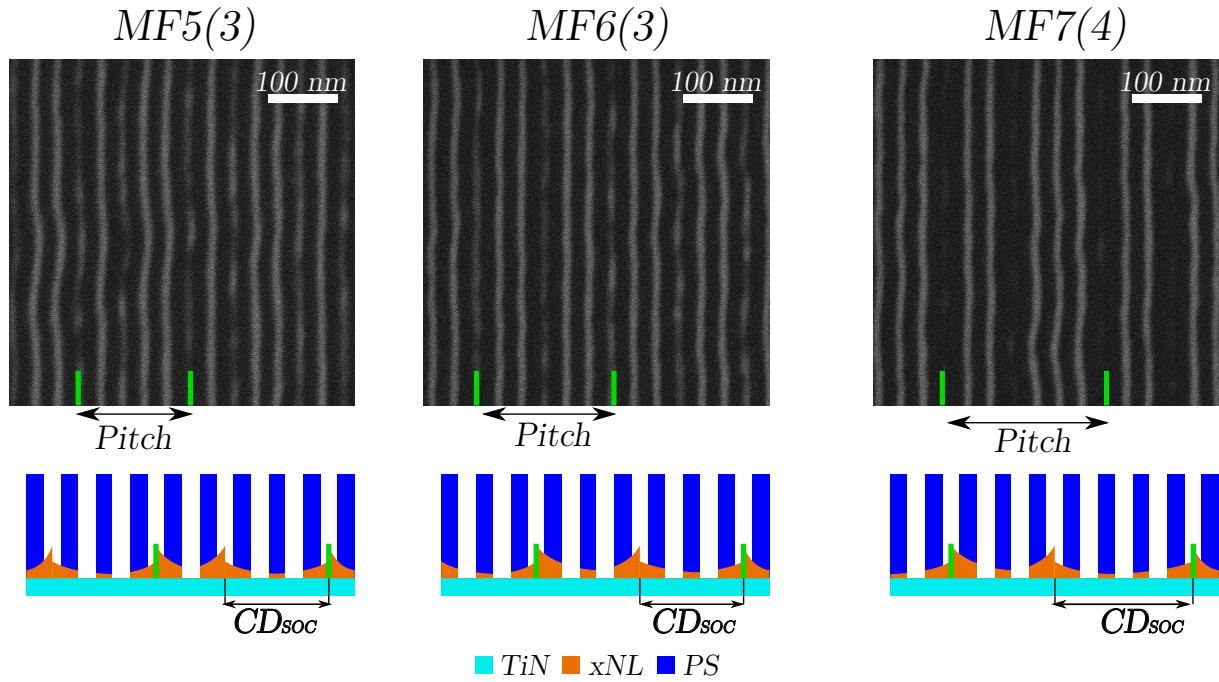


FIGURE 3.33 – Images BSE obtenues pour trois motifs centrés sur les MF5(3), MF6(3) et MF7(4). Les représentations schématiques en coupe de l’alignement probable du CPB par rapport à la sous-couche sont présentées. Le pitch est matérialisé par deux traits verts.

Lorsque le  $CD_{SOC}$  est proportionnel à  $nL_0$  avec  $n \in \mathbb{N}$ , l’alignement DSA est obtenu à l’aide d’un flanc de ménisque affine au PMMA, dans la configuration favorisée par l’effondrement de la xNL (configuration 2).

Une dernière question reste alors en suspens :

*Pourquoi la configuration où le ménisque recouvre l’ancien emplacement de l’espaceur est-elle favorisée ?*

L’effondrement de la xNL a été observé à l’étape de retrait de l’espaceur par BSE et AFM pour certaines zones de motifs<sup>34</sup>. Il est possible que lors du dépôt du CPB, les ménisques de la xNL n’étant pas encore tombés, s’effondrent à ce moment du procédé.

Lors de l’étude d’un alignement principalement géré par contrainte chimique<sup>35</sup> ; nous avons pu conclure que l’alignement semblait être dirigé à longue distance par les flancs affines au PMMA de la xNL, sans toutefois pouvoir déterminer quelle configuration était la plus plausible.

Or, il est peu probable que les flancs des ménisques de la xNL aient une affinité chimique différente en fonction du  $CD_{SOC}$ . La configuration 2 dans le cas d’un flanc de ménisque affine au PMMA est retenue comme étant la plus réaliste quant au mécanisme d’alignement DSA par contrainte chimique (pour  $CD_{SOC} = (n-0,5)L_0$  avec  $n \in \mathbb{N}$ ).

34. cf. Section 3.2.4.2 à partir de la Page 90.

35. Cas d’étude présentant un  $CD_{SOC}$  égal à  $(n-0,5)L_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , cf. à partir de la Page 108.

Conclusion de section

L'étude du procédé de référence, obtenu lors du greffage du PS-*r*-PMMA comme guide, a permis d'émettre des hypothèses plausibles sur l'origine des forces permettant un alignement DSA. Le procédé serait donc un procédé hybride de chemo et de grapho épitaxie. La présence d'un ménisque de xNL dont les flancs semblent attractif au PMMA permet de guider le CPB à longue distance et d'obtenir différents MF où de nombreux motifs ne présentent pas de défauts, sur une surface analysée de 1 μm<sup>2</sup>.

La Figure 3.34 illustre le processus d'alignement du L32 mis en jeu pour deux motifs MF6, lorsqu'il est principalement géré par contrainte chimique ( $CD_{SOC} = (n-0,5)L_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ) ou par contrainte topographique ( $CD_{SOC}$  est proportionnel à  $L_0$ ).

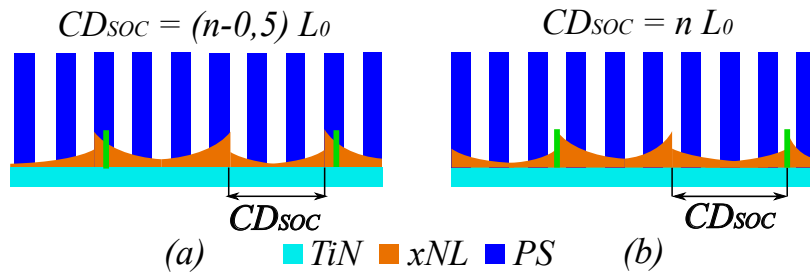


FIGURE 3.34 – Représentations graphiques du processus d'alignement en jeu pour deux motifs MF6, lorsqu'il est principalement géré par contrainte chimique ( $CD_{SOC} = (n-0,5)L_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ) ou par contrainte topographique ( $CD_{SOC}$  est proportionnel à  $L_0$ ).

3.3.2.2 Étude de la variation des périodes en fonction de la commensurabilité

Pour un procédé DSA, la défektivité DSA pour un motif dépend de la commensurabilité de la période du CPB vis-à-vis des dimensions caractéristiques du motif<sup>36</sup>. En effet, le CPB peut s'adapter au pitch du motif, par compression ou élongation de ses chaînes. Edward et al. ont démontré que ces variations pouvaient aller jusque  $\pm 10\% L_0$  [Edwards et al., 2004].

Dans le cadre du procédé ACE, la commensurabilité de la période d'un CPB vis-à-vis des guides dépend de deux paramètres : le pitch et le  $CD_{SOC}$ .

La Figure 3.35 présente une cartographie de périodes obtenue pour le procédé de référence. Chaque point de cette cartographie correspond à un motif dont la défektivité est inférieure à la moitié de celle observée en surface libre. La couleur du pixel varie en fonction de la période mesurée pour le CPB pour un motif donné. Les périodes du CPB lorsqu'il est aligné par DSA ( $L_S$ ) sont mesurées par Transformée de Fourier Discrète<sup>37</sup>.

36. Cf. Chapitre 1, Section 1.2.1.2, à partir de la Page 20.

37. Ces périodes sont mesurées à l'aide du logiciel Deboara, cf. Chapitre 2, Section 2.1.3.1 en Page 55.

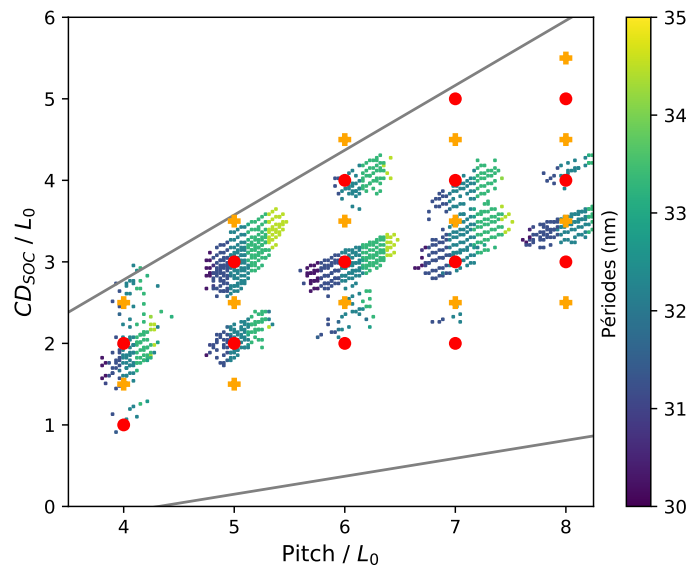


FIGURE 3.35 – Cartographie de périodes obtenue à l’étape DSA pour le procédé de référence. Commensurabilités théoriques  $\oplus$  de la chemo-épitaxie et  $\bullet$  de la grapho-épitaxie.

Les différentes PW présentes sur la cartographie montrent une signature similaire de variation des périodes en fonction du pitch et du  $CD_{SOC}$ .

Pour une PW donnée, nous pouvons observer que plus le pitch augmente, et plus la période augmente. Pour le procédé ACE de référence, les périodes du L32 varient entre 30,3 nm ( $L_S = 0,94 L_0$ , pixels de couleur violette) et 34,3 nm ( $L_S = 1,07 L_0$ , pixels de couleur vert clair). Les variations de périodes selon le pitch obtenues dans le cadre du procédé ACE sont donc cohérentes avec la littérature.

Nous pouvons également remarquer que les PW possèdent une forme non circulaire autour des MF théoriques. Cette distribution pourrait être expliquée par l’adaptation du CPB (par élongation ou compression de ses chaînes) à la largeur entre deux ménisques de la xNL, et donc au  $CD_{SOC}$ .

#### Conclusion de section

Afin de s’adapter à la commensurabilité des motifs de guides (pitch et  $CD_{SOC}$ ), les chaînes du L32 se compressent ou se dilatent, entraînant des variations de périodes entre 30,3 nm ( $L_S = 0,94 L_0$ ) et 34,3 nm ( $L_S = 1,07 L_0$ ).

#### 3.3.2.3 Reproductibilité du procédé de référence

La reproductibilité du procédé de référence a été étudiée pour deux cas :

- La reproductibilité **intra-plaque** a été investiguée sur trois lignes de puces d’une même plaque. Les résultats sont présentés en Figure 3.36a.
- La reproductibilité **inter-plaque** est investiguée sur trois plaques, pour lesquelles le procédé de référence a été fait à plusieurs mois d’intervalle. Ces résultats sont présentés en Figure 3.36b.

Les cartographies de défektivité obtenues et présentées en Figure 3.36 recensent les motifs dont la moyenne de la défektivité par motif est inférieure à  $10 \text{ def}/\mu\text{m}^2$ . Chaque pixel de couleur représente l’écart entre la plus grande valeur de défektivité et la plus faible des défektivités mesurées pour trois images de même pitch et  $CD_{SOC}$  (appelé range par la suite). Par exemple,

un pixel de couleur violette correspond à un motif dont la défektivité mesurée est inférieure à  $10 \text{ def}/\mu\text{m}^2$ , et que la même valeur de défektivité a été mesurée pour ces 3 motifs.

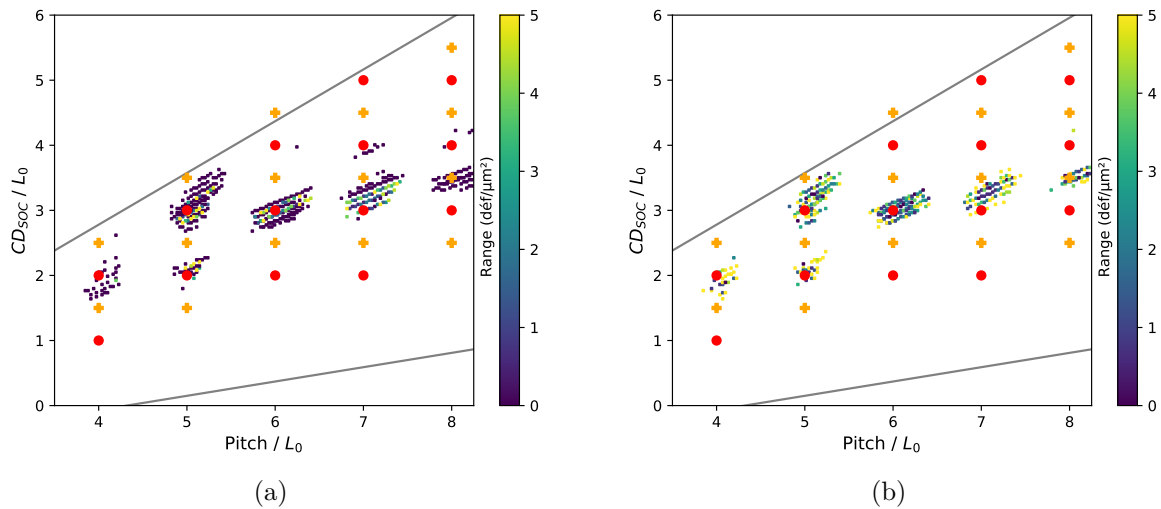


FIGURE 3.36 – Cartographies des écarts-types de défektivité, illustrant la reproductibilité du procédé ACE (a) inter-plaques et (b) intra-plaque.

Commensurabilités théoriques  $\oplus$  de la chemo-épitaxie et  $\bullet$  de la grapho-épitaxie.

Les cartographies de reproductibilité intra-plaques et inter-plaques présentent respectivement 471 et 358 motifs dont la défektivité est inférieure à  $10 \text{ def}/\mu\text{m}^2$ . Six MF sont particulièrement représentés. Cinq d’entre eux sont définis par une commensurabilité du  $CD_{SOC}$  proportionnelle à  $L_0$  (MF4(2), MF5(2), MF5(3), MF6(3) et MF7(3)), alors que seul le MF8(3,5) possède une commensurabilité définie par  $CD_{SOC} \propto (n-0,5)L_0$ .

#### Conclusion de section

La reproductibilité du procédé de référence est démontrée pour une même plaque et, dans une moindre mesure, entre différentes plaques.

#### 3.3.2.4 Étude de la défektivité sur larges surfaces

Les résultats de défektivité présentés précédemment pour le procédé de référence sont mesurée à l’aide d’images CD-SEM d’une surface de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ . Or, cette surface est insuffisante pour déterminer si les critères de défektivité définis par l’IRDS sont vérifiés.

Pour évaluer la défektivité sur une surface proche du centimètre carré, il pourrait être envisagé de prendre de nombreuses images sur CD-SEM, puis de mesurer la défektivité tel que présenté jusqu’à présent. Cette technique a été envisagée dans un premier temps pour un motif MF4(2) (Pitch = 128 nm et  $CD_{SOC} = 60 \text{ nm}$ ). Un cliché de  $10 * 10 \mu\text{m}^2$  a été pris aléatoirement pour un motif. Une défektivité de  $0 \text{ def}/\mu\text{m}^2$  a été démontrée. Un quart de cette image est illustré en Figure 3.37.

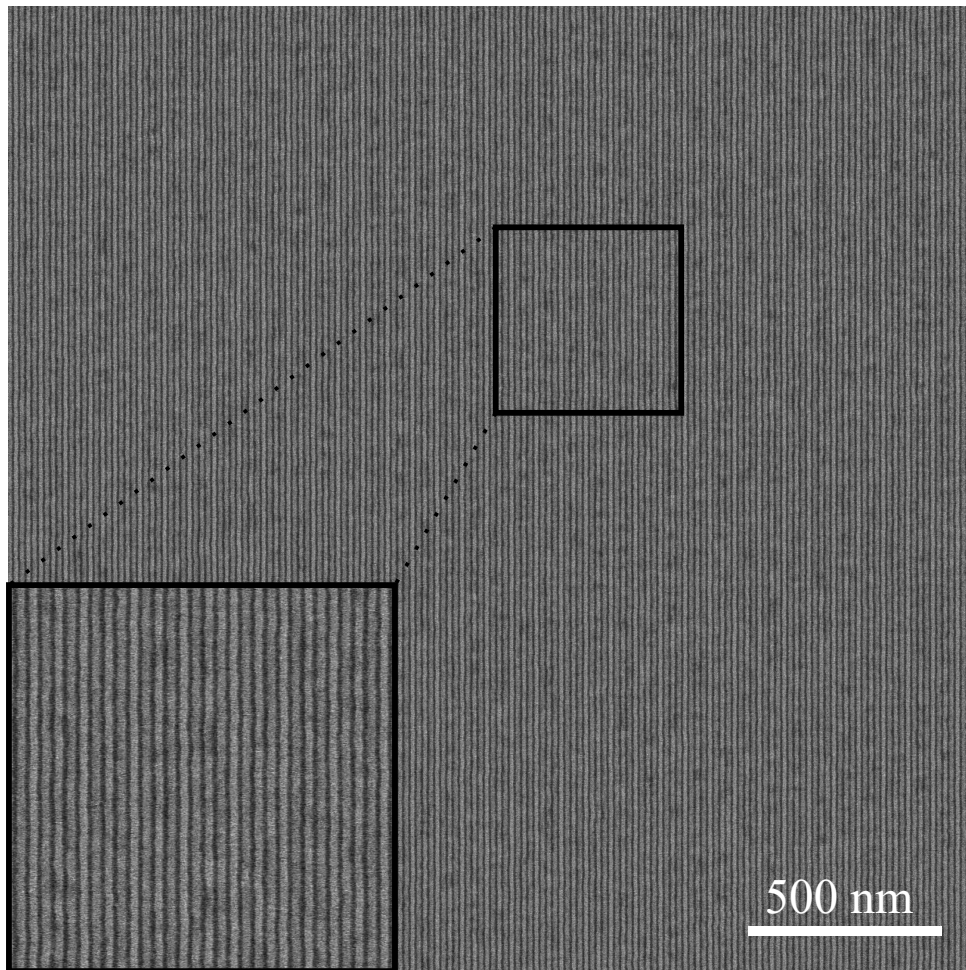


FIGURE 3.37 – Image CD-SEM de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  ne présentant aucun défaut obtenue pour le motif MF4(2) (Pitch = 128 nm ;  $CD_{SOC} = 60$  nm) pour procédé de référence.

La durée d'acquisition de ce cliché est d'environ 60 secondes. Nous pouvons alors calculer le temps que prendrait d'imager un centimètre carré pour un motif unique : 1 heure et 40 minutes.

Une autre méthode d'inspection de substrat doit être envisagée. Elle devra permettre d'augmenter la surface analysée, tout en réduisant les temps d'acquisition.

L'UVision, commercialisé par la société Applied Materials, a été sélectionné. Il s'agit d'un instrument de mesure de défektivité par champ clair.

Un laser de longueur d'onde  $\lambda = 266$  nm balaye la zone à inspecter. Cette zone est subdivisée en pixels de taille 70 nm. Pour chaque pixel, un signal en niveau de gris moyen est obtenu. Il est alors comparé au niveau de gris d'un pixel de référence, fixé au préalable par l'utilisateur.

Une différence de niveau de gris entre le pixel analysé et celui de la référence indique la présence d'un défaut potentiel. Les types de défauts pouvant être détectés par l'instrument de mesure sont illustrés par des clichés CD-SEM en Figure 3.38. Les pixels sont représentés par un cadre blanc. Notons que si la présence d'un défaut peut être détectée par l'UVision, sa nature ne sera cependant pas connue.



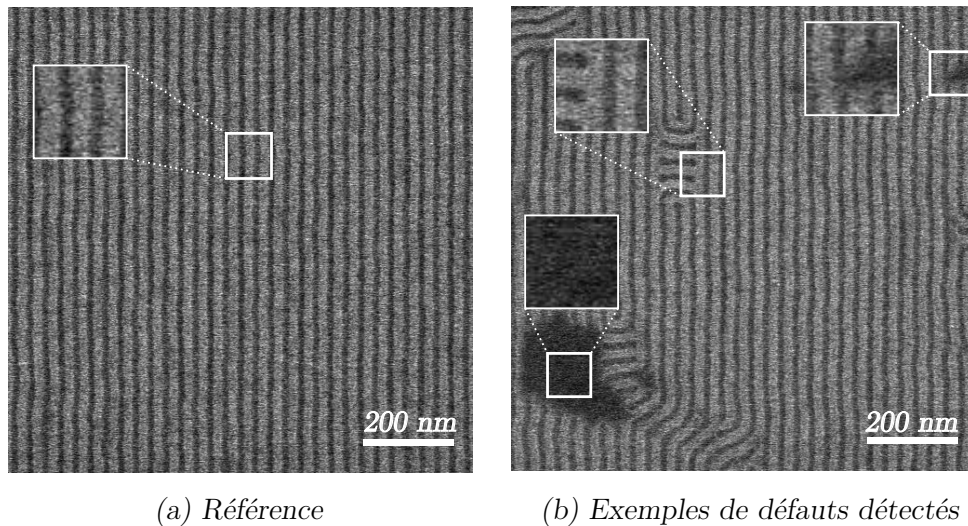


FIGURE 3.38 – Clichés CD-SEM représentant les pixels (carrés blancs de 70 x 70 nm) présentant pas de défauts (a) et présentant des variations de niveaux de gris caractéristiques d'un défaut détecté par UVision (b).

Les motifs choisis pour cette étude possèdent un pitch de 128 nm avec  $CD_{SOC}$  variant selon la colonne étudiée<sup>38</sup>. Ces motifs ont été sélectionnés (et non différenciés les uns des autres pour cette mesure) car ils présentent une défektivité nulle sur  $10 * 10 \mu m^2$ .

Trois motifs par puce sont étudiés, sur chacune des 131 puces présentes sur le substrat. La surface totale analysée est donc de  $590 mm^2$ . Le nombre total de défauts est de 78482 défauts, soit 133 défauts par millimètre carré.

#### Conclusion de section

L'implémentation de la lithographie 193i a permis d'améliorer la défektivité mesurée pour le procédé ACE. Pour plusieurs motifs de pitch 128 nm, la défektivité mesurée est de 133 défauts par millimètre carré (pour le procédé de référence). Ce procédé devra cependant être amélioré pour respecter les critères de l'IRDS.

### 3.3.3 Compréhension des phénomènes de mouillage impliqués pour le procédé ACE

Pour l'intégration spécifique du procédé ACE, un substrat en TiN<sup>39</sup> a été sélectionné dans le but de constituer une couche d'arrêt. Ce matériau répond au cahier des charges suivant :

- (a) Matériau résistant au HF 1% ;
- (b) Matériau résistant aux différentes gravures appliquées dans le procédé ACE ;
- (c) Matériau permettant la mise en oeuvre de sous-couches (greffables et réticulables) uniforme sur le substrat<sup>40</sup>.

38. Motifs de défektivité, cf. Chapitre 2, Section 2.2.2.

39. Le TiN est représenté par une couche bleue dans les différentes étapes de la représentation schématique du procédé ACE (cf. Chapitre 2, Section 2.2.1, Figure 2.15 en page 60 par exemple).

40. cf. Section 3.3.1.1, à partir de la Page 101.

Le TiN permet la mise en forme uniforme des sous-couches (du moins en surface libre) pour le procédé de référence (condition c). Les différentes gravures (humide et sèche) impactent cependant la topographie de la surface du TiN<sup>41</sup>. En effet, nous avons vu qu'un oxyde natif de TiN se forme au contact avec l'air ou lors des étapes de gravure. Cet oxyde peut ensuite être retiré lors des étapes de gravure humide HF. La littérature montre que l'épaisseur de l'oxyde natif peut varier en fonction des conditions expérimentales de dépôt de celui-ci<sup>42</sup> [Jiang et al., 2004]. Les critères a et b du cahier des charges ne sont donc pas vérifiés.

Les différentes gravures plasma appliquées dans le procédé ACE peuvent également modifier la composition en surface du TiN [Cacho-Gusmão et al., 2021]. La Figure 3.39 récapitule les compositions du TiN après dépôt (avec un oxyde natif), et le TiN ayant subi une gravure O<sub>2</sub> de 60 secondes (en l'absence de motifs). Ces compositions de surface ont été mesurées par spectroscopie photo-électronique aux Rayons X, *X-ray electron spectroscopy* (XPS), dont les détails expérimentaux sont donnés par [Cacho-Gusmão et al., 2021].

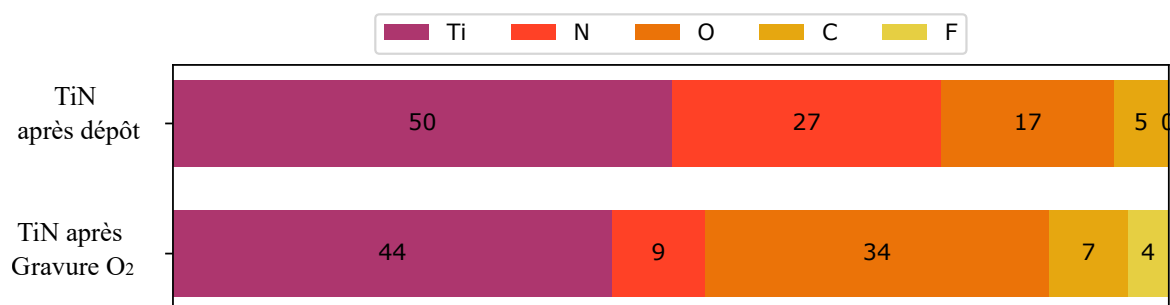


FIGURE 3.39 – Histogramme comparant la composition en surface du TiN (en pourcentage) après dépôt et après gravure O<sub>2</sub> de 60 secondes. Les compositions des différents matériaux sont mesurées par XPS. (Adapté de [Cacho-Gusmão et al., 2021]).

La surface du TiN après dépôt est principalement composée de titane (50%), d'azote (27%) et d'oxygène (17%). Après gravure O<sub>2</sub>, la surface du TiN est plus oxydée qu'après dépôt : la composition en oxygène passe de 17 à 34 %. Or, l'oxydation du TiN le rend sensible au HF, ce qui est défavorable au maintien de la xNL lors du retrait de l'espaceur. On note également la présence de traces de carbone et de fluor. Leur présence semble être liée à une potentielle contamination des chambres de dépôts et de gravure, ainsi qu'à l'exposition à l'air.

La gravure O<sub>2</sub> est la gravure employée pour le retrait du SOC du procédé de référence. Or, cette gravure modifie l'état de surface du TiN et ne permet pas de graver entièrement le SOC pour tous les motifs présents sur la plaque<sup>43</sup>. Un changement de chimie de gravure est donc envisagé.

Les gravures envisagées dans cette section devront donc répondre à deux problématiques principales :

- Conserver un état de surface du TiN proche de celui obtenu après dépôt.
- Retirer complètement le SOC présent entre espaceurs pour les motifs décrits précédemment dans le Tableau 3.7 (Page 105).

41. cf. Section 3.2.5 à partir de la Page 96.

42. Le dioxyde d'hafnium (HfO<sub>2</sub>) a par exemple été envisagé en remplacement du TiN [Paquet, 2019], car il possède l'avantage d'être résistant au HF. Cependant, la rugosité de surface importante (environ 7 nm) a été un frein à l'implémentation de ce matériau pour le procédé ACE.

43. cf. Tableau 3.7 à la Page 105.

Les travaux présentés dans cette Section ont été réalisés en collaboration avec Maria Gabriela Gusmão Cacho, doctorante spécialisé en gravure. Les différentes gravures étudiées sont présentées dans le Tableau 3.9.

TABLE 3.9 – Récapitulatif des chimies de gaz utilisés pour la gravure du SOC, de la présence de bombardement et des temps de gravure appliqués.

Gaz utilisés	Type de gravure	Bombardement	Durée (s)
O <sub>2</sub>	Oxydante	Faible	30
N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	Réductrice	Faible	60
SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He	Oxydante	Important	25

### Étude de l'impact des gravures étudiées sur la composition du TiN

L'impact des gravures N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He sur la composition du TiN a été évalué par XPS en l'absence de motifs. Les résultats sont présentés sous forme de pourcentages atomiques en Figure 3.40. Ils sont comparés au TiN après dépôt et au résultat obtenu pour le procédé de référence (gravure O<sub>2</sub>).

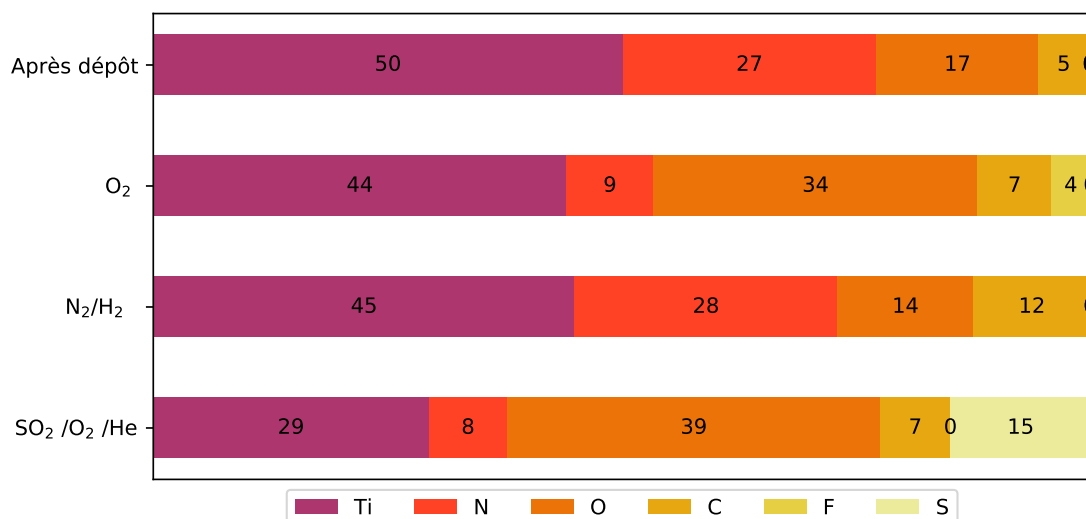


FIGURE 3.40 – Histogramme comparant la composition en surface du TiN après dépôt et après différentes chimies de gravure : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He. Les compositions des différents matériaux sont mesurées par XPS (Adapté de [Cacho-Gusmão et al., 2021]).

La composition de surface du TiN après gravure N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est relativement proche de celle obtenue après dépôt. Cette gravure ne modifie donc que peu l'état de surface du TiN.

La gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He modifie quant à elle la composition de surface du TiN. On remarque la diffusion de soufre (15 %) dans le TiN, et une forte composition en oxygène (39%). La gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He modifie donc de manière importante le TiN.

Étude de la présence de SOC en fonction des différentes gravures étudiées

La présence de résidus de SOC a été évaluée à partir d’analyses BSE pour les différentes gravures étudiées. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.10.

TABLE 3.10 – Tableau récapitulatif de la présence de SOC à l’étape espaceur pour les gravures étudiées (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He) pour différents motifs, réalisée à partir de clichés BSE avec : ✓ présence de SOC et ✗ absence de SOC.

(a) Gravure O <sub>2</sub>				(b) Gravure N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>				(c) Gravure SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He			
$\frac{P}{L_S} \& \frac{CD_{SOC}}{L_S}$	2	3	4	$\frac{P}{L_S} \& \frac{CD_{SOC}}{L_S}$	2	3	4	$\frac{P}{L_S} \& \frac{CD_{SOC}}{L_S}$	2	3	4
4	✓	■	■	4	✓	■	■	4	✗	■	■
5	✓	✓	✗	5	✓	✓	✗	5	✗	✗	✗
6	✓	✓	✗	6	✓	✓	✗	6	✗	✗	✗
7	✗	✗	✗	7	✗	✗	✗	7	✗	✗	✗
8	■	✗	✗	8	■	✗	✗	8	■	✗	✗

À l’issue de la gravure SOC réalisée par plasma N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, on remarque que les motifs présentant des résidus de SOC sont identiques à ceux obtenus après gravure O<sub>2</sub>. La gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He permet quant à elle un retrait complet du SOC, pour tous les motifs étudiés.

En résumé, les observations de composition de surface et de gravure de retrait du SOC nous permettent de conclure que :

- La gravure N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> modifie peu la composition du TiN, mais ne permet pas un retrait complet du SOC pour tous les motifs étudiés.
- La gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He permet un retrait du SOC pour tous les motifs, mais l’état de surface du TiN est modifié, notamment avec la diffusion d’atomes de soufre à sa surface.

Étude de l’impact des gravures étudiées sur l’alignement DSA

Les résultats d’alignement DSA en fonction de la chimie de gravure de retrait du SOC (par gravures N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> et SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He) ont été évaluées à l’étape DSA. Les autres étapes du procédé ACE restent inchangées (par rapport au procédé de référence). Les résultats sont présentés en Figure 3.41.

La cartographie de défektivité obtenue pour une chimie de gravure N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> présente un début d’alignement (Figure 3.41a) pour les motifs présentant des résidus de SOC. On remarque que les PW sont principalement situées sur des croix orange, caractéristiques d’un alignement pour lequel le CD<sub>SOC</sub> est égal à (n-0.5) L<sub>0</sub>. La gravure N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> serait donc plutôt propice à un alignement de caractéristique de chemo-épitaxie.

La gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He, quant à elle, ne permet pas d’obtenir d’alignement pour les motifs analysés (Figure 3.41b).

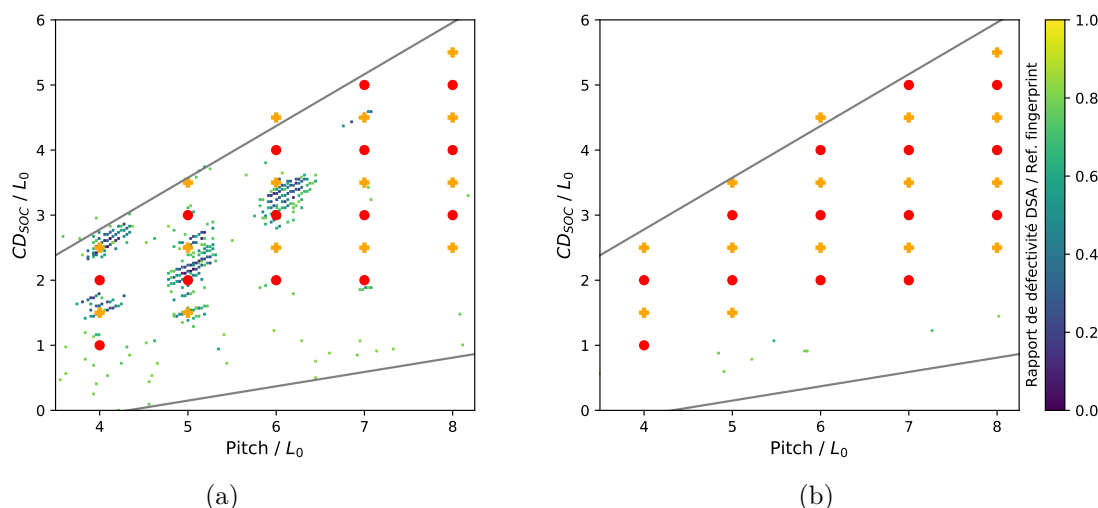


FIGURE 3.41 – Cartographies de défektivité obtenues pour une chimie de gravure de retrait du SOC (a)  $N_2/H_2$  et (b)  $SO_2/O_2/He$ .

Commensurabilités théoriques + de la chemo-épitaxie et ● de la grapho-épitaxie.

Ces résultats nous permettent de confirmer que l’alignement DSA obtenu pour le procédé ACE dépend de la chimie de gravure SOC utilisée<sup>44</sup>. Ainsi, le procédé réalisé avec une gravure  $O_2$  est principalement géré par la topographie de la xNL. Le procédé utilisant une gravure réductrice  $N_2/H_2$  sera quant à lui plutôt géré par le contraste chimique avec les flancs du ménisque de xNL (à supposer que le mécanisme d’alignement soit identique).

Une première hypothèse concernant l’origine de ces différences peut être formulée. Puisque la composition de surface du TiN est modifiée, alors il est possible que le mouillage de la xNL vis-à-vis du substrat soit modifié.

L’intégrité de la xNL après HF 1% a été évaluée pour les différentes gravures en l’absence de motifs. Pour ces expériences, la surface de TiN a été exposée à un plasma, puis la xNL a été déposée et réticulée. Un traitement HF 1% a ensuite été appliqué. Les résultats d’épaisseurs de la xNL obtenus avant et après HF 1% sont indiqués dans le Tableau 3.11.

TABLE 3.11 – Évaluation des épaisseurs de xNL avant et après HF 1% en fonction de la chimie de gravure SOC étudiée.

	Épaisseur xNL avant HF (nm)	Épaisseur xNL après HF (nm)
Gravure $O_2$	$8,7 \pm 0,5$	$8,7 \pm 0,8$
Gravure $N_2 / H_2$	$7,9 \pm 0,6$	$8,0 \pm 0,7$
Gravure $SO_2/O_2/He$	$7,5 \pm 0,3$	$0,0 \pm 0,0$

Pour la gravure  $N_2/H_2$ , aucune modification d’épaisseur n’est remarquée. Cette observation est similaire à celle réalisée pour une gravure  $O_2$ . Ces deux gravures sont donc favorables au mouillage et au maintien de la xNL lors du HF. Cependant, un retrait de la xNL est observé lors de l’utilisation de la gravure  $SO_2/O_2/He$ , pouvant expliquer l’absence d’alignement DSA observé pour cette gravure en Figure 3.41b.

44. MF4(1,5), MF4(2,5), MF5(1,5), MF5(2,5) et MF6(3,5), cf Tableaux 3.10 en Page 120.

Plusieurs hypothèses quant à l'origine du retrait de la xNL peuvent alors être émises :

- Le TiN modifié par la gravure  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  est retiré au HF 1%, entraînant ainsi le retrait de la xNL. Une réduction du temps de gravure HF pourrait permettre de conserver la xNL. L'intégrité de la xNL a été démontrée pour 15 secondes de HF. Cette durée de traitement HF ne permet cependant pas de retirer complètement les espaceurs. Cette solution n'est donc pas envisagée.
- La présence de soufre à la surface du TiN impacte négativement le mouillage et la réticulation de la xNL, favorisant la pénétration des espèces réactives avec le substrat lors du retrait HF des espaceurs (étape (g) du procédé ACE). La composition de la xNL étant cependant inconnue, il est difficile de confirmer cette hypothèse.

La modification de l'état de surface du TiN après gravure  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  est envisagée dans la suite de cette section. Deux cas sont étudiés :

- Une monocouche de bis(triméthylsilyl)amine (HMDS) est insérée entre le substrat de TiN et la xNL (entre les étapes (e) et (f) du procédé ACE). Le HMDS est généralement utilisé en micro-électronique comme promoteur d'adhérence entre un substrat et une résine de lithographie. Il est déposé sous phase vapeur à  $90^\circ\text{C}$  sur la SOKUDO DUO.
- Une étape de gravure  $\text{N}_2/\text{H}_2$  est réalisée à la suite de la gravure SOC par  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$ . L'intégrité de la xNL pour ce scénario a été démontrée en l'absence de motifs (épaisseur de la xNL mesurée à  $8,2 \pm 0,5$  nm avant HF et à  $8,0 \pm 0,5$  nm après HF).

Les résultats d'alignement DSA obtenus pour ces deux cas sont présentés en Figure 3.42. Pour les deux cartographies de défektivité, nous pouvons observer un grand nombre de motifs présentant un alignement de  $0 \text{ def}/\mu\text{m}^2$  (pixels violets).

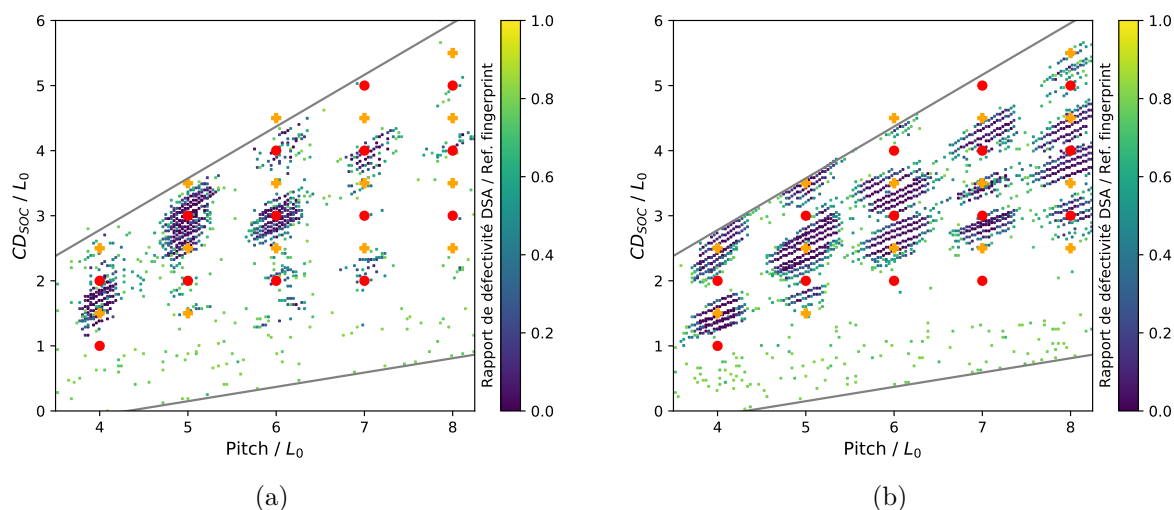


FIGURE 3.42 – Cartographies de défektivité obtenues pour une gravure de retrait SOC  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  après laquelle une modification de l'état de surface est réalisée soit par dépôt de HMDS (a) soit par une étape de gravure complémentaire  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (b) avant le dépôt de la xNL. Commensurabilités théoriques  $+$  de la chemo-épitaxie et  $\bullet$  de la grapho-épitaxie.

Pour le procédé ayant subi un traitement de surface au HMDS, de l'alignement est observé pour huit PW. Les trois PW présentant le plus grand nombre de motifs sans défauts sont centrées autour des MF4(2), MF5(3) et MF6(3), présentant une commensurabilité du  $\text{CD}_{\text{SOC}}$  proportionnelle à  $L_0$ . L'alignement est donc principalement régi par topographie lorsqu'une

monocouche de HMDS est insérée entre les étapes (e) et (f) du procédé ACE.

Le procédé ayant vu une gravure  $N_2/H_2$  successive à la gravure  $SO_2/O_2/He$  présente 13 PW présentant au moins dix motifs dont la défektivité est égale à 0 def/ $\mu m^2$  (pixels violets). Ceux-ci sont principalement regroupés autour des croix orange, significatives d'une commensurabilité  $CD_{SOC} = (n-0,5)L_0$ .

Le procédé ACE obtenu suite aux chimies de gravures successives de  $SO_2/O_2/He$  et de  $N_2/H_2$  est donc un procédé régit principalement par chemo-épitaxie. Il présente un nombre de PW (13) supérieur au procédé de référence présenté précédemment (11 PW).

La défektivité DSA a été évaluée pour une surface de  $100 \mu m^2$  pour différents motifs autour du pitch 128 (images CD-SEM non présentées ici)<sup>45</sup>. Par exemple, le motif {Pitch = 128 nm ;  $CD_{SOC} = 60 \text{ nm}$ } présente une défektivité nulle sur la surface imagée.

Les différentes étapes précédentes au dépôt de la xNL ont donc un impact non négligeable sur la présence d'alignement et le type d'alignement observé. Le mouillage de la xNL semble être influencé par l'état de surface du TiN, permettant ainsi de moduler la hauteur du ménisque. Les forces à l'origine de l'alignement DSA dépendraient donc de la hauteur du ménisque dans le cadre du procédé ACE.

Si ces traitements de surface modifient la composition du TiN, il est également possible que la composition du SiN (ou du moins à sa surface) soit modifiée. Le mouillage de la xNL entre espaceurs pourrait alors être modifié, modulant ainsi la hauteur des ménisques.

À la fin de ces travaux de thèse, trop peu d'informations sont disponibles pour évaluer la hauteur des ménisques de la xNL en fonction des différentes chimies de gravure appliquées. Des travaux complémentaires devront donc être menés afin d'établir les hauteurs des ménisques en fonction de la chimie de gravure employée. Par exemple, des coupes FIB-STEM devront être obtenues afin de comprendre l'influence du traitement de surface appliqué sur le mouillage de la xNL (et donc de la hauteur des ménisques) entre espaceurs.

### Conclusion de section

La modification de l'état de surface du TiN à l'étape des espaceurs influence l'alignement DSA. Un changement de la chimie de gravure du SOC (gravure  $SO_2/O_2/He$  puis  $N_2/H_2$ ) par rapport au procédé de référence (gravure  $O_2$ ) permet de moduler les forces d'alignement.

Dans le cadre des travaux présentés, le procédé présentant le meilleur alignement est obtenu à l'aide d'une gravure SOC  $SO_2/O_2/He$  puis  $N_2/H_2$ . Ce procédé est géré principalement par chemo-épitaxie.

45. La défektivité a été mesurée à partir d'images CD-SEM, de manière identique à celle présentée en Section 3.3.2.4 à partir de la Page 115.

### 3.4 Conclusion du Chapitre

Dans une première partie, les différentes étapes de pré-structuration du substrat pour le procédé ACE ont été caractérisées. Les phénomènes suivants ont ainsi été mis en exergue :

- L'épaisseur de xNL déposée dépend principalement de la densité des motifs et de la zone de mouillage (intérieur, extérieur des espaceurs par exemple). Une forte corrélation entre le mouillage de la xNL et la présence de résidus de SOC entre espaceurs a été démontrée.
- Des ménisques de mouillage de la xNL ont été observés. Ceux-ci sont particulièrement marqués du côté du pied de l'espaceur (jusqu'à 11 nm de hauteur).
- L'impact de l'étape de retrait de l'espaceur par HF sur la xNL dépend de son épaisseur de dépôt. Lorsque le film est fin (inférieur à environ 5 nm), un arrachement partiel de la xNL a été établi à l'intérieur des espaceurs.
- Le retrait complet de l'espaceur par HF a été prouvé à l'aide de coupes FIB-STEM et d'analyses AFM.
- Une topographie de 4,5 nm est mesurée à la surface du substrat de TiN, après l'étape DSA et le retrait des couches organiques par plasma. Cette topographie semble due aux différentes étapes de gravure (humide ou sèche) mises en œuvre afin de former les espaceurs.

Ainsi, la dépendance de l'alignement au facteur de multiplication a été résolue. Pour le motif P240, l'arrachement de la xNL a été démontré après retrait humide des espaceurs. Le greffage du guide de chemo-épitaxie, le hPS, est alors probable dans cette zone. Or, ce greffage n'est pas favorable, puisqu'il modifie la neutralité de la xNL. L'emploi d'un guide greffable hPS impacte donc directement les performances DSA du procédé ACE.

Suite aux conclusions établies dans la première partie, l'optimisation du procédé ACE a donc été réalisée. Tout d'abord, la modification de la chimie du guide greffé a été étudiée.

L'implémentation du guide PS-*r*-PMMA a permis d'augmenter significativement le nombre de motifs présentant 0 défauts par micromètre carré (comparé à un guide hPS). Le nombre de fenêtres de procédé a également été amélioré. Ce guide, non préférentiel pour le PS-*b*-PMMA, rétablit la neutralité de la xNL vis-à-vis du L32, dégradé lors de l'étape de retrait humide des espaceurs (à l'intérieur des espaceurs et en l'absence de résidus de SOC). Le mécanisme probable à l'origine de l'alignement DSA a ainsi pu être établi, comme rappelé en Figure 3.43.

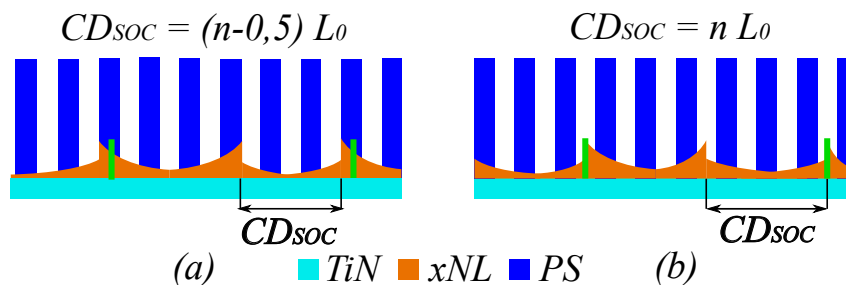


FIGURE 3.43 – Représentations graphiques du processus d'alignement en jeu pour deux motifs MF6, lorsqu'il est principalement géré par contrainte chimique ( $CD_{SOC} = (n-0,5)L_0$ ,  $n \in \mathbb{N}$ ) ou par contrainte topographique ( $CD_{SOC}$  est proportionnel à  $L_0$ ).

Un nouveau procédé de référence a donc pu être proposé pour le procédé ACE. Dans ce cas, le ménisque de la xNL induit une contrainte topographique permettant de diriger le L32. Les flancs du ménisques, affines au PMMA, apportent également une contrainte chimique. Pour le



procédé de référence, les forces à l'origine de l'alignement sont donc hybrides, principalement sous forme de contrainte topographique.

Pour ce procédé, une défektivité de 133 défaut/mm<sup>2</sup> a été mesurée par défektivité par champ clair (pour une surface analysée de plusieurs centaines de millimètres carrés). Les travaux réalisés ont ainsi permis d'améliorer fortement la défektivité pour le procédé ACE entre le début et la fin de cette thèse.

L'influence du changement de la chimie de gravure de retrait du SOC sur la défektivité à l'étape DSA a également été investiguée. L'étude indique finalement que la modification de l'état de surface du TiN à l'étape des espaceurs influence l'alignement DSA. Un changement de la chimie de gravure du SOC (SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) par rapport au procédé de référence (O<sub>2</sub>) permet de moduler les forces d'alignement.

Dans le cadre des travaux présentés, le procédé présentant le meilleur alignement (en termes de nombre de motifs analysés ne présentant pas de défauts pour 1 μm<sup>2</sup>) est obtenu à l'aide d'une gravure SOC SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Ce procédé est géré principalement par contrainte chimique.

L'origine de la contrainte chimique n'a cependant pas été démontrée avec certitude. Nous pensons que les flancs du ménisque sont légèrement affines au PMMA, permettant ainsi d'obtenir un alignement lorsque le CD<sub>SOC</sub> est égal à (n-0,5)L<sub>0</sub>. Cette hypothèse reste cependant à confirmer.

En conclusion, deux variations du procédé ACE permettent de satisfaire l'objectif d'une défektivité inférieure à 1 défaut pour une surface analysée de 100 μm<sup>2</sup>, nécessaire à la mesure de rugosité de ligne. Ils seront dénommés par la suite comme le procédé de référence (obtenu pour une chimie de gravure du SOC O<sub>2</sub>) et le meilleur procédé (obtenu pour une chimie de gravure du SOC SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) en terme du nombre de motifs présentant une défektivité nulle sur 1 μm<sup>2</sup>. Leurs principales caractéristiques sont résumées dans le Tableau 3.12.

TABLE 3.12 – Résumé des caractéristiques du procédé de référence et du meilleur procédé, obtenus lors de ces travaux.

	<b>Procédé de référence</b>	<b>Meilleur procédé obtenu</b>
<b>Guide DSA</b>	PS- <i>r</i> -PMMA	PS- <i>r</i> -PMMA
<b>Chimie de gravure du SOC</b>	O <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He puis N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
<b>Mode d'alignement</b>	Hybride Principalement par contrainte topographique	Hybride Principalement par contrainte chimique
<b>Défektivité mesurée pour le motif {P=128 nm; CD<sub>SOC</sub> = 60 nm}</b>	133 défauts pour une surface analysée de 1 mm <sup>2</sup>	0 défauts pour une surface analysée de 100 μm <sup>2</sup>

## Chapitre 4

# Compréhension des phénomènes à l'origine de la rugosité de ligne

### *Résumé du chapitre*

---

Dans ce Chapitre, nous étudions les différentes sources de rugosité des motifs à l'étape DSA dans le cadre du procédé ACE.

Dans un premier temps, les sources de rugosité liées aux propriétés intrinsèques d'auto-assemblage en surface libre du L32 sont abordées. Afin de pouvoir mesurer la rugosité LWR par PSD sur des motifs courbes, la méthodologie spécifique développée au CEA-Leti est explicitée. Les limites de cette méthode sont également abordées. Cette méthode permet de déterminer l'impact de différents paramètres sur la rugosité du CPB L32, auto-assemblé en surface libre :

- Le budget thermique d'auto-assemblage,
- La nature chimique de la sous-couche non-préférentielle,
- Le transfert des motifs de PS dans un masque dur de  $\text{SiO}_2$ ,
- L'impact d'une exposition aux rayonnements UV de longueur d'onde  $\lambda = 193$  nm.

Dans un second temps, les sources de rugosité du L32 liées au procédé ACE sont évaluées. Les rugosités LWR et LER du L32 obtenues à l'étape DSA sont tout d'abord étudiées et analysées. La LWR mesurée à l'étape DSA est comparée à la rugosité LWR obtenue pour le L32 auto-assemblé en surface libre, afin d'identifier les sources de rugosité liées au CPB.

Par la suite, l'impact de différents paramètres expérimentaux liés au procédé ACE est étudié sur la rugosité LER et LWR, notamment :

- Les étapes de pré-structuration sur la rugosité à l'étape DSA,
- La chimie de gravure du SOC,
- La commensurabilité de la période du CPB vis-à-vis de la dimension des guides.

Les résultats exposés dans ce Chapitre ont partiellement été présentés en conférence (DSA Symposium 2019 et SPIE Advanced Lithography 2020 [Le Pennec et al., 2020]).

---

### 4.1 Introduction et problématique

La rugosité de ligne a été identifiée par l'IRDS comme l'un des challenges des nouvelles générations de lithographie, puisque les performances des dispositifs micro-électroniques sont directement impactées par la LER ou la LWR<sup>1</sup>.

La limite de tolérance de rugosité de ligne ( $3\sigma$ ) est fixée par l'IRDS à 8 % du CD [IRDS, 2020]. Ainsi, pour des motifs DSA obtenus à partir du L32, la tolérance de rugosité de ligne est de 1,3 nm. Pour un CPB High- $\chi$  de 18 nm de période, la rugosité maximale tolérée devient 0,7 nm (en supposant que les techniques de métrologie disponibles actuellement permettraient de la mesurer). Ainsi, la rugosité de ligne pourrait devenir la principale limitation de l'implémentation des CPB de haute résolution en micro-électronique.

Dans la littérature, différentes sources de rugosité des motifs DSA sont identifiées<sup>2</sup>, et peuvent être classées en deux catégories : la rugosité liée aux propriétés intrinsèques d'auto-assemblage du CPB et celle liée aux étapes de pré-structuration du substrat.

Ce Chapitre propose d'évaluer les différentes sources de rugosité liées à l'emploi d'un CPB L32 dans le cadre du procédé ACE, afin de répondre à la problématique suivante :

#### Problématique

Quelles sont les principales sources de rugosité des motifs à l'étape DSA dans le cadre du procédé ACE ?

### 4.2 Mesure de rugosité sur motifs courbes

Les méthodes de mesures de rugosité par PSD sur des lignes parallèles sont décrites avec précision dans la littérature<sup>3</sup>. En revanche, il ressort qu'aucun des travaux présentés dans la littérature ne détaille avec précision une méthode permettant de mesurer la rugosité par PSD de motifs courbes.

Afin d'évaluer la contribution des paramètres de procédé liés à l'auto-assemblage du CPB en surface libre, une méthode de mesure de rugosité par PSD sur motifs courbes a donc été développée.

#### 4.2.1 Développement d'une méthode de mesure de rugosité

La rugosité par PSD sur motifs courbes est réalisée en trois étapes successives :

1. Création d'un modèle de bords

La détection des bords est réalisée à partir d'un algorithme basé sur un modèle<sup>4</sup>. La définition du modèle de bords est réalisée à l'aide du logiciel Elaboar.

2. Détection des contours de lignes

Le modèle de bords, commun à toutes les études de rugosité par PSD sur motifs courbes, est alors appliqué à un lot d'images CD-SEM afin de détecter les différents bords de lignes. Cette étape est réalisée à l'aide du logiciel Deboara.

3. Mesure de rugosité par PSD

La rugosité PSD LWR des lignes courbes extraites dans l'étape précédente peut alors être calculée par le logiciel Boareades, afin d'extraire les différents paramètres de rugosité ( $\sigma$ ,  $\alpha$  et  $\xi$ ).

---

1. cf. Chapitre 1, Section 1.1.2.1, en Page 8.

2. cf. Chapitre 1, Section 1.3.3 à partir de la Page 35.

3. cf. Chapitre 1, Section 1.3.2 à partir de la Page 31 et Chapitre 2, Section 2.3.1 à partir de la Page 73.

4. cf. Chapitre 2, Section 2.3.1 à partir de la Page 73.

La méthodologie mise en œuvre pour chacune de ces trois étapes successives est détaillée dans cette section. Les trois logiciels développés constituent la **suite logicielle** et la méthode permettant la mesure de rugosité sera dénommée **méthode EDB** (dénomination issue des trois noms de logiciels) dans la suite de ce manuscrit.

L’ensemble des outils numériques présentés dans cette section ont été développés en forte collaboration avec le groupe de lithographie computationnelle du laboratoire.

#### 4.2.1.1 Création du modèle de bords (logiciel Elaboar)

La création du modèle de bords est réalisée à partir d’une image CD-SEM, sélectionnée par l’utilisateur [Le Gratiet et al., 2019, Le Gratiet et al., 2020]. La méthodologie mise en œuvre est une technologie commercialisée par la société Aselta nanographics, partenaire du CEA-Leti. Elle est sous-couvert d’un accord de confidentialité.

Le modèle de bords ainsi obtenu peut être employé pour différents lots d’images CD-SEM. Nous considérons que le modèle de bords dépend exclusivement des conditions d’acquisition des images CD-SEM et de la nature du CPB. Le modèle employé dans ces travaux est identique pour toutes les études de mesure de rugosité par PSD sur des motifs courbes du CPB L32

#### 4.2.1.2 Détection des bords de lignes (logiciel Deboara)

Les étapes menant à l’extraction des bords de lignes à partir d’images CD-SEM sont décrites en Figure 4.1. Toutes ces étapes sont similaires à celles permettant de quantifier la défektivité<sup>5</sup>, à l’exception de l’ajout de l’étape (e), permettant la détection des bords de lignes.

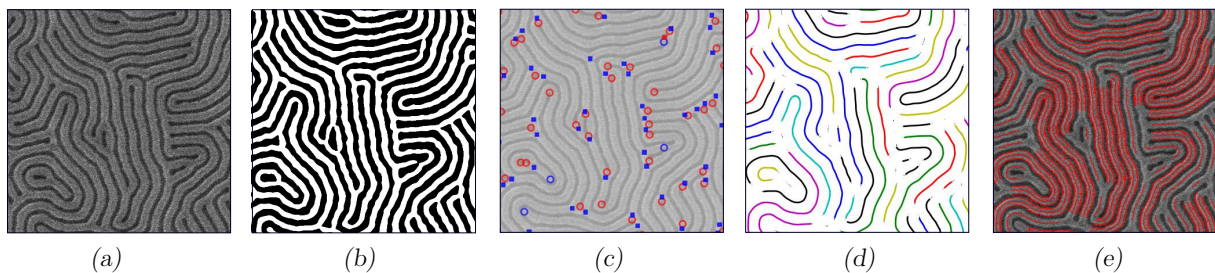


FIGURE 4.1 – Illustration des étapes successives nécessaires à la détection des bords de lignes de PS par le logiciel Deboara : (a) image CD-SEM (b) binarisation (c) quantification des défauts (d) création du squelette (e) détection des bords de lignes.

Les lignes considérées dans cette étude sont des lignes de PS (en clair sur une image CD-SEM, Figure 4.1a), délimitées par deux défauts d’assemblage du CPB. Le principe de détection de bords sera explicité pour une ligne, tel qu’illustré en Figure 4.2.

Dans un premier temps, le squelette morphologique de la ligne est défini. Ce squelette est ensuite discrétisé, selon un nombre de points déterminé par la taille de pixel de l’image. La normale au squelette est tracée en chaque point. Sur chaque gauge, le bord de la ligne est alors détecté à l’aide du modèle de bords.

L’ensemble des distances entre le point du squelette et la position du bord de ligne définit la métrique du bord de ligne. La métrique du second bord de cette ligne peut être obtenue de manière identique. Par association des deux métriques de bords de ligne, la métrique de cette ligne est obtenue, telle que présentée en Figure 4.2b.

Cette méthodologie est répétée pour chaque squelette de ligne présent sur l’image.

---

<sup>5</sup>. La mesure de défektivité est également utilisé dans le cadre de la mesure de défektivité, cf Chapitre 2, Section 2.1.3.1 à partir de la Page 55.

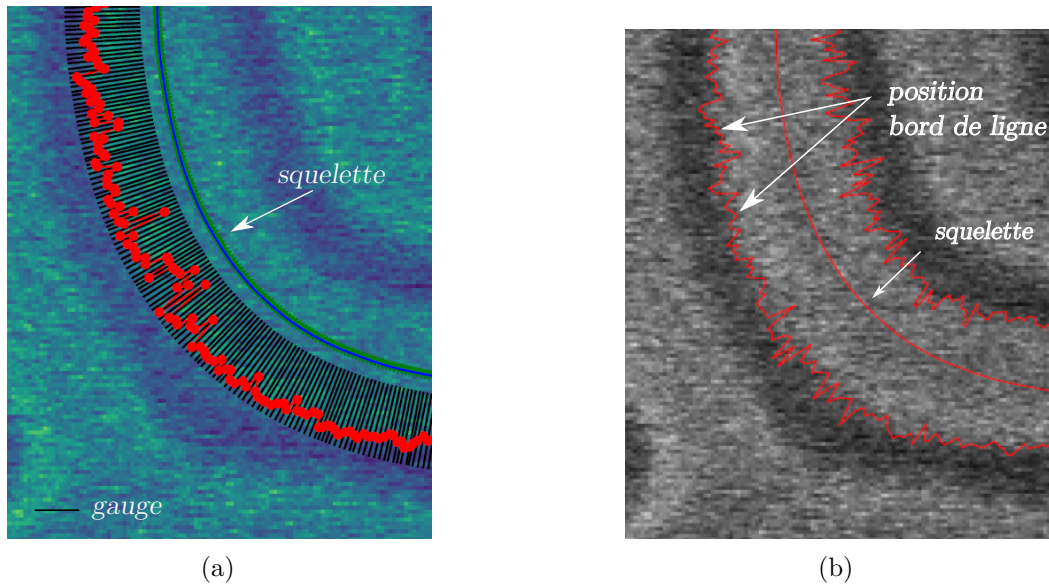


FIGURE 4.2 – Traitement d'images CD-SEM réalisé par le logiciel Deboara illustrant l'étape de détection de bord de ligne basée sur un squelette (a) et menant à la détection des bords de cette ligne (b).

#### 4.2.1.3 Mesure de rugosité par PSD sur motifs courbes (logiciel Boareades)

Sur une image d'auto-assemblage d'un CPB, aucune direction privilégiée d'auto-assemblage n'est observée. La distance entre deux défauts pour une ligne de PS peut varier. Ainsi, les longueurs des différentes lignes de PS analysées diffèrent.

Afin de pouvoir calculer une PSD moyenne entre différentes longueurs de lignes<sup>6</sup>, un support fréquentiel commun est créé pour le nombre d'onde à partir de la ligne la plus longue<sup>7</sup>. Pour les lignes plus courtes, les valeurs de PSD sur le support fréquentiel commun sont calculées par interpolation. Les différentes PSD peuvent alors être moyennées afin d'obtenir la PSD expérimentale de plusieurs lignes.

Un exemple de PSD LWR expérimentale est présentée en Figure 4.3. Les paramètres de rugosité ( $\sigma$ ,  $\alpha$  et  $\xi$ ) peuvent alors être extraits par ajustement de la PSD expérimentale<sup>8</sup>.

6. Pour rappel, l'évaluation de la rugosité de ligne a une dimension statistique : un minimum d'au moins 500 lignes est communément admis [Lorusso et al., 2018b] comme nécessaire pour obtenir une estimation fiable de la rugosité (cf. Chapitre 2, Section 2.3.2).

7. Si plusieurs images sont analysées pour la mesure de rugosité, alors la ligne la plus longue de toutes les images CD-SEM doit être utilisée.

8. cf. Chapitre 2, Section 2.3.2, Équation (2.7).

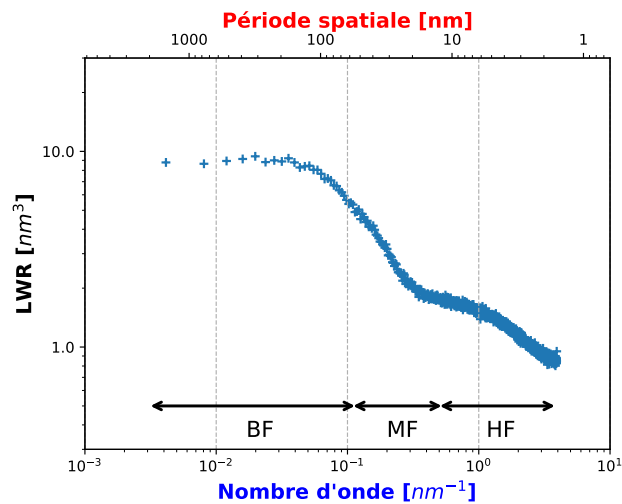


FIGURE 4.3 – PSD LWR expérimentale obtenue pour le L32 auto-assemblé en surface libre (selon le protocole défini Chapitre 2, Section 2.1.1 et une sous-couche greffable PS-*r*-PMMA).

On remarque que la PSD expérimentale obtenue par la méthode EDB présente un bruit non constant à hautes fréquences (HF). En effet, un plateau est observé entre les nombres d'onde 0.5 et 1  $\text{nm}^{-1}$  environ, avant de décroître pour des nombres d'onde plus élevés ( $> 1 \text{ nm}^{-1}$ ). En raison des dimensions considérées (périodes spatiales inférieures à 5 nm), la variation associée au bruit dans les HF a été associée à un artefact d'extraction de bords, tels qu'explicité dans une Section ultérieure<sup>9</sup>.

Dans la suite de ces travaux, la PSD expérimentale ne sera donc considérée que pour des nombres d'ondes compris entre 0.001 et 1  $\text{nm}^{-1}$ .

#### Conclusion de section

La représentation schématique présentée en Figure 4.4 résume les trois étapes successives mises en œuvre afin de mesurer la rugosité LWR sur motifs courbes par la méthode EDB.

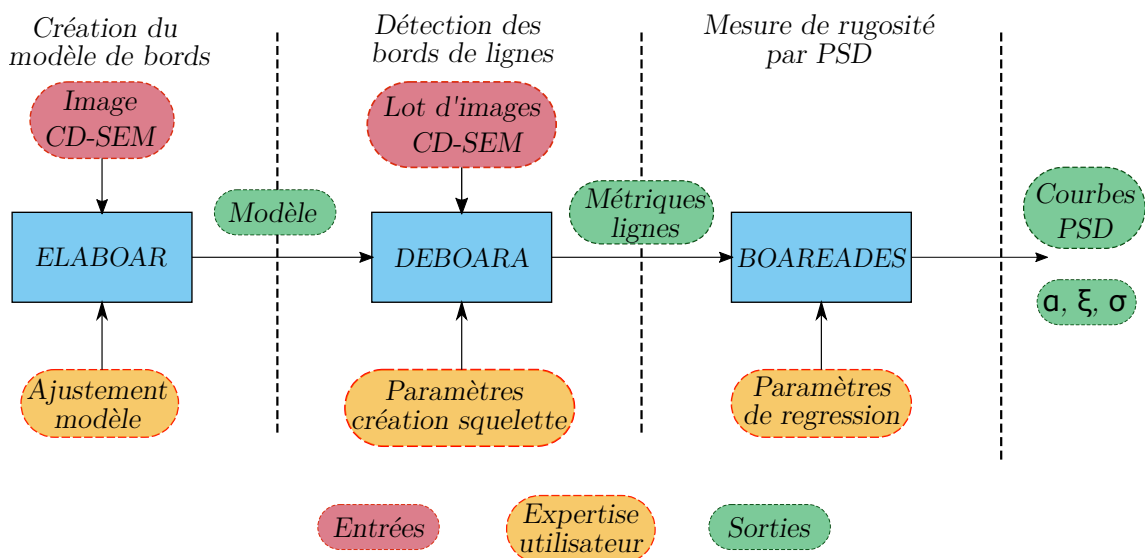


FIGURE 4.4 – Représentation schématique des différentes étapes de traitement d'images CD-SEM pour la mesure de PSD par la méthode EDB.

9. cf. Section 4.2.2.2, à partir de la Page 132.

### 4.2.2 Vérifications et limites du modèle EDB

La méthodologie de mesure de rugosité sur motifs courbes présentée dans la section précédente a été mise en œuvre en étroite collaboration avec P. Quéméré, ingénieur informaticien du groupe de lithographie computationnelle, qui a pris en charge le développement logiciel.

Le développement de cette méthodologie a nécessité de nombreuses versions des différents logiciels utilisés, avant d'aboutir aux versions composant la suite logicielle présentée précédemment. Chaque nouvelle version reçue a été validée (ou invalidée) par une boucle de contrôle, afin d'assurer la véracité des mesures de rugosité PSD obtenues, tel que décrite ci-après.

#### 4.2.2.1 Boucle de contrôle et création d'images synthétiques

La boucle de contrôle mise en œuvre afin d'évaluer les différentes versions de logiciels est présentée en Figure 4.5.

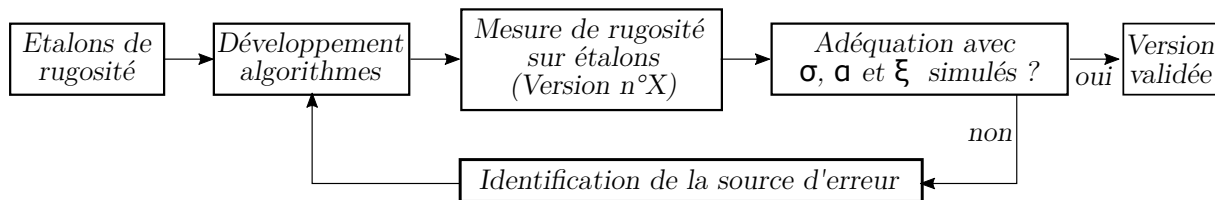


FIGURE 4.5 – Boucle de contrôle mise en œuvre afin d'évaluer chaque version algorithmique des logiciels développés pour la mesure de rugosité par PSD.

Les diverses versions de logiciels ont été évaluées à l'aide d'images synthétiques dont les motifs périodiques de type L/S présentent des paramètres de rugosité ( $\sigma$ ,  $\alpha$  et  $\xi$ ) programmés, choisis par l'utilisateur<sup>10</sup>. Ces images sont issues de simulations réalisées à l'aide de logiciels existants dans le laboratoire.

Les différents types d'images synthétiques simulées sont présentés en Figure 4.6. Chaque type d'images a pour but d'évaluer l'adéquation entre la rugosité mesurée par la version n°X de la suite logicielle, et la rugosité simulée à l'étape de création des étalons :

- Images binaires de lignes droites (Figure 4.6a)
- Images en niveau de gris de lignes droites (Figure 4.6b)  
Ces images sont plus réalistes vis-à-vis d'images CD-SEM réelles. Différentes valeurs de bruit blanc (comparable à celui d'un CD-SEM) peuvent être ajoutées à une image binaire. La sensibilité de la mesure de la PSD à différents bruits blancs peut ainsi être évaluée.
- Images binaires présentant des lignes courbes (Figure 4.6c)  
Ces images permettent d'évaluer l'impact du rayon de courbure des lignes simulées sur la PSD expérimentale.

10. Les paramètres choisis dans le cas d'une mesure de rugosité en surface libre sont de l'ordre de grandeur de ceux mesurés pour un CPB L32 dirigé par le procédé ACE.

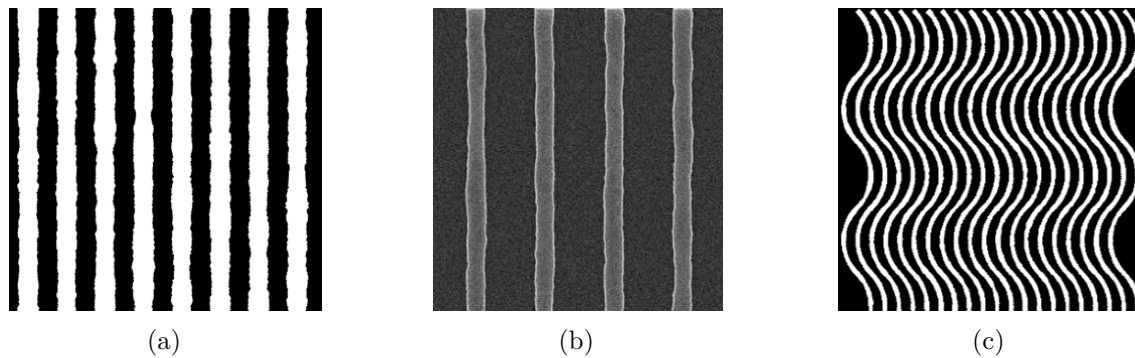


FIGURE 4.6 – Exemples d’images synthétiques présentant des paramètres de rugosité simulés choisis : (a) Images binaires de lignes droites (b) Images en niveau de gris de lignes droites et (c) Images binaires présentant des lignes courbes.

Pour chaque type d’images, la comparaison entre les paramètres de rugosité simulés et ceux mesurés en sortie de logiciel permet de savoir si la mesure de rugosité est fiable. Si la fiabilité de mesure est avérée lors de la boucle de tests, alors le développement de la suite logicielle est validé. La suite logicielle peut alors être employée pour mesurer la rugosité par PSD de CPB en surface libre ou dirigés par le procédé ACE.

### 4.2.2.2 Limites du modèle EDB

Une image CD-SEM représentative d’un auto-assemblage en surface libre d’un CPB est présentée en Figure 4.7. Différents cercles (ou arcs de cercles) sont représentés. Le rayon de ces cercles est défini mathématiquement comme un rayon de courbure (cf. rayon du cercle vert).

La variation du rayon de courbure peut être observée entre différentes lignes de PS adjacentes (cercles concentriques bleus), mais également pour une même ligne (arcs de cercles rouge).

Intéressons-nous à l’influence d’un rayon de courbure sur la détection des bords de ligne réalisée par la méthode EDB. La Figure 4.8 illustre la détection de bords d’une portion de ligne de PS dont le rayon de courbure est inférieur à la période du CPB.

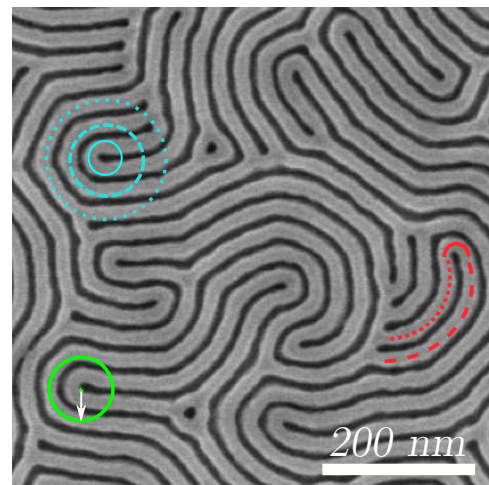


FIGURE 4.7 – Image CD-SEM d’un auto-assemblage en surface libre du L32 illustrant la variation du rayon de courbure le long d’une ligne ou entre lignes de PS.



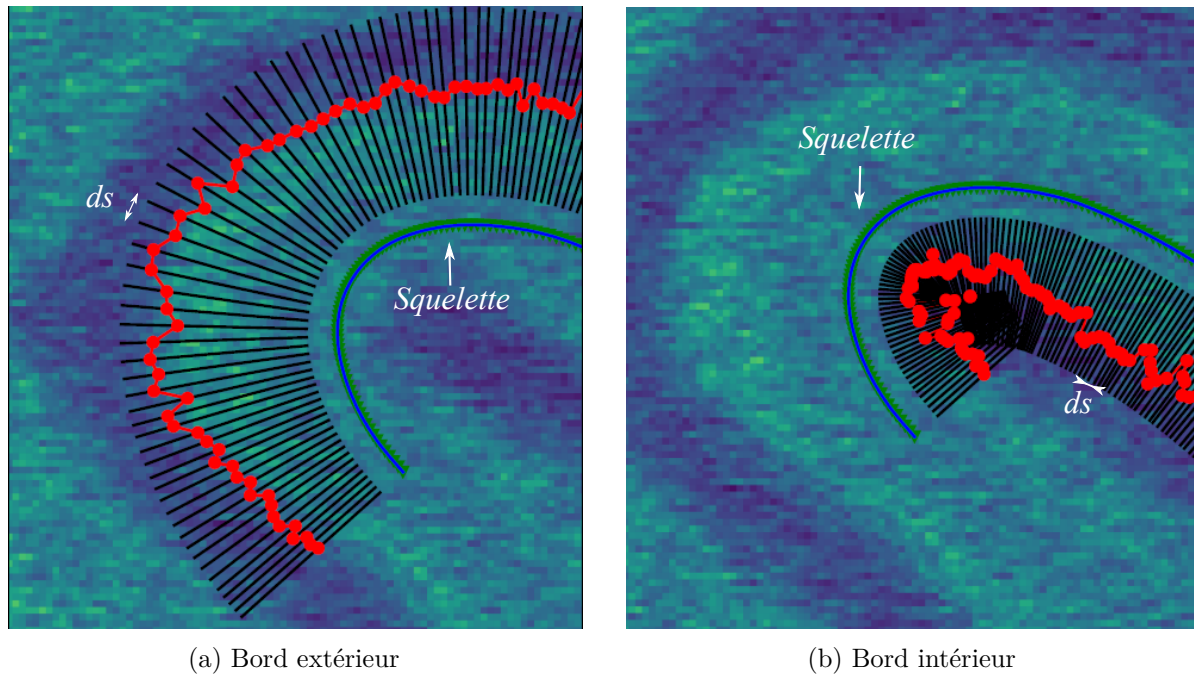


FIGURE 4.8 – Illustration des limites de la méthode EDB pour la détection des deux bords d'une ligne présentant un fort rayon de courbure.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que le positionnement du squelette ne reflète pas la courbure de la ligne. En effet, il est plus proche de l'un des deux bords (celui présentant le plus faible rayon de courbure). La position du squelette par rapport aux deux bords d'une ligne peut donc varier avec le rayon de courbure.

La LER d'un bord est définie comme la variation du bord d'une ligne par rapport à une référence<sup>11</sup>. Or, dans le cadre de la méthode EDB, la référence employée pour la mesure de rugosité est le squelette de cette ligne.

La LER ne peut être proprement mesurée par la méthode EDB et ne sera pas considérée dans ces travaux. L'impact de la variation de la position du squelette peut être négligé dans le cas de la LWR puisque la valeur du CD extrait dépend de la différence de position des deux bords. La variation due au squelette s'annule donc.

Une autre observation peut cependant être à l'origine d'un biais dans la mesure de la LWR. En effet, le pas  $d_s$  entre deux détections consécutives du bord de ligne peut varier. Une discrétisation du bord de ligne plus lâche est observée sur le bord extérieur (Figure 4.8a) que sur le bord intérieur (Figure 4.8b).

Pour le bord intérieur, la détection du bord de ligne est réalisée à une résolution sous-pixellique, c'est-à-dire qu'un pixel pourrait potentiellement être détecté comme le bord d'une ligne pour deux gauges différentes. La distance pouvant être affectée par cette discrétisation sous-pixellique est estimée de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ce phénomène pourrait donc expliquer l'observation d'un bruit non constant sur les hautes fréquences ( $k_n > 1 \text{ nm}^{-1}$ )<sup>12</sup> concernant les PSD expérimentales obtenues sur le L32 auto-assemblé en surface libre.

11. Rappel du Chapitre 1, Section 1.3.2, à partir de la Page 31.

12. cf. Figure 4.3 (Page 130) en Section 4.2.1.3.

**Conclusion de section**

La méthode EDB a été continuellement développée au cours de cette thèse en étroite collaboration avec un ingénieur informaticien spécialisé. Elle permet aujourd'hui de mesurer la rugosité LWR pour des motifs courbes.

Les limites exposées font l'objet de nouvelles études et de nouveaux développements logiciel afin d'optimiser la détection de contours et leur exploitation pour la mesure de rugosité sur motifs courbes.

**4.2.3 Évaluation de la rugosité sur des motifs obtenus en surface libre**

L'influence de différents paramètres sur la rugosité du L32 a été évaluée en surface libre à l'aide de la suite logicielle présentée précédemment. Le procédé mis en œuvre pour chaque étude a été précédemment décrit dans le Chapitre 2, Section 2.1.1. Sauf précision contraire, la sous-couche non préférentielle utilisée est la sous-couche greffée PS-*r*-PMMA. Toute variation autour de ce procédé sera explicitée selon les études menées.

**4.2.3.1 Impact de l'étape de recuit**

Dans un premier temps, l'impact de l'étape de recuit d'auto-assemblage du L32 a été investigué sur la rugosité des lignes de PS, en faisant varier indépendamment :

- la durée de recuit entre 5, 10, 15 et 30 minutes à 250°C.
- la concentration en oxygène : recuit standard ou LOH appliqué pendant 30 minutes à 250°C.

TABLE 4.1 – Évaluation de l'épaisseur et du WCA en fonction de la sous-couche, ainsi que de la défektivité du L32 mesurée après l'auto-assemblage du L32 et retrait du bloc de PMMA.

<b>Durée de recuit à 250 °C (minutes)</b>	<b>5</b>	<b>5 (LOH)</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>30</b>
<b>Défektivité après auto-assemblage L32 (déf/μm<sup>2</sup>)</b>	140	142	127	121	113

Le procédé d'auto-assemblage a été réalisé à l'aide d'une sous-couche réticulée xNL. Les défektivités mesurées après retrait du bloc de PMMA sont récapitulées dans le Tableau 4.1. Une diminution de la défektivité de l'ordre de 20% est observée entre les recuits standards de 5 et 30 minutes. Les PSD expérimentales obtenues en fonction de la durée de recuit et de la concentration en oxygène lors de ce dernier sont présentées en Figure 4.9, respectivement. La superposition des différentes PSD est observée pour les deux études. Les paramètres de rugosité sont donc identiques pour les différentes conditions.

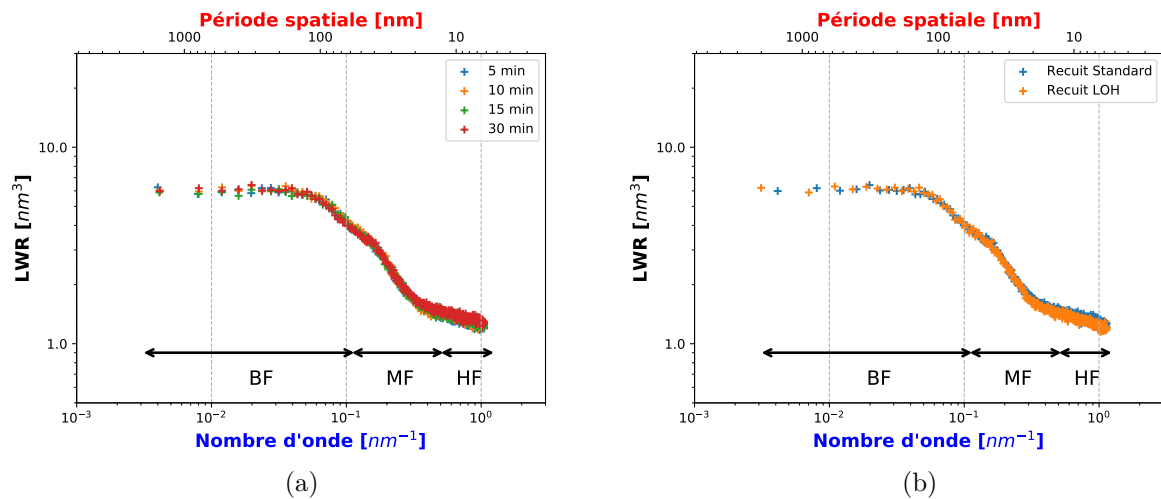


FIGURE 4.9 – PSDnLWR expérimentales obtenues pour le CPB L32 en fonction (a) de la durée du recuit d'auto-assemblage (réalisé à 250°C) et (b) de la concentration en oxygène lors du recuit (standard ou LOH pendant 30 min à 250°C).

La rugosité des motifs de L32 après auto-assemblage ne dépend donc ni de la durée de recuit, ni de la concentration en oxygène (pour les variations étudiées).

#### 4.2.3.2 Impact de la variation de la couche non-préférentielle sur la rugosité du L32

L'auto-assemblage en surface libre peut également dépendre de la nature de la sous-couche non préférentielle employée. Une sous-couche réticulable xNL et deux sous-couches greffables sont comparées dans cette section. Leurs propriétés<sup>13</sup>, sont décrites dans le Tableau 4.2 (épaisseur, WCA et défektivité après auto-assemblage du L32 en surface libre) .

TABLE 4.2 – Évaluation de l'épaisseur et du WCA des différentes sous-couches étudiées, ainsi que de la défektivité du L32 mesurée après l'auto-assemblage du L32 et retrait du bloc de PMMA.

Sous-couche	xNL	PS- <i>r</i> -PMMA (1)	PS- <i>r</i> -PMMA (2)
Épaisseur avant dépôt CPB (nm)	8,7 ± 0,8	9,5 ± 0,4	5,9 ± 0,7
WCA sous-couche (°)	77,5 ± 0,7	76,1 ± 0,2	76,8 ± 0,5
Défektivité après auto-assemblage L32 (déf/μm <sup>2</sup> )	140	121	126

Ces trois sous-couches possèdent une énergie de surface équivalente, caractérisée par un WCA similaire (aux environs de 75-76°). La défektivité mesurée après l'auto-assemblage du L32 varie de l'ordre de 15% (de 120 à 140 déf/μm<sup>2</sup> en fonction de la sous-couche utilisée).

13. La sous-couche PS-*r*-PMMA (2) est la sous-couche employée dans le cadre des autres études en surface libre. Il s'agit également de la sous-couche greffable non préférentielle utilisée dans le cadre du procédé ACE. La sous-couche PS-*r*-PMMA (1) est synthétisée de manière équivalente à la sous-couche PS-*r*-PMMA (2). Seule l'épaisseur de copolymère greffé varie.

## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

Les PSD LWR expérimentales extraites pour les échantillons préparés avec différentes sous-couches préférentielles sont présentées en Figure 4.10. Les paramètres de rugosité associés sont récapitulés dans le Tableau 4.3.

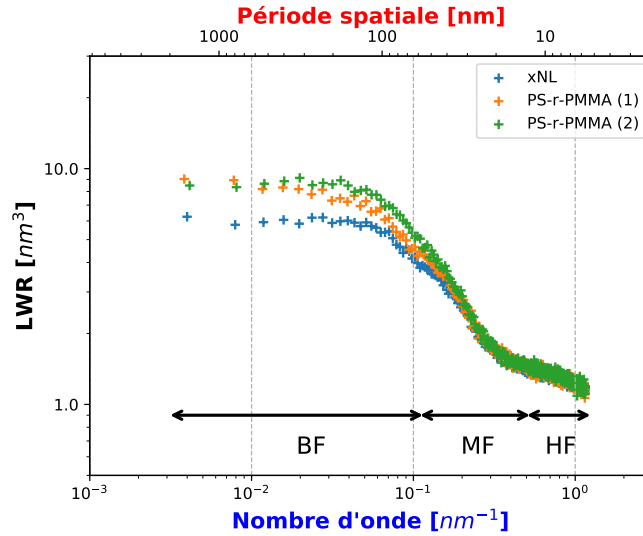


FIGURE 4.10 – PSD LWR expérimentales obtenues selon la sous-couche non-préférentielle employée.

TABLE 4.3 – Comparaison des paramètres de rugosité obtenus pour le CPB L32 en fonction de la sous-couche (extraits par ajustement de la PSD).

	xNL	PS- <i>r</i> -PMMA (1)	PS- <i>r</i> -PMMA (2)
$\sigma_{réel}$ (nm)	1,3	1,5	1,5
$\xi$ (nm)	10,2	11,9	10,9
$\alpha$ (-)	0,65	0,66	0,56

Selon la sous-couche non-préférentielle considérée (réticulée ou greffée), la rugosité LWR du L32 peut varier de 15 % environ. Les courbes de PSD montrent que ces variations de rugosité ont lieu dans les BF, pour des périodes spatiales supérieures à environ 30 nm.

Deux hypothèses peuvent être formulées afin d'expliquer cette variation significative de la rugosité :

- Une différence de défektivité de l'ordre de 15% est observée lorsque la xNL et les sous-couches greffées sont utilisées pour le procédé en surface libre. Une telle différence de défektivité pourrait modifier le rayon de courbure des lignes de PS, modifiant ainsi les métriques extraites des bords de lignes<sup>14</sup>.
- La nature de la sous-couche (greffée ou réticulée) modifie le comportement des chaînes du CPB L32 à l'interface sous-couche/CPB, se traduisant par une évolution de la rugosité.

Si la défektivité avait un impact sur la mesure de rugosité dans les BF pour le CPB L32, alors les courbes de PSD obtenues en fonction de la durée du recuit d'auto-assemblage auraient du montrer une signature similaire<sup>15</sup>. En effet, l'augmentation de la durée de recuit de 5 à 30 minutes permet de diminuer la défektivité de 22 % (passant respectivement de 140 def/ $\mu\text{m}^2$  à

14. cf Section 4.2.2.2, à partir de la Page 132.

15. cf. Section 4.2.3.1, Tableau 4.1 en Page 134.

110 def/ $\mu\text{m}^2$ ), sans qu'une modification de la rugosité ne soit établie. La première hypothèse ne peut donc pas être validée.

À priori, seule la méthode de neutralisation de surface (greffage ou réticulation) semble différencier la xNL des sous-couches greffées. Dans le cas d'une sous-couche greffée, les chaînes constitutives du CPB peuvent pénétrer [Mansky et al., 1997] en surface du film de PS-*r*-PMMA. Cette propriété ne semble pas applicable à une sous-couche réticulée, puisqu'il s'agit d'un réseau tridimensionnel. Des expériences complémentaires devront être menées afin de comprendre les origines de ces différences de rugosité.

#### 4.2.3.3 Impact du transfert du L32 dans un masque dur SiO<sub>2</sub>

Afin d'être intégrés dans des dispositifs micro-électroniques, les motifs de CPB doivent être transférés dans différentes couches d'intérêt, généralement par gravure sèche. Cette étape de transfert modifie la rugosité des motifs, pouvant ainsi l'améliorer ou la détériorer. Ces évolutions dépendent de différents phénomènes en jeu lors des traitements plasma, comme la chimie des gaz employés [Kim et al., 2006], la présence de bombardement, ou encore l'émission de rayonnements UV profonds [Pargon et al., 2009, Azarnouche et al., 2013].

Dans cette section, l'impact du transfert du L32 dans un masque dur SiO<sub>2</sub> par un plasma CHF<sub>3</sub>/CF<sub>4</sub> [Cacho-Gusmão et al., 2020] est étudié. Il permet d'évaluer les gammes de fréquences de la LWR impactées par le transfert. Les PSD LWR expérimentales mesurées avant et après transfert (et retrait du polymère restant) dans le SiO<sub>2</sub> sont présentées en Figure 4.11 (respectivement courbes bleue et orange). Les paramètres de rugosité sont récapitulés dans le Tableau 4.4.

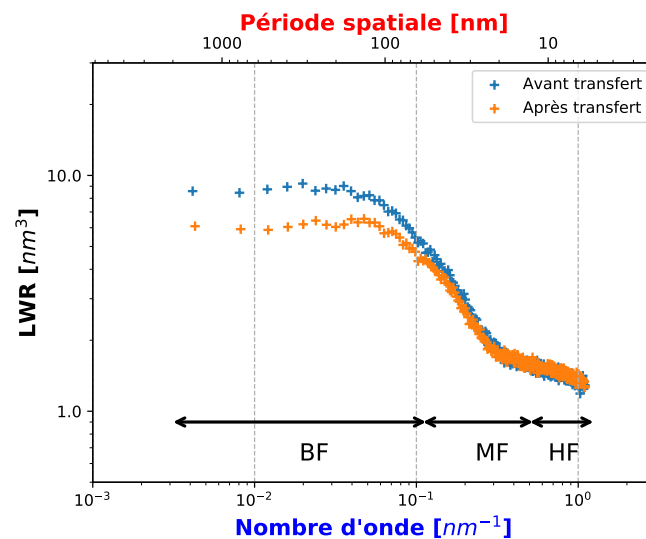


FIGURE 4.11 – PSD LWR expérimentales obtenues pour le CPB L32 avant (courbe bleue) et après transfert (courbe orange) dans le SiO<sub>2</sub>.

## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

TABLE 4.4 – Comparaison des paramètres de rugosité mesurés pour le CPB L32 avant et après transfert dans le SiO<sub>2</sub> (extraits par ajustement de la PSD expérimentale).

	Avant transfert	Après transfert dans SiO <sub>2</sub>
$\sigma_{réel}$ (nm)	1,5	1,3
$\xi$ (nm)	11,9	11,0
$\alpha$ (-)	0,66	0,72

La rugosité LWR diminue de 13% après transfert par rapport à la rugosité du L32. On remarque également que la longueur de corrélation est du même ordre de grandeur et que alpha augmente, caractéristique de changements de rugosité moins abrupts<sup>16</sup>.

Les courbes de PSD LWR indiquent que la diminution de rugosité est effective dans les BF, pour des longueurs de lignes supérieures à 30 nm environ. La rugosité mesurée à MF et HF semble identique pour les deux conditions expérimentales.

Physiquement, une telle réduction de rugosité se traduirait par des lignes moins ondulées sur des périodes spatiales supérieures à 40 nm environ. Ce résultat semble surprenant. Il est probable que cette différence de rugosité soit un artefact de mesure, dû à un contraste d'imagerie CD-SEM non identique entre les deux étapes.

### 4.2.3.4 Impact d'un traitement UV

Le résultat de l'auto-assemblage d'un CPB en surface libre dépend de très nombreux paramètres<sup>17</sup>, notamment des polymères utilisés ( $N$ ,  $\chi$ ,  $\phi$ ), mais également des procédés mis en œuvre (température de recuit, composition de la sous-couche, chimie de gravure sèche par exemple).

Dans cette section, nous proposons d'évaluer l'impact d'un paramètre postérieur à l'auto-assemblage du L32. L'exemple choisi est une insolation aux rayonnements UV réalisée à 193 nm après retrait humide du PMMA. Différentes doses UV ont été appliquées et les résultats de mesure de rugosité (PSD expérimentales et paramètres de rugosité) sont présentés en Figure 4.12.

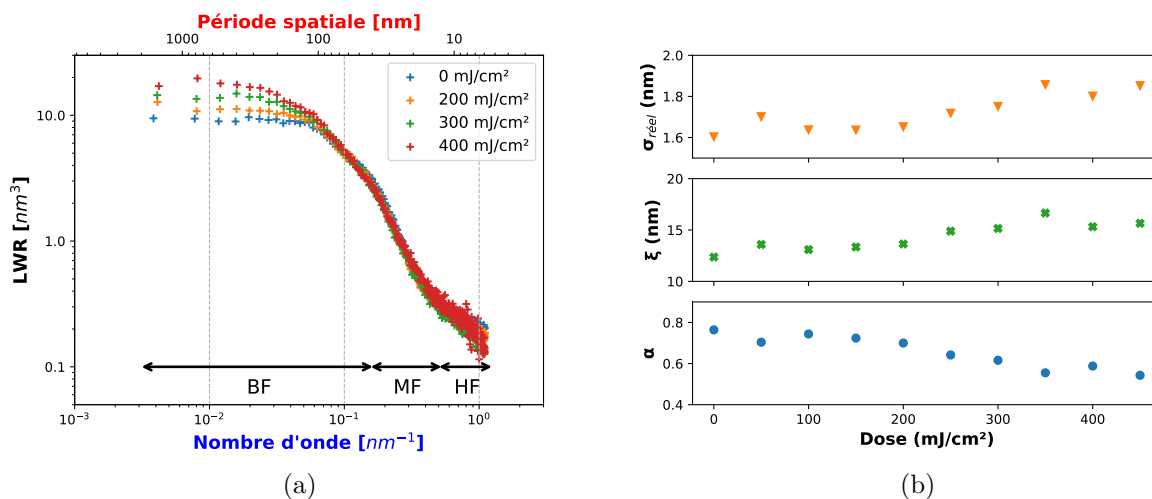


FIGURE 4.12 – (a) PSD LWR expérimentales obtenues en fonction de la dose UV appliquée. (b) Paramètres de rugosité (de haut en bas :  $\sigma$ ,  $\xi$  et  $\alpha$ ) extraits de l'ajustement de la PSD expérimentale en fonction de la dose reçue après retrait humide du bloc de PMMA.

Plus la dose UV appliquée sur le PS augmente, plus la rugosité et la longueur de corrélation

16. cf. Chapitre 1, Section 1.3.2 en Page 35.

17. cf. Chapitre 1, Section 1.2.1.1 à partir de la Page 12.

## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

( $\xi$ ) augmentent, jusqu'à une dose limite ( $350 \text{ mJ/cm}^2$ ). Au delà de cette dose, ces paramètres semblent se stabiliser ( $\sigma = 1,8 \text{ nm}$  et  $\xi = 15 \text{ nm}$  environ). Par ailleurs, l'exposant de rugosité diminue de 0,8 à 0,5 environ jusqu'à cette dose limite, avant de se stabiliser. Les courbes de PSD LWR expérimentales présentées en Figure 4.12a montrent que la rugosité varie plus spécifiquement pour les BF.

L'augmentation de rugosité des lignes de PS est probablement due à une dégradation du PS sous l'effet conjugué des rayonnements UV (à  $193 \text{ nm}$ ) et de la présence d'oxygène dans l'air, à l'origine de la création de groupement carbonyles et hydroxyles [Reiney et al., 1953]. Cette dégradation se traduirait par une augmentation de la rugosité dans les BF.

### Conclusion de section

L'influence de différents paramètres sur la rugosité du L32 a été investiguée dans cette section.

Ces premiers résultats prometteurs ont démontré que la nature de la sous-couche non préférentielle, le transfert dans un masque dur et les rayonnements UV modifient la rugosité. Ces différentes variations de procédé impactent la LWR dans les BF, pour des périodes spatiales supérieures à  $30 \text{ nm}$ . Les gammes de périodes spatiales associées sont récapitulées en Figure 4.13. Pour ce CPB, la rugosité dans les MF et les HF est sensiblement identique.

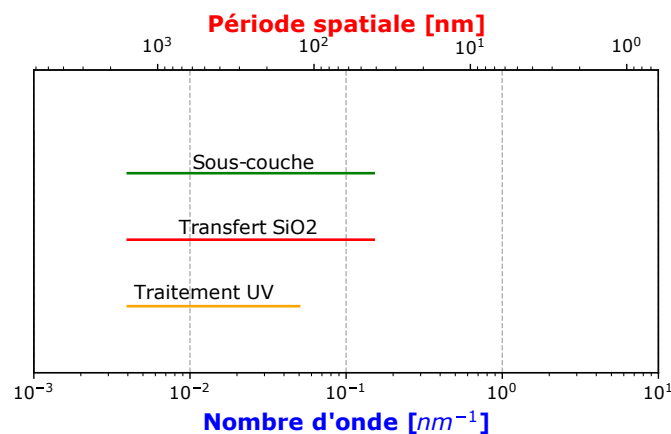


FIGURE 4.13 – Récapitulatif des gammes de nombres d'onde (ou de périodes spatiales) de LWR impactées lors des variations de différents paramètres de procédé étudiés.

De plus, le budget thermique (durée de recuit et concentration en oxygène lors de celui-ci) ne semble pas influencer la rugosité LWR pour le PS-*b*-PMMA L32.

A terme, la mesure de rugosité sur motifs courbes (notamment par la méthode EDB) pourrait donc être envisagée comme un outil complémentaire à la mesure de défektivité ou d'énergies de surface afin d'optimiser l'auto-assemblage d'un CPB à bloc en surface libre.

### 4.3 Mesure de rugosité de lignes appliquée au procédé ACE

Dans cette section, nous proposons d'évaluer la rugosité des motifs de CPB à l'étape DSA. Le procédé mis en œuvre est le procédé de référence établi dans le Chapitre 3<sup>18</sup>. Ce procédé permet d'obtenir des motifs DSA présentant une défektivité inférieure à 1 défaut pour 100  $\mu\text{m}^2$ .

Ainsi, la méthode Verduin<sup>19</sup> peut être employée afin de mesurer la rugosité LWR, mais également la rugosité LER, du CPB L32 à l'étape DSA (après retrait du PMMA).

Dans un premier temps, la mesure de rugosité par PSD pour un motif sélectionné à l'étape DSA est analysée. Par la suite, l'impact de la commensurabilité des guides de SOC vis-à-vis de la période du L32 sur la rugosité est évalué, tout comme l'impact des différentes étapes de pré-structuration du substrat.

#### 4.3.1 Évaluation de la rugosité du L32 à l'étape DSA

Le motif sélectionné pour la mesure de rugosité à l'étape DSA présente un pitch de 128 nm et un  $CD_{SOC}$  de 60 nm. Pour ce motif, l'alignement est principalement géré par contraintes topographiques, ayant pour origine le ménisque de xNL<sup>20</sup>. Pour ce motif, les paramètres de rugosité par PSD ( $\sigma$ ,  $\alpha$  et  $\xi$ ) sont récapitulés dans le Tableau 4.5.

TABLE 4.5 – Paramètres de rugosité extraits par ajustement de la PSD expérimentale à l'étape DSA pour un motif de pitch 128 nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm.

	LER1	LER2	LWR
$\sigma_{réel}$ (nm)	2,2	2,2	1,2
$\xi$ (nm)	42,2	43,9	12,2
$\alpha$ (-)	0,61	0,61	0,56

La rugosité ( $\sigma$ ) LER est plus élevée que la rugosité LWR d'environ 80%, signifiant que les bords de lignes sont, au moins partiellement, corrélés<sup>21</sup>.

En effet, les deux bords d'une ligne de PS sont corrélés par la longueur des chaînes de PS, constitutives de ce bloc. Les étapes postérieures à l'auto-assemblage du CPB (comme le retrait du bloc de PMMA), peuvent induire une modification de ces bords de lignes. Une réduction de la corrélation de bords pourrait alors potentiellement être observée, à l'origine d'une LWR non nulle.

Les longueurs de corrélation des bords de lignes sont de l'ordre de 26 à 28 nm, environ 3 fois supérieures à celle observée pour la LWR (environ 12 nm).

Les valeurs des trois paramètres de rugosité reportés dans le Tableau 4.5 sont de l'ordre de grandeur de ceux pouvant être reportés dans la littérature [Constantoudis et al., 2017, Suh et al., 2020].

---

18. cf. Chapitre 3, Section 3.3.2 à partir de la Page 107.

19. cf. Chapitre 2, Section 2.3.1 à partir de la Page 73

20. cf. Chapitre 3, Section 3.3.2.4 à partir de la Page 115.

21. cf. Chapitre 1, Section 1.3.2 en Page 32.



## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

Les PSD expérimentales obtenues pour la LWR et les LER à l'étape DSA sont présentées en Figure 4.14, ainsi que les courbes d'ajustement de ces PSD expérimentales.

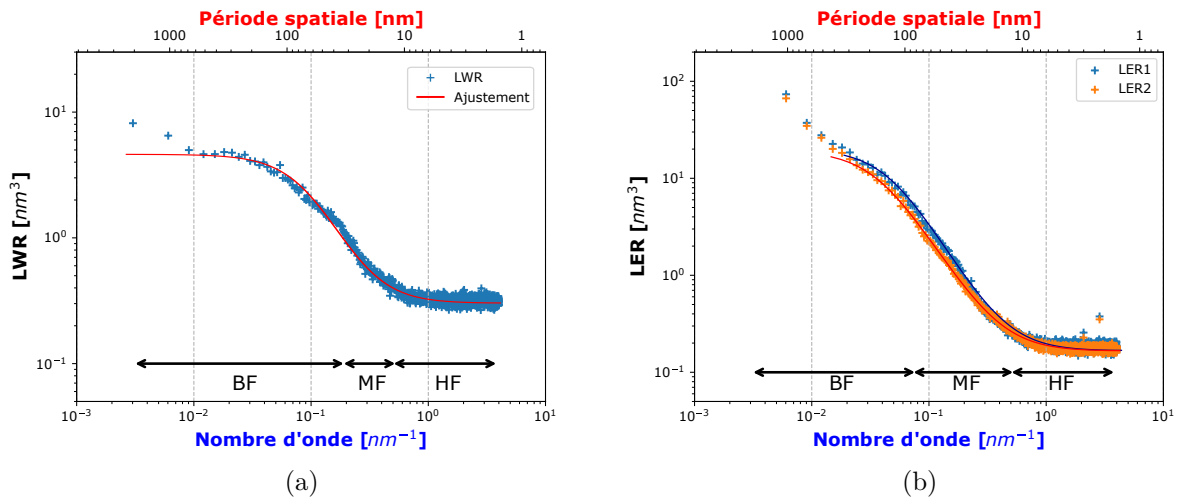


FIGURE 4.14 – PSD (a) LWR et (b) LER expérimentales obtenues à l'étape DSA pour le procédé de référence pour un motif ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm).

Nous pouvons observer que l'ajustement réalisé afin de mesurer les paramètres de rugosité représente correctement le comportement fréquentiel du L32 dans les moyennes et hautes fréquences. On remarque cependant une inadéquation de la PSD expérimentale avec l'ajustement de la PSD à très basses fréquences (à partir de longueurs de lignes de l'ordre de 500 nm), pour la LWR et les LER.

L'absence de plateau dans cette zone (BF) ne permet pas d'ajuster finement une seconde équation de PSD. Les paramètres de rugosité mesurés n'incluent donc pas la PSD pour cette plage de fréquences. Dans la suite des travaux présentés, le comportement à basses fréquences sera donc évalué par la comparaison des courbes de PSD expérimentales.

La PSD LWR obtenue à l'étape DSA est comparée à la PSD LWR obtenue pour le L32 assemblé en surface libre à l'aide de la sous-couche non-préférentielle xNL à budget thermique équivalent. Les résultats sont présentés en Figure 4.15.

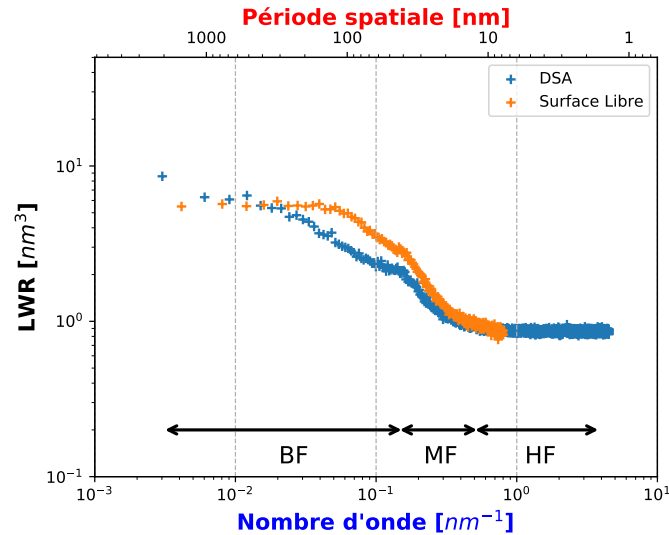


FIGURE 4.15 – Comparaison des PSD expérimentales LWR obtenues pour le L32 auto-assemblé en surface libre (courbe orange) et dirigé par le procédé ACE (courbe bleue).

L'exposant de rugosité et la longueur de corrélation mesurés en DSA pour le CPB L32 sont du même ordre de grandeur que ceux mesurés en surface libre, aux alentours de  $12 \text{ nm}^{22}$ .

Le comportement des deux PSD est similaire dans les MF. Une différence de comportement peut cependant être observée pour les BF. Pour des périodes spatiales allant de 30 à 200 nm environ, le CPB guidé par DSA présente une rugosité inférieure à celle du L32 non dirigé. Pour des périodes spatiales supérieures à 200 nm environ, la rugosité des motifs DSA augmente et devient supérieure à celle observée en surface libre pour le L32.

Cette augmentation à BF, non visible sur la PSD du L32 organisé en surface libre, ne semble donc pas être liée à la rugosité du CPB lui-même.

Les courbes de PSD présentées en Figure 4.15 semblent présenter des points d'inflexion particuliers. Afin de les étudier, les PSD ont été interpolées afin de pouvoir être dérivées. Les courbes de dérivées des interpolations (en orange) sont superposées aux PSD LWR expérimentales en Figure 4.16.

La dérivée de la PSD LWR obtenue pour le L32 auto-assemblé en surface libre présente deux périodes spatiales caractéristiques autour de 35 nm et de 100 nm. Celle obtenue pour le L32 dirigé présente de nombreuses fréquences caractéristiques, dont 34 nm, 95 nm et 175 nm.

22. cf. Section 4.2.3 à partir de la Page 134.

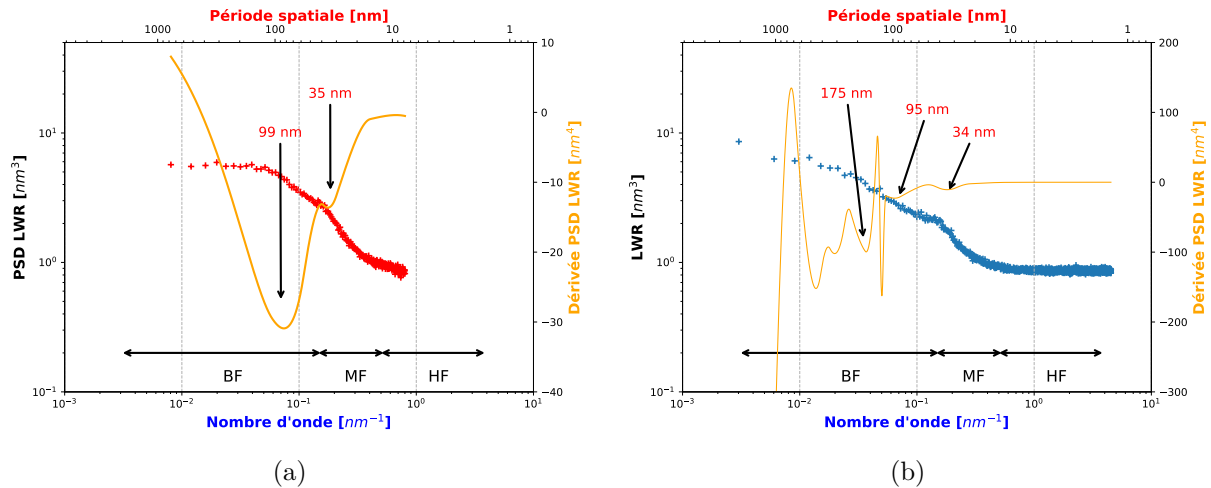


FIGURE 4.16 – Dérivées (en orange) de l'interpolation des courbes de PSD par rapport au nombre d'onde pour le CPB auto-assemblé en surface libre (a, courbe rouge) et dirigé par le procédé ACE (b, courbe bleue). Certaines périodes spatiales spécifiques sont indiquées.

La période spatiale mesurée à 35 nm semble être liée à la période du CPB utilisé et celle aux alentours de 100 nm aux paramètres expérimentaux d'auto-assemblage du CPB. Les périodes spatiales caractéristiques relevées pour le L32 dirigé par DSA (175 nm et au-delà) pourraient quant à elles être caractéristiques de l'alignement DSA et liées aux différentes étapes de pré-structuration du substrat.

Des études complémentaires devront être menées afin d'attester d'un lien entre cette période spatiale caractéristique visible sur la PSD et la période intrinsèque du CPB employé. Ainsi, il pourrait, par exemple, être envisagé d'évaluer les variations de la PSD expérimentale pour différentes périodes de PS-*b*-PMMA.

#### Conclusion de section

Les mesures de rugosité réalisées à l'étape DSA montrent que la rugosité LER (des bords 1 et 2) est supérieure à la rugosité LWR, probablement car les deux bords sont liés par les propriétés intrinsèques du CPB (longueur des chaînes de PS).

Les courbes de PSD obtenues à l'étape DSA semblent apporter des informations fréquentielles complémentaires aux simples mesures des paramètres de rugosité, notamment à BF. Pour des périodes spatiales supérieures à 200 nm environ, les rugosités LWR et LER augmentent significativement. Ce comportement, non observé sur les PSD expérimentales obtenues pour le L32 mis en œuvre en surface libre, pourrait provenir de la rugosité des étapes de pré-structuration du substrat.

4.3.2 Influence des étapes de pré-structuration sur la rugosité à l'étape DSA

Dans cette section, l'impact de trois étapes de pré-structuration du substrat sur la rugosité à l'étape DSA est étudié : l'étape de lithographie, l'étape après obtention du mandrel de SOC et l'étape des espaceurs<sup>23</sup>.

Les mesures de rugosité présentées dans cette section ont été réalisées pour un même motif ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm). Afin d'éviter un éventuel endommagement des motifs L/S par le faisceau électronique, différentes localisations de ce même motif (de surface de 1 mm x 1,5 mm) ont été imagées. La Figure 4.18 présente les différentes PSD LWR et LER calculées à ces étapes.

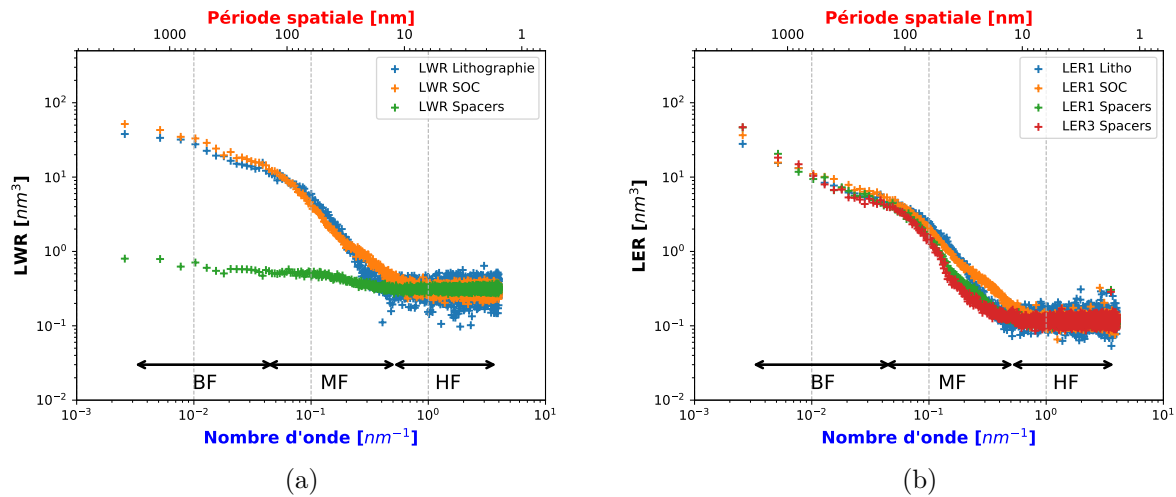


FIGURE 4.17 – PSD (a) LWR et (b) LER expérimentales obtenues à différentes étapes du procédé ACE : lithographie (courbes bleues) ; SOC (courbes orange) et espaceur (courbes vertes et rouge) pour un même motif ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm).

Les différentes courbes de PSD LER présentent une signature similaire dans les BFs, dès l'étape de lithographie. En effet, ces courbes semblent atteindre un plateau avant d'augmenter à nouveau pour des périodes spatiales supérieures à 1000 nm environ. Cet effet est également visible sur la PSD LWR à l'étape espaceurs, même si l'amplitude de rugosité est moins importante. De plus, les courbes de PSD mesurées à l'étape lithographie et à l'étape SOC ne présentent pas de différences significatives. Les rugosités mesurées sont donc du même ordre de grandeur.

Cette rugosité, visible pour d'autres motifs (résultats non présentés dans ces travaux), semble provenir de la rugosité à l'étape de lithographie. Intéressons-nous à présent à la rugosité à l'étape espaceurs. Les notations employées sont décrites en Figure 4.18, à partir de conclusions tirées de la littérature [Bencher et al., 2008, Dupuy et al., 2016].

23. Etapes (a), (b) et (e) du procédé ACE, cf. représentation schématique en Chapitre 1, Section 1.4.1.1 en Page 39 par exemple.

## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

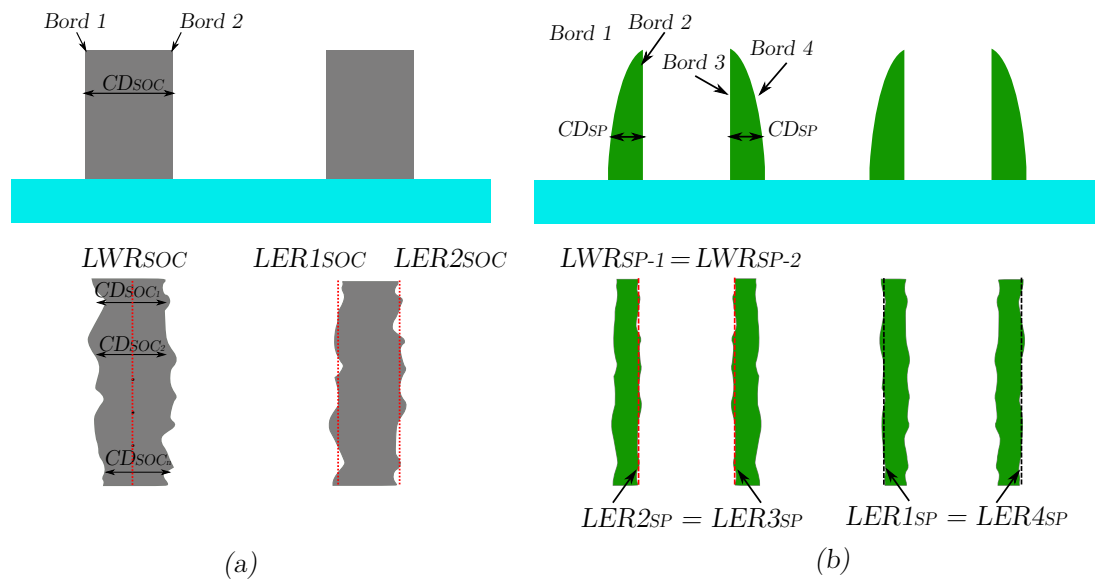


FIGURE 4.18 – Représentations schématiques des différentes LWR et LER pouvant être caractérisées aux étapes (a) SOC et (b) Spacers du procédé ACE de référence.  
 Au dessus : vue en coupe des motifs ; au dessous : vue du dessus des motifs.

Le dépôt de SiN est réalisé autour des motifs de SOC. Il est ensuite gravé anisotropiquement afin de former les espaceurs et le mandrel est retiré<sup>24</sup>.

Les étapes de gravure et de dépôt peuvent influencer la rugosité des espaceurs [Dupuy et al., 2016]. Les bords 1 et 4 d'une paire de espaceurs pourront donc avoir une rugosité différente des bords 2 et 3. Les LWR de ces paires seront cependant considérées comme égales (par symétrie due aux étapes de dépôt et de gravure).

Les courbes de PSD présentées en Figure 4.17 montrent qu'une réduction de la rugosité est observée lorsque les espaceurs sont obtenus (dans les BF et MF pour la LWR et les MF pour la LER). En effet, la Figure 4.17a montre que la rugosité LWR des espaceurs à cette étape est faible ( $\sigma = 0,3$  nm). De plus, les courbes de PSD LER (bords 1 et 3) sont superposées. Les quatre bords des espaceurs est donc présentent donc une rugosité LER égale. Le dépôt des espaceurs est donc conforme.

La rugosité mesurée à l'étape espaceur est ensuite comparée à celle obtenue à l'étape DSA. Les PSD LWR et LER expérimentales sont reportées en Figure 4.19.

24. cf. Chapitre 2, Section 2.2.1, à partir de la Page 60.

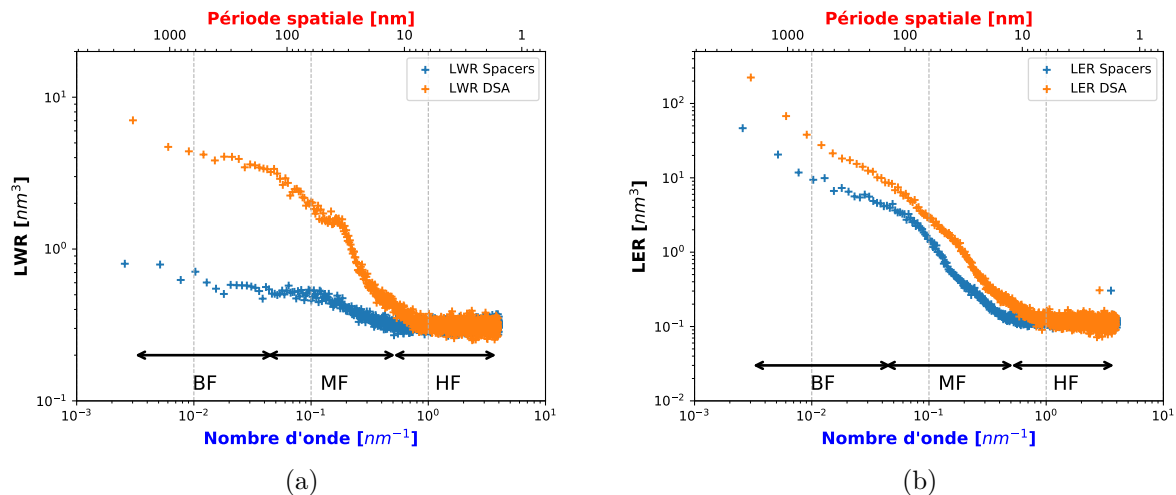


FIGURE 4.19 – PSD (a) LWR et (b) LER expérimentales obtenues à l'étape espaceur (courbes bleues) et à l'étape DSA (courbes orange) du procédé ACE de référence pour un même motif ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm).

Le comportement des PSD expérimentales est similaire aux deux étapes considérées. On remarque cependant que la rugosité à l'étape DSA (LWR et LER) est supérieure à celle des espaceurs, dans les MF et les HF.

Cette augmentation de rugosité est probablement due à la rugosité des ménisques de la xNL, qui régissent l'alignement du CPB dans le cadre du procédé ACE. Cependant, l'évaluation de la rugosité du ménisque de la xNL après retrait des espaceurs n'est pas possible :

- Le contraste des images CD-SEM à cette étape est insuffisant pour détecter les bords des ménisques de la xNL. On note également que la présence de défauts due à l'arrachement de la xNL induirait un bruit significatif lors de cette détection<sup>25</sup>.
- Il est probable que le positionnement des ménisques soit modifié lors du dépôt du CPB<sup>26</sup>.

#### Conclusion de section

Les étapes de pré-structuration du substrat impactent la rugosité du CPB à l'étape DSA, notamment pour la LER dans les BF. De plus, les espaceurs présentent une rugosité LWR faible ( $\sigma = 0,3$  nm).

Enfin, la rugosité à l'étape DSA est plus importante que pour l'étape espaceur, laissant supposer une influence des ménisques de la xNL sur la rugosité des motifs du L32.

### 4.3.3 Influence de la chimie de gravure du SOC

Si l'évaluation de la rugosité de la xNL après retrait des espaceurs semble difficile à réaliser, il est cependant possible d'évaluer l'impact du ménisque de la xNL sur la rugosité à l'étape DSA.

En effet, les mécanismes à l'origine de l'alignement DSA du L32 par le procédé ACE peuvent varier en fonction de la chimie de gravure de retrait du SOC entre espaceurs. Ces observations ont été réalisées précédemment grâce à l'emploi de cartographies de défektivité<sup>27</sup>.

Les résultats de rugosité obtenus en fonction de la chimie de gravure de retrait du SOC (gravure O<sub>2</sub> et gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) sont récapitulés dans le Tableau 4.6. Les courbes de PSD expérimentales associées sont présentées sur la Figure 4.20.

25. cf. Chapitre 3, Section 3.2.4.2, Figure 3.17 en Page 92

26. cf. Chapitre 3, Section 3.3.2.1 à partir de la Page 107.

## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

TABLE 4.6 – Comparaison des paramètres de rugosité mesurés à l'étape DSA en fonction de la chimie de gravure du SOC pour un motif ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm).

Chimie de Gravure du SOC	SO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /He puis N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>			O <sub>2</sub>		
	LER1	LER2	LWR	LER1	LER2	LWR
$\sigma_{réel}$ (nm)	1,6	1,6	1,0	2,2	2,2	1,2
$\xi$ (nm)	27,1	33,7	10,0	42,2	43,9	12,2
$\alpha$ (-)	0,53	0,45	0,60	0,61	0,61	0,56

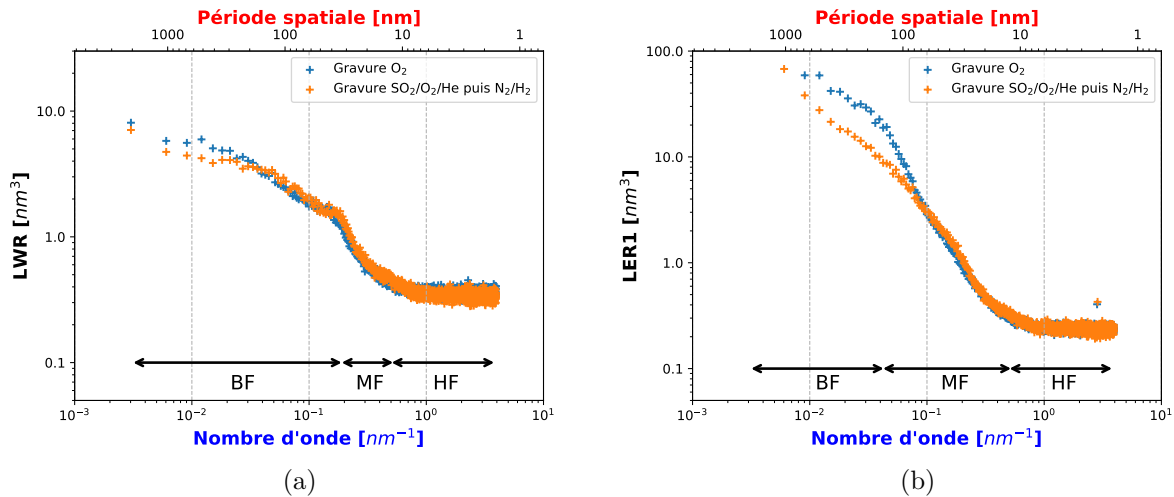


FIGURE 4.20 – PSD (a) LWR et (b) LER expérimentales obtenues à l'étape DSA pour deux gravures de retrait du SOC différentes : gravure O<sub>2</sub> (courbes bleues) et gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> (courbes orange) ; pour un même motif ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm).

Le modification de chimie de gravure de SOC induit une modulation des forces d'alignement<sup>27</sup>. L'alignement du L32 obtenu par une gravure SOC SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est principalement géré par contraintes chimiques, contrairement à celui issu d'une gravure SOC O<sub>2</sub>, principalement géré par les contraintes topographiques induites par le ménisque de la xNL.

Cette modulation des forces d'alignement a un impact sur la rugosité mesurée à l'étape DSA. Le changement de gravure de SOC permet une optimisation importante de la rugosité à l'étape DSA, principalement dans les BF. La rugosité LER est améliorée de près de 30% et la LWR d'environ 20%. On remarque également une diminution de la longueur de corrélation d'environ 35% pour la LER entre le procédé de référence et le meilleur procédé établi pour ACE, et de 20% pour la LWR.

### Conclusion de section

Le procédé ACE réalisé obtenu suite à une gravure de retrait du SOC SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est le procédé présentant les plus faibles rugosités (LWR et LER) à l'étape DSA pour le motif considéré.

27. cf. Chapitre 3, Section 3.3.3, à partir de la Page 122.

#### 4.3.4 Influence de la commensurabilité de la période du L32 vis-à-vis de la dimension des guides sur la rugosité des motifs à l'étape DSA

Les différents résultats de rugosité mesurés à l'étape DSA présentés précédemment ont été évalués pour un motif donné ( $P = 128$  nm et  $CD_{SOC} = 60$  nm). Dans cette section, nous proposons d'évaluer l'impact de la commensurabilité de la période du L32 vis-à-vis de la dimension des guides sur la rugosité de ligne à l'étape DSA. Ainsi, les guides considérés pour cette étude ont des pitch compris entre 118 et 128 nm ; et des  $CD_{SOC}$  compris entre environ 54 et 64 nm. Cette étude concerne le procédé issu d'une gravure SOC  $SO_2/O_2/He$  puis  $N_2/H_2$ , présentant les résultats de défektivité et de rugosité les plus prometteurs. Tous les motifs analysés ont une défektivité nulle<sup>28</sup> sur une surface de l'ordre de  $100 \mu m^2$ , nécessaire à l'évaluation statistique de la rugosité.

Les mesures de rugosité ( $\sigma_{LWR}$  et  $\sigma_{LER}$ ) obtenues sont présentées en Figure 4.21 sous la forme de cartographies de rugosité. Chaque pixel de couleur représente la rugosité mesurée pour un couple  $\{Pitch; CD_{SOC}\}$ . Plus la rugosité est faible, plus le pixel sera sombre, pour l'échelle de rugosité considérée. Au total, la rugosité par PSD a été évaluée pour 42 motifs à l'étape DSA.

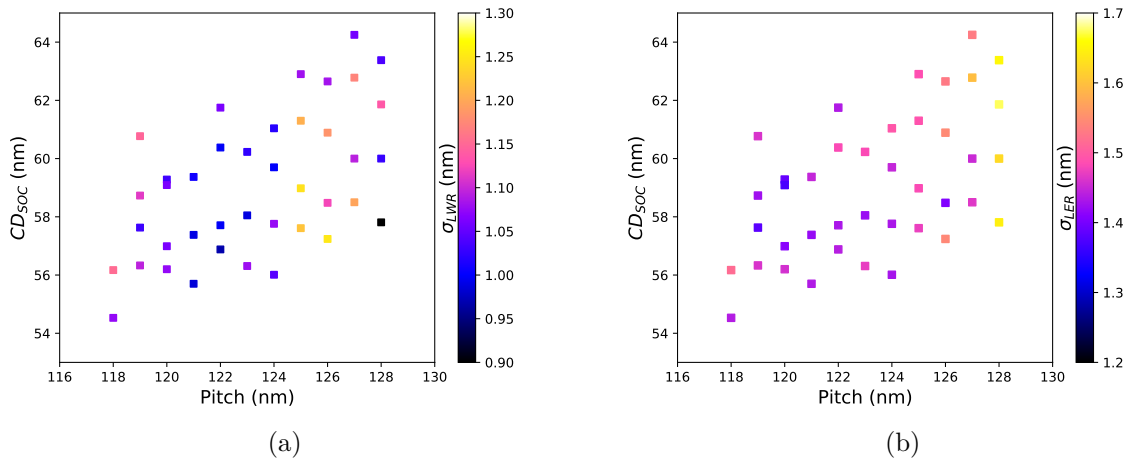


FIGURE 4.21 – Cartographies de rugosité (a) LWR et (b) LER obtenues à l'étape DSA pour le procédé ACE optimisé en fonction du Pitch et du  $CD_{SOC}$  des motifs analysés.

Les cartographies de rugosité indiquent une tendance à la diminution de la rugosité LWR et de la rugosité LER lorsque le pitch et le  $CD_{SOC}$  diminuent. Les variations mesurées entre les extrêmes sont de l'ordre de 25% pour la LWR et de l'ordre de 20% pour la LER.

La rugosité LWR minimale obtenue pour le procédé ACE optimisé est de 0,9 nm environ pour le motif  $P = 121$  nm et  $CD_{SOC} = 56$  nm environ. La rugosité LER minimale obtenue est de 1,4 nm environ pour le motif  $P = 119$  nm et  $CD_{SOC} = 58$  nm environ.

Nous pouvons donc en déduire que les critères fixés pour satisfaire une éventuelle industrialisation d'un procédé en micro-électronique ( $3\sigma < 8\%$  du CD, soit 1,3 nm environ pour un CPB L32) ne sont pas satisfaits, ni pour la LWR, ni pour la LER. Une optimisation de procédé sera donc nécessaire afin de les réduire.

L'analyse fréquentielle réalisée à partir des PSD expérimentales est illustrée en Figure 4.22. Les courbes de PSD sont comparées en fonction du pitch et des  $CD_{SOC}$  obtenus pour deux motifs

28. Ces résultats de défektivité, non présentés dans le Chapitre 3, ont été quantifiés à l'aide du logiciel Deboara.



## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

d'intérêts illustrés dans les cartographies de rugosité présentées en Figure 4.21 :

- **Pitch constant** ( $P = 128$  nm) et  **$CD_{SOC}$  variable**. La réduction de la rugosité avec le  $CD_{SOC}$  est visible dans les BF pour les motifs considérés. Cette baisse de rugosité semble cependant moins prononcée pour la LER que pour la LWR. Cette étude est présentée en Figure 4.22a pour la LWR et en Figure 4.22b pour la LER.
- **Pitch variable** et  **$CD_{SOC}$  constant** (de l'ordre de 58 nm) La réduction de la rugosité en cohérence avec une diminution du pitch est visible dans les BF pour les motifs considérés. Ce cas est illustré en Figure 4.22a pour la LWR et en Figure 4.22b pour la LER.

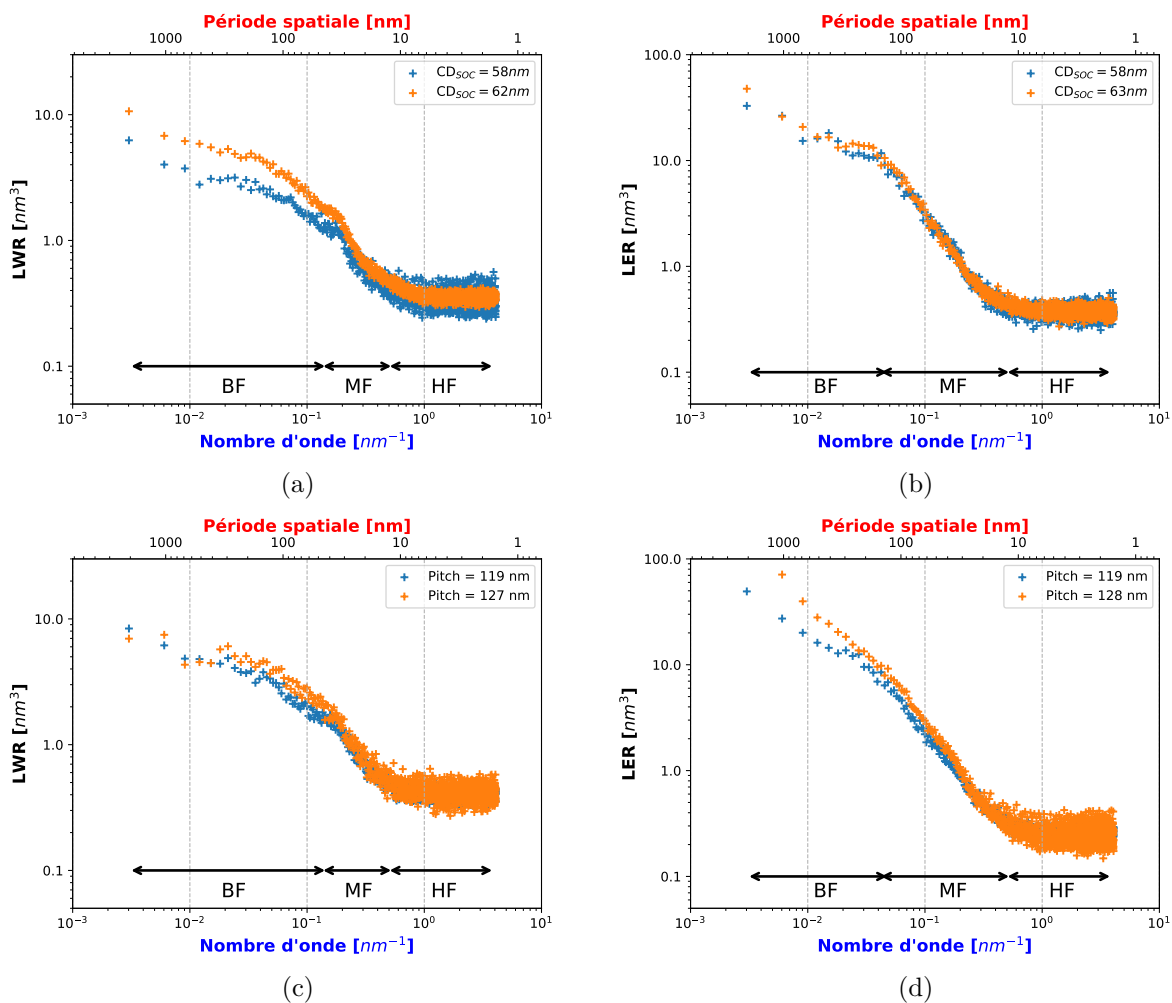


FIGURE 4.22 – PSD (a et c) LWR et (b et d) LER expérimentales obtenues à l'étape DSA pour des motifs à (a et b) pitch constant ( $P = 128$  nm) et  $CD_{SOC}$  variable; (c et d) pitch variable et  $CD_{SOC}$  constant (58 nm environ).

Les résultats présentés dans cette section sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature notamment pour le procédé LiNe<sup>29</sup> [Muramatsu et al., 2017, Suh et al., 2020].

29. cf. Chapitre 1, Section 1.3.3.1 à partir de la Page 35.

### Conclusion de section

L'optimisation du procédé ACE a permis d'extraire des cartographies de rugosité LWR et LER, en fonction du pitch et du  $CD_{SOC}$  des motifs considérés. À cette fin, 42 motifs présentant une défektivité nulle pour une surface imagée de  $100 \mu\text{m}^2$  ont été analysés. Cette étude démontre la dépendance de la rugosité LWR et LER avec le pitch et le  $CD_{SOC}$ .

## 4.4 Conclusion du Chapitre

Dans ce Chapitre, les différentes sources de rugosité des motifs à l'étape DSA dans le cadre du procédé ACE ont été investiguées.

Afin de pouvoir mesurer la rugosité LWR par PSD sur des motifs courbes, une méthodologie spécifique a été développée au CEA-Leti : la méthode EDB. Trois étapes successives (création d'un modèle, détection des bords de lignes et calcul de PSD expérimentale) permettent de mesurer la rugosité sur motifs courbes. Les limites de cette méthode ont également été abordées, notamment pour les lignes de PS présentant un fort rayon de courbure. L'analyse effectuée sur ces lignes a montré la présence d'une déformation de la PSD expérimentale dans les HFs.

Cette méthode a permis de quantifier les paramètres de rugosité sur motifs courbes et ainsi d'évaluer l'impact de différents paramètres de procédé en surface libre sur la rugosité des motifs de L32. La rugosité LWR ( $\sigma$ ) mesurée en surface libre est de l'ordre de 1,3 nm pour une sous-couche xNL, également employée pour le procédé ACE. Le budget thermique d'auto-assemblage n'a pas montré d'influence sur la rugosité LWR des motifs de L32. La nature chimique de la sous-couche, le transfert des motifs de PS dans un masque dur  $\text{SiO}_2$  et l'exposition aux rayonnements UV à  $\lambda = 193 \text{ nm}$  des motifs de PS après retrait du PMMA ont quant à eux montré une influence sur la rugosité LWR dans les BFs. Les phénomènes observés seront à corroborer avec des études plus approfondies.

Dans un second temps, les sources de rugosité du L32 liées au procédé ACE ont été analysées. Tout d'abord, la LWR et la LER ont été évaluées pour le procédé de référence (établi dans le Chapitre 3) pour un motif donné.

Les mesures de rugosité réalisées à l'étape DSA ont montré, en accord avec la littérature, que la rugosité LER ( $\sigma$ ) est supérieure de 80 % à la rugosité LWR ( $\sigma$ ), certainement car les deux bords sont liés par les propriétés intrinsèques du CPB (longueur des chaînes de PS). Ces résultats sont en accord avec la littérature [Kato et al., 2016]. La comparaison des courbes de PSD LWR expérimentales mesurées sur le L32 auto-assemblé en surface libre et dirigé par DSA ont permis de mettre en lumière la présence d'une fréquence caractéristique (pour des périodes spatiales d'environ 35 nm), communes aux deux PSD expérimentales. Cette observation pourrait être liée à la période intrinsèque du L32 et devra être investiguée dans des travaux ultérieurs.

Les étapes de pré-structuration du substrat impactent également la rugosité du CPB à l'étape DSA, principalement pour les BF. De plus, la rugosité à l'étape DSA est plus importante que pour l'étape espaceur, laissant supposer l'influence des ménisques de la xNL sur la rugosité des motifs du L32.

Un lien entre la chimie de gravure du SOC et les ménisques de xNL a été établi dans le Chapitre 3. Les rugosités LER et LWR obtenues en fonction de la chimie de gravure du SOC ont donc été évaluées. Le procédé de référence permet de réaliser des motifs à l'étape DSA présentant une rugosité LWR supérieure de 20 % et une rugosité LER supérieure de 30 % à celles mesurées pour le procédé issu d'une chimie de gravure SOC  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  puis  $\text{N}_2/\text{H}_2$ .

Le procédé ACE réalisé à l'aide d'une gravure de retrait du SOC  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  puis  $\text{N}_2/\text{H}_2$  est donc le procédé présentant les plus faibles rugosités (LWR et LER) à l'étape DSA pour le motif

## CHAPITRE 4. COMPRÉHENSION DES PHÉNOMÈNES À L'ORIGINE DE LA RUGOSITÉ DE LIGNE

---

considéré. La LWR ( $\sigma$ ) est mesurée à 1,0 nm et la LER ( $\sigma$ ) à 1,6 nm.

Finalement, l'impact de la commensurabilité de la période du L32 vis-à-vis de la dimensions des guides sur la rugosité à l'étape DSA a été évalué par l'intermédiaire de la création de cartographies de rugosité LWR et LWR. Ainsi, 42 motifs présentant une défektivité nulle pour une surface imagée de  $100 \mu\text{m}^2$  ont été analysés. Cette étude semble démontrer la réduction de la rugosité LWR et LER avec le pitch et le  $\text{CD}_{\text{SOC}}$ .

En résumé, le meilleur procédé établi dans le Chapitre 3 (en terme du nombre de motifs présentant une défektivité nulle pour une surface de  $1 \mu\text{m}^2$ ) est également le procédé présentant les plus faibles rugosités LWR ( $\sigma = 1,0$  nm minimum) et LER ( $\sigma \approx 1,4$  nm minimum). Pour ce procédé optimisé, les critères de l'IRDS ( $3\sigma < 8\%$  CD ie 1,3 nm) ne sont pas respectés (ni pour la LWR, ni pour la LER). L'optimisation du procédé sera donc à poursuivre, notamment afin de réduire le rôle du ménisque de la xNL sur l'alignement du L32.

# Chapitre 5

## Conclusions Générales et Perspectives

### Conclusions générales

Les travaux de recherche exposés dans ce manuscrit de thèse avaient pour objectif d'optimiser un procédé d'auto-assemblage dirigé d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA, afin de réaliser des motifs de type L/S.

Dans la littérature, le DSA est proposé comme une technique de lithographie alternative. Cette méthode pourrait permettre de réduire les dimensions des motifs, afin de satisfaire les exigences de rendement et de performances de l'industrie de la micro-électronique.

L'objet du premier chapitre fut d'introduire le DSA dans ce contexte. L'état de l'art présenté a permis d'établir les notions théoriques de base et les principales approches DSA (grapho-épitaxie et chemo-épitaxie). Les problématiques de défektivité et de rugosité de ligne, limitant aujourd'hui l'insertion du DSA dans le milieu industriel, ont également été détaillées. Finalement, le sujet de thèse a été introduit dans ce contexte.

Le second chapitre a établi les différentes méthodes et techniques employées pour réaliser, caractériser et quantifier les performances des procédés basés sur l'emploi du PS-*b*-PMMA L32.

Les travaux présentés dans le Chapitre 3 avaient pour objectif de comprendre les mécanismes à l'origine de l'alignement DSA pour le procédé ACE.

Dans un premier temps, les différentes étapes de pré-structuration du substrat (jusqu'au retrait du PMMA) ont été finement caractérisées (dans le cadre de la création de guide par lithographie e-beam). A cette fin, l'imagerie aux électrons rétrodiffusés (BSE), corroborée par d'autres techniques (AFM et FIB-STEM) a permis de détecter des résidus de matériaux carbonés entre les espaceurs. Le BSE s'est également révélé être une méthode de choix dans l'évaluation du mouillage de la xNL en fonction des motifs analysés.

Dans un second temps, un transfert technologique a été réalisé afin de créer des guides L/S par lithographie 193i. Cette méthode, contrairement à la méthode de lithographie e-beam disponible au CEA-Leti, permet d'assurer la reproductibilité des motifs réalisés intra et inter plaques. Suite à ce transfert, le procédé ACE a pu être optimisé, notamment en modifiant la nature du guide de chemo-épitaxie. Un nouveau procédé de référence a ainsi pu être établi. Ce procédé satisfait les caractéristiques suivantes :

1. **Procédé reproductible pour une plaque et entre plaques**

L'implémentation de la lithographie 193i a permis de rendre reproductibles les étapes de pré-structuration du substrat. Le procédé ACE a ainsi pu être optimisé.

2. **Défektivité améliorée**

Les cartographies de défektivité obtenues pour le procédé de référence montrent un grand nombre de motifs présentant une défektivité nulle sur une surface analysée de  $1 \mu\text{m}^2$ . La

défectivité a été mesurée par champ clair à 133 déf/mm<sup>2</sup> pour une surface analysée de plusieurs centaines de millimètres carrés et un motif donné ( $P = 128$  nm ;  $CD_{SOC} = 60$  nm).

### 3. Les ménisques de la xNL sont à l'origine de l'alignement

L'emploi de l'imagerie BSE a permis d'observer l'interface substrat-CPB. Ainsi, le rôle du ménisque de la xNL dans l'alignement du L32 a été démontré. Dans le cadre du procédé de référence, il induit une topographie permettant de diriger le CPB. Les flancs de ces ménisques semblent également être affines au PMMA.

L'impact de la chimie de gravure du SOC sur la défektivité à l'étape DSA a également été investigué. L'étude a démontré que la modification de l'état de surface du TiN à l'étape des espaceurs influence l'alignement DSA. Un changement de la chimie de gravure du SOC ( $SO_2/O_2/He$  puis  $N_2/H_2$ ) par rapport au procédé de référence ( $O_2$ ) permet de moduler les forces d'alignement. Le procédé ainsi obtenu est géré principalement par contrainte chimique, contrairement au procédé de référence.

Cette étude a également permis de démontrer que le procédé présentant le meilleur alignement (en termes de nombre de motifs analysés ne présentant pas de défauts pour 1  $\mu m^2$ ) est obtenu à l'aide d'une gravure SOC en deux étapes :  $SO_2/O_2/He$  puis  $N_2/H_2$ .

L'optimisation du procédé ACE a conduit à deux variations de procédé permettant d'obtenir des motifs présentant une défektivité nulle sur une surface de 100  $\mu m^2$ , nécessaire à l'évaluation des différentes sources de rugosité des motifs à l'étape DSA. Ces travaux ont été présentés dans le Chapitre 4, pour lesquels deux axes d'étude ont été envisagés.

Dans un premier temps, les sources de rugosité liées aux propriétés intrinsèques d'auto-assemblage en surface libre du L32 ont été évaluées. Afin de pouvoir mesurer la rugosité LWR par PSD sur des motifs courbes, une méthodologie spécifique a été développée au CEA-Leti : la méthode EDB. Tout d'abord, la mise en œuvre de cette méthodologie novatrice a été développée. Les limites associées à la méthode EDB ont également été abordées.

Cette méthode a permis de quantifier la rugosité LWR sur motifs courbes à environ 1,3 nm pour le L32 (sous-couche xNL). L'évaluation de l'impact de différents paramètres de procédé en surface libre sur la rugosité des motifs de L32 a également été investigué. Le budget thermique d'auto-assemblage n'a pas montré d'influence sur la rugosité LWR des motifs de L32. La nature chimique de la sous-couche, le transfert des motifs de PS dans un masque dur  $SiO_2$  et l'exposition aux rayonnements UV de longueur d'onde  $\lambda = 193$  nm des motifs de PS après retrait du PMMA ont quant à eux montré une influence sur la rugosité LWR dans les BFs. Les phénomènes observés seront à corroborer avec des études plus approfondies.

Dans un second temps, les sources de rugosité du L32 liées au procédé ACE ont été analysées. Les mesures de rugosité réalisées à l'étape DSA ont montré, en accord avec la littérature, que la rugosité LER est supérieure de 80 % à la rugosité LWR, probablement car les deux bords sont liés par les propriétés intrinsèques du CPB (longueur des chaînes de PS). La comparaison des courbes de PSD LWR expérimentales mesurées sur le L32 auto-assemblé en surface libre et dirigé par DSA ont permis de mettre en lumière la présence d'une fréquence caractéristique (pour des périodes spatiales d'environ 35 nm), communes aux deux PSD expérimentales. Cette observation pourrait être liée à la période intrinsèque du L32, et devra être investigué dans des travaux ultérieurs.

Les étapes de pré-structuration du substrat impactent également la rugosité du CPB à l'étape DSA, principalement pour les BF. De plus, la rugosité à l'étape DSA est plus importante que pour l'étape espaceurs, laissant supposer l'influence des ménisques de la xNL sur la rugosité des motifs du L32.

La confrontation des PSD expérimentales en fonction de la chimie de gravure du SOC a

permis de démontrer une réduction de près de 20% pour la rugosité LWR et de 30% la rugosité LER, lorsque la gravure SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> est employée (par rapport au procédé de référence). Finalement, l'impact de la commensurabilité de la période du L32 vis-à-vis de la dimensions des guides sur la rugosité à l'étape DSA a été évalué par l'analyse de cartographies de rugosité LWR et LER. Ainsi, 42 motifs présentant une défektivité nulle pour une surface imagée de 100 μm<sup>2</sup> ont été analysés. Cette étude semble démontrer la réduction de la rugosité LWR et LER avec le pitch et le CD<sub>SOC</sub>.

En conclusion, la compréhension et l'optimisation du procédé ACE réalisée dans ces travaux a permis d'établir un procédé présentant un grand nombre de motifs présentant une défektivité nulle pour une surface de 1 μm<sup>2</sup>. Il a été obtenu pour un guide non-préférentiel PS-*r*-PMMA et une chimie de gravure du SOC SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/He puis N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Pour ce procédé, l'alignement DSA des CPB est principalement issu de contraintes chimiques dues aux flancs du ménisque de xNL qui semblent affines au PMMA. Ce procédé est également le procédé présentant les plus faibles rugosités LWR ( $\sigma = 1,0$  nm minimum) et LER ( $\sigma \approx 1,4$  nm minimum). Pour ce procédé optimisé, les critères de l'IRDS ( $3\sigma < 8\%$  CD ie 1,3 nm) ne sont pas respectés (pour la LWR et les LER).

L'optimisation du procédé ACE présentée dans ce manuscrit sera à poursuivre afin satisfaire les critères fixés par l'IRDS en terme de défektivité et de rugosité de ligne des motifs à l'étape DSA. Plusieurs perspectives d'optimisation du procédé ACE peuvent être envisagées. Elles sont exposées dans la section suivante.

## Perspectives

Dans cette section, de nouvelles voies d'optimisation du procédé ACE sont présentées. Des perspectives quant aux méthodes de caractérisation pouvant être envisagées sont également introduites.

### Perspectives d'optimisation du procédé ACE pour les CPB PS-*b*-PMMA

#### Implémentation d'une méthode de quantification de la défektivité sur de larges surfaces.

Les différentes variations autour du procédé ACE de référence ont pu être comparées à l'aide de cartographies de défektivité. L'élaboration de ces dernières est possible sur la base de 16000 motifs. Ces motifs sont imagés par CD-SEM sur une surface de seulement 1μm<sup>2</sup>. Les différentes cartographies obtenues pour le procédé ACE ne donnent donc pas d'informations à grande échelle sur la défektivité. Plusieurs limites sont identifiées :

- Le meilleur procédé établi lors de ces travaux de thèse a été réalisé sur le critère du nombre de motifs de pitch et de CD<sub>SOC</sub> variables présentant une défektivité nulle pour 1 μm<sup>2</sup>.
- L'uniformité de la défektivité sur la surface totale (100 x 100 μm<sup>2</sup> au minimum) d'un motif n'est pas assurée. En effet, les clichés sont pris en centre du motif, permettant ainsi de s'affranchir d'un éventuel effet de bords de motifs.
- La défektivité mesurée sur un micromètre carré ne peut pas être extrapolée à une surface de plusieurs millimètres voire centimètres carrés.

Or, l'optimisation du procédé ACE doit être poursuivie afin de satisfaire les critères fixés par l'IRDS pour des applications de type logique. Les surfaces pour lesquelles la défektivité est mesurée doit donc être augmentée significativement. La méthode d'imagerie employée dans le cadre de ces travaux de thèse (imagerie CD-SEM) ne semble donc plus adaptée pour poursuivre cette optimisation.

En effet, augmenter la surface imagée par CD-SEM reviendrait à augmenter significativement les durées de prises d'images et de traitement de données. Une autre méthodologie doit donc être

mise en place.

La mise en œuvre de la mesure de défektivité par champ clair, sur l'instrument UVision<sup>1</sup>, semble être une méthode de choix pour la détection de défauts DSA. Une première preuve de faisabilité de cette technique a été réalisée dans le Chapitre 3, permettant d'évaluer la défektivité d'un motif de pitch 128 nm à 133 déf/mm<sup>2</sup> (pour une surface totale de 590 mm<sup>2</sup>).

Cette méthode devra être mise en œuvre de manière systématique, afin de mesurer la défektivité sur de larges surfaces, avant d'envisager toute optimisation supplémentaire du procédé ACE, notamment en vue de l'implémentation de CPB High- $\chi$ .

### Optimisation de la rugosité des motifs à l'étape DSA

L'optimisation du procédé ACE a permis de réaliser de premières évaluations des sources de la rugosité du CPB L32 à l'étape DSA. Les rugosités doivent cependant être réduites. La compréhension des phénomènes à l'origine de la rugosité à l'étape DSA doit donc être poursuivie. Plusieurs axes de travail peuvent être envisagés.

Dans un premier temps, l'impact du positionnement du bloc de PS par rapport aux ménisques de la xNL doit être étudié. En effet, dans la littérature, l'étude de la rugosité des motifs à l'étape DSA est généralement menée en différenciant la rugosité des lignes guidées des lignes non guidées en chemo-épitaxie ; et du positionnement de la ligne par rapport au guide en grapho-épitaxie.

L'implémentation d'une méthodologie permettant de connaître la position d'un bloc de PS par rapport aux ménisques de la xNL, à l'origine de l'alignement dans le cadre du procédé ACE, devra donc être mise au point.

À cette fin, nous proposons de confronter les clichés obtenus par imagerie BSE aux images CD-SEM. Cette confrontation pourrait être réalisée de manière automatique issue d'un traitement d'images BSE et CD-SEM, prises à des localisations identiques pour un motif.

Dans un second temps, la mesure de rugosité du L32 à l'étape DSA doit également être investiguée en fonction du facteur de multiplication. Des cartographies de rugosité pourraient également être établies. L'objectif serait d'évaluer la modulation de la rugosité et de l'influence de la force du guide (donc du ménisque de xNL et de ses flancs) sur la rugosité du L32 en fonction du MF étudié.

### Transfert des motifs L/S du L32 dans le substrat TiN

Toutes les PW présentées dans ce manuscrit sont réalisées à l'étape DSA, après retrait du PMMA. Or, pour que des motifs puissent être insérés dans des dispositifs de micro-électronique, le transfert de ces motifs dans un masque dur doit être réalisé. Aujourd'hui, l'étape transfert a été identifiée comme une étape critique dans la littérature<sup>2</sup>, puisqu'elle peut être à l'origine d'une augmentation de la défektivité (généralement des ponts entre les lamelles de PS dans le film de CPB, non visibles sur des clichés CD-SEM avant transfert).

Le masque dur utilisé dans le cadre du procédé ACE est le TiN. La Figure 5.1 présente deux images obtenues pour le même motif : l'un avant transfert dans le TiN (image a) et l'autre après transfert (image b).

---

1. cf. Chapitre 3, Section 3.3.2.4 à partir de la Page 115.

2. cf. Chapitre 1 Section 1.2.3.3 en Page 28.

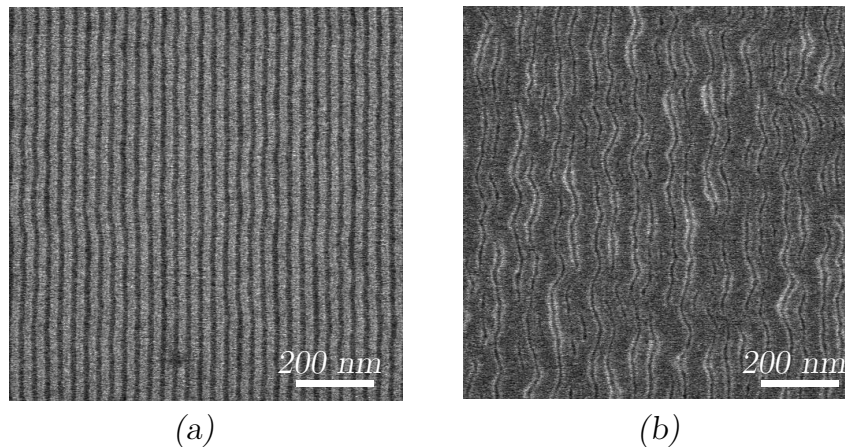


FIGURE 5.1 – Images CD-SEM obtenues pour un motif à l'étape DSA après retrait du PMMA (a) et après transfert dans le TiN (b).

Le transfert des motifs dans le TiN sera donc à optimiser pour le CPB L32 en vue d'une insertion dans les dispositifs de micro-électronique. Si l'étape de gravure est sans aucun doute à optimiser, il est fort probable qu'une co-optimisation de toutes les étapes sera, à terme, à mener, afin de réduire au maximum la défektivité après transfert dans un masque dur.

#### Quantification des épaisseurs de matériaux carbonés par BSE

La méthode BSE a été employée dans ces travaux afin d'évaluer la présence de résidus carbonés (SOC) entre espaceurs, d'évaluer le mouillage de la xNL après dépôt entre espaceurs, ou encore pour comprendre les mécanismes à l'origine de l'alignement DSA.

L'ensemble de ces caractérisations a cependant été réalisé de manière qualitative. Or, des variations d'épaisseur ont pu être observées grâce au BSE. La quantification des épaisseurs de couches carbonées pourrait être envisagée, notamment en confrontant des mesures d'épaisseurs en AFM aux signaux en niveaux de gris obtenus par imagerie BSE.

L'imagerie BSE pourrait également être étendue à d'autres techniques de lithographie avancée.

#### Perspectives quant à l'implémentation de CPB dits High- $\chi$

En premier lieu, le procédé ACE a été mis en place pour aligner des CPB High- $\chi$  de période inférieure à 20 nm. Pour ce faire, un CPB de période 18 nm (nommé par la suite L18) est disponible au CEA-LETI. Il est constitué de monomères de styrène et de méthyl-méthacrylate modifiés (composition réelle confidentielle). L'emploi de ces monomères permet d'augmenter le  $\chi$  du CPB, et de réduire la période minimale atteignable d'un PS-*b*-PMMA non modifié, tout en conservant une énergie interfaciale similaire.

L'alignement de ce CPB High- $\chi$  est obtenu à l'aide du procédé ACE, pour des conditions expérimentales similaire au procédé de référence établi dans le Chapitre 3. Seul le budget thermique appliqué au CPB est modifié, et établi à 5 minutes à 180°C. Le résultat d'alignement pour un motif commensurable est présenté en Figure 5.2.



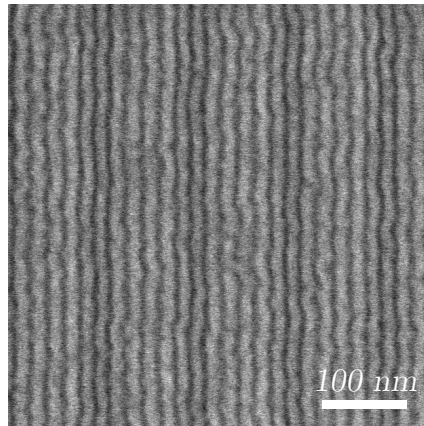


FIGURE 5.2 – Image CD-SEM illustrant l’auto-assemblage dirigé du L18 à l’aide du procédé ACE de référence.

La capacité d’alignement du L18 par le procédé ACE est donc démontrée. Cependant, une forte rugosité du L18 peut être observée sur ce cliché, ainsi que le mouvement simultané des deux bords.

La forte rugosité du L18 dirigé par le procédé ACE peut provenir de deux sources distinctes :

- La rugosité intrinsèque du CPB.  
Dans ce cas, une optimisation des étapes de synthèse du CPB est à envisager.
- La rugosité induite par les étapes de pré-structuration du substrat par le procédé ACE.  
Le procédé d’auto-assemblage dirigé doit donc être optimisé. Deux axes majeurs pouvant être envisagés sont la réduction de la hauteur des ménisques de mouillage de la xNL, et la réduction de l’impact des différentes étapes du procédé ACE sur le substrat afin d’assurer son intégrité (arrachement localisé de la xNL induit par la réaction chimique de l’oxyde natif du TiN avec le HF par exemple).

### **Optimisation du mouillage de la xNL entre espaceurs**

Les travaux présentés dans le Chapitre 3 ont montré l’importance du ménisque de la xNL pour obtenir un alignement DSA pour le procédé ACE.

L’emploi de différentes chimies de gravure du SOC semble permettre de moduler le mouillage de la xNL entre les motifs d’espaceurs, et ainsi la hauteur des ménisques. Les hauteurs des ménisques de la xNL seront à évaluer par coupes FIB-STEM après une chimie de gravure de retrait du SOC  $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{He}$  afin de confirmer cette hypothèse.

Un autre paramètre pourrait également influencer la hauteur des ménisques de la xNL : la présence du pied des espaceurs. La Figure 5.3 rappelle une coupe FIB-STEM présentée dans ce Chapitre. Comme nous pouvons l’observer, la xNL mouille le pied du spacer.

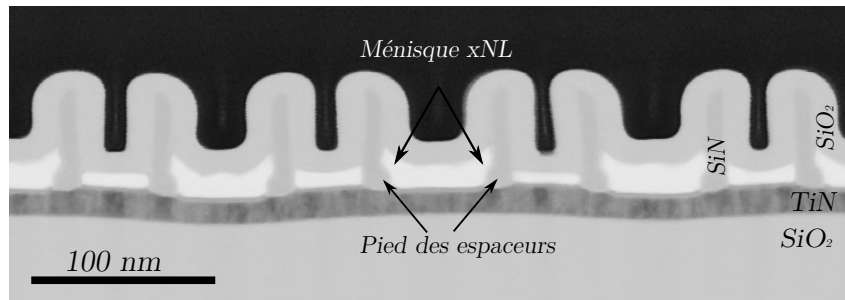


FIGURE 5.3 – Illustration FIB-STEM du mouillage de la xNL en présence des pieds de l'espaceur.

Dans le but de comprendre l'influence du pied de l'espaceur sur le mouillage de la xNL, une optimisation de la gravure du SiN doit être réalisée, afin de permettre son retrait (total ou au moins partiel). Le mouillage de la xNL pourrait alors être modifié, et engendrer une diminution de la hauteur du ménisque. Il serait ainsi peut être possible d'éviter son effondrement. Dans ce cas, il reste à démontrer si un alignement DSA serait toujours observé.

### Réduction de l'impact du procédé sur le substrat.

La topographie totale du substrat de TiN a été évaluée à 4,5 nm environ, après DSA et retrait des couches organiques par gravure plasma. Pour un film de CPB L32 déposé à une épaisseur de 33 nm, la topographie du substrat est de l'ordre de 15 % de cette épaisseur. Or, le CPB L18 est déposé à une épaisseur de l'ordre de 20 nm pour le L18. La topographie du substrat représente alors près de 25% de l'épaisseur du film, et pourrait jouer un rôle dans l'alignement de ce CPB haute résolution.

La réduction de la topographie du substrat pourrait être permise par le dépôt du TiN par PEALD. Des premiers essais réalisés par les équipes de dépôt ont montré que l'épaisseur de l'oxyde natif est plus faible d'environ 1 nm que celui du TiN déposé par PVD.

L'étape de retrait humide des espaceurs pourrait également induire une augmentation de la topographie du TiN. Le choix d'une chimie de gravure humide plus sélective que le HF entre le SiN et l'oxyde de TiN pourrait également être envisagé, comme l'acide phosphorique par exemple [Chien et al., 2018]. Celui-ci pourrait alors permettre de réduire l'arrachement de la xNL lors du retrait des espaceurs.

### Perspectives quant à la mesure de rugosité sur motifs courbes (méthode EDB)

Différentes variations autour du procédé d'auto-assemblage du L32 en surface libre ont été développées dans le Chapitre 4. Les différentes études menées ont démontré un impact important sur la rugosité à BF. La présence d'une fréquence caractéristique (pour des distances de l'ordre de 30 nm) a également été détectée sur la courbe de PSD LWR, que le CPB soit auto-assemblé ou aligné.

Ces premières observations méritent d'être rigoureusement approfondies, et différentes voies d'investigation pourraient ainsi être envisagées, notamment :

- Le lien entre période du CPB et fréquence caractéristique.
- L'influence de la polydispersité par mélange de CPB, avec des homopolymères par exemple.
- L'influence de la composition de la sous-couche neutre réticulée sur la rugosité du L32 en surface libre, puis dans le cadre du procédé ACE.

L'étude de l'influence de ces différents paramètres par la méthode EDB semble prometteuse afin d'approfondir la compréhension des phénomènes à l'origine de la rugosité dues au CPB, et à terme, de pouvoir les optimiser.

Les conditions de procédé ainsi optimisées en surface libre pourraient alors être implémentées dans le cadre du procédé ACE (ou plus généralement d'autres procédés DSA).

La méthode EDB présente cependant certaines limites, exposées dans le Chapitre 4. L'extraction du contour des lignes dépend du rayon de courbure du PS lorsque le L32 est auto-assemblé en surface libre. Des travaux devront donc être menés afin d'optimiser l'extraction des contours de ligne, afin de mesurer la LWR le plus justement possible. Ces travaux sont actuellement en cours dans le laboratoire.

# Bibliographie

- [Ah-Leung et al., 2017] Ah-Leung, V., Pollet, O., Possémé, N., Garcia Barros, M., Rochat, N., Guedj, C., Audoit, G., and Barnola, S. (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 : Vacuum, Surfaces, and Films*, 35(2) :021408.
- [Alberda van Ekenstein et al., 2000] Alberda van Ekenstein, G., Meyboom, R., Ten Brinke, G., and Ikkala, O. (2000). Determination of the flory- huggins interaction parameter of styrene and 4-vinylpyridine using copolymer blends of poly (styrene-co-4-vinylpyridine) and polystyrene. *Macromolecules*, 33(10) :3752–3756.
- [Altissimo, 2010] Altissimo, M. (2010). E-beam lithography for micro-/nanofabrication. *Biocrofluidics*, 4(2) :026503.
- [Angelescu et al., 2004] Angelescu, D. E., Waller, J. H., Adamson, D. H., Deshpande, P., Chou, S. Y., Register, R. A., and Chaikin, P. M. (2004). Macroscopic orientation of block copolymer cylinders in single-layer films by shearing. *Advanced Materials*, 16(19) :1736–1740.
- [Argoud et al., 2014] Argoud, M., Servin, I., Gharbi, A., Barros, P. P., Jullian, K., Sanche, M., Chamiot-Maitral, G., Barnola, S., Tiron, R., Navarro, C., et al. (2014). 300mm pilot line dsa contact hole process stability. In *Alternative Lithographic Technologies VI*, volume 9049, page 904929. International Society for Optics and Photonics.
- [Austin et al., 2004] Austin, M. D., Ge, H., Wu, W., Li, M., Yu, Z., Wasserman, D., Lyon, S. A., and Chou, S. Y. (2004). Fabrication of 5 nm linewidth and 14 nm pitch features by nanoimprint lithography. *Applied Physics Letters*, 84(26) :5299–5301.
- [Azarnouche, 2012] Azarnouche, L. (2012). *Défis liés à la réduction de la rugosité des motifs de résine photosensible 193 nm*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes.
- [Azarnouche et al., 2012] Azarnouche, L., Pargon, E., Menguelti, K., Fouchier, M., Fuard, D., Gouraud, P., Verove, C., and Joubert, O. (2012). Unbiased line width roughness measurements with critical dimension scanning electron microscopy and critical dimension atomic force microscopy. *Journal of Applied Physics*, 111(8) :084318.
- [Azarnouche et al., 2013] Azarnouche, L., Pargon, E., Menguelti, K., Fouchier, M., Joubert, O., Gouraud, P., and Verove, C. (2013). Benefits of plasma treatments on critical dimension control and line width roughness transfer during gate patterning. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 31(1) :012205.
- [Bain et al., 1989] Bain, C. D., Biebuyck, H. A., and Whitesides, G. M. (1989). Comparison of self-assembled monolayers on gold : coadsorption of thiols and disulfides. *Langmuir*, 5(3) :723–727.
- [Bakshi, 2009] Bakshi, V. (2009). *EUV lithography*, volume 178. Spie Press.
- [Bardeen and Brattain, 1948] Bardeen, J. and Brattain, W. H. (1948). The transistor, a semiconductor triode. *Physical Review*, 74(2) :230.
- [Bates et al., 2014] Bates, C. M., Maher, M. J., Janes, D. W., Ellison, C. J., and Willson, C. G. (2014). Block copolymer lithography. *Macromolecules*, 47(1) :2–12.

- [Bates et al., 2012] Bates, C. M., Seshimo, T., Maher, M. J., Durand, W. J., Cushen, J. D., Dean, L. M., Blachut, G., Ellison, C. J., and Willson, C. G. (2012). Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10-nm block copolymer domains. *Science*, 338(6108) :775–779.
- [Bates and Fredrickson, 2000] Bates, F. S. and Fredrickson, G. (2000). Block copolymers-designer soft materials. *Physics today*, 52.
- [Bell, 1990] Bell, L. S. (1990). Palaeopathology and diagenesis : an sem evaluation of structural changes using backscattered electron imaging. *Journal of Archaeological Science*, 17(1) :85–102.
- [Bencher et al., 2008] Bencher, C., Chen, Y., Dai, H., Montgomery, W., and Huli, L. (2008). 22nm half-pitch patterning by cvd spacer self alignment double patterning (sadb). In *Optical Microlithography XXI*, volume 6924, page 69244E. International Society for Optics and Photonics.
- [Bhushan and Marti, 2010] Bhushan, B. and Marti, O. (2010). Scanning probe microscopy—principle of operation, instrumentation, and probes. In *Springer handbook of nanotechnology*, pages 573–617. Springer.
- [Bodratti and Alexandridis, 2018] Bodratti, A. M. and Alexandridis, P. (2018). Formulation of poloxamers for drug delivery. *Journal of functional biomaterials*, 9(1) :11.
- [Bouanani, 2017] Bouanani, S. (2017). *Vers l’industrialisation de l’auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs : développement de procédés de lithographie compatibles avec les noeuds technologiques sub-10 nm pour des applications de type contacts*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes.
- [Boyde and Jones, 1983] Boyde, A. and Jones, S. J. (1983). Backscattered electron imaging of dental tissues. *Anatomy and embryology*, 168(2) :211–226.
- [Brüker, 2020] Brüker (2020). Description des caractéristiques des pointes bruker. <https://www.bruckerafmprobes.com/c-15-probes.aspx>. Accessed : 2020-08-27.
- [Cacho-Gusmão et al., 2020] Cacho-Gusmão, M. G., Argoud, M., Navarro, C., Sakavuyi, K., Tiron, R., and Possémé, N. (2020). Etching of sub-10 nm half-pitch high chi block copolymers for directed self-assembly (dsa) application. *Microelectronic Engineering*, page 111369.
- [Cacho-Gusmão et al., 2021] Cacho-Gusmão, M. G., Benotmane, K., Le Penneç, A., Pimenta-Barros, P., Bouet, C., Maxime, A., and Possémé, N. (2021). Study of plasma etching impact on chemoepitaxy directed self-assembly. To be published.
- [Chatterjee and Doering, 1998] Chatterjee, P. K. and Doering, R. R. (1998). The future of microelectronics. *Proceedings of the IEEE*, 86(1) :176–183.
- [Chau, 2019] Chau, R. (2019). Process and packaging innovations for moore’s law continuation and beyond. In *2019 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)*, pages 1–1. IEEE.
- [Cheng et al., 2004] Cheng, J. Y., Mayes, A. M., and Ross, C. A. (2004). Nanostructure engineering by templated self-assembly of block copolymers. *Nature materials*, 3(11) :823–828.
- [Cheng et al., 2008] Cheng, J. Y., Rettner, C. T., Sanders, D. P., Kim, H.-C., and Hinsberg, W. D. (2008). Dense self-assembly on sparse chemical patterns : Rectifying and multiplying lithographic patterns using block copolymers. *Advanced Materials*, 20(16) :3155–3158.
- [Cheng et al., 2003] Cheng, J. Y., Ross, C., Thomas, E. L., Smith, H. I., and Vancso, G. J. (2003). Templated self-assembly of block copolymers : Effect of substrate topography. *Advanced Materials*, 15(19) :1599–1602.
- [Chien et al., 2018] Chien, Y.-H. C., Hu, C.-C., and Yang, C.-M. (2018). A design for selective wet etching of si<sub>3</sub>n<sub>4</sub>/sio<sub>2</sub> in phosphoric acid using a single wafer processor. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(4) :H3187.
- [Choi et al., 2017] Choi, C., Park, J., Joseph, K. L. V., Lee, J., Ahn, S., Kwak, J., Lee, K. S., and Kim, J. K. (2017). Simultaneous fabrication of line and dot dual nanopatterns using miktoarm block copolymer with photocleavable linker. *Nature communications*, 8(1) :1–8.

- [Claveau et al., 2016] Claveau, G., Quemere, P., Argoud, M., Hazart, J., Pimenta-Barros, P., Sarrazin, A., Posseme, N., Tiron, R., Chevalier, X., Nicolet, C., et al. (2016). Surface affinity role in graphoepitaxy of lamellar block copolymers. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 15(3) :031604.
- [Constantoudis et al., 2017] Constantoudis, V., Papavieros, G., Gogolides, E., Pret, A. V., Pathangi, H., and Gronheid, R. (2017). Challenges in line edge roughness metrology in directed self-assembly lithography : placement errors and cross-line correlations. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 16(2) :024001.
- [Constantoudis et al., 2004] Constantoudis, V., Patsis, G., Leunissen, L., and Gogolides, E. (2004). Line edge roughness and critical dimension variation : Fractal characterization and comparison using model functions. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 22(4) :1974–1981.
- [Cushen et al., 2012] Cushen, J. D., Otsuka, I., Bates, C. M., Halila, S., Fort, S., Rochas, C., Easley, J. A., Rausch, E. L., Thio, A., Borsali, R., et al. (2012). Oligosaccharide/silicon-containing block copolymers with 5 nm features for lithographic applications. *ACS nano*, 6(4) :3424–3433.
- [Davidson and Sullivan, 1997] Davidson, M. P. and Sullivan, N. T. (1997). Investigation of the effects of charging in sem-based cd metrology. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XI*, volume 3050, pages 226–242. International Society for Optics and Photonics.
- [Detcheverry et al., 2010] Detcheverry, F. A., Liu, G., Nealey, P. F., and de Pablo, J. J. (2010). Interpolation in the directed assembly of block copolymers on nanopatterned substrates : simulation and experiments. *Macromolecules*, 43(7) :3446–3454.
- [Doise et al., 2015] Doise, J., Bekaert, J., Chan, B. T., Gronheid, R., Cao, Y., Hong, S., Lin, G., Fishman, D., Chakk, Y., and 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.
- [Doise et al., 2017] Doise, J., Chan, B. T., Hori, M., and Gronheid, R. (2017). Dual brush process for selective surface modification in graphoepitaxy directed self-assembly. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 16(3) :033503.
- [Drouin et al., 2007] Drouin, D., Couture, A. R., Joly, D., Tastet, X., Aimez, V., and Gauvin, R. (2007). Casino v2. 42—a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users. *Scanning : The Journal of Scanning Microscopies*, 29(3) :92–101.
- [Dupuy et al., 2016] Dupuy, E., Pargon, E., Fouchier, M., Grampeix, H., and Pradelles, J. (2016). Spectral analysis of sidewall roughness during resist-core self-aligned double patterning integration. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 34(5) :051807.
- [Durand et al., 2015] Durand, W. J., Blachut, G., Maher, M. J., Sirard, S., Tein, S., Carlson, M. C., Asano, Y., Zhou, S. X., Lane, A. P., Bates, C. M., et al. (2015). Design of high- $\chi$  block copolymers for lithography. *Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry*, 53(2) :344–352.
- [Edwards et al., 2004] Edwards, E. W., Montague, M. F., Solak, H. H., Hawker, C. J., and Nealey, P. F. (2004). Precise control over molecular dimensions of block-copolymer domains using the interfacial energy of chemically nanopatterned substrates. *Advanced Materials*, 16(15) :1315–1319.
- [Fernández-Regúlez et al., 2014] Fernández-Regúlez, M., Evangelio, L., Lorenzoni, M., Fraxedas, J., and Pérez-Murano, F. (2014). Sub-10 nm resistless nanolithography for directed self-assembly of block copolymers. *ACS applied materials & interfaces*, 6(23) :21596–21602.

- [Frolet et al., 2020] Frolet, N., Argoud, M., Bouet, C., Jullian, K., Tanaka, Y., Mori, C., Arisawa, Y., Motono, T., Harumoto, M., Stokes, H., et al. (2020). Expanding dsa process window with atmospheric control. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII*, volume 11326, page 113261J. International Society for Optics and Photonics.
- [Fu et al., 2019] Fu, N., Liu, Y., Ma, X., and Chen, Z. (2019). Euv lithography : State-of-the-art review. *J. Micronelectron. Manuf*, 2 :19020202.
- [Gharbi et al., 2015] Gharbi, A., Tiron, R., Pimenta Barros, P., Argoud, M., Servin, I., Chevalier, X., Nicolet, C., and Navarro, C. (2015). Pmma removal options by wet development in ps-b-pmma block copolymer for nanolithographic mask fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 33(5) :051602.
- [Gopinadhan et al., 2013] Gopinadhan, M., Majewski, P. W., Choo, Y., and Osuji, C. O. (2013). Order-disorder transition and alignment dynamics of a block copolymer under high magnetic fields by in situ x-ray scattering. *Physical review letters*, 110(7) :078301.
- [Gronheid and Nealey, 2015] Gronheid, R. and Nealey, P. (2015). *Directed Self-assembly of Block Copolymers for Nano-manufacturing*. Woodhead Publishing.
- [Guerrero et al., 2017] Guerrero, D. J., Sakavuyi, K., Xu, K., Gharbi, A., Tiron, R., Servin, I., Pain, L., Claveau, G., Stokes Jr, H., Harumoto, M., et al. (2017). A high chi track-compatible dsa for sub-10nm l/s patterning. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXIV*, volume 10146, page 101460W. International Society for Optics and Photonics.
- [Gustin et al., 2008] Gustin, C., Leunissen, L., Mercha, A., Decoutere, S., and Lorusso, G. (2008). Impact of line width roughness on the matching performances of next-generation devices. *Thin Solid Films*, 516(11) :3690–3696.
- [Hahm and Sibener, 2001] Hahm, J. and Sibener, S. (2001). Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric ps-b-pmma ultrathin films : Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology. *The Journal of Chemical Physics*, 114(10) :4730–4740.
- [Han et al., 2010] Han, E., Kang, H., Liu, C.-C., Nealey, P. F., and Gopalan, P. (2010). Graphoe-pitaxial assembly of symmetric block copolymers on weakly preferential substrates. *Advanced Materials*, 22(38) :4325–4329.
- [Hasan and Luo, 2018] Hasan, R. M. M. and Luo, X. (2018). Promising lithography techniques for next-generation logic devices. *Nanomanufacturing and Metrology*, 1(2) :67–81.
- [Hedlund et al., 1994] Hedlund, C., Blom, H.-O., and Berg, S. (1994). Microloading effect in reactive ion etching. *Journal of Vacuum Science & Technology A : Vacuum, Surfaces, and Films*, 12(4) :1962–1965.
- [Hirai et al., 2009] Hirai, T., Leolukman, M., Liu, C. C., Han, E., Kim, Y. J., Ishida, Y., Haya-kawa, T., Kakimoto, M.-a., Nealey, P. F., and Gopalan, P. (2009). One-step direct-patterning template utilizing self-assembly of poss-containing block copolymers. *Advanced Materials*, 21(43) :4334–4338.
- [Hovington et al., 1997] Hovington, P., Drouin, D., and Gauvin, R. (1997). Casino : A new monte carlo code in c language for electron beam interaction—part i : Description of the program. *Scanning*, 19(1) :1–14.
- [In et al., 2006] In, I., La, Y.-H., Park, S.-M., Nealey, P. F., and Gopalan, P. (2006). Side-chain-grafted random copolymer brushes as neutral surfaces for controlling the orientation of block copolymer microdomains in thin films. *Langmuir*, 22(18) :7855–7860.
- [IRDS, 2020] IRDS (2020). International roadmap for devices and systems.
- [Ishido et al., 2007] Ishido, T., Matsuo, H., Katayama, T., Ueda, T., Inoue, K., and Ueda, D. (2007). Depth profiles of strain in algan/gan heterostructures grown on si characterized by electron backscatter diffraction technique. *IEICE Electronics Express*, 4(24) :775–781.

- [Ito and Willson, 1984] Ito, H. and Willson, C. G. (1984). Applications of photoinitiators to the design of resists for semiconductor manufacturing. ACS Publications.
- [Jiang et al., 2004] Jiang, N., Zhang, H., Bao, S., Shen, Y., and Zhou, Z. (2004). Xps study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias. *Physica B : Condensed Matter*, 352(1-4) :118–126.
- [Kasahara et al., 2016] Kasahara, Y., Seino, Y., Sato, H., Kanai, H., Kobayashi, K., Kubota, H., Miyagi, K., Minegishi, S., Kodera, K., Kihara, N., et al. (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.
- [Kato et al., 2016] Kato, T., Konishi, J., Ikota, M., Yamaguchi, S., Seino, Y., Sato, H., Kasahara, Y., and Azuma, T. (2016). Advanced cd-sem metrology for qualification of dsa patterns using coordinated line epitaxy (cool) process. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXX*, volume 9778, page 977816. International Society for Optics and Photonics.
- [Kato et al., 2014] Kato, T., Sugiyama, A., Ueda, K., Yoshida, H., Miyazaki, S., Tsutsumi, T., Kim, J., Cao, Y., and Lin, G. (2014). Advanced cd-sem metrology for pattern roughness and local placement of lamellar dsa. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXVIII*, volume 9050, page 90501T. International Society for Optics and Photonics.
- [Keen et al., 2014] Keen, I., Cheng, H.-H., Yu, A., Jack, K. S., Younkin, T. R., Leeson, M. J., Whittaker, A. K., and Blakey, I. (2014). Behavior of lamellar forming block copolymers under nanoconfinement : implications for topography directed self-assembly of sub-10 nm structures. *Macromolecules*, 47(1) :276–283.
- [Kennemur et al., 2014] Kennemur, J. G., Yao, L., Bates, F. S., and Hillmyer, M. A. (2014). Sub-5 nm domains in ordered poly (cyclohexylethylene)-block-poly (methyl methacrylate) block polymers for lithography. *Macromolecules*, 47(4) :1411–1418.
- [Kim et al., 2013a] Kim, E., Ahn, H., Park, S., Lee, H., Lee, M., Lee, S., Kim, T., Kwak, E.-A., Lee, J. H., Lei, X., et al. (2013a). Directed assembly of high molecular weight block copolymers : highly ordered line patterns of perpendicularly oriented lamellae with large periods. *ACS nano*, 7(3) :1952–1960.
- [Kim et al., 2013b] Kim, J., Wan, J., Miyazaki, S., Yin, J., Cao, Y., Her, Y., wu, H., Shan, J., Kurosawa, K., and Lin, G. (2013b). The smart™ process for directed block co-polymer self-assembly. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 26 :573–579.
- [Kim et al., 2015] Kim, J., Yin, J., Cao, Y., Her, Y., Petermann, C., Wu, H., Shan, J., Tsutsumi, T., and Lin, G. (2015). Toward high-performance quality meeting ic device manufacturing requirements with az smart dsa process. In *Alternative Lithographic Technologies VII*, volume 9423, page 94230R. International Society for Optics and Photonics.
- [Kim et al., 2006] Kim, M.-C., Shamiryan, D., Jung, Y., Boullart, W., Kang, C.-J., and Cho, H.-K. (2006). Effects of various plasma pretreatments on 193 nm photoresist and linewidth roughness after etching. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 24(6) :2645–2652.
- [Kim et al., 2004] Kim, S. H., Misner, M. J., Xu, T., Kimura, M., and Russell, T. P. (2004). Highly oriented and ordered arrays from block copolymers via solvent evaporation. *Advanced Materials*, 16(3) :226–231.
- [Kim et al., 2003] Kim, S. O., Solak, H. H., Stoykovich, M. P., Ferrier, N. J., de Pablo, J. J., and Nealey, P. F. (2003). Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature*, 424(6947) :411–414.



- [Knauer et al., 2013] Knauer, A., Kueller, V., Zeimer, U., Weyers, M., Reich, C., and Kneissl, M. (2013). Algan layer structures for deep uv emitters on laterally overgrown aln/sapphire templates. *physica status solidi (a)*, 210(3) :451–454.
- [Krishnan et al., 2015] Krishnan, K., Brown, A., Wayne, L., Vo, J., Opie, S., Lim, H., Peralta, P., Luo, S.-N., Byler, D., McClellan, K. J., et al. (2015). Three-dimensional characterization and modeling of microstructural weak links for spall damage in fcc metals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46(10) :4527–4538.
- [Kudo et al., 2001] Kudo, T., Dammel, R. R., Bae, J.-B., Rahman, M. D., Kim, W.-K., McKenzie, D., Aley, E. L., Ng, W., and Padmanaban, M. (2001). Mechanistic studies on the cd degradation of 193nm resists during sem inspection. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 14(3) :407–417.
- [Lawson et al., 2015] Lawson, R. A., Peters, A. J., Nation, B. D., Ludovice, P. J., and Henderson, C. L. (2015). Effect of  $\chi$ n and underlayer composition on self-assembly of thins films of block copolymers with energy asymmetric blocks. In *Alternative Lithographic Technologies VII*, volume 9423, page 94231L. International Society for Optics and Photonics.
- [Le Gratiet et al., 2019] Le Gratiet, B., Bouyssou, R., Ducoté, J., Dezaudier, C., Ostrovsky, A., Beylier, C., Gardin, C., Petroni, P., Milléquant, M., Chagoya-Garzon, A., et al. (2019). Contour based metrology : getting more from a sem image. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXXIII*, volume 10959, page 109591M. International Society for Optics and Photonics.
- [Le Gratiet et al., 2020] Le Gratiet, B., Bouyssou, R., Ducoté, J., Ostrovsky, A., Beylier, C., Gardin, C., Schuch, N., Annezo, V., Schneider, L., Millequant, M., et al. (2020). Contour based metrology : make measurable what is not so. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXXIV*, volume 11325, page 1132505. International Society for Optics and Photonics.
- [Le Pennec et al., 2020] Le Pennec, A., Rêche, J., Quéméré, P., Rademaker, G., Jarnias, R., Bouet, C., Nicolet, C., Navarro, C., Argoud, M., and Tiron, R. (2020). Block copolymer line roughness measurement via psd : application to fingerprint samples. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII*, volume 11326, page 113261I. International Society for Optics and Photonics.
- [Lee et al., 2017] Lee, K. S., Lee, J., Kwak, J., Moon, H. C., and Kim, J. K. (2017). Reduction of line edge roughness of polystyrene-block-poly (methyl methacrylate) copolymer nanopatterns by introducing hydrogen bonding at the junction point of two block chains. *ACS applied materials & interfaces*, 9(37) :31245–31251.
- [Liu et al., 2013] Liu, C.-C., Ramírez-Hernández, A., Han, E., Craig, G. S., Tada, Y., Yoshida, H., Kang, H., Ji, S., Gopalan, P., de Pablo, J. J., et al. (2013). Chemical patterns for directed self-assembly of lamellae-forming block copolymers with density multiplication of features. *Macromolecules*, 46(4) :1415–1424.
- [Liu et al., 2009] Liu, G., Ji, S., Stuen, K. O., Craig, G. S., Nealey, P. F., and Himpsel, F. (2009). Modification of a polystyrene brush layer by insertion of poly (methyl methacrylate) molecules. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 27(6) :3038–3042.
- [Lorusso et al., 2006] Lorusso, G., Leunissen, L., Gustin, C., Mercha, A., Jurczak, M., Marchman, H., and Azordegan, A. (2006). Impact of line width roughness on device performance. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XX*, volume 6152, page 61520W. International Society for Optics and Photonics.
- [Lorusso et al., 2018a] Lorusso, G. F., Rutigliani, V., Van Roey, F., and Mack, C. A. (2018a). Unbiased roughness measurements : Subtracting out sem effects. *Microelectronic Engineering*, 190 :33–37.

- [Lorusso et al., 2018b] Lorusso, G. F., Sutani, T., Rutigliani, V., Van Roey, F., Moussa, A., Charley, A.-L., Mack, C., Naulleau, P., Perera, C., Constantoudis, V., et al. (2018b). Need for lwr metrology standardization : the imec roughness protocol. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 17(4) :041009.
- [Mack, 2008] Mack, C. (2008). *Fundamental principles of optical lithography : the science of microfabrication*. John Wiley & Sons.
- [Mack, 2013] Mack, C. A. (2013). Generating random rough edges, surfaces, and volumes. *Applied Optics*, 52(7) :1472–1480.
- [Mansky et al., 1997] Mansky, P., Liu, Y., Huang, E., Russell, T., and Hawker, C. (1997). Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes. *Science*, 275(5305) :1458–1460.
- [Marschner et al., 2007] Marschner, T., Richter, J., Dersch, U., Moran, A., Katz, R., Chase, D., Falah, R., and Coleman, T. (2007). Advanced edge roughness measurement application for mask metrology. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXI*, volume 6518, page 65181R. International Society for Optics and Photonics.
- [Matsen and Bates, 1996] Matsen, M. W. and Bates, F. S. (1996). Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules*, 29(4) :1091–1098.
- [Matsen and Schick, 1994] Matsen, M. W. and Schick, M. (1994). Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Physical Review Letters*, 72(16) :2660.
- [Mizsei and Lappalainen, 2019] Mizsei, J. and Lappalainen, J. (2019). Microelectronics, nanoelectronics : step behind the red brick wall using the thermal domain. *Materials Today : Proceedings*, 7 :888–893.
- [Moore et al., 1965] Moore, G. E. et al. (1965). Cramming more components onto integrated circuits.
- [Morkved et al., 1996] Morkved, T., Lu, M., Urbas, A., Ehrichs, E., Jaeger, H., Mansky, P., and Russell, T. (1996). Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields. *Science*, 273(5277) :931–933.
- [Morkved and Jaeger, 1997] Morkved, T. L. and Jaeger, H. M. (1997). Thickness-induced morphology changes in lamellar diblock copolymer ultrathin films. *EPL (Europhysics Letters)*, 40(6) :643.
- [Muramatsu et al., 2020] Muramatsu, M., Nishi, T., Ido, Y., and Kitano, T. (2020). Defect mitigation of chemo-epitaxy dsa patterns. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII*, volume 11326, page 113260Y. International Society for Optics and Photonics.
- [Muramatsu et al., 2018] Muramatsu, M., Nishi, T., You, G., Ido, Y., and Kitano, T. (2018). Defect and roughness reduction of chemo-epitaxy dsa pattern. In *Novel Patterning Technologies 2018*, volume 10584, page 105840M. International Society for Optics and Photonics.
- [Muramatsu et al., 2017] Muramatsu, M., Nishi, T., You, G., Saito, Y., Ido, Y., Oikawa, N., Tobana, T., Ito, K., Morikita, S., and Kitano, T. (2017). Pattern defect reduction and ler improvement of chemo-epitaxy dsa process. In *Emerging Patterning Technologies*, volume 10144, page 101440Q. International Society for Optics and Photonics.
- [Murphy et al., 2015] Murphy, J. N., Harris, K. D., and Buriak, J. M. (2015). Automated defect and correlation length analysis of block copolymer thin film nanopatterns. *PLoS One*, 10(7) :e0133088.
- [Nace, 1996] Nace, V. (1996). *Nonionic surfactants : polyoxyalkylene block copolymers*, volume 60. CRC Press.
- [Orilall and Wiesner, 2011] Orilall, M. C. and Wiesner, U. (2011). Block copolymer based composition and morphology control in nanostructured hybrid materials for energy conversion and storage : solar cells, batteries, and fuel cells. *Chemical Society Reviews*, 40(2) :520–535.

- [Orji et al., 2018] Orji, N. G., Badaroglu, M., Barnes, B. M., Beitia, C., Bunday, B. D., Celano, U., Kline, R. J., Neisser, M., Obeng, Y., and Vladar, A. (2018). Metrology for the next generation of semiconductor devices. *Nature electronics*, 1(10) :532–547.
- [Orji et al., 2016] Orji, N. G., Dixson, R. G., Ng, B. P., Vladár, A. E., and Postek, M. T. (2016). Contour metrology using critical dimension atomic force microscopy. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 15(4) :044006.
- [Owens and Wendt, 1969] Owens, D. K. and Wendt, R. (1969). Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of applied polymer science*, 13(8) :1741–1747.
- [Palasantzas, 1993] Palasantzas, G. (1993). Roughness spectrum and surface width of self-affine fractal surfaces via the k-correlation model. *Physical Review B*, 48(19) :14472.
- [Paquet, 2019] Paquet, A. (2019). *Développement d'un nouveau procédé de chemo-épitaxie pour l'alignement des copolymères à blocs*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes.
- [Paquet et al., 2019] Paquet, A., Le Penneç, A., Gharbi, A., Giammaria, T., Rademaker, G., Pourteau, M.-L., Mariolle, D., Navarro, C., Nicolet, C., Chevalier, X., et al. (2019). Spacer patterning lithography as a new process to induce block copolymer alignment by chemo-epitaxy. In *Novel Patterning Technologies for Semiconductors, MEMS/NEMS, and MOEMS 2019*, volume 10958, page 109580M. International Society for Optics and Photonics.
- [Pargon et al., 2009] Pargon, E., Martin, M., Menguelti, K., Azarnouche, L., Foucher, J., and Joubert, O. (2009). Plasma impact on 193 nm photoresist linewidth roughness : Role of plasma vacuum ultraviolet light. *Applied Physics Letters*, 94(10) :103111.
- [Park et al., 2001] Park, C., Cheng, J. Y., Fasolka, M. J., Mayes, A. M., Ross, C., Thomas, E. L., and De Rosa, C. (2001). Double textured cylindrical block copolymer domains via directional solidification on a topographically patterned substrate. *Applied Physics Letters*, 79(6) :848–850.
- [Park et al., 1997] Park, M., Harrison, C., Chaikin, P. M., Register, R. A., and Adamson, D. H. (1997). Block copolymer lithography : periodic arrays of  $\sim 10^{11}$  holes in 1 square centimeter. *Science*, 276(5317) :1401–1404.
- [Pawloski and Nealey, 2002] Pawloski, A. R. and Nealey, P. F. (2002). Effect of photoacid generator concentration on sensitivity, photoacid generation, and deprotection of chemically amplified resists. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 20(6) :2413–2420.
- [Peters et al., 2015] Peters, A. J., Lawson, R. A., Nation, B. D., Ludovice, P. J., and Henderson, C. L. (2015). Simulation study of the effect of molar mass dispersity on domain interfacial roughness in lamellae forming block copolymers for directed self-assembly. *Nanotechnology*, 26(38) :385301.
- [Pimenta-Barros et al., 2018] Pimenta-Barros, P., Claveau, G., Argoud, M., Chalupa, Z., Allouti, N., Comboroure, C., Chamiot-Maitral, G., Posseme, N., Pain, L., Tiron, R., et al. (2018). Precise control of template affinity achieved by uv-assisted graphoepitaxy approach on silicon nanowires applications. In *Novel Patterning Technologies 2018*, volume 10584, page 105840C. International Society for Optics and Photonics.
- [Posseme et al., 2014] Posseme, N., Pollet, O., and Barnola, S. (2014). Alternative process for thin layer etching : Application to nitride spacer etching stopping on silicon germanium. *Applied Physics Letters*, 105(5) :051605.
- [Rathsack et al., 2012] Rathsack, B., Somervell, M., Hooge, J., Muramatsu, M., Tanouchi, K., Kitano, T., Nishimura, E., Yatsuda, K., Nagahara, S., Hiroyuki, I., et al. (2012). Pattern scaling with directed self assembly through lithography and etch process integration. In *Alternative Lithographic Technologies IV*, volume 8323, page 83230B. International Society for Optics and Photonics.

- [Reche et al., 2019] Reche, J., Besacier, M., Gergaud, P., and Blancquaert, Y. (2019). Application of psd for the extraction of programmed line roughness from saxs. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXXIII*, volume 10959, page 109590U. International Society for Optics and Photonics.
- [Reiney et al., 1953] Reiney, M. J., Tryon, M., and Achhammer, B. (1953). Study of degradation of polystyrene, using ultraviolet spectrophotometry. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 51(3) :155–165.
- [Ren et al., 2018] Ren, J., Zhou, C., Chen, X., Dolejsi, M., Craig, G. S., Rincon Delgadillo, P. A., Segal-Peretz, T., and Nealey, P. F. (2018). Engineering the kinetics of directed self-assembly of block copolymers toward fast and defect-free assembly. *ACS applied materials & interfaces*, 10(27) :23414–23423.
- [Reynolds and Taylor, 1999] Reynolds, G. W. and Taylor, J. W. (1999). Factors contributing to sidewall roughness in a positive-tone, chemically amplified resist exposed by x-ray lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 17(2) :334–344.
- [Riess, 2003] Riess, G. (2003). Micellization of block copolymers. *Progress in polymer science*, 28(7) :1107–1170.
- [Rösler et al., 2012] Rösler, A., Vandermeulen, G. W., and Klok, H.-A. (2012). Advanced drug delivery devices via self-assembly of amphiphilic block copolymers. *Advanced drug delivery reviews*, 64 :270–279.
- [Ruiz et al., 2017] Ruiz, R., Wan, L., Lopez, R., and Albrecht, T. R. (2017). Line roughness in lamellae-forming block copolymer films. *Macromolecules*, 50(3) :1037–1046.
- [Sarrazin, 2017] Sarrazin, A. (2017). *Développement de techniques de patterning avancées pour les filières CMOS-sub 10nm*. PhD thesis, Nantes.
- [Segalman et al., 2001] Segalman, R. A., Yokoyama, H., and Kramer, E. J. (2001). Graphoepitaxy of spherical domain block copolymer films. *Advanced Materials*, 13(15) :1152–1155.
- [Seidel, 2015] Seidel, R. (2015). *The impact of substrate interaction in directed self-assembly of symmetric diblock copolymer thin films*. PhD thesis, The University of Chicago.
- [Seidel et al., 2014] Seidel, R., Delgadillo, P. R., Ramirez-Hernandez, A., Wu, H., Her, Y., Yin, J., Nealey, P., de Pablo, J., and Gronheid, R. (2014). Investigation of cross-linking poly (methyl methacrylate) as a guiding material in block copolymer directed self-assembly. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXI*, volume 9051, page 90510K. International Society for Optics and Photonics.
- [Shockley, 1952] Shockley, W. (1952). A unipolar” field-effect” transistor. *Proceedings of the IRE*, 40(11) :1365–1376.
- [Sinha et al., 1988] Sinha, S., Sirota, E., Garoff, S, and Stanley, H. (1988). X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Physical Review B*, 38(4) :2297.
- [SPIE, 2020] SPIE, A. L. (2020). Digital library.
- [Stein et al., 2016] Stein, A., Wright, G., Yager, K. G., Doerk, G. S., and Black, C. T. (2016). Selective directed self-assembly of coexisting morphologies using block copolymer blends. *Nature communications*, 7(1) :1–7.
- [Stein et al., 2010] Stein, G. E., Liddle, J. A., Aquila, A. L., and Gullikson, E. M. (2010). Measuring the structure of epitaxially assembled block copolymer domains with soft x-ray diffraction. *Macromolecules*, 43(1) :433–441.
- [Stuen et al., 2007] Stuen, K., In, I., Han, E., Streifer, J., Hamers, R., Nealey, P., and 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 Processing, Measurement, and Phenomena*, 25(6) :1958–1962.

- [Suh et al., 2020] Suh, H. S., Dudash, V., Lorusso, G., and Mack, C. (2020). Roughness study on line and space patterning with chemo-epitaxy directed self-assembly. In *Advances in Patterning Materials and Processes XXXVII*, volume 11326, page 113260X. International Society for Optics and Photonics.
- [Suh, Hyo Seon, 2019] Suh, Hyo Seon (2019). Financial results for 2015. URL : <https://dsasymposium.org/>.
- [Sun et al., 2016] Sun, Y.-S., Wang, C.-T., and 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.
- [Sunday et al., 2014] Sunday, D. F., Hammond, M. R., Wang, C., Wu, W.-l., Delongchamp, D. M., Tjio, M., Cheng, J. Y., Pitera, J. W., and Kline, R. J. (2014). Determination of the internal morphology of nanostructures patterned by directed self assembly. *ACS nano*, 8(8) :8426–8437.
- [Sunday and Kline, 2015] Sunday, D. F. and Kline, R. J. (2015). Reducing block copolymer interfacial widths through polymer additives. *Macromolecules*, 48(3) :679–686.
- [Sundrani et al., 2004a] Sundrani, D., Darling, S., and Sibener, S. (2004a). Guiding polymers to perfection : macroscopic alignment of nanoscale domains. *Nano Letters*, 4(2) :273–276.
- [Sundrani et al., 2004b] Sundrani, D., Darling, S., and Sibener, S. (2004b). Hierarchical assembly and compliance of aligned nanoscale polymer cylinders in confinement. *Langmuir*, 20(12) :5091–5099.
- [Takeishi and Sreenivasan, 2015] Takeishi, H. and Sreenivasan, S. (2015). Nanoimprint system development and status for high volume semiconductor manufacturing. In *Alternative Lithographic Technologies VII*, volume 9423, page 94230C. International Society for Optics and Photonics.
- [Thio et al., 2006] Thio, Y. S., Wu, J., and Bates, F. S. (2006). Epoxy toughening using low molecular weight poly (hexylene oxide)- poly (ethylene oxide) diblock copolymers. *Macromolecules*, 39(21) :7187–7189.
- [Tiron et al., 2011] Tiron, R., Chevalier, X., Couderc, C., Pradelles, J., Bustos, J., Pain, L., Navarro, C., Magnet, S., Fleury, G., and Hadziioannou, G. (2011). Optimization of block copolymer self-assembly through graphoepitaxy : a defectivity study. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 29(6) :06F206.
- [Tiron et al., 2020] Tiron, R., Claveau, G., Gharbi, A., Pain, L., Chevalier, X., Navarro, C., and Paquet, A. (2020). Method for forming a chemical guiding structure on a substrate and chemoepitaxy method. US Patent 10,845,705.
- [Tsai et al., 2014] Tsai, H., Miyazoe, H., Chang, J. B., Pitera, J., Liu, C.-C., Brink, M., Lauer, I., Cheng, J. Y., Engelmann, S., Rozen, J., et al. (2014). Electrical characterization of finfets with fins formed by directed self assembly at 29 nm fin pitch using a self-aligned fin customization scheme. In *2014 IEEE International Electron Devices Meeting*, pages 32–1. IEEE.
- [Tsai et al., 2012] Tsai, H.-Y., Miyazoe, H., Engelmann, S., To, B., Sikorski, E., Buchignano, J., Klaus, D., Liu, C.-C., Cheng, J., Sanders, D., et al. (2012). Sub-30 nm pitch line-space patterning of semiconductor and dielectric materials using directed self-assembly. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 30(6) :06F205.
- [Verduin et al., 2014] Verduin, T., Kruit, P., and Hagen, C. W. (2014). Determination of line edge roughness in low-dose top-down scanning electron microscopy images. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 13(3) :033009.

- [Verduin et al., 2015] Verduin, T., Lokhorst, S., Kruit, P., and Hagen, C. (2015). The effect of sidewall roughness on line edge roughness in top-down scanning electron microscopy images. In *Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XXIX*, volume 9424, page 942405. International Society for Optics and Photonics.
- [Wan et al., 2015] Wan, L., Ruiz, R., Gao, H., Patel, K. C., Albrecht, T. R., Yin, J., Kim, J., Cao, Y., and Lin, G. (2015). The limits of lamellae-forming ps-b-pmma block copolymers for lithography. *ACS nano*, 9(7) :7506–7514.
- [Welander et al., 2013] Welander, A. M., Craig, G. S., Tada, Y., Yoshida, H., and Nealey, P. F. (2013). Directed assembly of block copolymers in thin to thick films. *Macromolecules*, 46(10) :3915–3921.
- [Williamson et al., 2015] Williamson, L., Kim, J., Cao, Y., Lin, G., Gronheid, R., and Nealey, P. F. (2015). Impact of bcp asymmetry on dsa patterning performance. In *Alternative Lithographic Technologies VII*, volume 9423, page 942315. International Society for Optics and Photonics.
- [Williamson et al., 2016] Williamson, L. D., Seidel, R. N., Chen, X., Suh, H. S., Rincon Delgadillo, P., Gronheid, R., and Nealey, P. F. (2016). Three-tone chemical patterns for block copolymer directed self-assembly. *ACS applied materials & interfaces*, 8(4) :2704–2712.
- [Zhang et al., 2018] Zhang, L., Ma, L., Chen, R., He, J., Su, X., Dong, L., Su, Y., and Wei, Y. (2018). Pattern quality and defect evaluation based on cross correlation and power spectral density methods. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics : Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 36(5) :052902.
- [Zhang et al., 2017] Zhang, N. F., Barnes, B. M., Zhou, H., Henn, M.-A., and Silver, R. M. (2017). Combining model-based measurement results of critical dimensions from multiple tools. *Measurement Science and Technology*, 28(6) :065002.
- [Zhang et al., 2012] Zhang, N. F., Silver, R. M., Zhou, H., and Barnes, B. M. (2012). Improving optical measurement uncertainty with combined multitool metrology using a bayesian approach. *Applied Optics*, 51(25) :6196–6206.
- [Zhong et al., 1993] Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller, K., and Elings, V. (1993). Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surface science*, 290(1-2) :L688–L692.

## Résumé

---

Dans le contexte d'une miniaturisation des circuits imprimés dans l'industrie de la microélectronique, la lithographie 193 nm à immersion atteint aujourd'hui ses limites de résolution (de l'ordre de 80 nm). Une solution envisagée par l'industrie est l'auto-assemblage dirigé (DSA) des copolymères à blocs (CPB), technique associant une étape de lithographie et les propriétés intrinsèques d'auto-assemblage des CPB.

Le procédé ACE est un procédé DSA permettant d'auto-diriger les CPB grâce à une pré-structuration chimique et topographique du substrat. Les mécanismes d'alignement des CPB en jeu pour le procédé ACE ont tout d'abord été investigués. Ainsi, une caractérisation fine des différentes étapes de procédé a été réalisée et une méthode innovante de caractérisation, basée sur le contraste chimique des matériaux présents, a été mise en oeuvre : l'imagerie aux électrons rétrodiffusés. Cette méthode a notamment permis d'évaluer le nano-mouillage de couches polymères réticulées en milieu confiné. Dans un second temps, l'alignement DSA a été optimisé en vue d'une réduction drastique de la défektivité.

Pour les dispositifs micro-électroniques dont la résolution est sub-10 nm, la quantification de la rugosité de ligne est primordiale. Pour les procédés DSA, la rugosité finale des motifs peut provenir de deux sources distinctes : les étapes de procédé, permettant de pré-structurer le substrat, ainsi que les propriétés intrinsèques du CPB. Afin de quantifier et de différencier au mieux les contributions de chaque source de rugosité, une méthodologie spécifique de mesure de rugosité par densité spectrale de puissance (PSD) a été mise en oeuvre, permettant de mesurer la rugosité sur des motifs courbes à partir d'images CD-SEM. Ces résultats sont finalement confrontés à la rugosité mesurée sur des motifs DSA.

## Abstract

---

There is a fixed limit to the maximum resolution the photolithography can provide in the context of the integrated circuit's size reduction encouraged by the microelectronic industry. The Directed Self-Assembly (DSA) of Block Copolymer (BCP) rises as a solution to reduce critical dimensions of features. This technique associates a conventional lithography step with the intrinsic self-assembly properties of BCP.

The ACE process enables the DSA of BCP through a chemical and topographical substrate pre-structuration. First, the BCP alignment mechanisms at stake for the ACE process are investigated. In order to finely characterize the different ACE process steps, an innovative method has been developed : BackScattered Electron imaging (BSE). Based on the chemical contrast of the material in presence at the substrate surface, we evaluated the nano-wetting properties of a cross-linked polymer in a confined environment for instance. Then, the DSA has been optimized to drastically reduce the self-assembly defectivity.

For sub-10nm micro-electronic devices, the line roughness quantification is essential. For DSA processes, the final BCP pattern roughness can originate from two distinct sources : the ACE pre-structuration steps and the BCP intrinsic properties. To quantify and differentiate each source contribution to the line roughness, a specific method has been developed. This method aims at measuring line roughness on curved patterns, imaged by CD-SEM and based on the calculation of the Power Spectral Density (PSD). These results are finally confronted to line roughness measurements performed on BCP DSA patterns.