

# **Auto-assemblage dirigé et suivi en temps réel de l'organisation de copolymères à blocs en films minces**

**Guillaume Fleury**

## **Résumé**

Les copolymères à blocs présentent un potentiel important pour la prochaine génération de techniques lithographiques de par leur capacité à former des structures périodiques aux dimensions nanométriques. L'auto-assemblage dirigée de ces structures en film mince est ainsi une des méthodologies les plus prometteuses pour poursuivre la miniaturisation des composants microélectroniques nécessaire à l'accroissement de performance de ces composants. Cet article met en exergue nos travaux sur la compréhension des phénomènes d'auto-assemblage de copolymères à blocs dans une configuration de films minces.

## **Mots-Clés**

Copolymère à blocs, films minces, auto-assemblage dirigé, diffusion de rayons X en incidence rasante

## **Abstract**

Block copolymers are excellent candidates for next-generation lithography due to their capability of self-assembly into periodic structures at the nanometer scale with a range of controllable morphologies. Directed self-assembly of nanostructured thin films is one of the most promising advanced lithography methodologies to enable the continued miniaturization of microelectronic components and data storage devices, and thus to boost the performance in "More Moore" technologies. This article will highlight some of our works on the understanding of block copolymer self-assembly in thin film configuration.

## **Keywords**

Block copolymers, thin films, directed self-assembly, grazing incidence small X-ray scattering

Ce thème de recherche découle d'un paradigme fondamental de l'industrie de la microélectronique : la miniaturisation des composants électroniques inhérente aux lois de Moore est un des défis auxquels les acteurs industriels doivent répondre continuellement. Actuellement, la photolithographie permet d'obtenir des microprocesseurs ayant une taille de grille de transistor de 22 nm. Cette méthode atteignant ses limites en termes de résolution, de nouvelles techniques de nano-fabrication sont en cours d'évaluation, telles que la nano-impression, la lithographie utilisant l'extrême ultraviolet ou encore la lithographie à faisceau d'électrons. Malheureusement, même si celles-ci permettaient d'augmenter la résolution avec des dimensions atteignables inférieures à 20 nm, elles sont très coûteuses et nécessitent l'accroissement de la durée des cycles de production.

Une solution alternative est de modifier profondément les fondements de l'industrie de la microélectronique basée sur des méthodologies « top-down » en utilisant plutôt des méthodologies

« bottom-up » ou une combinaison de ces deux approches. C'est ainsi que les copolymères à blocs et leurs propriétés d'auto-assemblage en structures périodiques à l'échelle nanométrique<sup>[1,2]</sup> apparaissent comme de bons candidats pour produire les motifs élémentaires nécessaires aux technologies de la microélectronique et du stockage de l'information.

Nous nous sommes ainsi intéressé à la compréhension des phénomènes d'auto-assemblage des copolymères à blocs en films minces afin de produire des structures nanométriques hautement régulières. Dans un premier temps, le volet recherche industrielle sera succinctement abordé avec le design, la synthèse et le comportement de ségrégation de poly(styrène)-*b*-poly(méthyl méthacrylate) (PS-*b*-PMMA) pour l'intégration de ces matériaux dans l'industrie lithographique. Ce travail a été effectué en collaboration avec Arkema et le CEA-LETI. Ensuite, le développement de nouveaux matériaux et procédés pour l'assemblage dirigé de copolymères à blocs sera décrit. Cette partie relatera à la fois nos efforts pour le design de matériaux permettant d'obtenir des structures de très hautes résolutions mais aussi la mise en place des nouvelles techniques de confinement de l'auto-assemblage de copolymères à blocs afin de permettre la création d'ordre à grande distance. Finalement, nous nous sommes particulièrement intéressé aux étapes de déposition des films de copolymères à blocs et le dernier thème de cet article portera sur le suivi de la formation des structures de copolymères à blocs durant l'étape de déposition du film.

## I. AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE ET INTEGRATION DU PS-B-PMMA EN LITHOGRAPHIE AVANCEE.

L'architecture macromoléculaire de PS-*b*-PMMA est à la base des travaux sur l'auto-assemblage dirigé en films minces. Ce constat provient de deux caractéristiques de ce copolymère qui permettent un bon contrôle de sa ségrégation dans une configuration de films minces. La plus importante a été mise en exergue par les travaux pionniers de Mansky *et al.*<sup>[3]</sup> qui démontrent la possibilité de produire des couches de PS-*stat*-PMMA permettant de balancer les énergies de surfaces entre les domaines de PS et de PMMA. Ce procédé a permis par la suite de contrôler l'orientation des domaines de copolymères à blocs dans une configuration de films minces et notamment de produire des structures de cylindres ou de lamelles orientées perpendiculairement au substrat.<sup>[4,5]</sup> La seconde est liée à la faible valeur du paramètre de Flory-Huggins,  $\chi$ , et à sa forte dépendance entropique qui permettent d'obtenir des structures ségrégées à des températures compatibles avec les procédés de recuit thermique dans des temps courts.<sup>[6]</sup>

Afin d'intégrer ces matériaux dans l'industrie, nous avons tout d'abord synthétisé par polymérisations anionique ou radicalaire contrôlée une large gamme de copolymères à blocs et statistiques à base de PS et de PMMA afin de produire des structures cylindriques ou lamellaires possédant des périodicités variées. Les résultats d'auto-assemblage obtenus pour la configuration cylindrique sont exposés en Figure 1 où nous avons démontré la capacité de ce système à produire des structures de cylindres hors du plan sur une gamme de périodes comprise entre 22 et 51 nm. Des résultats comparables ont été obtenus pour des copolymères à blocs s'auto-organisant en lamelles (i.e., lamelles de PS et de PMMA orientées perpendiculairement au substrat) pour des périodes allant de 20 nm à 40 nm en modifiant la composition de la couche de PS-*stat*-PMMA.<sup>[7]</sup>

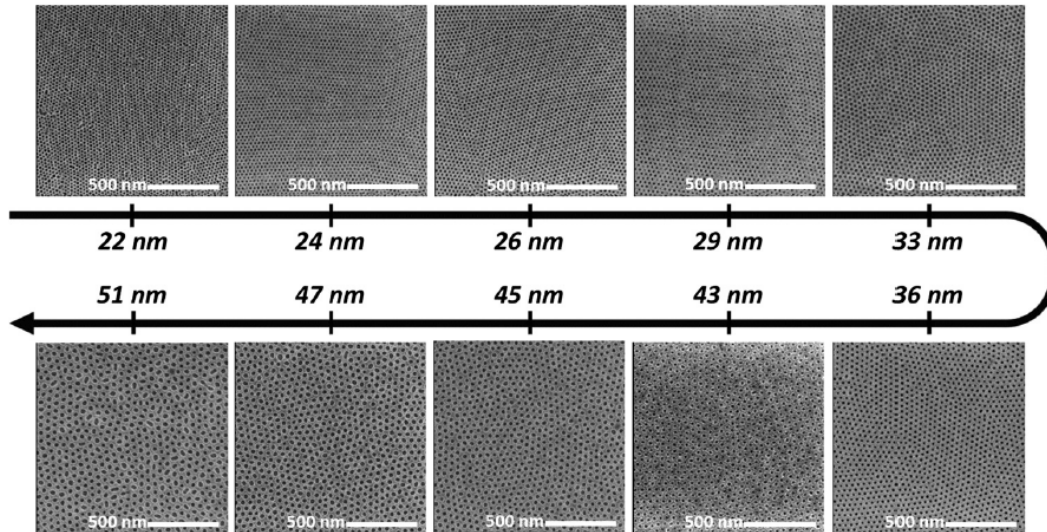


Figure 1 : Images de microscopie électronique à balayage (SEM) pour des films de PS-*b*-PMMA s'auto-organisant dans un réseau hexagonal de cylindres de PMMA orientés perpendiculairement au substrat. Une couche de PS-*stat*-PMMA a préalablement été greffée au substrat afin de balancer les énergies d'interactions entre les domaines de PS et de PMMA vis-à-vis du substrat.

Finalement en utilisant la technique de graphoépitaxie<sup>[5]</sup> permettant de contrôler l'ordre à grande distance des auto-assemblages de copolymères à blocs, nous avons pu produire un cristal « parfait » de nano-cylindres de PMMA à partir des matériaux développés. Cette méthodologie utilise des guides relâchés produits par lithographie et de période commensurée avec celle du copolymère à blocs afin d'accéder à un ordre translationnel et orientationnel important des structures comme présenté en Figure 2.<sup>[8]</sup>

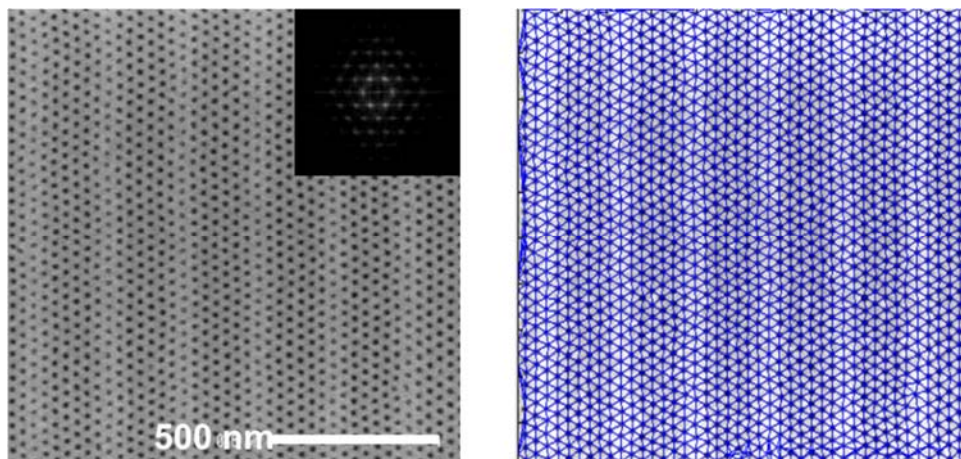


Figure 2 : Image SEM et diagramme de Voronoï associé à l'auto-assemblage d'un copolymère de PS-*b*-PMMA obtenu en utilisant la méthodologie de graphoépitaxie.

Ces matériaux ont été intégrés plus en avant par Arkema et le CEA-LETI sur des lignes de lithographie 300 mm pour des applications de réduction de contact ou de création de ligne/espace. Ils permettent notamment d'accroître la résolution accessible par lithographie 193 nm puisque des structures de l'ordre 10 nm ont pu être obtenues.

ii. DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX MATERIAUX ET PROCEDES POUR L'ASSEMBLAGE DIRIGE DE COPOLYMERES.

**DESIGN ET ETUDE DE L'AUTO-ASSEMBLAGE DE NOUVEAUX COPOLYMERES A BLOCS A FORT POUVOIR SEGREGANT :**

Nous avons récemment décrit un nouveau système de copolymères à blocs montrant un fort potentiel dans les applications d'auto-assemblage dirigé. Ce système est basé sur le copolymère de poly(1,1-diméthyl silacyclobutane)-*b*-poly(méthyl méthacrylate) (PDMSB-*b*-PMMA) et une librairie de copolymères à blocs de compositions et masses molaires variées a été synthétisée par polymérisation anionique séquentielle<sup>[9]</sup> avec pour objectif l'établissement du diagramme de phases de ce système. Le comportement de phases de ce système a été étudié par diffusion de rayons X. Des spectres représentatifs enregistrés à 50°C sont présentés en Figure 3. La séquence habituelle de morphologies pour des copolymères diblocs est facilement identifiée avec une progression allant de la coexistence de sphères et de cylindres pour des fractions volumiques faibles en PMMA jusqu'à une structure lamellaire pour des compositions symétriques.

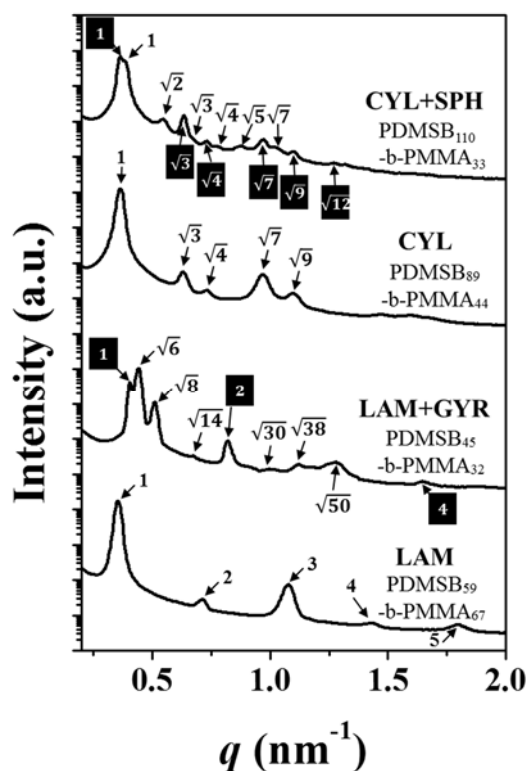


Figure 3 : Spectres SAXS obtenus à 50°C pour des copolymères PDMSB-*b*-PMMA de différentes compositions. L'indexation des spectres permet d'identifier la morphologie formée lors de l'auto-assemblage des copolymères à blocs de PDMSB-*b*-PMMA.

Ce système a été étudié plus avant, avec notamment la détermination du paramètre de Flory-Huggins par l'analyse des spectres SAXS induit par les fluctuations de densité dans l'état désordonné sur un échantillon présentant une température d'ordre-désordre accessible.<sup>[1]</sup> Les résultats de ces analyses sont présentés en Figure 4 et ont permis d'évaluer la dépendance du paramètre de Flory-Huggins avec la température,  $\chi = 34,16/T + 0,085$ , ce qui se traduit par une valeur de 0,2 à une température de 298 K. Cette valeur est à comparer à la valeur du paramètre  $\chi = 0,04$  à 298 K pour le système PS/PMMA.

Ce système permet donc de définir des structures de copolymères à blocs de plus faibles périodicités et notamment d'atteindre des dimensions critiques en lithographie inférieures à 10 nm.

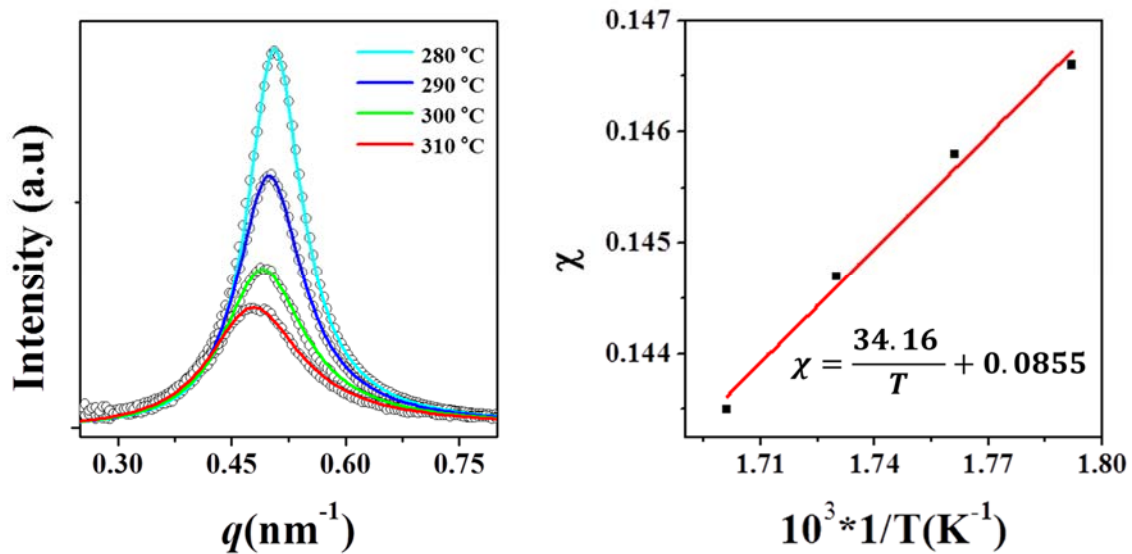


Figure 4 : (gauche) Spectres SAXS obtenus en fonction de la température sur un PDMSB-*b*-PMMA dans l'état désordonné et modélisation des profils suivant la théorie de fluctuations de densité. (droite) Dépendance du paramètre de Flory-Huggins avec la température extraite des données SAXS.

Pour les applications liées à la lithographie assistée par l'auto-assemblage de copolymères à blocs, nous avons ensuite envisagé d'utiliser ces copolymères dans des approches d'auto-assemblage dirigé en utilisant la graphoépitaxie. Cette méthode de confinement nous a ainsi permis de contrôler l'orientation de la structure en variant l'épaisseur du film de copolymère à blocs. Quand cette épaisseur,  $t$ , est commensurable avec la période du copolymère à blocs, des cylindres dans le plan sont obtenus ; alors que, pour une épaisseur non commensurable, des cylindres orientés hors du plan du film sont visualisés après auto-assemblage (Figure 5).<sup>[10]</sup>

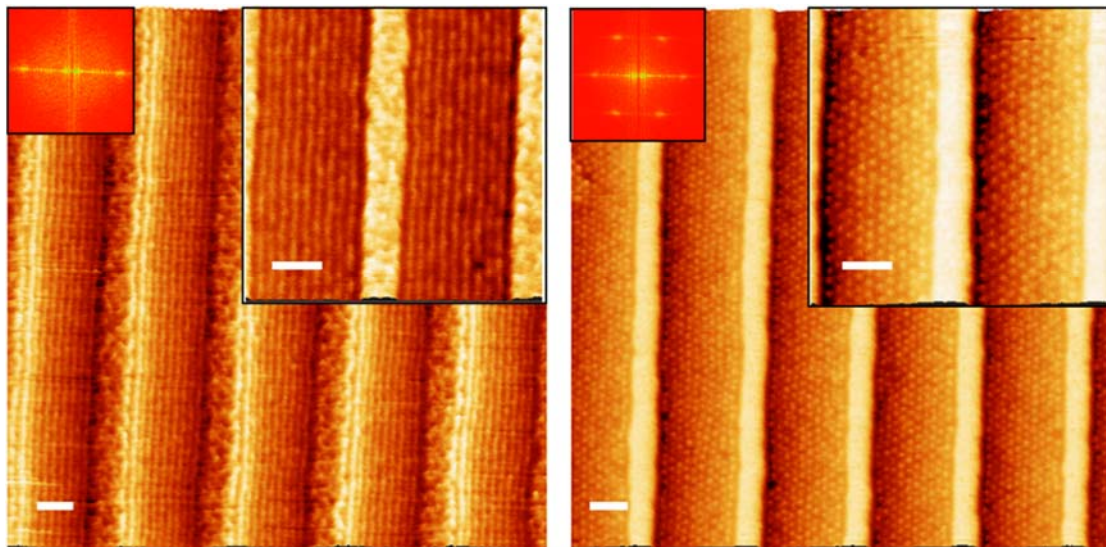


Figure 5 : Images AFM de phase du copolymère de PDMSB-*b*-PMMA de période  $L_0 = 21.7$  nm auto-assemblé sur un substrat topographique. Les épaisseurs du film de copolymère sont (droite)  $t \sim 2L_0 \sim 40$  nm et (gauche)  $t \sim 3/2 L_0 \sim 30$  nm. (Echelle : 100 nm).



### SUBSTRATS TOPOGRAPHIQUES CREEES A PARTIR DE POLYMERES PHOTO-STIMULABLES :

Deux méthodologies sont couramment employées pour diriger l'auto-assemblage des copolymères à blocs : la chimie-épitaxie<sup>[4]</sup> et la graphoépitaxie.<sup>[11]</sup> La chimie-épitaxie se base sur la création de surfaces à motifs chimiques distincts ayant une affinité préférentielle avec l'un ou l'autre des domaines du copolymère à blocs. La graphoépitaxie permet quant à elle de diriger l'auto-assemblage des copolymères à blocs en confinant la structure ordonnée dans des motifs topographiques. Ces deux méthodes permettent d'obtenir un ordre translationnel et orientationnel important des mesostructures de copolymères à blocs.<sup>[4,5,12-14]</sup> Néanmoins ces méthodologies font appel aux outils et techniques de lithographie avancée (lithographie 193 nm ou à faisceau d'électrons). C'est pourquoi nous avons développé une nouvelle méthode basée sur l'utilisation de polymères photo-stimulables porteurs de greffons azobenzène. La création des motifs topographiques est liée à la photo-isomérisation *cis-trans* des doubles liaisons des greffons azobenzène conduisant à une inscription en relief de la couche de polymère photo-stimulable.<sup>[15]</sup> L'impression des motifs topographiques de forme sinusoïdale est obtenue en utilisant un réseau d'interférence créé en utilisant un interféromètre de Lloyd. Ce procédé permet d'obtenir des motifs topographiques de périodicités et amplitudes contrôlées dépendant de l'angle d'incidence  $\theta$  et de la densité d'énergie comme présenté en Figure 6.

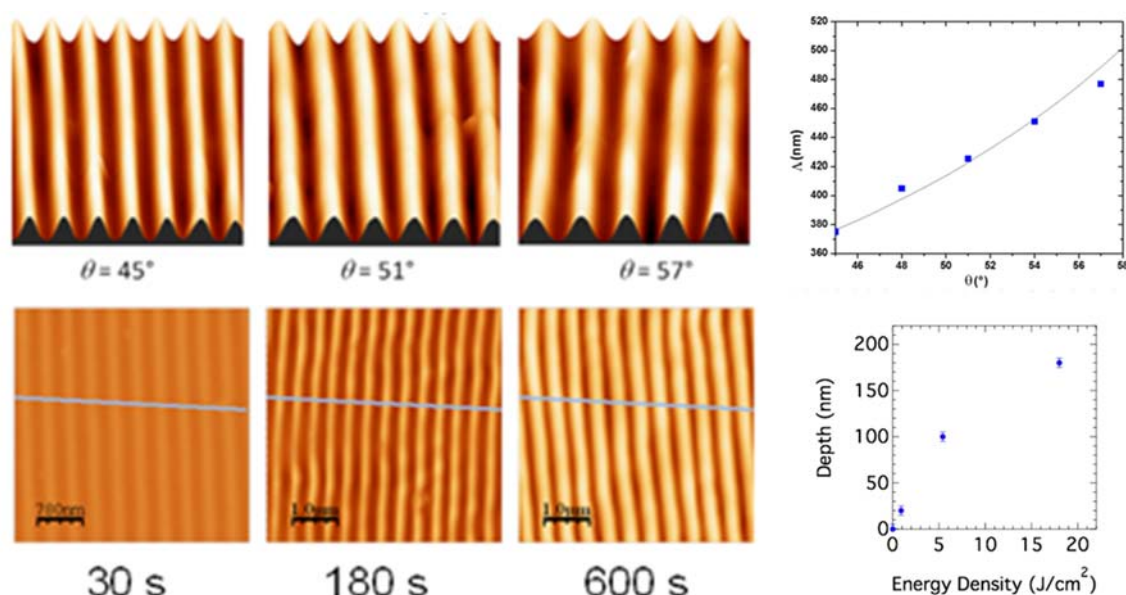


Figure 6 : Images AFM de phase de substrats topographiques créés par interférométrie de différentes (graphes du haut) périodicités et (graphes du bas) amplitudes obtenues respectivement par la variation de l'angle d'incidence et de la densité d'énergie.

L'auto-assemblage de copolymères à blocs sur ce type de substrat a ensuite été étudié. Dans un premier temps, des films de différentes épaisseurs d'un copolymère à blocs de poly(styrène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-PEO) (mesostructure de cylindres de PEO arrangés hexagonalement dans une matrice de PS) ont été déposés sur ces substrats sinusoïdaux. Nous nous sommes alors aperçus du rôle crucial de la déformation de la couche de copolymère à blocs induite par le substrat sinusoïdal sur l'obtention d'un ordre à grande distance. La Figure 7 présente les images AFM de topographie exposant ce phénomène. Ainsi pour une amplitude de déformation nulle, un cristal « parfait » de la mesostructure de copolymères à blocs a pu être obtenu.<sup>[16]</sup>

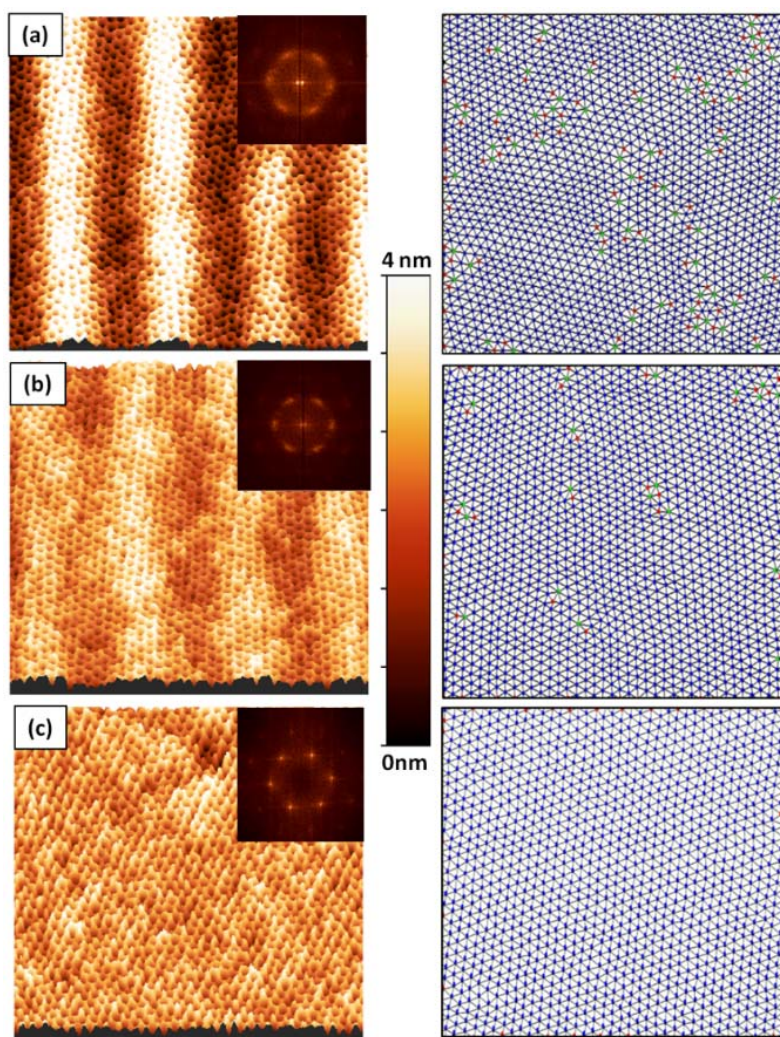


Figure 7 : Images AFM topographiques 3D ( $1.25 \mu\text{m} \times 1.25 \mu\text{m}$ ) montrant des films de PS-*b*-PEO de différentes épaisseurs déposées sur un substrat sinusoïdal et leurs triangulations de Delaunay associées ; les films de PS-*b*-PEO présentant une amplitude de surface de (a) 1 nm, (b) 0.5 nm et (c) 0 nm. Les triangulations de Delaunay permettent de visualiser les cylindres de PEO hexa-coordinés (points bleus), penta-coordinés (points rouges) et hepta-coordinés (points verts), et donc la qualité de l'auto-assemblage à grande distance.

Cette méthodologie a depuis été appliquée aux copolymères à blocs de PDMSB-*b*-PMMA de forte résolution et nous avons démontré la capacité de cette méthodologie à produire des réseaux bidimensionnels parfaitement ordonnés sur plusieurs  $\mu\text{m}^2$  et présentant une densité surfacique de motifs de  $2.9 \text{ teradots.inch}^{-2}$ .<sup>[17]</sup>

### iii. SUIVI IN-SITU DE L'AUTO-ORGANISATION DE COPOLYMERES A BLOCS PENDANT L'ETAPE DE DEPOSITION.

Nous avons récemment développé une méthodologie basée sur des mesures de diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) afin de suivre l'évolution du processus d'auto-organisation de copolymères à blocs durant l'étape de déposition par spin-coating. Plus particulièrement, nous avons étudié un système de PDMSB-*b*-PMMA formant à l'équilibre thermodynamique (après recuit thermique) une structure de cylindres de PMMA dans une matrice de

PDMSB (Figure 8A). Néanmoins, après l'étape de spin coating, une structure lamellaire parallèle au plan du substrat est obtenue comme ceci est démontré par microscopie ou GISAXS (Figure 11B-D).

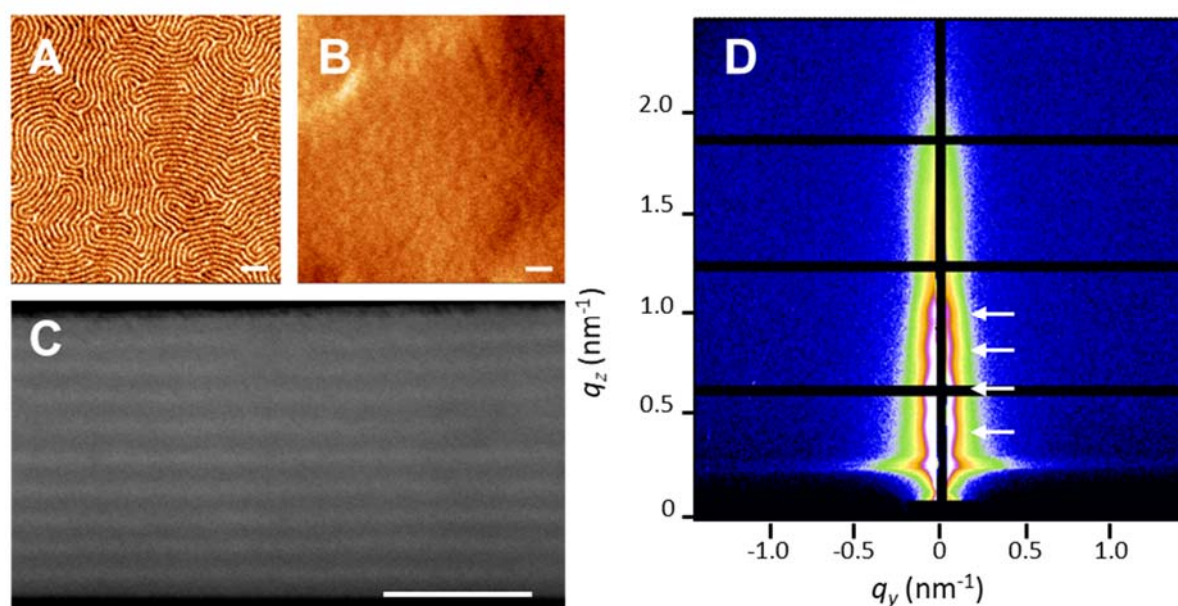


Figure 8 : A) et B) Images AFM (échelle : 100 nm) du film nanostructuré de copolymères respectivement après traitement par recuit thermique et après spin coating. C) Image STEM du film de copolymère à blocs après spin coating (échelle : 50 nm). D) Cliché GISAXS du film de copolymères après traitement par recuit après spin coating révélant la structure lamellaire parallèle au plan du substrat. Les flèches blanches pointent la position des feuillets de Bragg caractéristiques d'une structure lamellaire parallèle au plan du substrat.

Un dispositif expérimental permettant le dépôt de films par spin coating a ainsi été installé sur la ligne BM26 de l'ESRF et des mesures GISAXS ont été conduites durant la déposition du film de copolymères à blocs (1 cliché = 163 ms). Les résultats de cette étude ont démontré un processus d'auto-organisation complexe médié par un assemblage micellaire durant la phase d'évaporation du solvant de déposition. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence la formation de micelles ellipsoïdales évoluant vers des micelles cylindriques avec l'augmentation du taux de solide dans la couche déposée. Ces micelles cylindriques s'arrangent alors dans un réseau hexagonal orienté parallèlement au substrat jusqu'à une étape de fusion formant ainsi la structure lamellaire visualisée à la fin de l'étape de déposition. A partir des clichés GISAXS enregistrés, nous avons ainsi pu retracer le processus d'organisation d'un film nanostructuré de copolymères à blocs (Figure 9) et ce type d'étude se révèle fondamentale afin de mieux contrôler l'auto-assemblage des copolymères à blocs vers la structure périodique désirée.



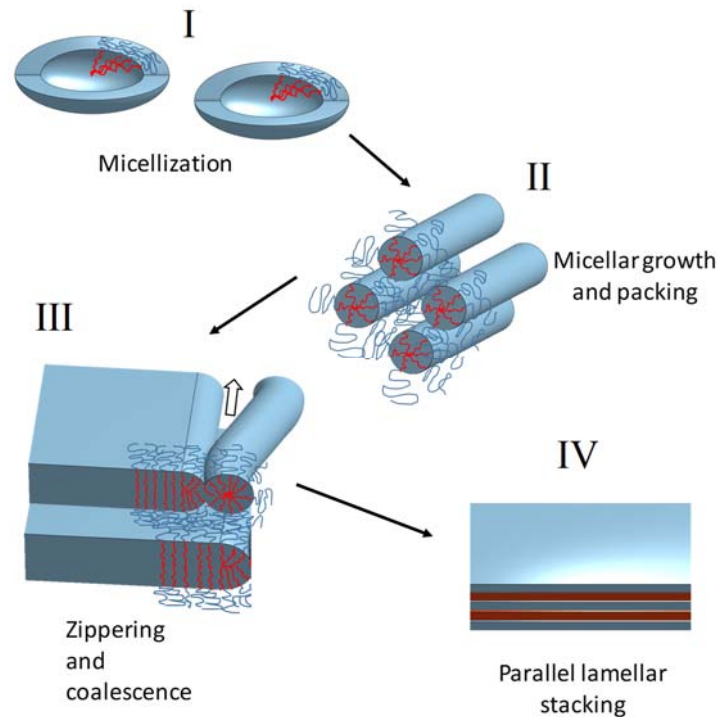


Figure 9 : Schéma résumant le processus d'auto-assemblage lors de l'étape de déposition. I) Formation de micelles ellipsoïdales. II) Croissance des micelles ellipsoïdales en micelles cylindriques et empilement de ces micelles dans un réseau hexagonal. III) Etape de coalescence par un processus de « zippering ». IV) Formation de la structure lamellaire parallèle au plan du substrat.

#### Remerciements :

Je remercie tout particulièrement pour leur participation à ces travaux mes collègues de l'équipe « Polymer electronics materials & devices » au sein du LCPO ainsi que le Dr. Portale de l'université de Groningen pour la thématique de suivi en temps réel des auto-assemblages de copolymères à blocs. Je souhaite également remercier les équipes d'Arkema pour la collaboration dans le développement de la nanolithographie par copolymères à blocs.



Guillaume Fleury

est Maître de Conférences au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (UMR 5629) de l'université de Bordeaux.\*

\*Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques

Univ. Bordeaux, CNRS UMR 5629, Bordeaux INP

B8 Allée Geoffroy St Hilaire

F-33600, Pessac, France

Tél : +33 (0)5 40 00 30 85

Email : [gfleury@enscbp.fr](mailto:gfleury@enscbp.fr)

Site internet : [www.lcpo.fr](http://www.lcpo.fr)

- [1] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- [2] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [3] P. Mansky, Y. Lui, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Science* **1997**, *275*, 1458.
- [4] S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. De Pablo, P. F. Nealey, *Nature* **2003**, *424*, 411.
- [5] R. A. Segalman, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2005**, *48*, 191.
- [6] T. P. Russell, R. P. Hjelm, P. A. Seeger, *Macromolecules* **1990**, *23*, 890.
- [7] X. Chevalier, C. Nicolet, R. Tiron, A. Gharbi, M. Argoud, J. Pradelles, M. Delalande, G. Cunge, G. Fleury, G. Hadziioannou, C. Navarro, *J. Micro/Nanolithography, MEMS, MOEMS* **2013**, *12*, 031102.
- [8] R. Tiron, X. Chevalier, C. Couderc, J. Pradelles, J. Bustos, L. Pain, C. Navarro, S. Magnet, G. Fleury, G. Hadziioannou, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **2011**, *29*, 06F206.
- [9] K. Matsumoto, H. Shimazu, M. Deguchi, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1997**, *35*, 3207.
- [10] K. Aissou, M. Mumtaz, G. Fleury, G. Portale, C. Navarro, E. Cloutet, C. Brochon, C. A. Ross, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 261.
- [11] R. A. Segalman, H. Yokoyama, E. J. Kramer, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1152.
- [12] M. P. Stoykovich, M. Müller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Science* **2005**, *308*, 1442.
- [13] J. Y. Cheng, C. a. Ross, H. I. Smith, E. L. Thomas, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2505.
- [14] S.-M. Park, M. P. Stoykovich, R. Ruiz, Y. Zhang, C. T. Black, P. F. Nealey, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 607.
- [15] A. Natansohn, P. Rochon, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4139.
- [16] K. Aissou, J. Shaver, G. Fleury, G. Pécastaings, C. Brochon, C. Navarro, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, S. Dilhaire, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 213.
- [17] Y. Rho, K. Aissou, M. Mumtaz, W. Kwon, G. Pécastaings, C. Mocuta, S. Stanecu, E. Cloutet, C. Brochon, G. Fleury, G. Hadziioannou, *Small* **2015**, *11*, 6377.