

Résumé : Développement d'une résine verte écoresponsable à base de biopolymères pour la lithographie : étude des interactions de films de chitosane avec les plasmas de gravure fluorés

Dans un monde où la place du numérique est de plus en plus importante, les puces électroniques sont devenues essentielles au fonctionnement de la société actuelle. Les étapes de lithographie sont des étapes clés de la fabrication de ces dernières et représentent environ 30% du coût d'une puce. Les résines, solvants et développeurs nécessaires pour ce procédé sont des produits chimiques issus majoritairement de l'industrie du pétrole et beaucoup sont dangereux pour la santé et l'environnement. Le projet ANR Lithogreen propose donc de remplacer ces produits dans le procédé par un polymère biosourcé, le chitosane, comme résine de lithographie et l'eau comme solvant et développeur.

Dans ce contexte, le travail de thèse est focalisé sur l'étape de transfert des motifs de la résine dans le substrat par gravure plasma fluoré. Il s'est focalisé particulièrement sur les interactions qui se produisent entre la résine et les espèces du plasma de gravure fluoré lors du transfert. Pour maîtriser ce transfert, il a été choisi d'étudier séparément les interactions qui se produisent en surface et celles qui se déroulent plus en profondeur. Les analyses de surface (WCA, AFM, XPS et ToF-SIMS) ont permis de caractériser l'hydrophobicité, la rugosité et la chimie de surface. Les interactions plus en profondeur ont été caractérisées par des techniques analysant l'intégralité du film comme la chromatographie SEC et la spectroscopie infrarouge. En final, le transfert dans un masque dur de silice de motifs définis dans la résine par photolithographie à 193 nm et par lithographie par nano-impression a été étudié et témoigne de l'applicabilité de cette biorésine.

Mots clés : lithographie, gravure, plasma fluoré, interactions, nano-impression

Abstract : Development of an ecoresponsible biopolymer-based green resist for lithography: study of the interactions of chitosan films with fluorinated etching plasmas

In today's increasingly digital world, electronic chips have become essential to the functioning of today's society. Lithography is a key stage in chip manufacture, accounting for around 30% of the cost of a chip. The resists, solvents and developers required for this process are mainly oil-based chemicals, many of them hazardous to health and the environment. The ANR Lithogreen project therefore proposes to replace these products in the process with a biosourced polymer, chitosan, as the lithography resist, and water as the solvent and the developer.

In this context, the thesis work focuses on the resist pattern transfer step in the substrate by fluorinated plasma etching. In particular, it focused on the interactions that occur between the resist and the species of the fluorinated etching plasma. To control this transfer, it was decided to study separately the interactions occurring at the surface and those that take place deeper down. Surface analyses (WCA, AFM, XPS and ToF-SIMS) were used to characterize hydrophobicity, roughness and surface chemistry. Deeper interactions were characterized by full-film techniques such as SEC chromatography and infrared spectroscopy. Finally, the transfer into a silica hard mask of patterns defined in the resist by photolithography at 193 nm and by nanoimprint lithography was studied, testifying to the applicability of this bioresist.

Keywords : photolithography, etching, fluorinated plasma, interactions, nanoimprint