

Copolymères à blocs pour la nanolithographie

Ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR), ingénieur spécialisé de l'École d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg (EAHP), après une thèse en chimie à l'Institut Charles Sadron de Strasbourg, Christophe Navarro a intégré Arkema¹ où il est actuellement expert scientifique, directeur du programme nanomatériaux organiques pour l'électronique (Encart : « Arkema en quelques chiffres »).

ARKEMA EN QUELQUES CHIFFRES.

Acteur mondial de la chimie de spécialités et des matériaux avancés, avec 3 pôles d'activités, Matériaux Haute Performance, Spécialités Industrielles, Coating Solutions, et des marques mondialement reconnues, le Groupe réalise un chiffre d'affaires de 8,3 milliards d'euros. Porté par l'énergie collective de ses 19 800 collaborateurs, Arkema est présent dans près de 55 pays et possède notamment 13 centres de recherche. Arkema recrute plus de 1 800 talents par an (**Figure 1**).



Figure 1

Arkema, une société de chimie française internationale et dynamique.

L'activité recherche et développement (R&D) constitue un élément essentiel sur lequel le Groupe s'appuie pour mener à bien sa stratégie d'innovation et d'amélioration de ses produits et procédés. L'ADN d'Arkema est « *La chimie innovante* » : Arkema se situe depuis sept ans consécutifs dans le top 100 des entreprises les plus innovantes dans le monde, avec 240 brevets déposés en 2017, 1 500 chercheurs et près de 3 % du chiffre d'affaires du groupe consacrés à la recherche (**Figure 2**).



Figure 2

Arkema, une société qui mise sur son innovation en recherche et développement.

Six plateformes de recherche dédiées au développement durable (**Figure 3**) sont consacrées respectivement : aux matériaux pour développer les nouvelles énergies (le solaire, l'éolien et les batteries), aux matériaux bio-sourcés, notamment le polyamide² issu de l'huile de ricin, au traitement de l'eau dont la fabrication de membranes de filtration, à l'amélioration des performances de l'isolation de l'habitat avec notamment les enduits de Bostik[®], à l'allègement des matériaux avec les composites, notamment pour l'aviation et l'automobile, à l'impression 3D, et enfin au domaine qui concerne cet ouvrage, à savoir l'électronique grand public avec notamment les matériaux Piezotech^{®3}.



Figure 3

Deux tiers des dépenses R&D sont liés au développement durable sur six domaines d'avenir.

2. Polyamide : polymère constitué à partir d'un monomère fonctionnel amide (R-CO-NHR').

3. www.piezotech.eu

1 Les nanotubes de carbone : un savoir-faire dans le domaine des nanomatériaux

1.1. La production des nanotubes de carbone

Arkema est spécialisé dans la production de nanotubes de carbone multi-parois, sous le nom de marque Graphistrength®. Le site de production se situe à Mont dans le sud-ouest de la France (Figure 4A). On utilise un procédé catalytique CVD (Dépôt chimique en phase vapeur) dans lequel on fait passer un gaz sur un catalyseur métallique supporté, à haute température. L'originalité de ce procédé est que la source de carbone est de l'éthylène produit à partir de bioéthanol, ce qui assure une grande flexibilité de production. La capacité de production est d'environ 400 tonnes par an. Comme ce sont des nanomatériaux, une attention particulière est portée à l'hygiène, la sécurité et l'environnement (Figure 4B) : confinement de l'unité et, lors de l'emballage, développement de valves spéciales pour transférer les nanotubes de carbone, partie de procédé brevetée par Arkema.

1.2. Caractéristiques des nanotubes de carbone d'Arkema

Afin de ne pas obtenir des particules trop fines, pour rendre la manipulation plus sûre et plus facile, nous fabriquons les nanotubes multi-parois sous forme de poudres

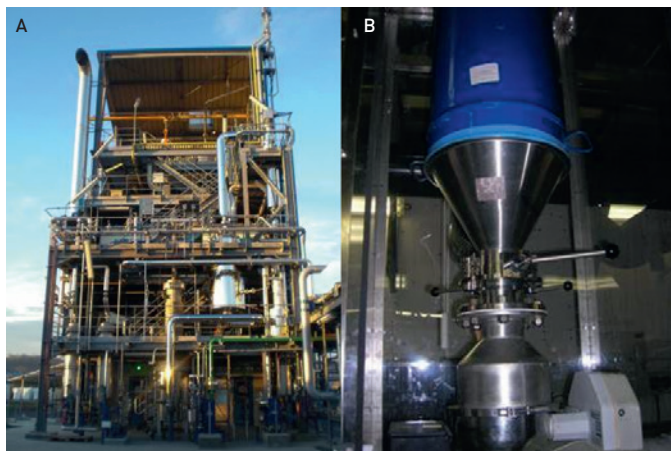


Figure 4

A) Le site de production des nanotubes de carbone d'Arkema à Mont ; B) la production de nanotubes de carbone est effectuée dans des réacteurs hautement sécurisés chez Arkema.
Source : Arkema.

agglomérées de l'ordre de 400 microns (conséquence du lit fluidisé et des particules d'alumine de l'ordre de 100 à 150 microns). La pureté en carbone est supérieure à 90 %, la densité apparente³ autour de 100 kg/m³, le nombre moyen de parois de ces nanotubes de carbone multi-parois est situé entre 5 et 15, avec un diamètre externe autour de 10-15 nanomètres pour une longueur moyenne autour du micron. La qualité des produits est reproductible depuis la mise en service de l'unité (Figure 5). L'agglomération sous forme de poudre de ces nanotubes de carbone permet non seulement une manipulation aisée mais aussi une bonne fluidité, importante

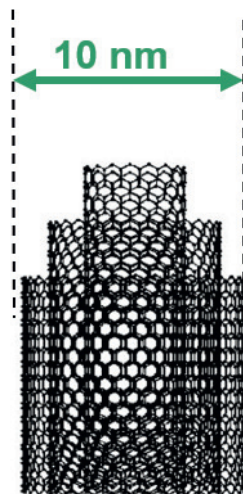


Figure 5

Les nanotubes de carbone fabriqués par Arkema sont multi-parois avec des caractéristiques optimisées.

3. La densité apparente ou la masse volumique apparente représente le rapport de la masse d'un ensemble hétérogène de substances, par le volume total occupé par ces substances.

Figure 6

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'observer et de quantifier les différentes parois des nanotubes de carbone ainsi que la forme des poudres agglomérées.

Source : Arkema.

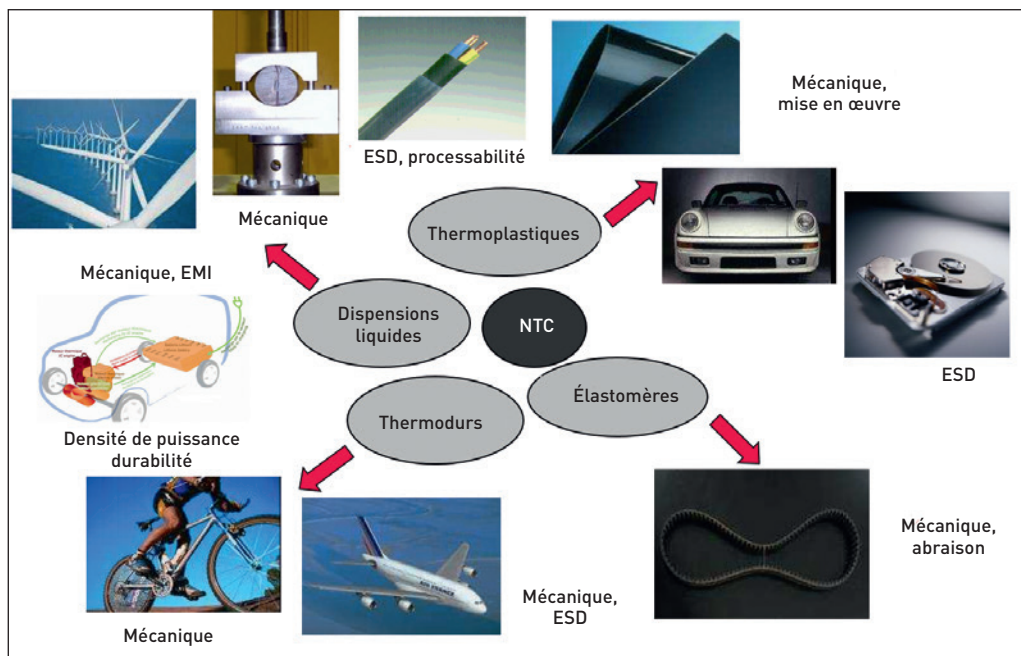
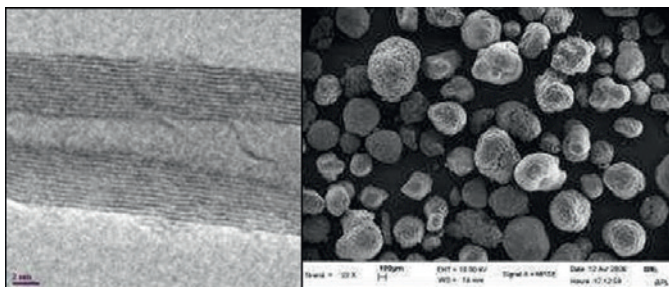


Figure 7

Les applications des nanotubes de carbone « Graphistrength® ».

dans certaines applications. La microscopie à balayage des poudres de nanotubes montre les différentes parois du nanotube de carbone (Figure 6).

1.3. Applications des nanotubes de carbone

Ces nanotubes de carbone sont des produits commerciaux disponibles partout dans le monde (Figure 7). Arkema fabrique une large gamme de produits dérivés qui sont des mélanges de nanotubes de

carbone et de polymères : des thermoplastiques⁴, des élastomères⁵, et aussi des dispersions liquides⁶. Ces mélanges peuvent contenir jusqu'à 45 %

4. Thermoplastique : polymère possédant la caractéristique de se ramollir lorsqu'il est chauffé, et donc de se déformer de manière réversible.

5. Élastomère : polymère possédant la caractéristique d'être élastique.

6. Dispersion liquide : désigne le fait qu'une substance soit en petits morceaux sous forme liquide dispersée dans un liquide.

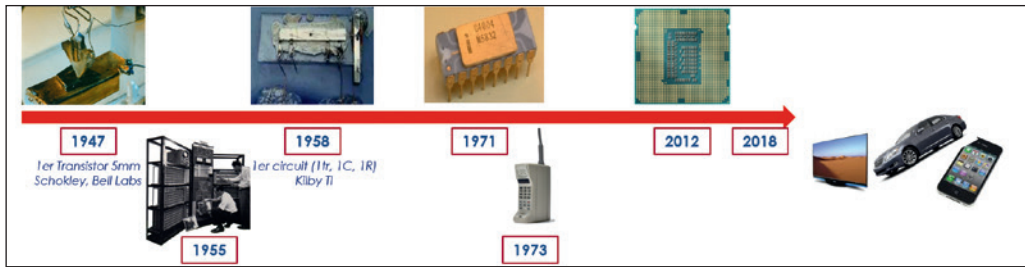


Figure 8

Les microprocesseurs se miniaturisent toujours plus avec le temps tout en s'intégrant à des applications toujours plus complexes.

en poids de nanotubes de carbone et ils sont réalisables sur mesure. Les thermoplastiques ont des applications aussi bien dans la câblerie que pour apporter des propriétés mécaniques (notamment dans des bétons ou pour renforcer des ailes de voitures), dans l'emballage ou dans le domaine de l'électronique pour dissiper les charges.

Sous forme de mélange avec les élastomères, on peut utiliser les nanotubes de carbone, par exemple, pour apporter de bonnes propriétés mécaniques à des courroies pour l'automobile. Avec les thermodurs⁷, les nanotubes apportent des propriétés mécaniques pour fabriquer des composites ; c'est notamment le cas pour une des premières applications qui était les cadres de vélos, mais aussi pour l'industrie aéronautique afin de dissiper les charges notamment sur les ailes d'avions.

Sous forme de dispersion liquide, par exemple dans des peintures pour les éoliennes, les nanotubes de carbone évitent les perturbations électromagnétiques des champs d'éoliennes. Enfin ces nanotubes

sont aussi utilisés comme additifs d'électrodes pour les batteries (Figure 7) (voir le **Chapitre de J. Livage** dans cet ouvrage *Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies*, EDP Sciences, 2019).

2 Les copolymères à blocs pour la nanolithographie

2.1. La miniaturisation

L'amélioration des performances des dispositifs ainsi que le modèle économique de l'industrie des semi-conducteurs reposent sur la miniaturisation des composants. C'est la course à la miniaturisation depuis de nombreuses années (Figure 8). On voit que le tout premier transistor en 1947 faisait 5 millimètres alors qu'aujourd'hui la taille des microprocesseurs est plutôt proche de la vingtaine de nanomètres. Un wafer de silicium⁸ peut contenir à ce jour plusieurs milliards de transistors. Selon un principe énoncé par G. Moore, la réduction des dimensions de la grille des transistors d'un facteur 2 tous les 18 mois permet, génération

7. Thermodur : qualifie un polymère ne pouvant être mis en œuvre qu'une seule fois et qui devient infusible et insoluble après polymérisation.

8. Wafer de silicium : plaque faite en silicium servant de support aux composants de la microélectronique.

Figure 9

G. Moore avait prédit en 1975 qu'il serait possible de doubler le nombre de microprocesseurs tous les deux ans tout en augmentant leurs performances et en réduisant le coût de fabrication.

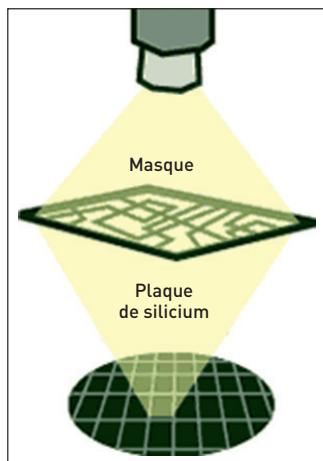
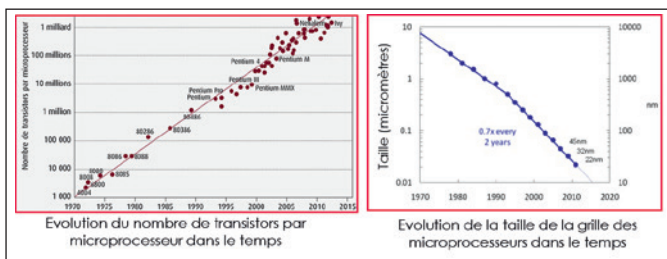


Figure 10

La lithographie classique convient très bien pour graver des motifs de tailles proches de la centaine de nanomètres.

après génération, d'augmenter les performances en augmentant le nombre de transistors par circuits, de réduire leur consommation d'énergie tout en réduisant les coûts de fabrication par fonction. La loi dite de Moore s'est vérifiée et se prolonge (Figure 9).

La lithographie⁹ est la technologie d'impression utilisée pour la miniaturisation des composés électroniques. Dans les années 1970, la lithographie optique descendante (Figure 10) est la technique classique utilisée, car il suffit d'irradier avec une source de lumière ultra-violet, à travers un masque, pour obtenir des motifs sur le wafer de silicium. Mais cette technique n'est utilisable que pour graver des motifs de l'ordre de la centaine de nanomètres.

9. Lithographie : technique d'impression de motifs par tracé, ici sur des plaques de silicium avec des polymères.

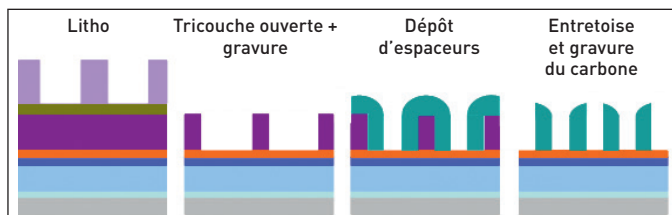


Figure 11

La lithographie avec dédoublement de densité se présente comme une alternative à la lithographie dans l'extrême UV mais demande une précision limitant la productivité industrielle.

Jusqu'à ce jour, une réduction d'échelle a été obtenue par des améliorations continues de la lithographie optique, notamment grâce à l'augmentation de l'ouverture numérique NA, la diminution de la longueur d'onde λ et l'amélioration des outils de conception.

Pour descendre à des motifs de la taille de la dizaine de nanomètres, deux paramètres principaux limitent la capacité de conception :

- la résolution, qui est proportionnelle à λ/NA ;
- la profondeur de mise au point, qui est proportionnelle à λ/NA^2 .

L'introduction d'étapes de procédé supplémentaires tels que la multiplication des expositions a permis d'augmenter la densité et la résolution des motifs au-delà des limites théoriques au détriment de la complexité et du coût d'intégration. La lithographie « avec structuration multiple » (« multi-patterning ») (Figure 11) est l'une de ces voies alternatives. Le principe consiste à réaliser une lithographie classique, puis à décaler un peu le wafer de silicium, et à recommencer pour doubler la densité de motifs. Mais il faut recommencer, avec beaucoup de précisions,

plusieurs fois le procédé, ce qui pénalise la productivité.

On ne pouvait plus augmenter la résolution de la gravure en utilisant les longueurs d'ondes classiques de la lumière, donc il a fallu progressivement se déplacer vers l'UV, puis vers l'extrême ultra-violet (EUV) (Figure 12). L'utilisation de l'extrême UV est en cours de développement. Toutefois, face aux défis techniques liés au développement de sources lumineuses efficaces et stables et au développement de résines sensibles à cette longueur d'onde, la technologie EUV a été retardée. Même si les dernières percées sont prometteuses et que plusieurs acteurs clés ont annoncé qu'ils introduiront l'EUV au nœud 7 ou 5 nm, la technologie sera très/trop coûteuse et son application limitée. À partir de ces générations, le coût par transistor augmente à nouveau, mettant en danger le modèle économique. Le problème est le coût des équipements : il faut plusieurs centaines de millions de dollars (et pour une unité c'est plusieurs milliards de dollars) pour réaliser une ligne dans l'extrême UV. C'est pourquoi les industriels recherchent des voies alternatives.

2.2. La lithographie par auto-assemblage dirigé de copolymères

Un saut technologique devient nécessaire et c'est dans ce contexte que s'inscrit le développement de la lithographie DSA (« *Directed Self-Assembly* ») par auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs. Il s'agit non

plus d'imprimer un motif sur une résine photosensible par photolithographie mais d'obtenir ce dernier par nanostructuration même de la résine. Cette lithographie ascendante part du substrat en silicium (Figure 13), sur lequel on dépose une solution de copolymère (en rouge).

La lithographie par auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs (DSA) est basée sur la capacité de certains polymères à s'assembler de façon régulière et prédictive :

- le motif est défini par le matériau copolymère ;
- la morphologie et la période sont définies par la masse molaire du copolymère et par le rapport de composition des blocs.

Prenez l'exemple d'un copolymère diblocs polystyrène¹⁰-*b*-poly(méthacrylate de méthyle)¹¹, dans lequel la proportion de polystyrène par rapport au poly(méthacrylate de méthyle) contrôle la morphologie. Si on utilise un mélange à environ 50/50 de chaque polymère, on obtient des lamelles (Figure 14), tandis que si le copolymère présente un bloc de polystyrène plus long, on obtient des cylindres de poly(méthacrylate de méthyle) dans une matrice polystyrène.

La résolution, ou la période des motifs, sera définie par la longueur des chaînes de

10. Polystyrène : polymère fabriqué à partir du monomère styrène, il est le constituant des billes antichocs.

11. Poly(méthacrylate de méthyle) : polymère fabriqué à partir du monomère méthacrylate de méthyle, Altuglas® étant la marque déposée de Arkema.

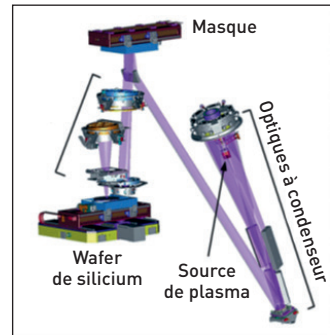


Figure 12

Le procédé de lithographie dans l'extrême UV résout la contrainte de taille de la lithographie classique.

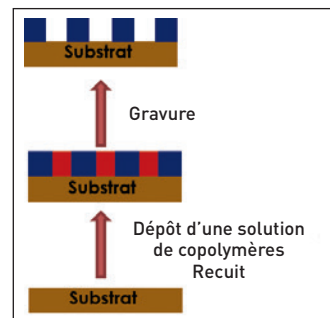


Figure 13

La lithographie par auto-assemblage dirigé de copolymère (DSA), à l'inverse des lithographies classiques, UV et multi-patterning, voit ses motifs contenus initialement dans le matériau.

Figure 14

Auto-assemblage dirigé de polymère :
 A) la résolution correspondant à la longueur des motifs dépend de la longueur des chaînes A et B ;
 B) la morphologie des motifs dépend de la proportion de ces polymères.

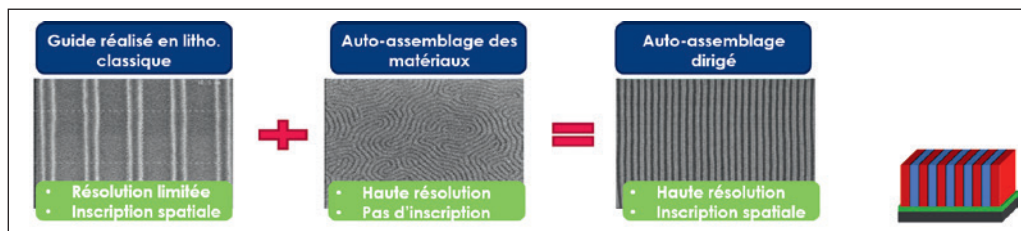
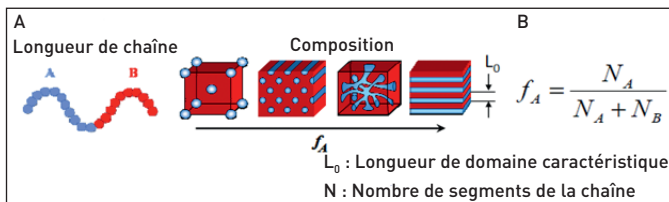


Figure 15

La lithographie par auto-assemblage de copolymère fusionne la capacité de la lithographie classique à inscrire spatialement la matière et celle des copolymères à dessiner des motifs de hautes résolutions (ici en morphologie lamellaire).

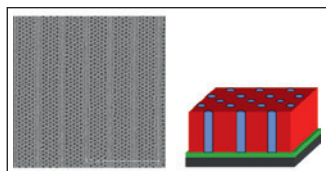


Figure 16

La lithographie par auto-assemblage de copolymère est capable de produire des morphologies aussi bien lamellaires que cylindriques

polymères (Figure 14). Après l'élimination sélective d'un des deux blocs (ici le bloc poly(méthacrylate de méthyle), on grave à travers le silicium. Cette technologie présente l'avantage d'être peu onéreuse.

L'art pour l'industriel est la fabrication très précise du matériau de départ. La lithographie par auto-assemblage dirigé combine les avantages apportés par la lithographie classique à ceux apportés par la maîtrise de l'auto-assemblage des matériaux (Figure 15) : on a ainsi multiplié la résolution par cinq grâce au copolymère à blocs contraint dans les murs. Il est possible d'obtenir des lamelles ou des cylindres orientés parallèlement ou perpendiculairement aux murs de lithographie classique (Figure 16).

Les étapes du procédé de fabrication sont les suivantes. On dépose sur la surface de la plaque de silicium une solution de copolymère statistique : polystyrène (PS)-stat-poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) (Figure 17A) par la

technique appelée spin-coating¹². Le solvant est évaporé, et il reste un film de copolymères (en vert sur la figure) déposé sur la surface qui est traité thermiquement pour permettre son greffage, puis sur cette première couche on refait la même chose mais cette fois avec une solution de copolymère à blocs (Figure 17B), on obtient un auto-assemblage de morphologie particulière en perpendiculaire, ici par exemple de cylindre.

2.3. Fabrication des copolymères

Arkema fabrique les copolymères à blocs (PS-*b*-PMMA) par polymérisation anionique en semi-continu dans des conditions douces de températures (Figure 18) en contrôlant la polymérisation du méthacrylate de méthyle à l'aide

12. Spin-coating : technique de recouvrement de surface où l'on fait tourner le matériau récepteur afin d'améliorer l'homogénéisation du dépôt.

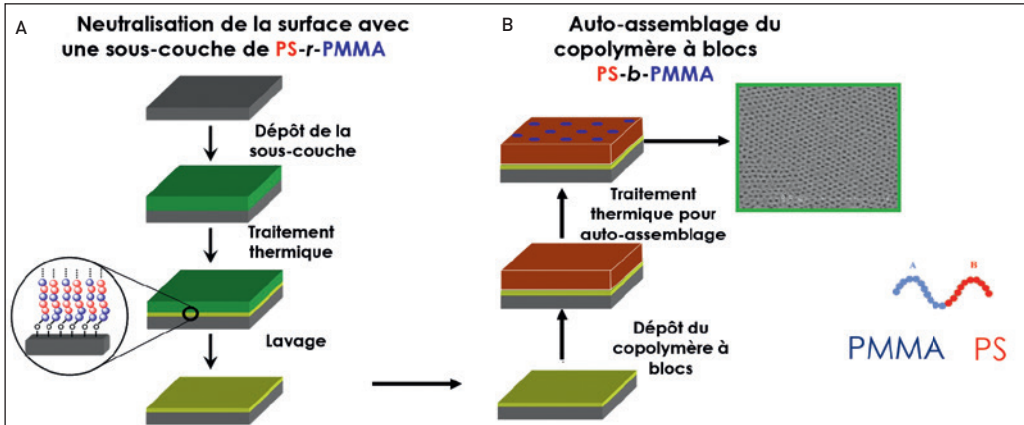


Figure 17

Description du procédé de lithographie par auto-assemblage de copolymère à blocs. Plusieurs étapes sont nécessaires pour préparer la phase de dépôt du copolymère à blocs afin d'obtenir l'auto-assemblage souhaité.

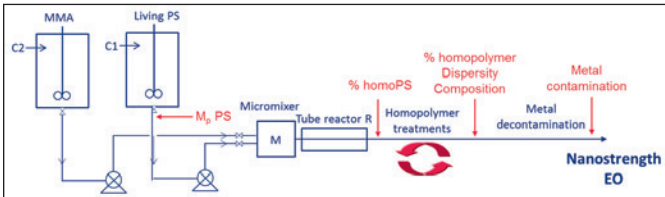


Figure 18

Procédé de polymérisation anionique en semi-continu utilisée par Arkema pour fabriquer ses copolymères à blocs Nanostrength® EO.

de ligands¹³, typiquement des méthoxyéthanolates de lithium (Figure 19).

La sous-couche neutre de copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA est fabriquée par polymérisation radicalaire contrôlée avec un nitroxy (Figure 20).

Cette chimie de fabrication de la sous-couche de neutralisation s'effectue sans utilisation de métaux, et le mécanisme de greffage est compatible avec toutes surfaces : oxydes, nitrures, métaux. L'ensemble sous-couche de neutralisation et copolymère à blocs constitue la solution matériaux pour l'auto-assemblage dirigé.

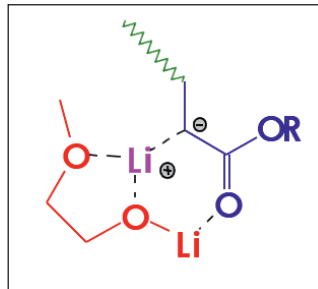


Figure 19

La molécule de 2-méthoxyéthoxyate de lithium permet de contrôler le centre actif durant la réaction de polymérisation anionique du méthacrylate de méthyle.

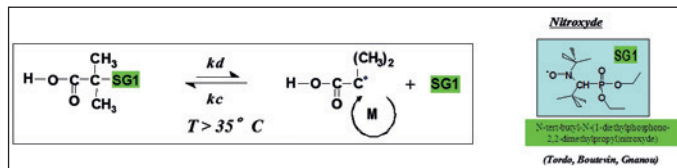


Figure 20

A) L'équation de réaction pour la polymérisation radicalaire contrôlée permet la synthèse de copolymère statistique sans métal ;
B) l'espèce nitroxy permet le contrôle de la réaction de polymérisation.

13. Ligands : espèce chimique qui se lie à une autre.

Figure 21

Le site de production d'Arkema présente des unités pour la fabrication du Nanostrength® EO juxtaposées à une salle blanche de purification, récupération et analyses en atmosphère très contrôlée.

Source : Arkema.

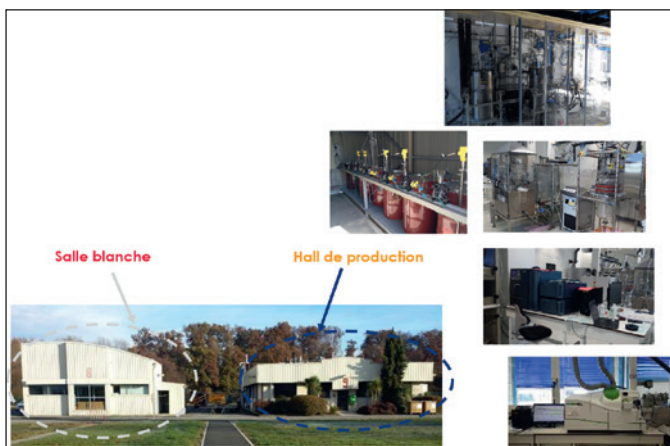


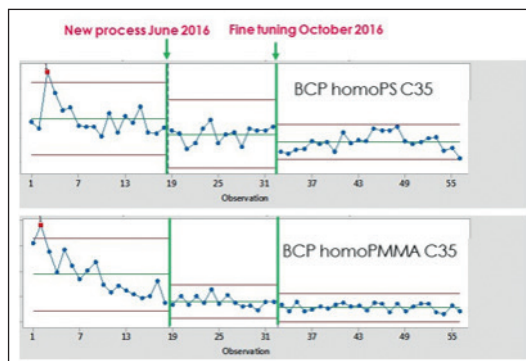
Figure 22

Le procédé d'Arkema est optimisé pour réduire les impuretés métalliques au niveau du ppb.



Figure 23

Arkema veille à produire ses copolymères avec le minimum d'impureté organique.



2.4. La production des matériaux pour DSA chez Arkema

La production est représentée sur la **Figure 21**. La purification des matériaux pour remplir les spécifications drastiques des applications en électronique est réalisée dans une salle blanche dédiée aux matériaux DSA, localisée à côté du hall de production des copolymères à blocs PS-*b*-PMMA et statistique PS-*stat*-PMMA. Cette salle blanche respecte les normes iso 7 et est opérationnelle depuis 2014. Elle contient des lignes spécialement dédiées à la purification organique, la décontamination métallique, à la filtration, à l'analyse et à l'échantillonnage.

Travailler dans le domaine de l'électronique implique pour un industriel de faire des produits parfaits de façon reproductible, notamment au niveau de la teneur en impuretés métalliques. C'est un défi car pour les impuretés métalliques (**Figure 22**), il faut savoir contrôler et maîtriser une

trentaine d'éléments métalliques tous les jours, il en est de même au niveau des impuretés organiques (**Figure 23**) et au niveau de la dispersité¹⁴ des chaînes de polymères (**Figure 24**).

On sait descendre aujourd'hui à des teneurs métalliques inférieures au ppb¹⁵, au niveau impuretés organiques à des teneurs inférieures à 0,2 %, et la dispersité de chaînes des copolymères à blocs est maintenue inférieure à 1,06.

Le procédé Arkema permet l'obtention d'une large gamme de matériaux permettant l'ajustement des dimensions critiques (**Figure 25**), aussi bien pour une morphologie cylindrique que pour une morphologie lamellaire.

Tous ces matériaux sont destinés à des applications

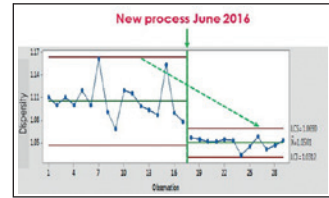


Figure 24

Le procédé de fabrication de copolymère à blocs pour la nanolithographie d'Arkema permet d'atteindre une excellente qualité de produit en réduisant la dispersité du polymère produit.

14. Dispersité : indique la dispersion des masses molaires des différentes chaînes d'un polymère lors de sa synthèse.

15. Ppb : « parts per billions » en anglais signifiant Parties par milliard, soit un mg pour une tonne de matière.

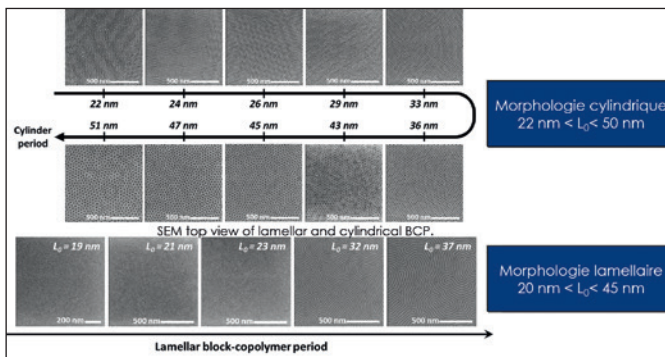


Figure 25

Le contrôle de la polymérisation et de la purification permet à Arkema de fabriquer une large gamme de périodes pour des morphologies cylindriques comme lamellaires.

Figure 26

La graphoépitaxie et la chemoépitaxie offrent un panel de procédés de pointe repoussant toujours plus loin les limites de tailles de fabrication ; le développement des matériaux High- χ pour la nanolithographie présente une opportunité pour Arkema de perpétuer la miniaturisation des composants microélectroniques.

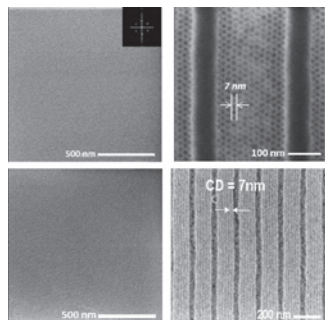
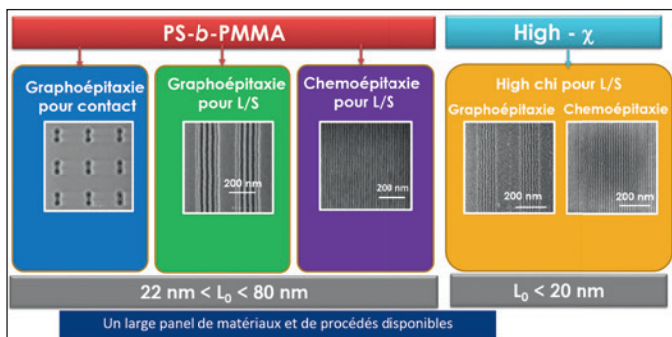


Figure 27

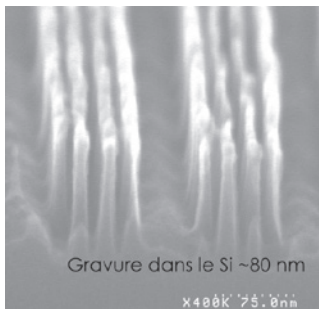
Ces deux séries de microscopie à balayage électronique montrent l'extrême miniaturisation des motifs rendue possible par l'utilisation de matériaux High- χ .

Figure 28

Les matériaux High- χ permettent d'améliorer la résolution des nanostructures gravées dans le silicium.

en électronique (Figure 26). Notamment grâce au copolymère diblocs polystyrène-*b*-PMMA, on peut par graphoépitaxie¹⁶ réduire les contacts en lithographie classique. Ces contacts sont au départ des trous d'environ 100 nanomètres de diamètre. En introduisant un ou plusieurs cylindres de copolymères au centre du trou, on en réduit la taille à environ 10 nm. On sait faire aussi de la graphoépitaxie ligne espace : au lieu d'avoir des grandes lignes avec des espaces de 100 nm, on peut avoir plusieurs petites lignes parallèles espacées d'une dizaine de nanomètres. On peut faire

16. Graphoépitaxie : technique de guidage pour le dépôt des polymères par formation préalable de forme dans la matrice.



aussi de la chemoépitaxie¹⁷ : la contrainte n'est plus exercée par des guides mais par des affinités chimiques qu'on met sur la surface de silicium pour orienter les copolymères à blocs.

Enfin, pour préparer le futur, l'objectif est de travailler sur des matériaux dits High-chi¹⁸ (χ) avec χ paramètre de Flory-Huggins qui caractérise la miscibilité des blocs de copolymères entre eux pour améliorer la résolution des nanostructures.

La feuille de route pour l'avenir est la recherche sur ces matériaux, de dimensions critiques en ligne et espace de l'ordre de 7 nm, et en cylindre aussi de l'ordre de 7 nm (Figure 27). Il faut être capable de graver ces dimensions dans le silicium. On voit ici un exemple de gravure d'environ 80 nm de profondeur dans le silicium à partir de motifs qui font autour de 10 nm de demi-période (Figure 28).

17. Chemoépitaxie : technique de guidage pour le dépôt des polymères grâce aux liaisons chimiques de la matrice.

18. Matériaux dits High-chi (χ) : matériaux dont le paramètre de miscibilité entre les blocs, de Flory Huggins, est très élevé.

L'avenir de la nanolithographie

À travers l'exemple de la lithographie DSA, nous avons illustré comment la structure nanométrique des polymères, lorsqu'elle est bien contrôlée, participe à la fabrication de nano-composants. Cette technologie DSA utilisant les copolymères à blocs permettra d'atteindre les futures générations de réseaux pour l'électronique qu'on appelle notamment le N5. Arkema améliore continuellement son offre DSA couvrant un large éventail de périodes et de processus d'intégration grâce notamment à des collaborations avec le CEA (Commissariat à l'Énergie Atomique), le CNRS avec le LTM (Laboratoire des Technologies de la Microélectronique) ou le LCPO (Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques).

Arkema s'appuie sur une technologie de synthèse flexible et éprouvée offrant une large gamme de copolymères à blocs pour la réduction ou la réparation de contacts, et pour l'organisation de lignes et/ou d'espaces allant de 14 à 80 nm.

Industriellement, cette gamme de matériaux appelés OptiLign™ (**Figure 29**) est développée en collaboration avec son partenaire Brewer Science Inc. Ces matériaux sont centrés sur trois types de matériaux requis pour l'auto-assemblage des polymères à blocs :

- les copolymères à blocs lamellaires et cylindriques ;
- les couches de contrôle de l'énergie de surface ;
- les couches guidantes : polystyrène et PMMA.

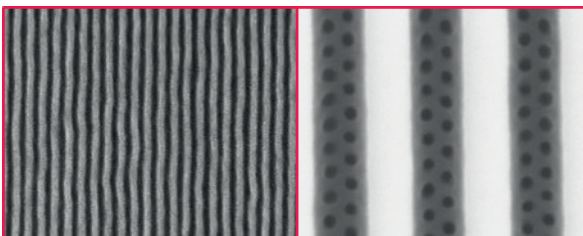


Figure 29

Le système OptiLign™ développé par Arkema et Brewer Science permet l'obtention de morphologies lamellaires et cylindriques très précises.