



**HAL**  
open science

## **Développement d'un procédé de gravure submicronique : Approche basée sur les copolymères à blocs auto-assemblés**

Marianne Brillat, Inès Massiot, Laurent Mazon, Adrian Laborde, Olivier  
Gauthier-Lafaye, Hugues Granier

### ► **To cite this version:**

Marianne Brillat, Inès Massiot, Laurent Mazon, Adrian Laborde, Olivier Gauthier-Lafaye, et al.. Développement d'un procédé de gravure submicronique : Approche basée sur les copolymères à blocs auto-assemblés. 2017. <hal-01911188>

**HAL Id: hal-01911188**

**<https://laas.hal.science/hal-01911188v1>**

Submitted on 2 Nov 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



HAL Authorization

**Marianne BRILLAT**

Stage du 03/04/2017 au 28/07/2017

Soutenu le 11/07/2017

# Développement d'un procédé de gravure submicronique : Approche basée sur les copolymères à blocs auto-assemblés

Laboratoire LAAS-CNRS

Tuteurs en entreprise :

**Inès MASSIOT**

**Laurent MAZENQ**

Tutrice universitaire :

**Viviane TURQ**

Stage de dernière année de Licence, Licence Professionnelle Traitement et Contrôle des Matériaux



## Table des matières

Remerciements :.....	3
Lexiques et Sigles .....	4
Introduction :.....	5
A/ Lieu du stage : .....	5
1- LAAS-CNRS .....	5
2- La salle blanche.....	6
B/ Le service TEAM :.....	7
C/ L'équipe Photonique : .....	7
Contexte du stage.....	8
Partie 1 : Développement du procédé de dépôt des copolymères à blocs.....	11
A/ Etat de l'art :.....	11
B/ Développement :.....	11
1- Dépôt des copolymères à blocs .....	11
2- Organisation des motifs des copolymères à blocs.....	12
C/ Derniers développements : <i>Version longue</i> .....	16
1- Point de départ de l'étude, et tests menés : .....	16
Partie 2 : Développement du procédé de gravure .....	18
A/ étape 1 : la gravure du PMMA .....	18
1- Optimisation de la gravure chimique .....	19
2- Optimisation de la gravure physique.....	20
B/ Etape 2 : Gravure de transfert dans le silicium.....	27
C/.Conclusion.....	29
D/ Gravure des motifs sur guides de SU8 : <i>Version longue</i> .....	30
Partie 3 : Applications.....	31
A/ Micro-fluidique : .....	31
B/ Réseaux photoniques :.....	31
Conclusion .....	32
Annexes.....	33
Annexe 1 : Classe de propreté en salle blanche .....	I
Annexe 2 : Zones de la salle blanche .....	II
Annexe 3 : Fiche mode opératoire dépôt/auto-organisation/révélation CPB.....	III
Annexe 4 : Nanoimpression .....	IV
Bibliographie.....	V

## Remerciements :

---

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur du LAAS-CNRS, Liviu NICU, et le responsable du service TEAM, Hugues GRANIER, de m'avoir accueillie pour mon stage de fin d'études.

Je remercie mes tuteurs de stage, Inès MASSIOT et Laurent MAZENQ, pour m'avoir proposé ce stage, ainsi que pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Mais aussi Anne-Marie GUE dont l'équipe MILE, intéressée par ses applications, a apporté le soutien financier de ce projet. Je remercie également Arnaud DURLACH, Adrian LABORDE, Pascal DUBREUIL, Sylvain PELLOQUIN et Benjamin REIG de m'avoir aidée, formée et conseillée pour l'utilisation des différentes machines sur lesquelles j'ai été amenée à travailler durant ce projet.

Je voudrais remercier l'ensemble de l'équipe TEAM, de faire fonctionner cette salle blanche, et pour m'avoir fait découvrir leur environnement de travail. Je remercie aussi toute l'équipe PHOTONIQUE, pour m'avoir hébergée, et plus particulièrement mes co-bureaux pour la très bonne ambiance dans l'open-space, à dix dans une même pièce ce n'est pas facile tous les jours.

Et enfin, je remercie Mme TURQ pour avoir été ma tutrice universitaire tout au long de cette année.

## Lexiques et Sigles

<u>Sigle</u>	<u>Signification</u>
AFM	Atomic force microscope / Microscope à force atomique
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CPB	CoPolymère à Bloc
Cu	Cuivre
DFA	Détection de Fin d'Attaque
FIB	Focused Ion Beam
IPA	isopropanol
LAAS	Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MILE	Micro-Nanofluidique pour les sciences de la vie et de l'environnement
NL	Neutral layer / couche de neutralisation
PGMEA	Propylene glycol monomethyl ether acetate
PHOTO	Photonique
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PS	Polystyrène
PS-b-PMMA	Copolymère de PS et PMMA en blocs
PS-r-PMMA	Copolymère de PS et PMMA statistique
Si	Silicium
Si:n	Silicium dopé n
TEAM	Techniques et équipements appliqués à la micro & nano électronique
UV	Ultra-violet

<u>Lexique</u>	<u>Définition</u>
photolithographie	Procédé permettant de transférer des motifs présents sur un masque vers un substrat, avec l'utilisation intermédiaire de résines photosensibles.
wafer	Substrat sphérique, généralement fait de silicium ou de verre. Les trois tailles les plus répandues sont les wafers 2, 4 et 6 pouces, correspondant respectivement à des diamètres de 50, 100 et 150 mm.
Rapport de forme	Rapport correspondant à la hauteur divisée par la largeur d'un objet. Si les dimensions d'un objet sont réduites (ou augmentées) uniformément dans toutes les directions de l'espace, le rapport de forme reste constant.
Anisotrope (gravure)	Gravure uniforme dans toutes les directions de l'espace.

## Introduction :

### A/ Lieu du stage :

#### 1- LAAS-CNRS

Le CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) est un organisme public qui couvre la presque totalité des disciplines scientifiques, en partenariat avec les établissements d'enseignement supérieur, les autres organismes de recherche français ou étrangers et les entreprises.

Le LAAS-CNRS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes) est un laboratoire de recherche du CNRS à Toulouse. Il a été créé par Jean Lagasse en 1968. Au départ centré sur l'automatique à des fins spatiales, le laboratoire a évolué vers trois nouvelles thématiques de recherche : l'informatique, la robotique et les micro-nano systèmes. [1]



Figure 1 : Vue aérienne du LAAS et logo du réseau Renatech

Le laboratoire bénéficie de nombreux partenariats avec des universités et entreprises. Il compte aujourd'hui plus de 200 chercheurs et enseignants-chercheurs, et 225 doctorants et post-doctorants, et plus de 100 ingénieurs, techniciens et personnels administratifs. Les applications concernent entre autres le spatial, l'aéronautique, les systèmes embarqués, la santé, l'agriculture et la défense.

Pour mener ses recherches autour des micro-nano systèmes, le laboratoire s'est doté en 2005 d'une nouvelle salle blanche, appelée plate-forme de micro et nanotechnologies. Cette salle blanche fait partie d'un réseau français de centrales technologiques, le réseau Renatech. Ce réseau regroupe 5 laboratoires en France disposant de salles blanches et d'équipements dédiés aux micro et nano sciences. Le but est de disposer de moyens technologiques de pointe et accessibles auprès de la communauté académique et privée.

## 2- La salle blanche

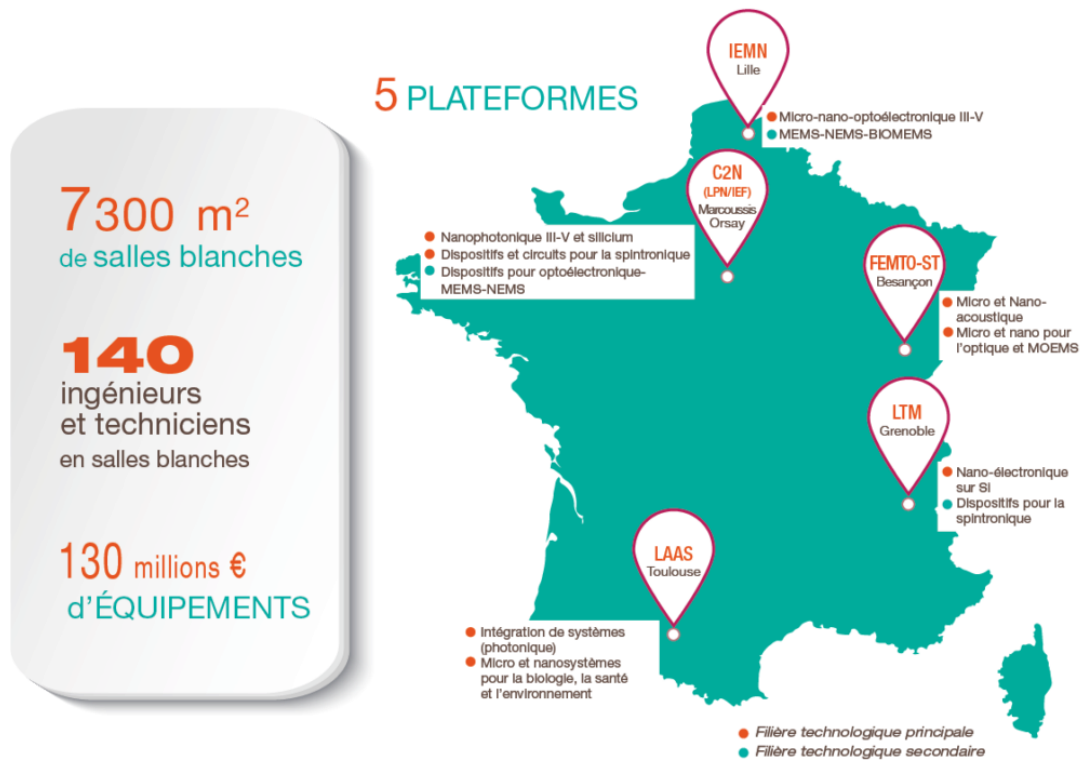


Figure 2 : Equipements disponibles par implantation du réseau Renatech

La salle blanche qui équipe le LAAS offre une superficie de 1600 m<sup>2</sup>. Elle permet le développement, l'élaboration, la structuration et la caractérisation des procédés dans un environnement où la concentration particulaire, la température, la pression, l'hygrométrie et la lumière (pour les opérations sensibles aux UV) sont contrôlées. Le contrôle de ces paramètres permet d'éviter au maximum les défauts dus à la détérioration des objets et matériaux utilisés. Cela permet également de réaliser des procédés sensibles aux particules en suspension dans l'air et aux variations du milieu extérieur. De plus, cela rend les procédés reproductibles, car les conditions d'expérimentations sont les mêmes peu importe le jour de la manipulation.

La plate-forme de Micro et Nano Technologies du LAAS est, suivant les zones, certifiée classe 10 000 ou classe 100. La classe 100 concerne des procédés particulièrement sensibles à la pollution particulaire, comme la photolithographie. Une explication sur les classes de propreté se trouve en [Annexe 1](#).



Figure 3 : images des différentes zones de la plate-forme de Micro et Nano Technologie. [11]

J'ai réalisé mon stage au sein de trois équipes : le service TEAM pour la partie développement du procédé de gravure par auto-assemblage de copolymères à bloc, et les équipes de recherche PHOTONIQUE et MILE pour la partie applications du procédé technologique.

### **B/ Le service TEAM :**

Le service TEAM (Techniques et Equipements Appliqués à la Microélectronique) assure le support technologique aux activités de recherche pour le prototypage de micro et nano composants. Il est en charge du fonctionnement et du développement de la plate-forme de Micro et Nano Technologies. Chaque membre du service exerce son expertise dans des zones spécifiques. Dans ces zones ils assurent la gestion, le développement, la prospective des équipements et procédés, la formation et l'encadrement des utilisateurs. En outre les personnels sont plus particulièrement impliqués dans des projets scientifiques, au titre de coordinateur technique et/ou de réalisateur. Cette activité leur permet d'apporter un soutien adapté sur une problématique liée à leur expertise. [III]

Le descriptif des différentes zones est disponible en [Annexe 2](#), ainsi que la fiche de procédé créée durant ce stage en [Annexe 3](#). Pour ma part, j'ai principalement travaillé dans les zones : photolithographie, chimie, gravure plasma et caractérisation.

### **C/ L'équipe Photonique :**

Les activités de recherche développées au sein de l'équipe Photonique visent la démonstration de nouvelles fonctions et de nouveaux concepts de systèmes optiques, en ciblant plus particulièrement les systèmes photoniques intégrés. Elles s'inscrivent dans la problématique générale de l'intégration multifonctionnelle de l'optique dans les systèmes pour améliorer leur fonctionnalité, leur rendement énergétique, leur empreinte technologique, etc... Allant de l'intégration optique dans les systèmes et sous-systèmes à la nano-ingénierie des matériaux, en passant par divers dispositifs avancés, ces travaux sont organisés selon trois axes principaux. Ces axes sont centrés autour, notamment, du développement de nouvelles problématiques liées à l'optique intégrée (imagerie, analyse hyperspectrale, vision,...). Les recherches sont basées sur trois niveaux d'applications : système, composant et matériaux. Aujourd'hui, les applications visées sont principalement les lasers, les filtres et modulateurs optiques, ainsi que les cellules solaires [II].

## Contexte du stage

Des recherches sur les copolymères à blocs (CPB) sont menées, et plus spécialement ici le PS-b-PMMA, depuis plus de quinze ans. En effet, ils permettent d'atteindre des dimensions de motifs de la centaine à quelques dizaines de nanomètres. L'objectif de certaines de ces recherches, dans lesquelles ce stage s'inscrit, est de les utiliser comme alternative au procédé de lithographie UV.

La photolithographie ou lithographie UV est un procédé très utilisé en salle blanche. Il consiste à recouvrir un substrat de résine photosensible par spin-coating, puis à l'exposer aux UV au travers d'un masque. Sur une plaque de verre, le masque, sont représentés des motifs grâce à des dépôts de chrome par endroit. En insolant la résine au travers du masque, les UV sont arrêtés par le chrome lorsqu'il est présent. Cela transfère les motifs des zones où le chrome est absent et où les UV peuvent passer pour insoler la résine. Si la résine est dite « positive » alors les UV sont destinés à la rendre soluble dans le bain de développeur, alors que si la résine est dite « négative » elle devient insoluble après insolation.

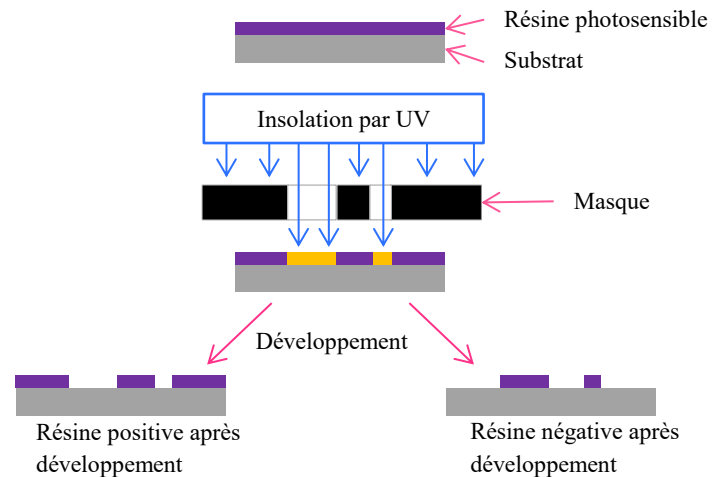


Figure 4 : principe de la photolithographie UV

La photolithographie UV est limitée dans la taille des motifs obtenus, car il est impossible d'obtenir des motifs de taille inférieure à la longueur d'onde UV utilisée, ici 360nm. Afin de réduire la taille des motifs de gravure, une technique consiste à réaliser plusieurs lithographies UV et gravures consécutives. Une première photolithographie UV est réalisée et les motifs obtenus, en relief, sont recouverts de résine. Cette dernière est ensuite gravée ainsi que le motif en lui-même. Il ne reste alors plus que deux motifs, les résines latérales, qui sont espacés de la largeur du premier motif et de tailles inférieures. Le substrat est ensuite gravé, nous obtenons alors deux nouveaux motifs en reliefs sur lesquels les étapes précédentes peuvent être réitérées pour obtenir quatre motifs, et ainsi de suite.

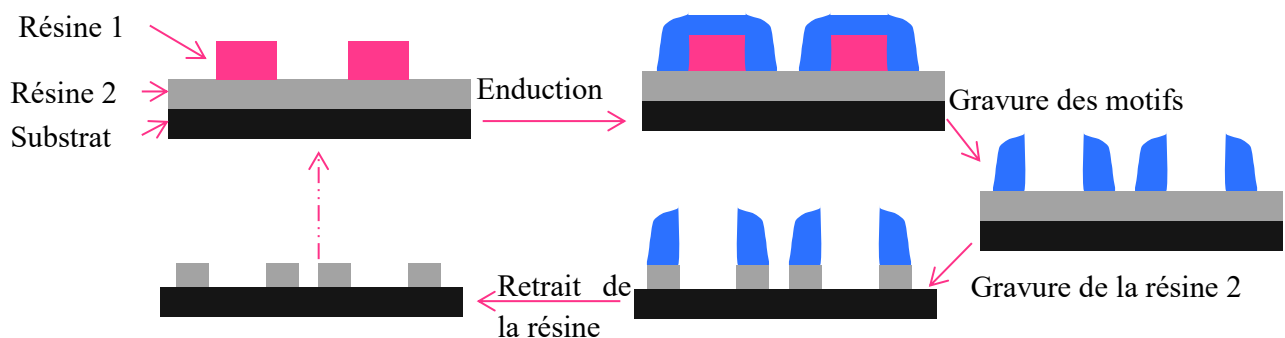


Figure 5 : Schémas d'un procédé de multiple patterning

La recherche sur les copolymères à blocs auto-alignés a donc été développée afin d'améliorer encore la résolution des procédés de photolithographie, qui, lorsqu'il s'agit de graver des motifs à des échelles très faibles, deviennent très longs et coûteux. De ce fait les techniques « traditionnelles », tel que le « multiple patterning » présenté ci-avant, ne sont plus rentables à ces échelles.

Le principe de la technologie CPB utilisée ici est le suivant : par recuit de la solution de copolymères, les blocs s'organisent selon la morphologie souhaitée. Cette structure est propre à une composition donnée de solution initiale et le recuit permet de donner de la mobilité aux chaînes des copolymères. Les deux types de blocs de copolymères, sont reliés entre eux par des liaisons covalentes et sont non miscibles l'un dans l'autre pour une température inférieure à la température de transition ordre/désordre. Lorsqu'ils s'auto-organisent, les structures qu'ils peuvent adopter dépendent de la fraction volumique de chaque polymère ainsi que de la masse molaire de chaque bloc. Ainsi, il est possible d'organiser la solution en : sphères, cylindres, gyroïdes et lamelles. [III]



Figure 6 : auto-organisation des phases en fonction de la fraction volumique des constituants. [III]

L'auto-organisation est due à une séparation de phases. Afin de minimiser l'interaction aux interfaces entre les deux copolymères, ils se séparent en plusieurs phases distinctes constituées d'un seul type de monomères. Une fois le recuit et l'auto-assemblage terminé, un des deux copolymères est retiré par gravure. Le polymère restant sert alors de masque de gravure pour le substrat.

Pour éviter que le copolymère qui possède le plus d'affinité avec le substrat ne s'étale sur ce dernier, il est nécessaire de déposer au préalable une couche de neutralisation. Elle est généralement constituée des mêmes copolymères que ceux que l'on cherche à organiser, avec une alternance des deux polymères statistique et non en blocs. Sans cela, un des blocs formerait une couche homogène parallèle au substrat, ce qui induirait une structure lamellaire horizontale et non verticale comme voulue. [IV]

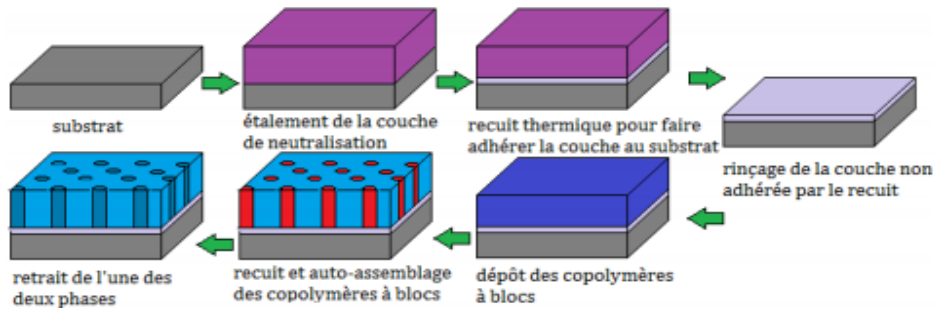


Figure 7 : Schémas du processus de fabrication d'un masque de copolymères à blocs auto-assemblés. [IV]

Une fois déposés et assemblés verticalement sur le substrat, les lamelles alternées de copolymères ne sont toutefois pas organisées en lignes droites. Elles se forment plutôt sans direction de prédilection sur la surface, ce qui donne un motif en « empreinte digitale ». En effet, les formes arrondies leur permettent de minimiser l'énergie nécessaire à leur auto-assemblage. Il faut donc développer une méthode pour forcer les CPB à s'auto-assembler de manière à s'organiser en lignes droites, parallèles et continues.

De multiples recherches ayant déjà été menées sur les CPB, les bases avait déjà été posées par quelques publications. Ce stage s'inscrivait dans une collaboration avec l'entreprise ARKEMA, qui avait mis à notre disposition les produits nécessaires (couche de neutralisation, copolymères en solution et le solvant) ainsi qu'un début de procédé. Notre but était dans un premier temps de parvenir à déposer des épaisseurs contrôlées et constantes de copolymères sur notre substrat. Dans un second temps, nous avons cherché à diriger les lamelles auto-organisées en lignes droites. Parallèlement à ça, nous avons développé un procédé de gravure dans le silicium des motifs donnés par les copolymères.

## Partie 1 : Développement du procédé de dépôt des copolymères à blocs

---

### A/ Etat de l'art :

Les nombreuses recherches menées sur les copolymères à blocs ont permis d'améliorer la compréhension et la maîtrise de leur auto-organisation. Nous savons aujourd'hui que pour une longueur de chaînes et une fraction massique donnée de chaque polymère, le motif et la période obtenue seront toujours les mêmes.

Le défi de ces dernières années est de parvenir à les ordonner de manière à former un réseau de lignes parallèles, sur une courte ou une grande distance.

Le procédé développé lors de ce stage est destiné à deux applications distinctes : les canaux de micro-fluidique et les réseaux photoniques. Ces deux applications présentent des caractéristiques de gravure très différentes.

Les canaux micro-fluidiques peuvent faire jusqu'à 100 nm de diamètre, et ne nécessitent pas une gravure parfaitement isotrope.

Les réseaux photoniques, eux, nécessitent une plus grande précision dans la gravure. En effet, elle doit être le plus anisotrope possible, être plus fine et présenter le moins de défauts possible.

### B/ Développement :

La partie du rapport sur le développement de procédé est structurée en trois axes : le premier décrit l'optimisation du dépôt des copolymères à blocs. Le deuxième axe traite de l'organisation de ces derniers sur le substrat. Le troisième axe, sur la gravure du PMMA et le transfert du masque de PS dans le substrat sera présenté dans la Partie 2.

Tous les dépôts sont réalisés par spin-coating sur une tournette, les paramètres de la tournette seront toujours marqués ainsi :

*vitesse de rotation (tr/min) / accélération (tr\*sec/min) / temps (sec).*

#### 1- Dépôt des copolymères à blocs

Le dépôt des copolymères à blocs (CPB) PS-b-PMMA est réalisé en deux étapes. Un premier dépôt de quelques nanomètres d'épaisseur de PS-r-PMMA, le copolymère statistique, est réalisé afin d'éviter toute interaction préférentielle entre le substrat et un des polymères. Nous opérons ensuite un second dépôt, avec cette fois les CPB à proprement parlé.

##### a) Réduction de l'épaisseur de la couche de neutralisation

La couche de neutralisation (NL pour Neutral Layer) n'a pas besoin d'être très épaisse. Sa présence sert uniquement à rendre la surface de dépôt amorphe donc inerte, et une épaisseur trop importante pourrait nuire au transfert des motifs lors de la gravure. Sans lavage, notre technique de dépôt permettait d'obtenir une NL d'environ 35nm d'épaisseur, alors que nous visons une épaisseur d'environ 7 nm. De plus, seulement une faible épaisseur de NL, en contact avec le substrat, est recuite. Il est donc nécessaire de retirer la partie supérieure de la NL qui n'a pas réagi par un lavage.

Le premier problème rencontré est la caractérisation de la présence ou non de la couche puis la mesure de l'épaisseur de cette dernière. En effet, pour de très petites épaisseurs, elle devient invisible à l'œil nu ou au microscope optique.

Lors des premiers essais, 1.5 ml de NL sont déposés sur un substrat de silicium (Si), aussi appelé wafer, avec les paramètres suivants : [1500/1500/30](#), puis recuit à 210°C pendant 5 minutes. L'épaisseur de la couche de NL, d'environ 35 nm, était dans un premier temps mesurée grâce à un profilomètre optique, en retirant la NL par endroits pour créer une marche artificielle. Mais la mesure présentait beaucoup d'imprécisions pour des épaisseurs si faibles. Les mesures suivantes seront donc toutes réalisées à l'aide d'un ellipsomètre qui lui est beaucoup plus précis.

L'étape suivante consiste à laver la couche. Avant dépôt, les CPB et la NL sont en solution dans du Propylène glycol monométhyle éther acétate (PGMEA), la NL sera donc lavée avec ce même solvant. Il s'est avéré nécessaire de réduire d'abord son épaisseur afin d'optimiser son lavage. En effet, la quantité trop importante de produit à solubiliser rendait le processus inefficace sur les bords du wafer. Les paramètres de dépôt ont donc été modifiés comme suit : [5000/5000/30](#). Nous obtenons de cette façon une épaisseur d'environ 30 nm. Après recuit, le lavage est réalisé en déposant une dizaine de gouttes de PGMEA sur le substrat en rotation.

A la fin de cette étape, les mesures d'épaisseur à l'ellipsomètre indiquaient entre 10 et 12 nm d'épaisseur. Mais nous sommes ici à la limite de précision de la machine, car cette épaisseur est du même ordre de grandeur que l'épaisseur minimale mesurable. Nous n'étions donc pas certains de la présence ou non de la NL. La méthode la plus simple pour caractériser la présence de la NL étant de déposer les CPB dessus, et de voir s'ils s'auto-organisent parallèlement ou verticalement sur le substrat. Une observation MEB nous a permis de voir que les lamelles étaient organisées verticalement sur le substrat, il reste donc bien une couche d'environ 10 nm de NL sur le substrat.

## 2- Organisation des motifs des copolymères à blocs

A l'heure actuelle, il est déjà possible de former un réseau de lignes droites parallèles sans avoir recours au CPB, mais le procédé est long, compliqué et coûteux (cf. [Figure 5](#)). De plus, la technologie CPB est développée pour son côté simple et accessible. Devoir structurer un substrat avec des lignes de guides très peu espacées (une centaine de nanomètres) pour réussir l'organisation des copolymères la rend aussi coûteuse et compliquée que les procédés standards. Les guides doivent donc être suffisamment larges pour être facilement réalisables et suffisamment étroits pour obliger les lamelles de CPB à s'orienter dans une direction donnée.

Sur cet axe de développement, plusieurs essais avaient déjà été menés dans la littérature [[IV](#)], [[VI](#)], [[XI](#)], [[XII](#)], mais ils considéraient généralement l'alignement de cylindres et non de lamelles. De plus, étant donné que ce projet s'inscrit dans une collaboration avec ARKEMA, nous avons tenté de reproduire les résultats qu'ils avaient obtenus, là aussi en organisant des cylindres à l'aide de guides.

D'après les études précédentes [[IV](#)], [[VI](#)], [[XI](#)], [[XII](#)], deux types de guides avaient été utilisés pour réaliser des tranchées sur le substrat. Pour les guides du premier type, nous avons gravé les tranchées, fabriquées par photolithographie UV classique (cf. [Figure 4](#)), directement dans le substrat, nous les appellerons guides négatifs. Les guides du second type sont eux en résine et sont réalisés avec ici aussi une étape de lithographie UV, nous les appellerons guides positifs.

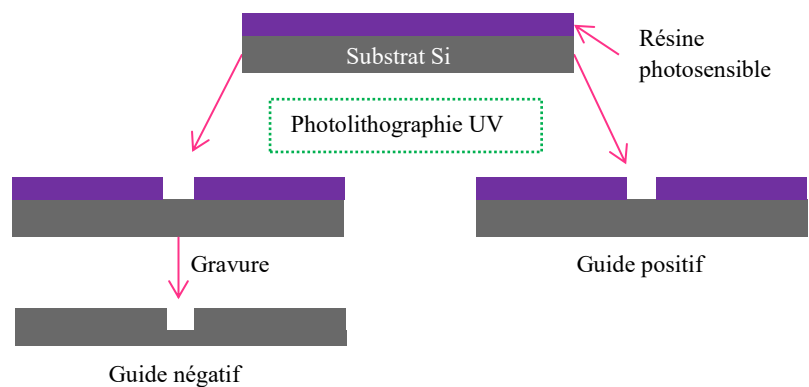
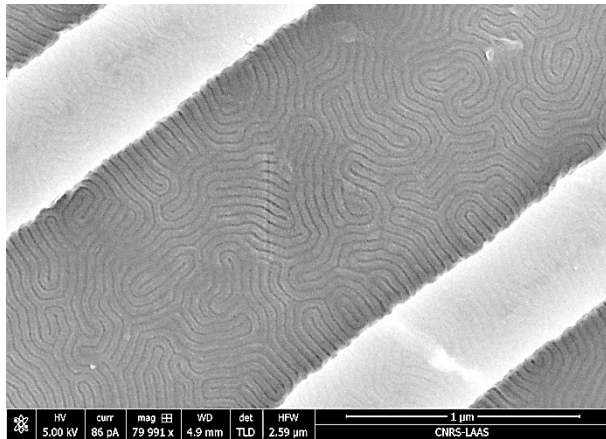


Figure 8 : Schéma des différents types de guides utilisés

Chaque type de guide peut atteindre sensiblement les mêmes dimensions. Mais chaque type pose également ces propres problèmes. Par exemple, les CPB et la NL sont en solution à 2% dans du PGMEA, il est donc nécessaire pour les guides positifs que la résine photosensible utilisée ne soit pas soluble dans ce solvant. Dans le cas contraire, les dépôts de NL et CPB effaceraient les motifs guides.

### a) Guide négatif

Les premiers tests que nous avons réalisés ont été faits sur des wafers Si :n (Silicium dopé



n) où des motifs avaient été gravés sur 90nm de profondeur. Les motifs gravés représentaient des tranchées parallèles de plus en plus proches, dont nous connaissions les largeurs. Cependant, même pour l'écart le plus faible (environ 500nm), les tranchées restaient manifestement trop larges pour ordonner les CPB parallèlement aux guides. Nous pouvons voir également que les lamelles présentent une nette propension à se dresser contre les flancs des guides alors que nous pensions qu'elles ne seraient pas présentes à cet endroit.

Nous avons posé deux hypothèses à ce sujet :

- Les tensions aux interfaces ainsi que les contraintes rendent cette approche « perpendiculaire » des guides moins énergivore que l'empilement de ligne « parallèles » depuis le bas de la tranchée.

- La présence de la NL dans le fond de la tranchée mais également sur les flancs et le dessus du guide empêche l'alignement en forçant les CPB à recouvrir toute la surface de manière uniforme.

Un essai avec des guides de Cu (cuivre) sur un wafer recouvert d'or a été mené. Ce wafer présentait la caractéristique d'avoir des motifs de plusieurs micromètres de hauteur. Cependant, soit par mauvaise accroche sur l'or, soit parce que les motifs étaient trop hauts et trop larges ( $100\mu\text{m} \times 40\mu\text{m}$ ), les dépôts ont mal adhéré et leur répartition n'était pas uniforme sur la surface, autour et dans les motifs. Nous n'avons de ce fait tiré aucune conclusion de cet essai.

### b) Guide positif

La suite des essais a été menée sur des guides en résines car, comprenant une étape de fabrication en moins, ils étaient plus faciles à produire.

Comme vu précédemment (cf. [guide négatif](#)), réduire la dimension des tranchées et empêcher les dépôts de CPB sur les guides pourrait nous aider à aligner les motifs parallèles aux guides. Pour tester cela, nous avons réalisé deux wafers recouverts avec des résines aux propriétés différentes : la LOR-3A ainsi que la SU8. Elles présentent la particularité de ne pas être photosensible pour la première et d'être une résine négative et hydrophobe en surface pour la seconde. Cela nous affranchit de tout problème que pourrait poser l'exposition UV nécessaire à la gravure du PMMA que nous verrons en [Partie 2 A](#)/. De plus, ces deux wafers ont été insolés à l'aide d'un Stepper (machine d'insolation de grande précision), ce qui nous a permis de réduire encore les dimensions de nos guides et tranchées.

Malheureusement, même par cette technique, les tranchées restent manifestement encore trop larges. Cependant nous pouvons remarquer un début d'alignement aux bords des guides de la SU8 pour des tranchées d'environ 350nm espacées de 200nm, ce qui est une bonne nouvelle. De plus, il semblerait que l'absence de CPB sur le sommet des guides soit favorable à l'alignement de nos lamelles. Actuellement, nous ne sommes pas allés plus loin dans cette recherche, car elle nécessite de réduire la taille des guides de SU8, ce qui n'est pas facilement réalisable.

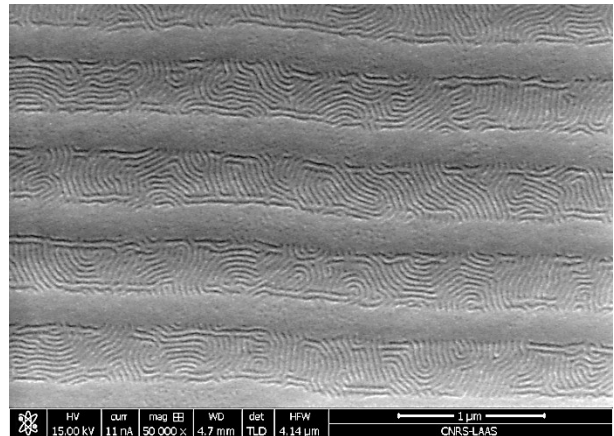


Figure 10 : Guides en SU8 recouverts de CPB

### c) Guide négatif par Nano-impression

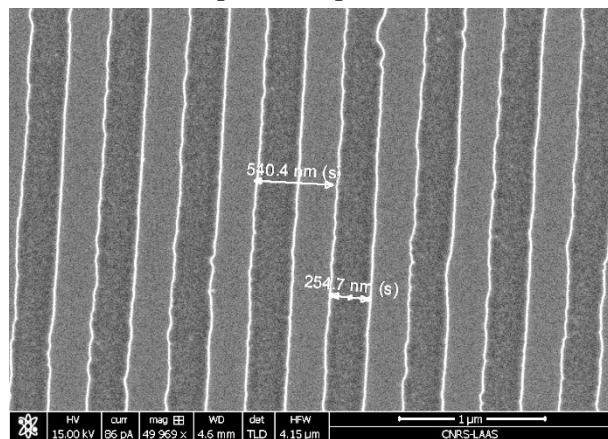


Figure 11 : Image MEB d'un exemple de motif de réseau nano-imprimé

Pour explorer la piste de la réduction des guides et tranchées, nous avons utilisé une autre technologie présente au LAAS, la nano impression présentée en [Annexe 4](#). Un moule mère, fabriqué au LAAS pour des recherches sur la sélectivité en longueur d'ondes, a pu être reproduit sur un substrat. Les motifs ainsi reproduits représentaient plusieurs réseaux de lignes parallèles, où les espacements entre motifs et leurs largeurs variaient d'un réseau à l'autre. Cette caractéristique pourrait nous permettre de repérer la plus grande largeur de tranchée à partir de laquelle les CPB s'alignent le long des guides.

Après observation de l'empreinte réalisée, nous avons des guides avec les caractéristiques suivantes :

Tableau 1 : caractéristiques des réseaux après transfert dans le substrat

Réseau	Période nm	Tranchée nm	Réseau	Période nm	Tranchée nm
1	525	205	12	540	255
2	515	210	13	505	270
3	530	220	14	550	270
4	535	220	15	535	270
5	530	230	16	540	300
6	525	230	17	545	310
7	530	230	18	510	310
8	530	240	19	530	310
9	540	245	20	500	320
10	530	250	21	510	410
11	525	250			

Nous avons ensuite déposé la NL et les CPB sur ces réseaux, procédé à une gravure chimique afin de révéler les réseaux, et regardé de nouveau l'échantillon en microscopie électronique.

Contrairement à ce que nous pensions, les tranchées étroites n'ont pas favorisé un alignement parallèle au guide comme espéré. Elles ont, à la place, accentuées le phénomène « d'attaque » perpendiculaire des défauts. De ce fait, au lieu d'obtenir des lamelles parallèles aux guides, nous avons un alignement ponctuel des CPB. Nous pouvons voir en effet que les lamelles sont alignées au fond des tranchées mais pas sur le sommet des motifs. De plus, pour des tranchées avec une largeur supérieure à 240nm, nous commençons à perdre cet alignement ponctuel. Les lamelles ont alors une surface suffisamment plane pour pouvoir s'affranchir des contraintes topographiques.

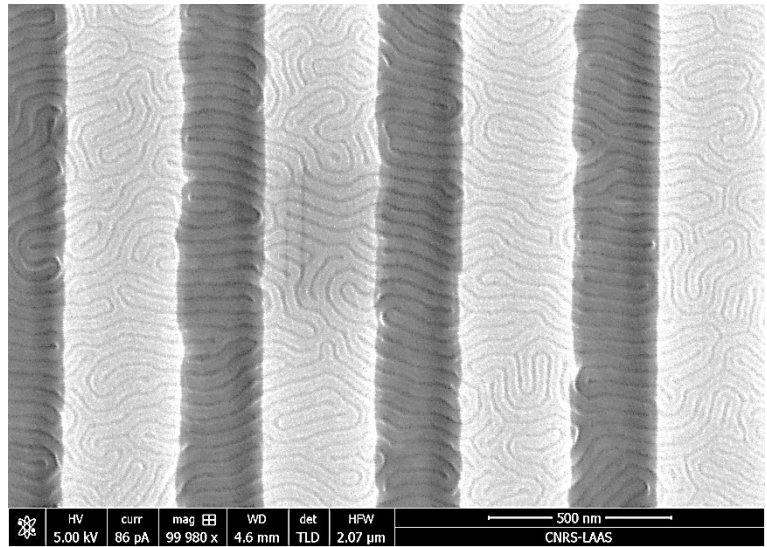


Figure 12 : Image MEB du réseau 7, guides de 300nm espacés de 230nm.

Cet essai nous a permis d'aligner nos lamelles, mais pas dans la direction voulue. Cependant, ici cela ne semble pas être la largeur des tranchées qui pose problème, mais plutôt la présence de NL sur les parois des guides. En effet, les études précédentes (travaux menés aux LTM) suggèrent que les guides doivent être espacés d'une largeur inférieure ou égale à 6 fois la période des CPB (soit environ 250nm) pour ordonner les lamelles. Or, cette condition est respectée par nos réseaux, retirer la neutralisation des parois pourrait donc changer le sens d'alignement. Cet aspect fera partie des prochaines pistes que nous allons explorer.

## C/ Derniers développements :

### 1- Point de départ de l'étude, et tests menés :

Après lecture d'une publication sur une technologie semblable à la nôtre [XIV], plusieurs nouveaux tests basés sur un guidage par SU8 ont été réalisés. Nous avons alors cherché à définir l'influence de plusieurs paramètres : la concentration de la NL, la hauteur des guides de SU8 et le dépôt des guides de SU8 sur la NL. Pour ce faire, nous avons réalisé les tests suivants :

Tableau 2 : Tests de guidage par SU8

	1 <sup>er</sup> dépôt	2 <sup>nd</sup> dépôt	3 <sup>ème</sup> dépôt
Test 1	SU8 800nm	NL2r	CPB42
Test 2	NL2r	SU8 800nm	CPB42
Test 3	SU8 800nm	NL2d 0.5%	CPB42
Test 4	NL2d 0.5%	SU8 800nm	CPB42
Test 5	SU8 6% ≈150nm	NL2d 0.5%	CPB42
Test 6	SU8 230nm	NL2d 0.5%	CPB42

Les tests 1/2 et 3/4 fonctionnent par paires, car ils ont été réalisés avec deux masques différents (respectivement celui de résolution photo et de Maud-Alix MADER) en les comparant nous pouvons analyser l'influence de la concentration de la NL et donc son épaisseur, ainsi que celle de sa position par rapport aux guides de résine.

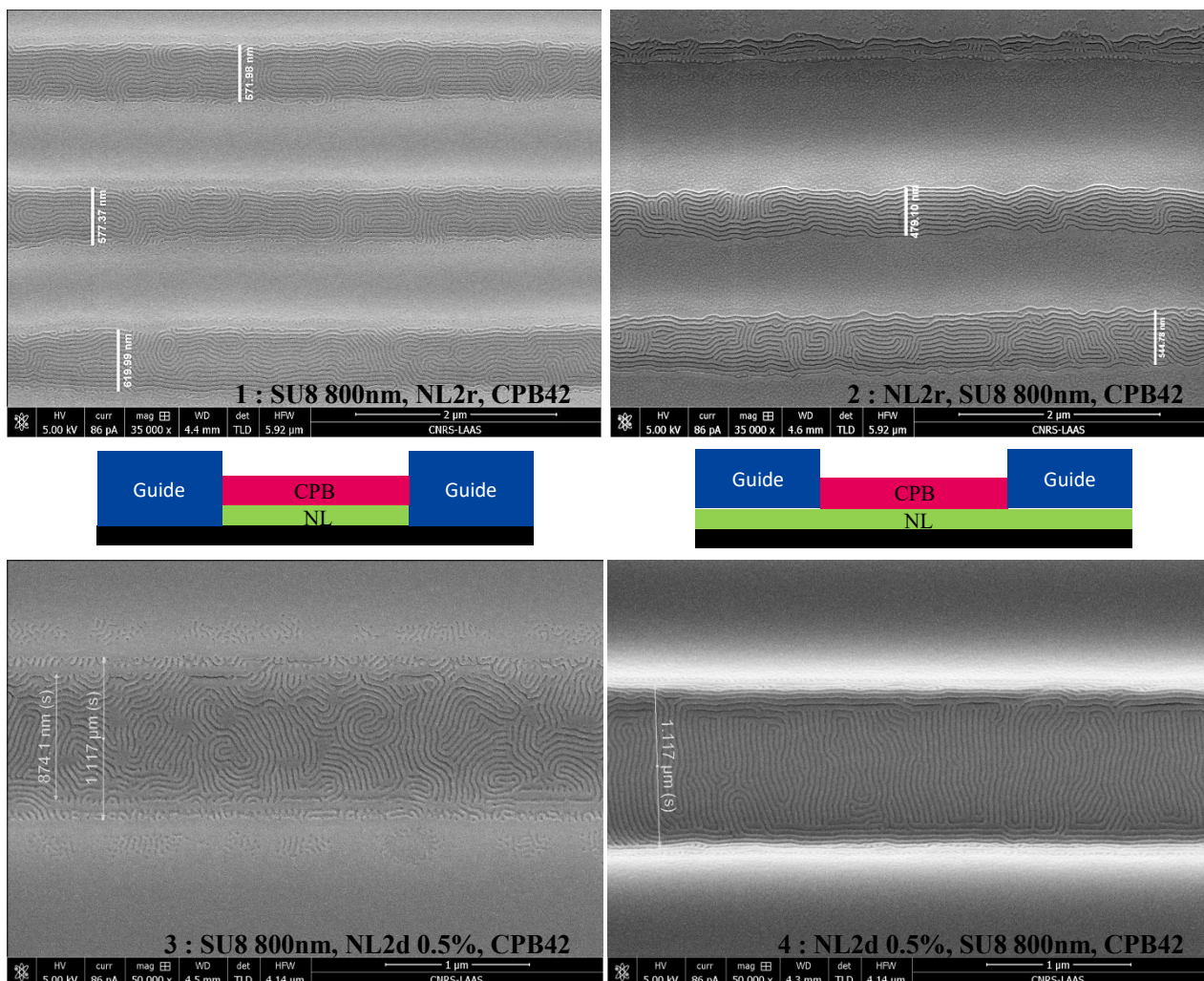


Figure 13 : Image MEB des tests 1, 2, 3 et 4

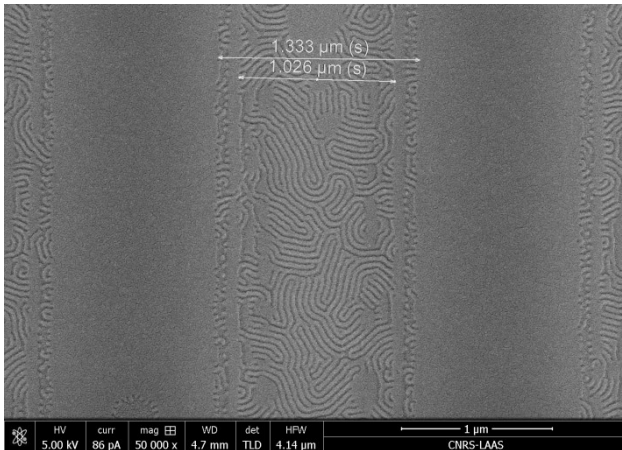


Figure 14 : Image MEB du test 6, SU8 230nm, NL2d, CPB42

Deux tests avec des hauteurs de guides réduites ont été effectués. Un premier avec une dilution de la résine SU8 2000.5 à 6% en masse, pour une hauteur d'environ 150nm. Un second avec une vitesse d'enduction beaucoup plus rapide à 5000/5000/30, pour une hauteur d'environ 230nm.

Les effets majoritaires que nous pouvons remarquer sont :

- Ni la NL, ni les CPB n'accrochent sur la SU8. Nous pouvons donc structurer les copolymères dans un endroit voulu et défini avec cette résine.
- Lorsque la NL est diluée à 0.5% (NLd), elle n'est plus assez concentrée pour permettre un greffage chimique homogène sur le substrat lorsque son dépôt a lieu après celui des guides de SU8 800nm.
- Lorsque les guides sont déposés par-dessus la NL, on perd en résolution sur les motifs guides. A contrario, cela semble faciliter l'alignement des motifs de manière parallèle aux guides.
- L'épaisseur importante des guides SU8 800nm engendre une mauvaise répartition des CPB en solution à l'enduction sur l'extérieur des plaques.
- Sur l'ensemble de la plaque, le masque de résolution photo semble donner une meilleure résolution de motif que sur le second masque.
- Diluer la NL n'améliore pas significativement nos alignements et détériore possiblement l'auto-organisation des lamelles dans certain cas.
- La réduction de la hauteur des guides n'a apportée aucune amélioration sur l'alignement ou la résolution des motifs. De plus, si la réduction des guides améliore l'homogénéité de l'épaisseur des CPB en bord de plaque, elle n'améliore pas le greffage chimique de la NLd.

## Partie 2 : Développement du procédé de gravure

La gravure est divisée en deux étapes illustrées sur la [Figure 15](#) : la première est la gravure du PMMA, la seconde est le transfert du motif du masque de PS dans le silicium.

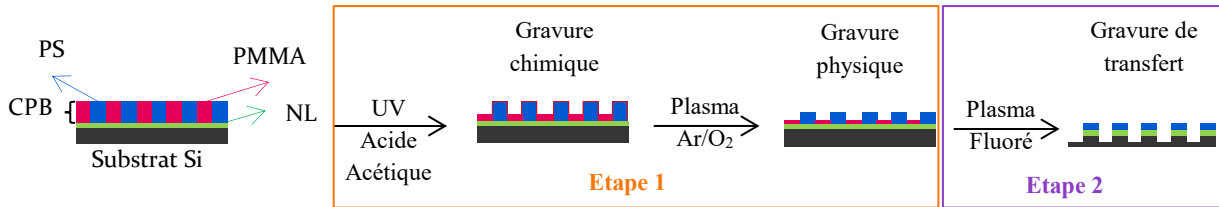


Figure 15 : Schéma de synthèse du procédé de gravure complet

L'enjeu principal du procédé de gravure est d'arriver à retirer le PMMA sans consommer une épaisseur trop importante du masque de PS afin de pouvoir transférer le motif le plus profondément possible, mais également le plus fidèlement possible. En effet, lorsque nous gravons le PS, les bords des motifs sont attaqués et il en résulte des flancs de gravure qui ne sont plus droits mais inclinés et déformés. Pour cela, la sélectivité du mode de gravure choisi doit être la plus élevée possible. Cela signifie que pour la gravure de l'étape 1, le plasma consomme préférentiellement le PMMA face au PS. De même, pour l'étape 2, le plasma doit consommer préférentiellement le Si face au PS (cf. [Figure 15](#))

Pour toutes les gravures, les recettes seront marquées ainsi :

*Débit(s) de gaz / Pression / Puissance source ou bias ( $W_s$  ou  $W_b$ ) (/ Temps)*

Unités :

Les débits en sccm (Standard Cubic Centimeter per Minute)

Les pressions en mT (milli Torr)

Les puissances en W (Watt)

Le temps en s (secondes).

### A/ étape 1 : la gravure du PMMA

Pour graver préférentiellement le PMMA face au PS, la littérature propose différentes méthodes [[IV](#)], [[V](#)], [[VI](#)] :

- La gravure chimique par bain d'acide acétique précédée d'une insolation UV pour casser les liaisons covalentes. L'acide acétique est choisi pour cette gravure car il est un solvant du PMMA mais pas du PS.

- La gravure physique par un plasma qui grave préférentiellement le PMMA.

La meilleure des solutions reste encore de cumuler ces techniques. En effet, lors de la gravure chimique, le PMMA n'est pas totalement retiré, il a tendance à se redéposer par-dessus le masque de PS et la gravure atteint difficilement le fond des motifs. De même, une gravure physique par plasma qui ne graverait que le PMMA sans attaquer le PS n'existe pas. Il est donc préférable de réduire l'épaisseur de PMMA avant la gravure plasma. Pour cela, nous réalisons en premier une gravure chimique et par la suite une gravure physique qui permettra de graver le PMMA qui s'est accumulé sur les lamelles de PS ainsi que la couche restante, tout en diminuant le temps et la gravure du PS.

Lors de ce projet, j'ai exploré plusieurs pistes afin d'optimiser la gravure du PMMA, elles sont détaillées et comparées ci-après.

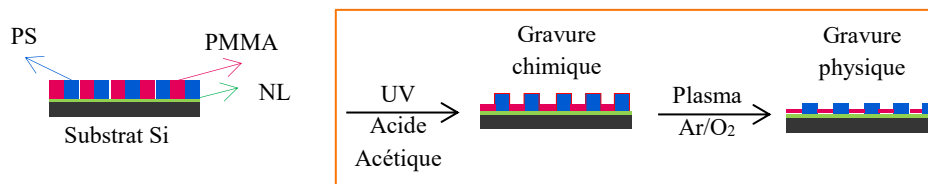


Figure 16 : Schéma de synthèse de la gravure du PMMA

## 1- Optimisation de la gravure chimique

### a) Insolation UV

Les blocs de copolymères sont reliés entre eux par des liaisons covalentes qu'il est nécessaire de rompre si nous voulons pouvoir retirer un des deux composants. Pour ce faire, une simple insolation UV avant le bain de solvant est suffisante. Nous avons à notre disposition des lampes UV de longueurs d'onde différentes : 360 nm et 320 nm, mais nous ne connaissons pas les temps d'insolation nécessaires. Nous avons donc insolé deux plaques, une pour chaque longueur d'onde, en « camembert ». Ainsi, nous n'exposons qu'un huitième de la plaque à chaque insolation, pour des temps allant de 0 à 120 secondes.

A 320 nm, il fallait au minimum 120 secondes d'insolation pour obtenir une gravure des motifs par l'acide acétique. En deçà, les motifs n'étaient gravés qu'en extrême surface. A 360 nm, nous obtenions une bonne gravure à partir de 20 secondes, et un gain en profondeur minime pour des temps plus longs. Nous avons donc choisi de faire une insolation à 360 nm pendant 20 secondes.

### b) Bain de développement

Pour développer les motifs, deux solutions de développement ont été essayées : l'acide acétique décrit dans la littérature et l'isopropanol (IPA) conseillé par ARKEMA. Dans les deux cas, le temps a été fixé arbitrairement à 1 minute et 30 secondes. Nous avons donc testé chaque solution pure et diluée à 10% sur des échantillons préalablement exposés 20 secondes aux UV à 360 nm.

Aucune différence n'a été observée, alors pour des raisons pratiques nous avons choisi d'utiliser un bain d'acide acétique à 10%. Ce qui, au final nous donne un procédé de gravure chimique constitué de 20 secondes d'insolation aux UV à 360 nm, suivie d'un bain d'acide acétique à 10% d'environ 1 minute et demie.

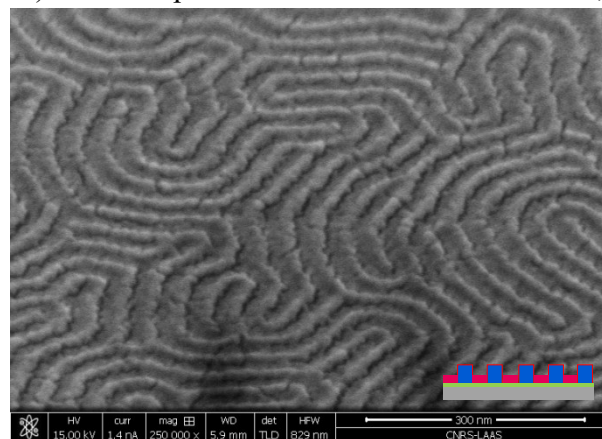


Figure 17 : Image MEB et schéma de l'état de surface d'un échantillon après gravure chimique

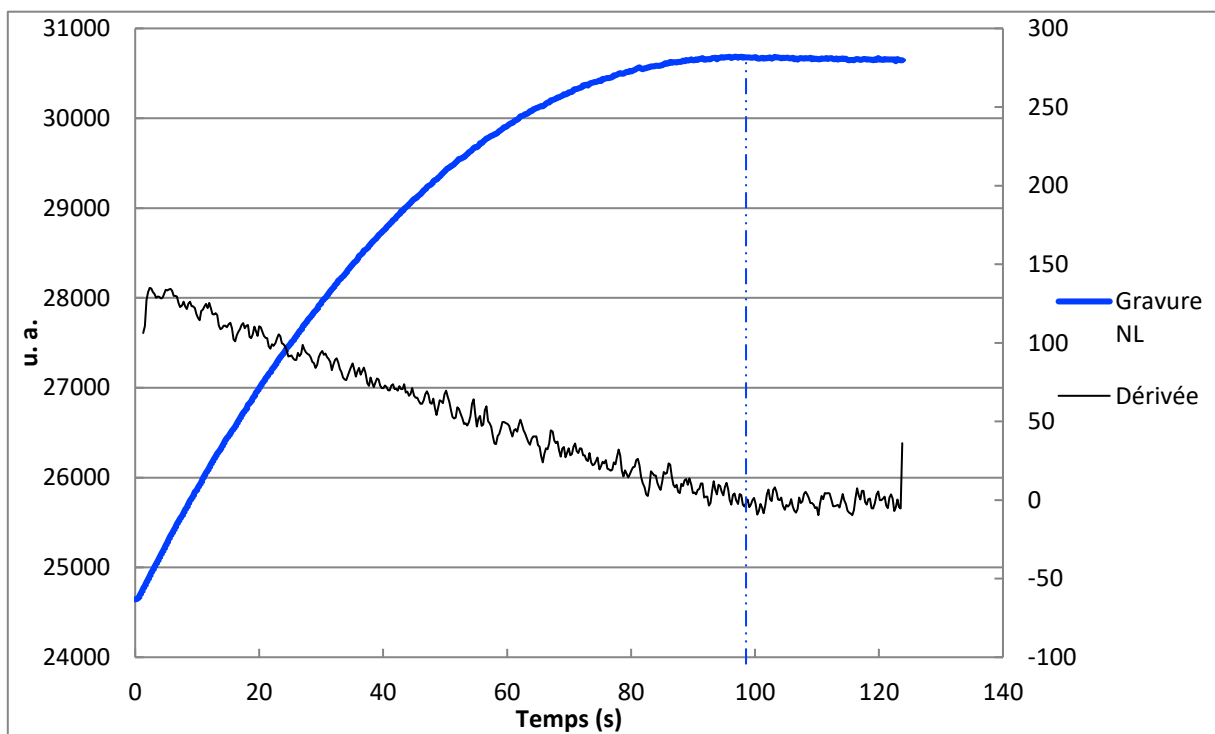
## 2- Optimisation de la gravure physique

De par la littérature, c'est une recette à base d'argon (Ar) et de dioxygène (O<sub>2</sub>) qui a été testée [IV], [V]. Pour adapter cette recette à nos conditions de manipulations et à nos attentes, nous avons optimisé quatre paramètres : les débits de O<sub>2</sub> et Ar ainsi que la pression et la puissance délivrée au plasma. Pour que ces résultats soient comparables entre eux, la surface de chaque échantillon sera gardée sensiblement identique. Afin de graver un minimum de PS à cette étape tout en gravant rapidement le PMMA, nos choix tendent vers une gravure rapide et énergétique. En effet, avec cette chimie de plasma, durant les premières secondes, la gravure du PS est suffisamment faible pour être considérée comme nul, seul le PMMA est alors consommé. Ce laps de temps est suivi par un temps de gravure mixte PMMA/PS, puis, lorsque le PMMA a été entièrement consommé, le PS fini d'être gravé. Avec cette chimie de plasma, nous ne gravons pas le silicium. Néanmoins, avant de commencer les tests de gravure, il a été nécessaire de déterminer si la NL, qui n'est pas structurée, pouvait être gravée avec cette recette et, le cas échéant, à quelle vitesse.

### a) Gravure de la couche de neutralisation

Nous avons réalisé une gravure complète par plasma sur un échantillon enduit d'une couche de neutralisation d'environ 40 nm avec la recette suivante :

*45sccm Ar / 5sccm O<sub>2</sub> / 10mT / 30Ws*



Le temps nécessaire à la gravure complète de la NL est d'environ 100 secondes ce qui nous donne une vitesse de gravure d'environ 24nm/min. La fin de la gravure est représentée par la rupture de pente sur la courbe dérivée.

Nous savons maintenant que cette chimie de plasma grave le PS et le PMMA même si la couche n'est pas auto-organisée. De plus, connaissant la vitesse de gravure de la NL et sachant que l'épaisseur de celle que nous utilisons est d'environ 10 nm (cf. Partie 1 [B/1-a](#)), sa gravure prendra environ 25 secondes.

**b) Optimisation du débit de O<sub>2</sub> :**

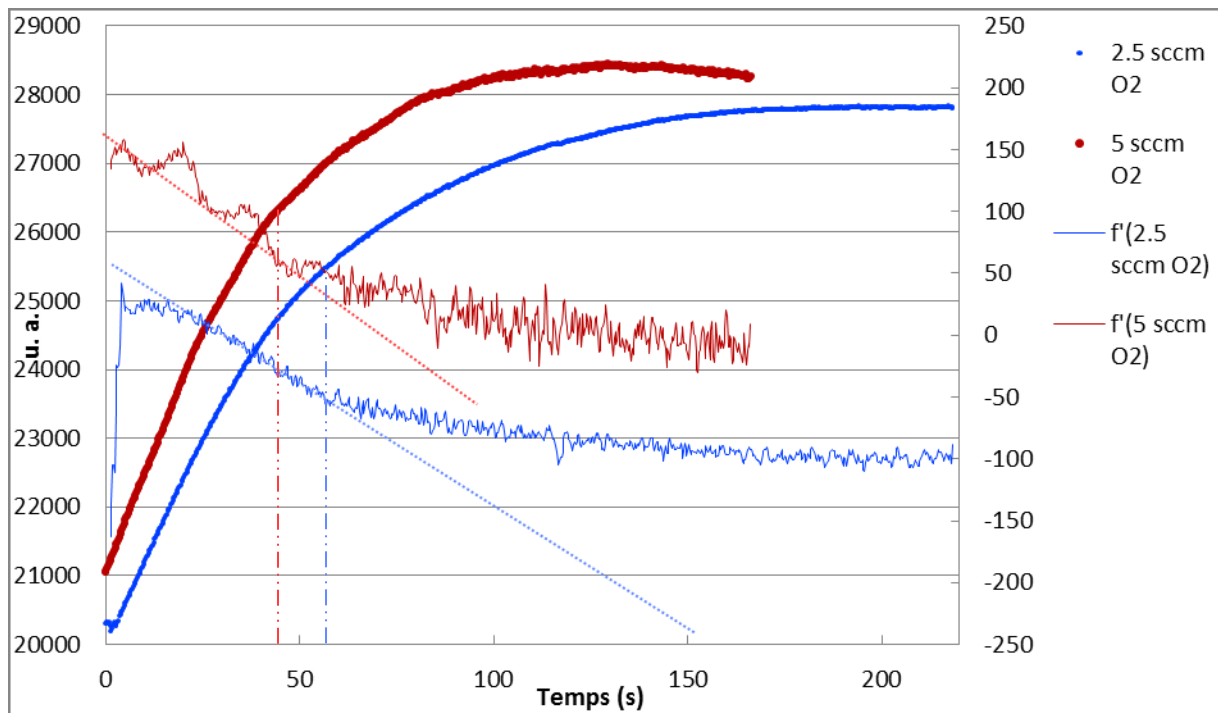


Figure 19 : Optimisation du débit de dioxygène

Sur les dérivées, nous observons une rupture de pente aux environs de 50 secondes. Cela correspond au moment où le PS commence à être gravé de manière significative, c'est donc la partie antérieure de la courbe que nous devons optimiser. Pour réaliser une gravure rapide du PMMA, c'est donc le débit de O<sub>2</sub> de 5 sccm qui semble le plus adapté.

**c) Optimisation de la pression :**

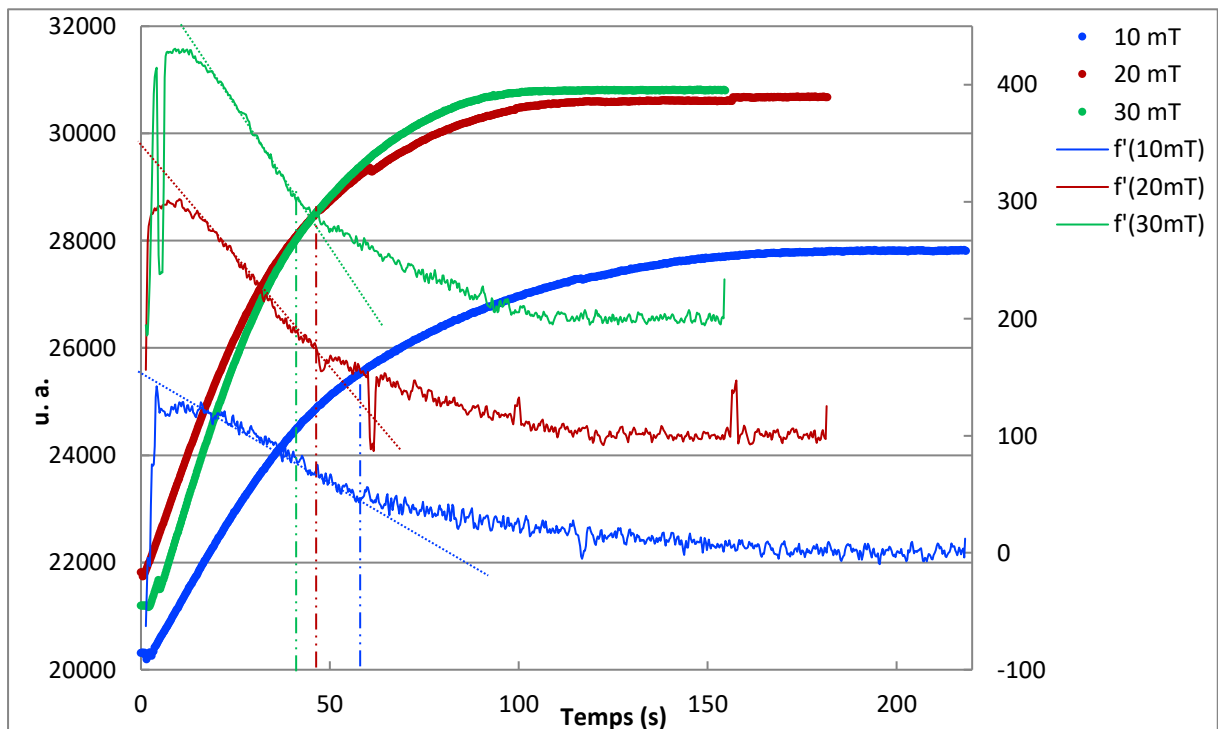


Figure 20 : Optimisation de la pression de la chambre à plasma

A 10mT, la pression est trop faible, par conséquent, le plasma créé dans la chambre de gravure est lui aussi trop faible. C'est la composante physique du plasma qui est prédominante dans ces conditions, il y a donc peu d'espèces chimiques qui réagissent avec la surface à graver. Ce plasma est donc moins rapide, mais également moins énergétique, car non seulement la partie « chimique » du plasma ne participe pas à la gravure, mais la partie « physique », qui elle participe, engendre une vitesse de gravure bien plus lente.

Les plasmas à 20 et 30 mT sont sensiblement les mêmes, pour les deux c'est la composante chimique du plasma qui est prédominante. De ce fait, les espèces chimiques réagissant avec la surface sont plus nombreuses que pour 10mT, augmentant ainsi la vitesse de gravure. Le temps de gravure à 30mT étant plus court, c'est cette pression qui a été choisie.

#### d) Optimisation de la puissance source et du débit d'Ar :

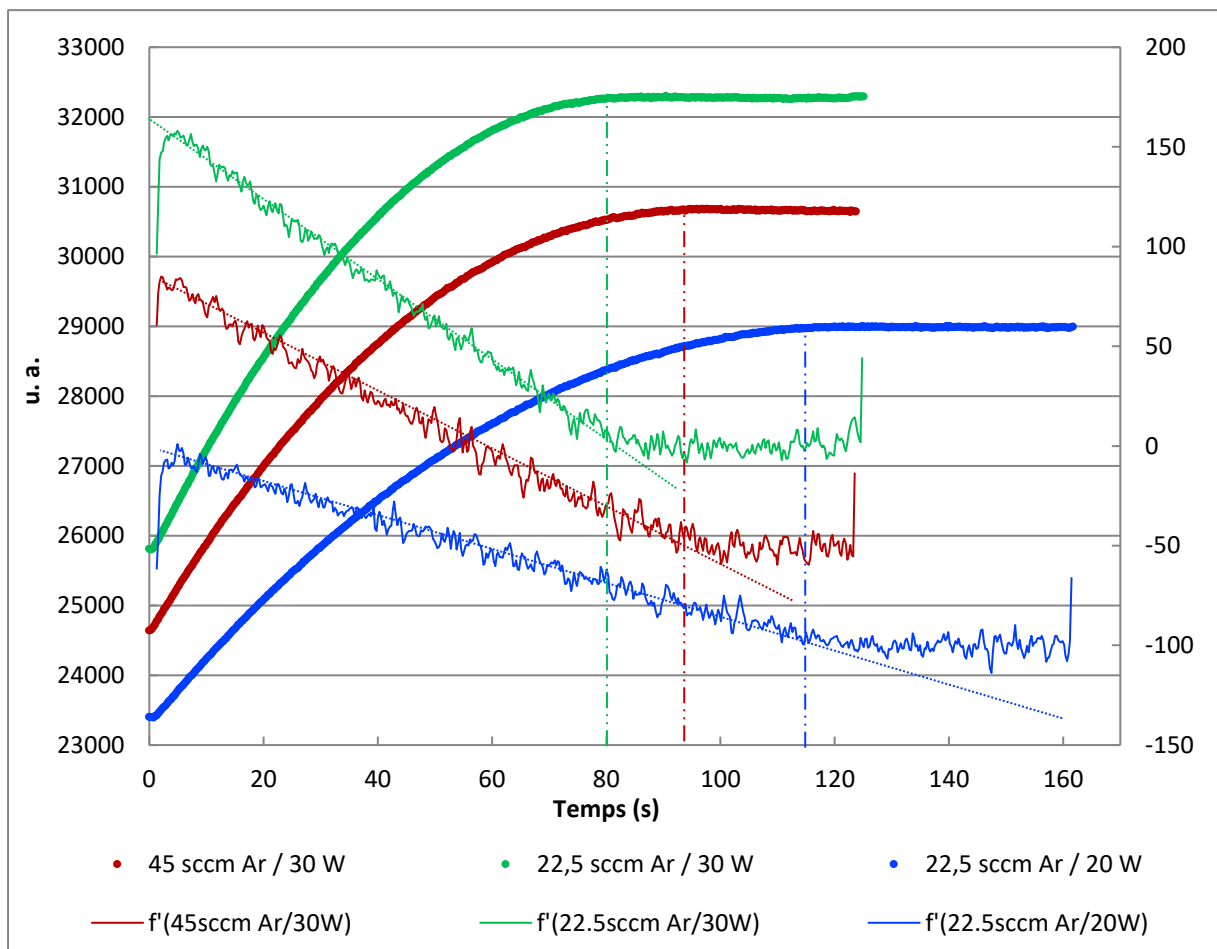


Figure 21 : Optimisation de la puissance source du plasma et du débit d'Ar

#### Puissance :

La comparaison des suivis de gravure, respectivement 20 W en bleu et 30 W en vert, nous montre que la puissance source la plus forte engendre un plasma plus efficace, nous continuerons donc avec une puissance source de 30 W.

#### Débit d'Ar :

Après comparaison des courbes à 45 sccm d'Ar en rouge et 22.5 sccm d'Ar en vert, nous choisissons le débit le plus faible, car le plasma correspondant est plus rapide et puissant.

### e) Gravure du PMMA

Si nous résumons les conclusions tirées lors des essais d'optimisation, nous obtenons la recette suivante :

*22.5 sccm Ar / 5 sccm O2 / 30mT / 30W<sub>s</sub>*

Cependant, lors du premier essai dans ces conditions, nous nous sommes aperçus que la gravure était trop rapide pour pouvoir être contrôlée. Le plasma a besoin d'un temps en début de gravure pour se stabiliser. Or, avec ces paramètres, notre temps de gravure était bien trop proche de ce temps de stabilisation. Nous avons donc fixé un temps de gravure du PMMA, d'environ 40 secondes, et réadapté les paramètres en fonction. Au final, cela s'est traduit par une augmentation du débit d'Ar et une baisse de la puissance, et nous obtenons la recette suivante :

*45 sccm Ar / 5 sccm O2 / 30mT / 20W<sub>s</sub>*

Nous avons donc réalisé une gravure avec cette recette, et obtenu la courbe de suivi présentée en [Figure 22](#). Nous pouvons, en utilisant l'allure de la dérivée, diviser cette courbe en trois parties : 1) la gravure des motifs PMMA uniquement, 2) le début de la gravure des motifs de PS ainsi que la fin de la gravure des motifs de PMMA, et 3) la fin de gravure des motifs de PS. Entre 90 et 100 secondes et au-delà de 120 secondes, les oscillations plus intenses de la dérivée correspondent respectivement à la gravure de la NL au fond des motifs de PMMA et à la disparition des derniers motifs de PS. Grâce à ces informations, nous avons décidé de réaliser trois échantillons pour caractériser ces différents avancements de gravure. Les trois temps de gravure-clefs choisis sont 40, 80 et 120 secondes, afin de pouvoir caractériser respectivement : le maximum de PMMA gravé sans atteinte au PS, les motifs de PS avec un fond de gravure de PMMA et les motifs de PS avec la totalité du PMMA et la NL gravés. Ces trois échantillons ont été caractérisés par MEB (Microscope Electronique à Balayage).

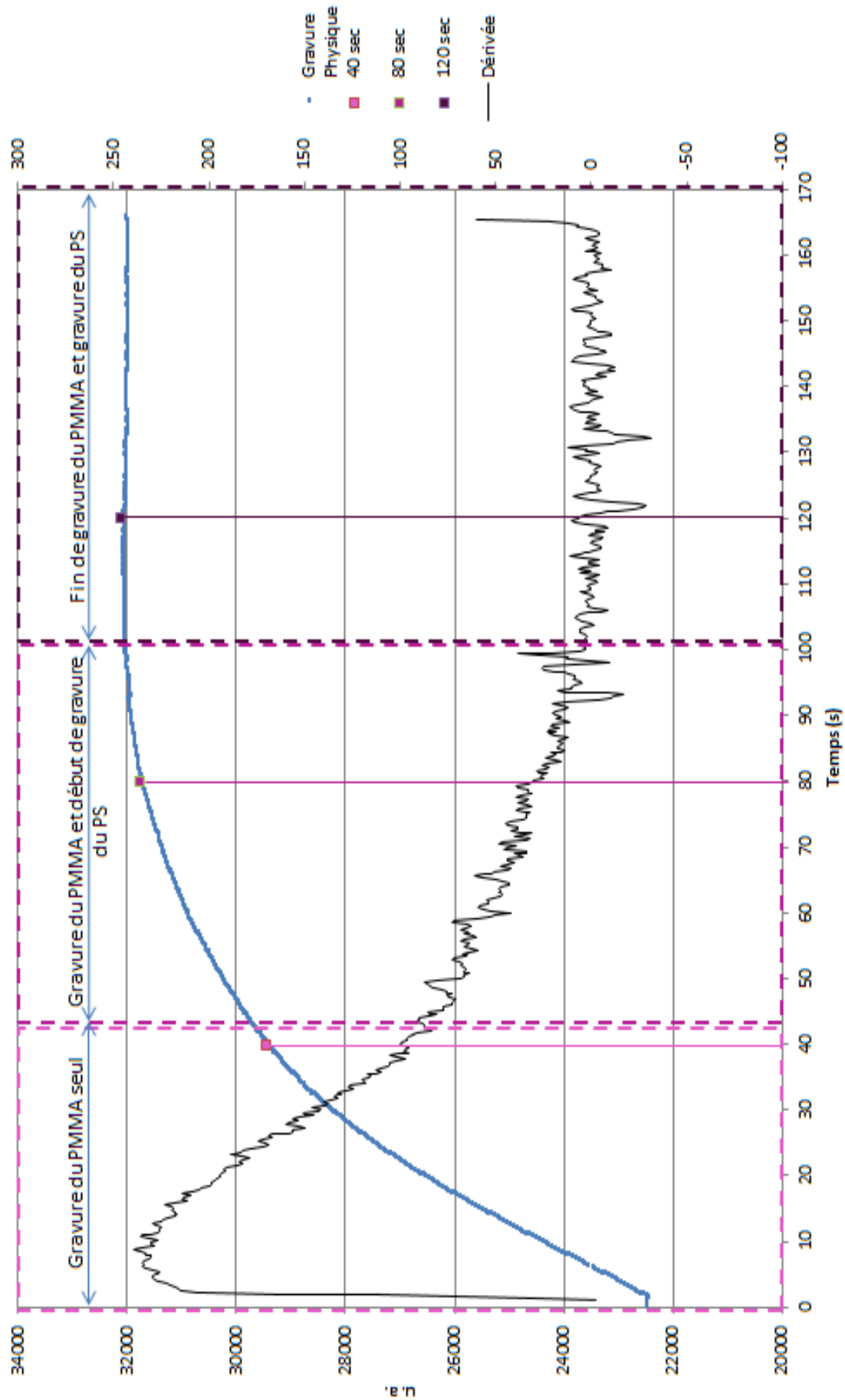


Figure 22 : Gravure des motifs des CPB

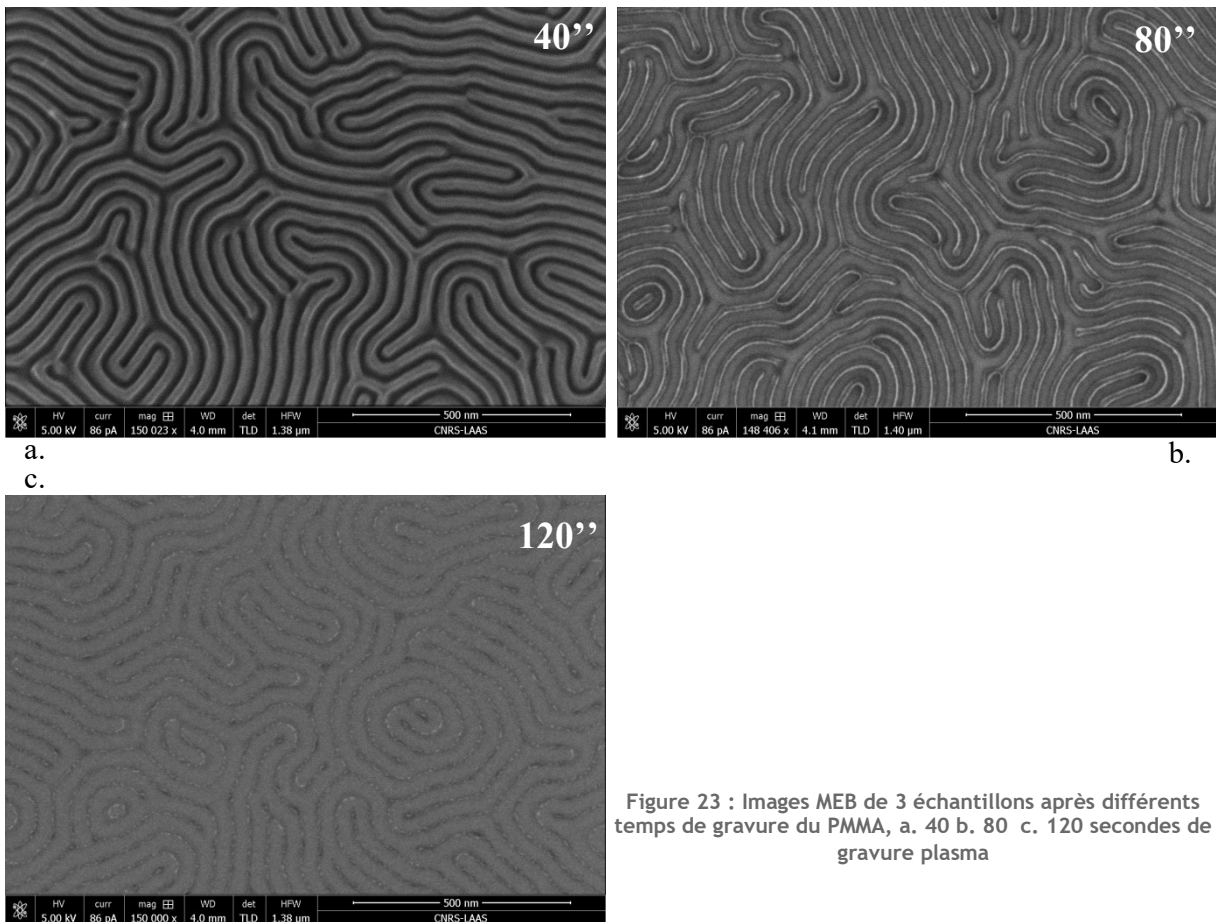


Figure 23 : Images MEB de 3 échantillons après différents temps de gravure du PMMA, a. 40 b. 80 c. 120 secondes de gravure plasma

Grace à ces trois échantillons, nous avons une idée plus précise du temps de gravure idéal du PMMA. Comme attendu, après 120 secondes de gravure, il n'y a plus de PMMA et les motifs de PS sont presque inexistantes. Le temps optimal de gravure se trouve entre 40 et 80 secondes. En effet, pour 80 secondes nous avons perdu le rapport de forme des motifs, c'est-à-dire le rapport entre la hauteur et la largeur des motifs. Ainsi, lorsque que nous augmentons le temps de gravure nous diminuons le rapport de forme car en plus du PMMA, les bords du masque de PS sont consommés également. Cependant, il nous est nécessaire d'atteindre le fond des motifs avec un substrat bien visible pour être sûr que le PMMA a bien été enlevé. Quant aux 40 secondes de gravure, même si elles se rapprochent plus de la forme voulue, les flancs des motifs sont trop étroits, et nous ne savons pas quelle épaisseur de PMMA il reste au fond des motifs.

Nous avons donc pris 5 nouveaux échantillons pour affiner le temps de gravure. La gravure idéale étant dans la fourchette 40 à 80 secondes, nous avons réalisé des expérimentations de 40, 50, 60, 70 et 80 secondes sur des échantillons de tailles sensiblement identiques.

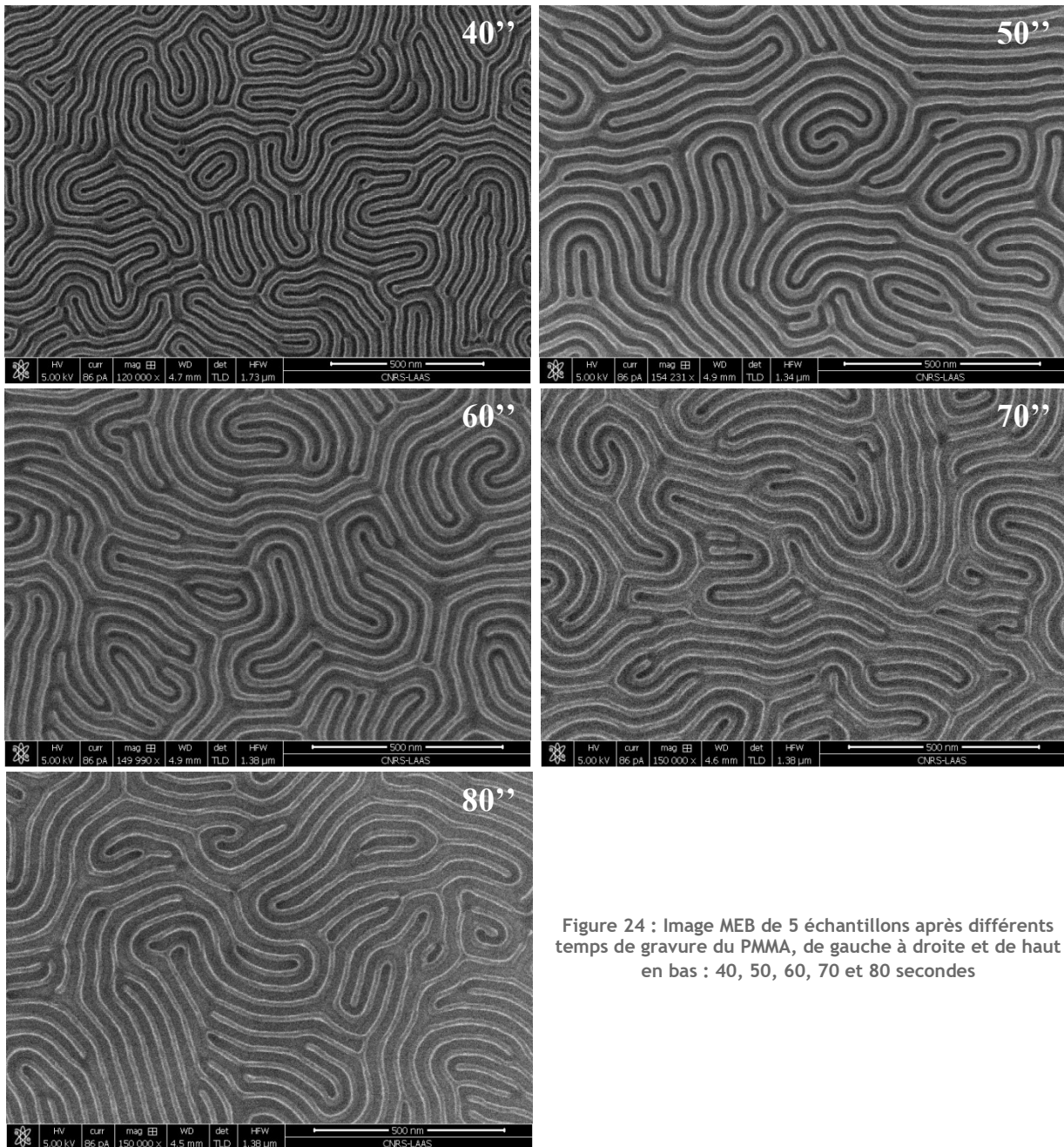


Figure 24 : Image MEB de 5 échantillons après différents temps de gravure du PMMA, de gauche à droite et de haut en bas : 40, 50, 60, 70 et 80 secondes

Par imagerie électronique, les différents avancements de gravure sont bien visibles :

- A partir de 50 secondes et plus, le substrat est visible au fond des motifs, nous avons donc bien gravé tout le PMMA.
- Le rapport entre les phases n'est conservé qu'entre 50 et 70 secondes.
- Après 40 secondes, nous n'avons pas gravé la totalité du PMMA sur les bords et le fond des motifs.
- Après 80 secondes, le PMMA est totalement gravé mais les motifs de PS ont eux aussi été fortement gravés.

Nous savons maintenant que la gravure du PMMA lors de nos tests nécessite un traitement plasma Ar/O<sub>2</sub> d'une durée comprise dans l'intervalle de 50 à 70 secondes. Nous ne pouvons cependant pas être plus précis à cette étape, c'est donc l'étape de transfert des motifs dans le substrat qui sera déterminante, au regard de la taille et la forme des motifs transférés. Nous savons d'ores et déjà que la réponse à cette optimisation ne sera pas un temps fixe mais une fourchette de temps. En effet, les échantillons à graver ne seront jamais parfaitement identiques, ainsi que les conditions humaines et matérielles. Il est donc impossible de donner un temps précis qui fonctionnera pour tout et tout le monde. De plus, nous ne savons pas si le fond des motifs de PMMA que nous voyons est le substrat ou la NL. Pour confirmer ou infirmer cela, une observation MEB d'une coupe FIB (Focused Ion Beam) sera présentée dans la Partie [B/ Etape 2 : Gravure de transfert dans le silicium](#), ci-après.

Pour avoir une vue complète des profils possibles de gravure du silicium nous allons transférer les motifs des 5 échantillons précédents, 40 et 80 secondes compris.

## B/ Etape 2 : Gravure de transfert dans le silicium

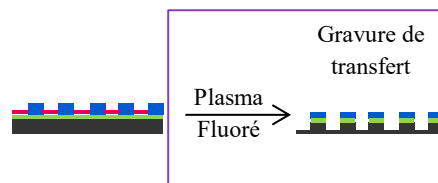


Figure 25 : Schéma de synthèse de la gravure de Transfert des motifs dans le Si

Pour cette partie de la gravure, la bibliographie ainsi que les connaissances et l'expérience en gravure au laboratoire nous ont amenés à utiliser des gaz fluorés [IV], [V], [VII], [XI]. Nous avons choisi une recette de gravure à base de SF<sub>6</sub> et CHF<sub>3</sub> qui est déjà utilisée par d'autres utilisateurs au LAAS, elle est donc bien connue et maîtrisée :

[25sccm SF<sub>6</sub> / 20sccm CHF<sub>3</sub> / 8sccm O<sub>2</sub> / 50mT / 10W<sub>b</sub>](#)

De ce fait, nous n'avons pas optimisé cette recette de gravure car elle était jusque-là utilisée pour graver des motifs en silicium dans une résine de PMMA avec une sélectivité de 1:1.

Les 5 échantillons précédents, dont les lamelles de PMMA ont été gravées respectivement 40, 50, 60, 70 et 80 secondes, ont été réutilisés ici. Par suivi DFA (Détection de Fin d'Attaque), nous avons arrêté la gravure de transfert avant d'avoir gravé tout le masque de PS, ainsi nous pourrions connaître la sélectivité de cette recette sur le PS par rapport au Si. Cependant, pour la clarté des observations MEB présentées ci-après (cf. [figure 26](#)), les images ont été prises inclinées à 45° sur une partie de la surface des échantillons où nous avons retiré le PS.

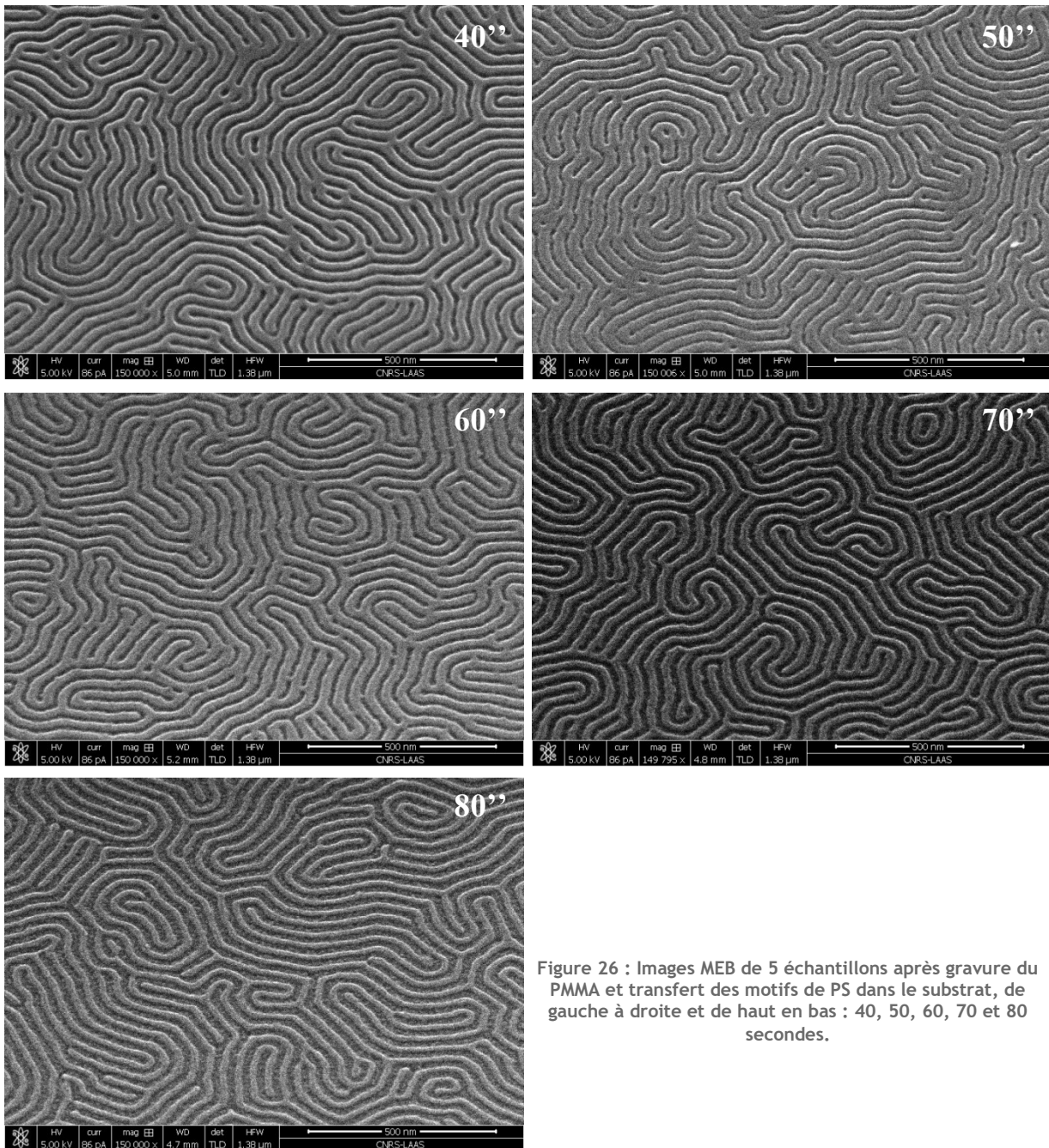


Figure 26 : Images MEB de 5 échantillons après gravure du PMMA et transfert des motifs de PS dans le substrat, de gauche à droite et de haut en bas : 40, 50, 60, 70 et 80 secondes.

Après cette série d'observations, nous pouvons décaler notre fourchette de temps autour de 70 secondes. Jusqu'à 60 secondes, nous voyons que le transfert n'est pas opérationnel. Le plasma peine à atteindre le fond des motifs ce qui explique que la gravure soit peu profonde, discontinue et que nous ayons perdu le rapport de forme entre les motifs de PS et les tranchées. Des essais de mesures de profondeur de gravure à l'AFM (Microscope à force atomique) ont été menés. Malheureusement, même avec une pointe type « nano », nos motifs sont trop proches les uns des autres pour que nous puissions cartographier l'échantillon jusqu'au fond des motifs. Par conséquent, nous n'aurons aucune information sur la profondeur de nos motifs par cette méthode. Afin d'approfondir cette analyse, une coupe FIB a été effectuée sur les échantillons 60 et 70 secondes, après gravure du PMMA ainsi que après transfert dans le silicium. Là aussi, nous atteignons les limites de résolution de l'appareil.

Pour différentes raisons (charge électrostatique plus forte, résolution maximale, faible contraste, ...), nos observations MEB des coupes FIB ne nous permettent pas de tirer des conclusions mais seulement d'avoir un ordre de grandeur de nos dimensions. En effet, si nous retrouvons bien nos lignes de PS sur les échantillons où nous n'avons gravé que le PMMA (cf. [figure 27](#)), il est difficile de distinguer les motifs de gravure après transfert dans le Si. Or cette analyse nous est nécessaire pour déterminer la profondeur de gravure dans le silicium mais également pour connaître la sélectivité du PS par rapport au substrat pour ce plasma. Sans cette dernière information, nous ne pouvons pas évaluer la profondeur de gravure maximale que nous pouvons atteindre avant d'avoir consommé tous les guides en PS.

Cependant, même si nous n'avons pas les valeurs exactes, nous avons déjà quelques informations. En effet, si nous supposons nos mesures sur les images MEB globalement justes, avant gravure de transfert dans le substrat, nous obtenons des motifs d'environ 35nm de hauteur pour 20nm de largeur, ce qui équivaut à un facteur de forme de :  $20/35 = 0.57$ . Après transfert dans le silicium, nous avons des motifs d'environ 25nm de hauteur pour 15nm de largeur, ce qui équivaut à un facteur de forme de :  $15/25 = 0.60$ . Le facteur de forme semble être constant, ce qui signifie que les motifs de PS sont gravés de manière anisotrope. Cependant, nous ne savons pas si ces motifs sont constitués entièrement de silicium ou bien s'il reste du PS et/ou de la NL, mais cela nous donne un ordre de grandeur des dimensions que nous pouvons atteindre en gravure.

### C/.Conclusion

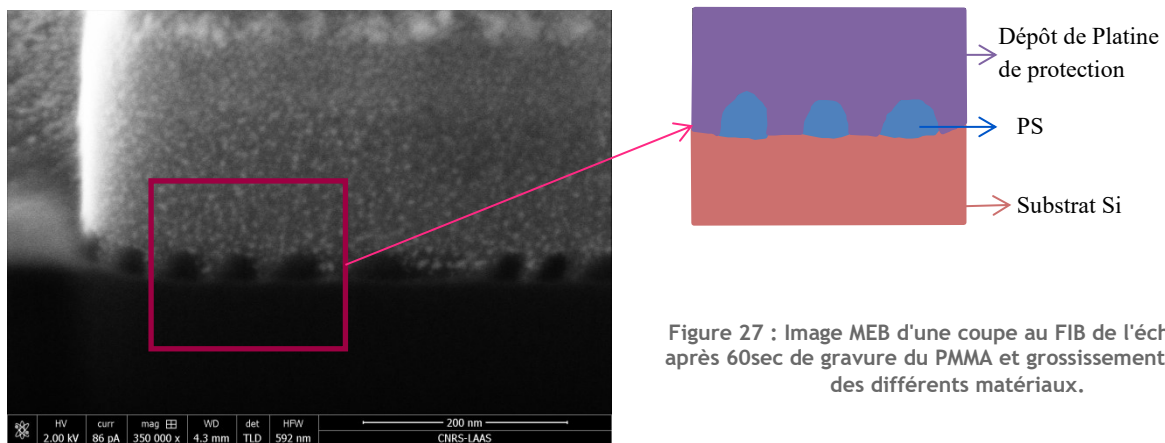
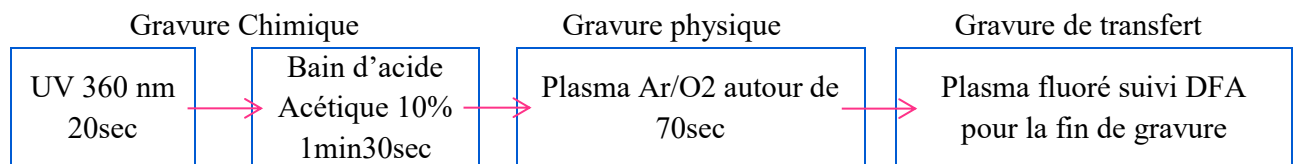


Figure 27 : Image MEB d'une coupe au FIB de l'échantillon après 60sec de gravure du PMMA et grossissement colorisé des différents matériaux.

Nous avons réussi à mettre en place un procédé de gravure et de transfert des motifs dans le silicium, complet, opérationnel et répétable sur des échantillons de taille sensiblement identique. Si nous ne maîtrisons pas encore le mécanisme de toutes les étapes, nous savons cependant que la sélectivité est proche de 1, ce qui était notre premier objectif.

Le procédé complet est le suivant :



### D/ Gravure des motifs sur guides de SU8

Nous avons également transféré les motifs obtenus avec les guides de SU8 800nm dans le substrat. Nous voulons prouver plusieurs choses : que la présence de SU8 sur la plaque ne bloque pas la gravure des motifs de CPB, mais également que la SU8 assure son rôle de masque à la gravure plasma.

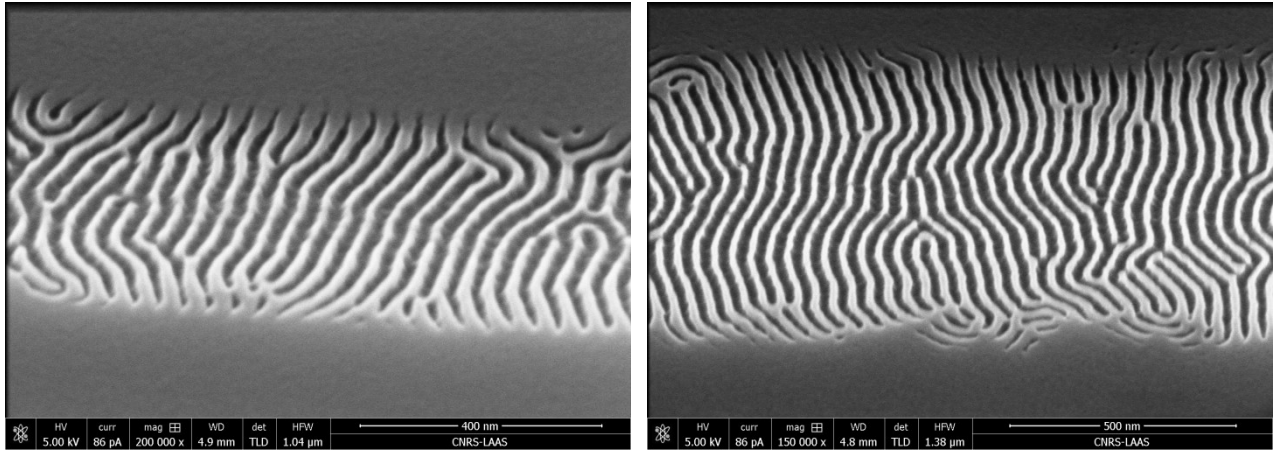


Figure 28 : image MEB de l'échantillon [test 1](#), après gravure de transfert et retrait de la résine

Après réalisation des différentes étapes de gravure et retrait de la SU8 restant par plasma O<sub>2</sub> (800w, 15 minutes), nous obtenons bien un transfert des motifs dans le substrat en Si. La profondeur de gravure est d'environ 20nm et la surface protégée par la résine SU8 est intacte.. De plus, la présence de SU8 ne change rien aux procédés de gravures établies.

## Partie 3 : Applications

---

Ce projet visait deux application particulières : la micro-fluidique et les réseaux photoniques. Pour la micro-fluidique, le but est de créer des canaux de taille nanométrique dans un substrat que l'on viendra recouvrir ensuite d'un autre substrat pour fermer le haut des canaux. Cette application sert par exemple à la réalisation de laboratoires sur puce. Les réseaux photoniques sont eux une série de lignes parallèles, de largeur contrôlée et espacée là aussi d'une distance contrôlée. Ces réseaux peuvent être utilisés pour traiter un faisceau de lumière par exemple.

### A/ Micro-fluidique :

De par leurs formes, l'utilisation des CPB est idéale pour la création de micro-canaux. Leurs taille nanométrique permettrait de réduire les dimensions de ce qui se fait déjà en micro-fluidique. Si nous prenons l'exemple des laboratoires sur puce par rapport au travail réalisé ici, la taille des tranchées est parfaitement adaptée au transport de très faible volume : du nanolitre au femtolitre. En effet, les cellules et molécules destinées à être analysées par ce biais-là ne mesure que quelques micromètres et parfois moins, il est donc inutile d'acheminer une trop grande quantité de fluides vers la chambre d'analyse. Cela pose tout de même des problèmes de biocompatibilité et de transparence (pour la caractérisation des fluides), ce qui n'est pas le cas du silicium que nous utilisons. Pour remédier à ce problème, ce procédé pourrait être réalisé sur des substrats de verres avec quelques ajustements.

### B/ Réseaux photoniques :

L'utilisation des CPB pour la formation d'un réseau de lignes parallèles trouve aussi des applications en photonique. En effet, avoir une période constante et parfaitement maîtrisée est un avantage et une nécessité pour certaines applications comme le filtrage de longueurs d'onde précises. De plus, des tranchées de taille nanométrique sont déjà utilisées pour diverses tâches, car elles peuvent engendrer des propriétés spécifiques inédites. Par exemple, nous savons qu'il est possible de localiser en colonnes des boites quantiques, permettant ainsi par exemple des phénomènes de couplage/découplage. Cela a déjà été réalisé, avec une croissance le long de tranchées de boîtes quantiques de InAs par reprise d'épitaxie de GaInAs sur un substrat GaAs pré-structuré [X]. Auparavant, ce type de tranchées était réalisé par nano-impression (cf. [Annexe 4](#)), mais la largeur des motifs était limitée par la résolution du moule, le rapport de forme (facteur max de 1 à 1.5), mais également par le matériau dans lequel est transféré le motif.

## Conclusion

---

Le but de ce stage était de réussir à élaborer un procédé de gravure d'un faisceau de lignes orientée dans une direction, en se basant sur la technologie des copolymères à blocs auto-organisés. Pour mener à bien ce projet, nous l'avons séparé en trois axes de recherche qui ont été menés parallèlement : le contrôle des épaisseurs et de l'organisation des CPB, l'orientation des lamelles et la gravure des motifs dans le silicium.

Le contrôle des épaisseurs et de l'auto-organisation des copolymères a été la partie la plus simple à réaliser. Les produits fournis par ARKEMA étant très stables, auto-organiser les copolymères en lamelles perpendiculaires au substrat a été très rapide. L'optimisation des épaisseurs nous a demandé un peu plus de réflexion, mais principalement sur des ajustements de techniques. Nous avons donc complété tous les objectifs de cet axe, nous sommes en mesure de réaliser des lamelles régulières de CPB perpendiculaires au substrat et avec une épaisseur uniforme et contrôlée.

L'orientation des lamelles dans une direction donnée à l'aide de guides est un axe encore en développement. En effet, cet axe nous a demandé de nombreux essais pour arriver à cerner les paramètres qui peuvent avoir une influence sur l'alignement ou non des lamelles parallèlement aux guides. En utilisant la faculté des lamelles à se positionner perpendiculairement aux obstacles, nous sommes parvenus à les orienter à l'intérieur des guides, mais pas de la manière souhaitée. Nous savons aujourd'hui que la présence de NL sur les parois de nos guides peut être un facteur déterminant pour nos futurs essais. Plusieurs pistes s'offrent à nous pour tester cette théorie, comme l'utilisation d'une résine hydrophobe afin que la NL ne se place qu'au endroit où le substrat est visible, ou bien l'utilisation de guides moins hauts (légèrement supérieurs à l'épaisseur des CPB) afin de limiter les forces d'interactions entre le sommet des guides et la tranchée. Une autre possibilité est la dilution de la concentration de NL afin d'en réduire l'épaisseur et ainsi l'ôter plus facilement au moment du lavage.

Le dernier axe, le transfert par gravure plasma des motifs dans le silicium, est lui aussi complété, mais il n'est pas encore complètement maîtrisé. C'est l'optimisation de ce procédé qui a été la plus fastidieuse, car il s'est avéré nécessaire de réaliser plusieurs étapes consécutives, et donc de multiples essais pour optimiser le procédé et arriver au résultat souhaité. Nous maîtrisons cependant la totalité des étapes à l'exception de l'étape de transfert dans le silicium, qui est opérationnelle mais en cours de caractérisation.

Sur les trois axes que comptaient ce stage, à ce jour, le premier a été complètement réalisé et le troisième a été considérablement avancé. Quant au second axe, l'étude menée a permis d'identifier la couche de NL comme un facteur déterminant pour l'alignement des CPB. Ainsi, nous avons orienté les développements à venir vers ce point.

## Annexes

---

### Table des matières Annexe

<a href="#">Annexe 1 : Classe de propreté en salle blanche</a> .....	Erreur ! Signet non défini.
<a href="#">Annexe 2 : Zones de la salle blanche</a> .....	Erreur ! Signet non défini.
<a href="#">Annexe 3 : Fiche mode opératoire dépôt/auto-organisation/révélation CPB</a>	Erreur ! Signet non défini.
<a href="#">Annexe 4 : Nanoimpression</a> .....	Erreur ! Signet non défini.
<a href="#">Bibliographie</a> .....	Erreur ! Signet non défini.

## Annexe 1 : Classe de propreté en salle blanche

La propreté des salles blanches est classée suivant le nombre de particules par unité de volume (en pied au cube). Le tableau suivant indique le nombre et la taille des particules pour les différentes classes :

Classe	particules/pied <sup>3</sup>				
	0.1 $\mu\text{m}$	0.2 $\mu\text{m}$	0.3 $\mu\text{m}$	0.5 $\mu\text{m}$	5 $\mu\text{m}$
1	35	7	3	1	X
10	350	75	30	10	X
100	X	750	300	100	X
1 000	X	X	X	1 000	7
10 000	X	X	X	10 000	70
100 000	X	X	X	100 000	700

Par exemple, une zone de classe 1000 contient 1000 particules d'une taille de 0,5 $\mu\text{m}$  et 7 particules d'une taille de 5 $\mu\text{m}$  et ce dans un volume d'un pied au cube.

Au LAAS, on trouve des classes 100 sous les hottes et en photolithographie et des classes 1 000 à 10 000 dans le reste de la salle.

## Annexe 2 : Zones de la salle blanche

**Zone d'Épitaxie par Jets Moléculaires** : Dépôt de matériaux III/V sur substrats dans trois bâtis Riber, sous ultra-vide, permettant notamment la réalisation de composants opto-électroniques (lasers, diodes, cellules solaires).

**Zone de Lithographie Laser** : Utilisation d'un système optique d'écriture laser et de procédés chimiques pour fabriquer et contrôler des masques de photolithographie.

**Zone Assemblage** : Réalisation des différentes étapes d'assemblage (découpe, montage sur support, connexions électriques, protection).

**Zone de Photolithographie** : Mise en forme d'un matériau (résine photosensible) sur un substrat grâce à une exposition UV. La résine fait office de couche protectrice pour les étapes postérieures : gravure, dépôts de matériaux, implantation ionique, etc.

**Zone Chimie** : Utilisation de produits d'attaque et de solvants pour réaliser des opérations de gravure de matériaux ou de nettoyage.

**Zone Electrochimie** : Procédés de gravure chimique anisotrope du silicium et croissance électrolytique de métaux (transformation d'ions métalliques en dépôt).

**Zone Dépôt sous vide** : Dépôt de couches de métaux par évaporation thermique ou pulvérisation cathodique.

**Zone de Gravure par Plasma** : Ablation de matériaux par plasma, permettant de créer des motifs ou de faire du traitement de surface.

**Zone Implantation Ionique** : Implantation d'ions dans un matériau de manière à réaliser un dopage de ce dernier ou un traitement de surface.

**Zone Jet d'Encre** : Synthèse des encres destinées aux dépôts de nano particules sur des substrats silicium ou polymères.

**Zone des Procédés Thermiques** : Croissance, dépôt et traitement de matériaux sur substrat grâce à des fours de recuit et à des réacteurs plasma.

**Zone Lithographie Electronique** : Insolation de résines électro-sensibles à l'aide d'un faisceau d'électrons pour structurer un matériau.

**Zone Nano Impression** : Reproduction de motifs nanométriques par moulage dans le but de structurer un matériau.

**Zone Caractérisation** : Validation de la qualité des procédés grâce à divers instruments d'observation et de mesure (MEB, microscope, profilomètre, ...).

Annexe 3 : Fiche mode opératoire dépôt/auto-organisation/révélation CPB

<b>CPB 42</b>		<b>e = 45 nm</b>									
<b>PREPARATION</b>	<p><b>Substrat Si: Plasma O2 5' 800W</b></p> <p><u>Attention</u> : Une couche de neutralisation (NL) doit être déposée avant les CPB. Cette couche doit être recuite puis lavée avant de pouvoir commencer l'enduction.</p>										
<b>ENDUCTION</b>	<p>MANUELLE : NL2 e = 10nm</p> <p><u>Volume</u> : 1.5mL</p> <p><u>Vitesse</u> : 5000</p> <p><u>Accélération</u> : 5000</p> <p><u>Temps</u> : 30s</p>	<b>LAVAGE</b>									
<b>RECUI</b>	<b>210°C pendant 5 min</b>										
<b>ENDUCTION</b>	<p>MANUELLE : CPB42 e = 35nm</p> <p><u>Volume</u> : 1.5mL</p> <p><u>Vitesse</u> : 1500</p> <p><u>Accélération</u> : 1500</p> <p><u>Temps</u> : 30s</p>	<p><b>AUTOMATIQUE :</b></p> <p><b>PAS D'ENDUCTION AUTOMATIQUE</b></p>									
<b>RECUI</b>	<b>210°C pendant 5 min</b>										
<b>DETOURAGE</b>	<p>MANUEL :</p> <p><u>Seringue Acétone</u></p> <p><u>Vitesse</u> : 5000</p> <p><u>Accélération</u> : 5000</p> <p><u>Temps</u> : 30s</p>	<p><b>AUTOMATIQUE :</b></p> <p style="text-align: center;"><b><u>SUR EVG 120</u></b></p> <p><b>RECIPE :</b> détourage classique</p>									
<b>INSOLATION</b>	<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>APPAREIL</th> <th>LONGUEUR D'ONDE (fixe)</th> <th>TEMPS (s)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>EVG 620</td> <td>360 nm</td> <td>40</td> </tr> <tr> <td>MA 6</td> <td>360 nm</td> <td>20</td> </tr> </tbody> </table>		APPAREIL	LONGUEUR D'ONDE (fixe)	TEMPS (s)	EVG 620	360 nm	40	MA 6	360 nm	20
APPAREIL	LONGUEUR D'ONDE (fixe)	TEMPS (s)									
EVG 620	360 nm	40									
MA 6	360 nm	20									
<b>REVELATION</b>	<p><u>SOLUTION</u> : Acide Acétique dilué à 10%</p> <p><u>TEMPS</u> : 1min 30sec</p> <p><u>RINCAGE</u> : EAU DI face AV/AR et séchage</p>	<p><b>AUTOMATIQUE :</b></p> <p style="text-align: center;"><b>PAS DE REVELATION AUTOMATIQUE</b></p>									
<b>VERIFICATION</b>	<p><b>NETTOYAGE FACE ARRIERE</b></p> <p><b>OBSERVATION au MEB</b></p> <p><b>MEASURE EPAISSEUR à l'ELLIPSOMETRE ou à l'AFM</b></p>										

## Annexe 4 : Nanoimpression

Cette technique consiste à la reproduction de motif par impression mécanique sur un substrat.

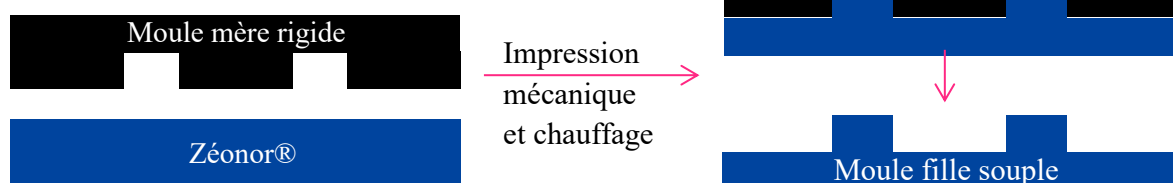
Le motif voulu est d'abord réalisé sur un substrat de silicium, généralement par lithographie UV à forte résolution, afin d'obtenir un moule-mère. Le moule-mère doit être de bonne qualité car s'il présente des défauts, ceux-ci seront transférés en même temps que les motifs, et viendront s'ajouter aux défauts inhérents à toute manipulation. Cependant, le transfert d'un moule rigide sur un substrat rigide lui aussi donne une mauvaise définition sur les motifs fins. De plus, il y a un fort risque de détériorer le moule-mère lors du contact. Pour pallier à cela, une étape de transfert des motifs sur un moule-fille souple est ajoutée. En effet, en utilisant un plastique thermo-déformable comme moule « intermédiaire », la qualité du moule-mère est préservée lors des nombreuses utilisations et les motifs fins sont de meilleure définition.

Le moule intermédiaire, appelé moule-fille, est fait au LAAS à partir d'une feuille de plastique souple d'un peu plus de 0.1mm d'épaisseur, du Zéonor®, et d'une presse pneumatique. Pour réaliser le transfert, le film plastique est chauffé et pressé contre le moule-mère afin qu'il prenne la forme de ce dernier. Une fois le moule-fille refroidi à température ambiante et décollé précautionneusement du moule-mère, il peut être utilisé tel quel.

Pour transférer les motifs du moule-fille sur notre échantillon, la procédure sous presse est sensiblement la même. Simplement, l'échantillon doit être enduit d'une résine photo-récurable. Celle utilisée au laboratoire lors des essais de ce stage a été développée au sein du LAAS. De plus, comme nous ne cherchons plus à déformer le moule-fille mais à solidifier la résine, le pressage ne se fera pas en température mais sous UV.

Une fois les motifs du moule formés dans la résine et solidifiés, les motifs peuvent être utilisés tel quel ou bien être gravés comme pour notre cas. Une première étape de gravure est réalisée pour retirer la résine restée au fond des motifs. Cette étape peut s'avérer complexe, car il est difficile de savoir à quel moment les fonds des motifs ne présentent plus de trace de résine. De plus, cette étape consomme forcément les motifs en résine, elle doit donc être la plus courte possible. La seconde étape consiste à transférer les motifs dans le substrat par gravure plasma à base de gaz fluorés [XIII].

### Impression du moule fille :



### Impression du substrat :

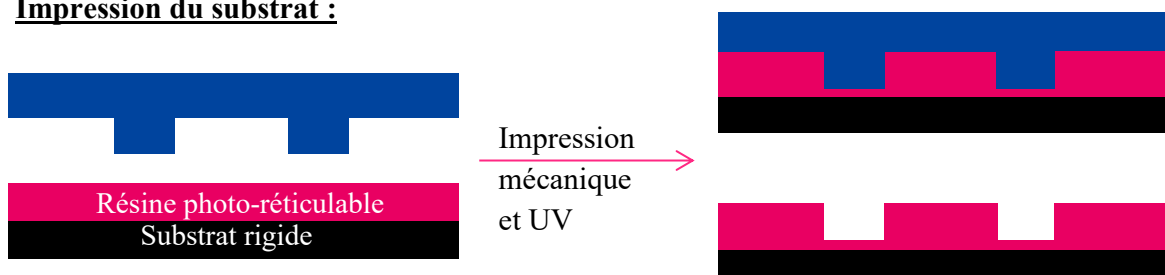


Figure 29 : Schéma d'un procédé de nanoimpression complet

## Bibliographie

---

- [I] <https://www.laas.fr/>
- [II] <https://www.laas.fr/public/fr/team> et <https://www.laas.fr/public/fr/photo>
- [III] Rachel A. Segalman, Patterning with block copolymer thin films, *A Review Journal, Materials Science and Engineering*, R 48 (2005), pages: 191–226.
- [IV] P. Bezard, Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymères à blocs, Thèse LTM (CNRS/UJF-Grenoble 1/CEA), 2016.
- [V] Y-H. Ting et al, Plasma etch removal of poly(methyl methacrylate) in block copolymer lithography, in : *journal of vacuum science and technology B* 26(5), sep-oct 2008, pages: 1684 - 1689
- [VI] A. Mayer et al, Imprint strategy for directed self-assembly of block copolymers, in: *Microelectronic Engineering*, vol.176, 2017, pages: 94 - 100.
- [VII] J. Zajadacz et al, Reactive ion beam etching of fused silica using vertical lamellar patterns of PS-b-PMMA diblock copolymer masks, in: *Microelectronic Engineering*, vol. 141, 2015, pages: 289 - 293
- [VIII] S.O. Kim et al, Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates, in: *Nature*, vol. 424, 2003, pages: 411 - 414
- [IX] M. Stefík et al, Block copolymer self-assembly for nanophotonics, in: *Chemical Society Reviews*, vol.44, num. 15, 2015, pages: 5075 - 5091
- [X] H. Makhloufi, Epitaxie de nouvelles hétérostructures pour la filière GaAs : puits/boîtes quantiques GaInAs sur surfaces structurées et alliages GaAsBi, Thèse LAAS (CNRS/TOULOUSE III), 2014.
- [XI] C. Agraffeil, Etude de l'auto-organisation des copolymères à blocs pour la réalisation de nanofils silicium, Thèse LTM (INP Grenoble), 2010.
- [XII] D. Ouhab, Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs de forte incompatibilité comprenant un bloc carbohydrate pour des applications de nano-Lithographie, Thèse CNRS (CERMAV/LETI/Grenoble Alpe), 2016
- [XIII] S. Pelloquin et al., Soft mold NanoImprint Lithography: a versatile tool for sub-wavelength grating applications, *Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017
- [XIV] S-J. Jeong et al., Ultralarge-Area Block Copolymer Lithography Enabled by Disposable Photoresist Pre patterning, in: *American Chemical Society ACSNANO*, vol.4, 2010, pages: 5181–5186

## Résumé

---

Ce stage a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre l'entreprise ARKEMA et le laboratoire LAAS du CNRS. Le but de ce stage étant de développer un procédé de gravure submicronique d'un réseau de lignes créées par lithographie de copolymères à blocs auto-assemblés. Le principe utilisé ici est la capacité que présentent certains copolymères à blocs, à s'auto-organiser en motifs définis et périodiques sur une surface, les motifs et la période étant dépendants du pourcentage massique de chaque polymère mais également de la longueur des chaînes dans chaque bloc. Nous avons à notre disposition pour ce projet le copolymère à blocs PS-b-PMMA qui s'auto-organise en lamelles sur une période de 41nm. Pour réaliser tous les objectifs fixés, trois axes de travail clefs ont été définis, et abordés simultanément durant ce stage.

Le premier de ces axes regroupait la maîtrise des dépôts et des épaisseurs ainsi que l'orientation des motifs par rapport au substrat. Ce premier axe a été mené à bien dans son intégralité, et une fiche de procédé a ainsi été créée pour l'utilisation de cette technologie par tous dans le laboratoire.

Le second axe se concentrait sur l'orientation des motifs selon une direction donnée. Le développement de cet axe est toujours en cours, plusieurs pistes ont été explorées et nous avons identifié les facteurs déterminants pour le processus d'alignement. Des développements sont à venir en particulier sur le contrôle de la localisation de la couche de neutralisation.

Le troisième axe était la gravure et le transfert des motifs dans un substrat de silicium. Un procédé complet et opérationnel de gravure a été créé et optimisé. Notre technique est fonctionnelle et la caractérisation des derniers résultats est en cours.

Cette étude a permis de développer la technologie des CPB au sein du LAAS, ce procédé pouvant être utilisé pour de nombreuses applications de recherche. En effet, les applications de type photoniques et micro-fluidiques sont demandeuses d'une telle technologie.