

Des résines biosourcées pour la lithographie



La lithographie est une technique qui permet de transférer des motifs dans la matière. Elle est notamment extrêmement employée en microélectronique (notamment pour faire des microprocesseurs) ou par exemple dans la filière photovoltaïque pour implanter les pistes métalliques sur les cellules. Son principe est de faire appel à des couches de résines déposées sur le substrat à travailler (à creuser ou à couvrir) sur lesquelles on va dessiner un motif via un masque et une attaque lumineuse (ou via un faisceau laser). Les zones de la résine qui auront ainsi été dessinées et « photo-attaquées » sont ensuite retirées avec un solvant : c'est la phase où on révèle (ou « développe ») le motif. Ensuite, ces zones libérées seront travaillées soit par gravure soit par dépôt, la résine en place protégeant le reste du substrat (faisant office de masque protecteur). Ainsi, la fabrication d'un microprocesseur fait appel à 200 étapes mettant en jeu une vingtaine de motifs différents.

Cette technique générique qui se décline avec plusieurs méthodes de fabrication du masque en résine et plusieurs approches de gravure et de dépôt ensuite, a pour point commun la nécessité de consommer de grandes quantités de résines inscriptibles. Actuellement pétrosourcées et formulées en phase solvant, ces résines (notamment le PMMA) pèsent négativement sur l'impact environnemental de la filière lithographique essentiellement par leur formulation (filiale fossile et émission de COV lors de leur polymérisation) et par la nécessité d'utiliser pour révéler les motifs un solvant toxique, le TMAH (hydroxyde de tétra-méthyl ammonium), ce qui génère des effluents coûteux à traiter. D'où l'intérêt, avec la croissance de ce marché de la lithographie, d'étudier des alternatives à ces résines inscriptibles qui soient plus vertueuses au plan environnemental. Et c'est précisément ce qu'ont fait les équipes des laboratoires INL (Institut des nanotechnologies de Lyon) et IMP (Ingénierie des Matériaux polymères) dans le projet Lithogreen. Ces chercheurs ont tout d'abord identifié des polymères issus de la biomasse qui présentaient les caractéristiques techniques nécessaires à un usage en résine photo-inscriptible, donc ayant notamment un caractère filmogène important

(pour faire des couches fines) et des réactions de modification de structure sous insolation lumineuse permettant ensuite de révéler le motif. Ils se sont ainsi intéressés à deux types de polysaccharides, les chitosanes (issus des exosquelettes d'arthropodes, tels que les crevettes) et les alginates. Ils ont ainsi démontré le potentiel d'usage de certains de ces polymères naturels et surtout la faisabilité de production d'une résine pour lithographie à base de polysaccharides mis en solution aqueuse. « *Le savoir-faire qu'on a développé repose ainsi à la fois sur le choix du polymère, sa concentration dans la formulation et la manière dont on le dissout* », précise-t-on au sein de l'équipe Lithogreen. Avec cette première étape, deux impacts environnementaux sont réduits avec un contenu en carbone neutre et une absence d'émissions de COV à l'usage. Mais l'approche biosourcée du projet a également apporté un gain très important à l'étape de révélation car celle-ci peut s'opérer désormais avec de l'eau pure, sans aucun solvant toxique et donc avec des effluents à faible impact environnemental. Tous les cas d'étapes de lithographie n'ont pas été encore adressés à ce jour. En l'occurrence, pour la phase de photo-inscription de la résine, le projet a permis de prouver la performance de certaines de ces nouvelles résines avec les techniques de faisceau laser pour obtenir des fortes résolutions comme l'attend le marché. Pour les résines photo-inscriptibles par UV, des avancées ont aussi été enregistrées mais il faut encore gagner en performance. Point important également, en aval du dépôt et du travail de la résine, la question de la tenue du matériau lors de la gravure plasma a été totalement validée. La gravure plasma est selon les chercheurs la technique la plus contraignante pour une résine, d'où ce choix de validation. Actuellement, les chercheurs estiment qu'ils peuvent avec ce type de résines répondre à 10% des étapes de lithographie de la fabrication d'un microprocesseur.

Cette première étape de développement de la résine (qui a donné lieu à un dépôt de brevet au printemps) et de validation de sa tenue à la gravure plasma constituent en tous cas une preuve de concept suffisamment avancée pour intéresser le marché. L'objectif est donc

aujourd'hui de monter en maturité (la Satt Pulsalys accompagne pour cela le projet) pour adresser très précisément les attentes industrielles. Les contacts engagés avec des utilisateurs finaux de ces résines montrent qu'il y a effectivement un intérêt réel, notamment avec les atouts environnementaux et économiques (sur le traitement d'effluents) d'une solution biosourcée. Néanmoins il semble plus vraisemblable que l'usage de ces résines se fera avec la conception de nouveaux produits, pensés dès le départ avec ces techniques de production, plutôt qu'en changement sur une ligne existante. La filière photovoltaïque pourrait être parmi les premières à sauter le pas, plus sensible au discours, mais aussi parce qu'au plan technique, les exigences de résolution des motifs (pour les pistes métalliques des cellules) n'est pas aussi ultime qu'en microélectronique. Au plan financier, quelques éléments ont été validés avec les producteurs de résines, montrant que le prix de vente de la future résine serait d'ores et déjà compétitif. Il est vrai aussi que l'approvisionnement en polysaccharides, que ce soit les chitosanes ou les alginates, est déjà structuré et ne pose pas de problème d'industrialisation, avec des prix déjà établis.

Pour les deux équipes engagées aujourd'hui dans Lithogreen, et qui sont distinguées par les Trophées de la recherche publique Energie-Environnement-Climat remis à World Efficiency cette semaine, ces premiers résultats déjà probants ouvrent la voie à bien d'autres pistes de développement. D'autres types de biopolymères, notamment issus des filières biotechnologiques (produits par des microorganismes) ou d'autres co-produits alimentaires (notamment le petit lait), pourraient venir grossir la gamme de résines pour la lithographie et permettre d'élargir les usages. Le marché est en tous cas suffisamment attractif pour activement tirer ces recherches vers l'industrialisation : d'un marché mondial de 3 Md\$ en 2013, les résines devraient passer à 3,8 Md\$ en 2017 et atteindre 4,6 Md\$ en 2020.

INL > yann.chevolot@ec-lyon.fr

> jean-louis.leclercq@ec-lyon.fr

IMP > thierry.delair@univ-lyon1.fr

SATT Pulsalys > lilian.martinez@pulsalys.fr