

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.05.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 01.12.17 Bulletin 17/48.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public — FR.

72 Inventeur(s) : TIRON RALUCA, POSSEME NICOLAS, CHEVALIER XAVIER et NAVARRO CHRISTOPHE.

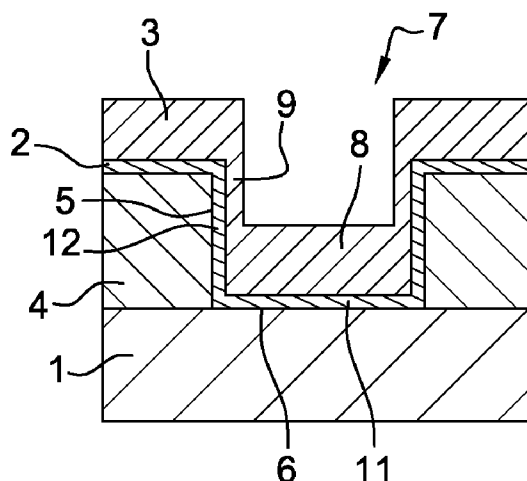
73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES Etablissement public.

74 Mandataire(s) : CABINET CAMUS LEBKIRI Société à responsabilité limitée.

54 PROCÉDE DE FORMATION D'UN MOTIF DE GUIDAGE FONCTIONNALISE POUR UN PROCÉDE DE GRAPHO-ÉPITAXIE.

57 L'invention concerne un procédé de formation d'un motif de guidage fonctionnalisé destiné à un procédé de grapho-épitaxie, comportant les étapes suivantes :

- formation d'un motif de guidage (4) sur un substrat (1), le motif de guidage (4) comportant une cavité (7) comportant un fond (6) et des parois latérales (5);
- formation d'une première couche de fonctionnalisation (2) sur le motif de guidage (4), la première couche de fonctionnalisation (2) comportant une partie horizontale (11) déposée sur le fond (6) de la cavité (7) et une partie verticale (12) déposée sur les parois latérales (5) de la cavité (7);
- (103) formation d'une couche protectrice (3) sur la première couche de fonctionnalisation (2) dans la cavité (7);
- gravure de la couche protectrice (3) de façon à ne conserver qu'une partie horizontale (8) de la couche protectrice, la partie horizontale (8) étant présente sur le fond (6) de la cavité (7) et présentant une épaisseur inférieure à 15 nm;
- gravure sélective de la partie verticale (12) de la première couche de fonctionnalisation (2).



PROCÉDÉ DE FORMATION D'UN MOTIF DE GUIDAGE FONCTIONNALISÉ POUR UN PROCÉDÉ DE GRAPHO-ÉPITAXIE

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 La présente invention concerne un procédé de formation d'un motif de guidage fonctionnalisé destiné à un procédé de grapho-épitaxie. La présente invention concerne également un procédé de grapho-épitaxie utilisant un motif de guidage fonctionnalisé obtenu par un tel procédé.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

- 10 Le besoin en procédés permettant de réaliser des objets présentant des dimensions toujours plus réduites augmente en permanence, et ce, en raison de la tendance à la miniaturisation des composants électroniques.

Parmi les techniques de lithographie alternatives les plus prometteuses, on peut citer les techniques de lithographie utilisant l'auto-assemblage des copolymères à bloc.

- 15 Un copolymère à bloc est un polymère composé de plusieurs blocs de monomères, par exemple de deux blocs de monomères A et B, de natures chimiques différentes, reliés entre eux par une liaison covalente. Lorsque l'on donne suffisamment de mobilité aux chaînes, par exemple en chauffant, la chaîne A et la chaîne B ont tendance à se séparer en phase et à se réorganiser pour former des structures
20 parfaitement organisées, comme par exemple un réseau bidimensionnel comportant des sphères de A dans une matrice de B, ou bien des cylindres de A dans une matrice de B, ou encore des lamelles de A et des lamelles de B intercalées.

- Les copolymères à bloc ont donc la propriété de former des motifs qui peuvent être contrôlés grâce au ratio de monomères. En outre, la périodicité des motifs formés
25 par les copolymères à bloc est directement liée à la masse molaire des copolymères à bloc, de sorte qu'en contrôlant cette masse molaire, on peut contrôler la résolution des motifs qu'ils forment.

Ces propriétés des copolymères à bloc sont utilisées dans le cadre des procédés de grapho-épitaxie. Les procédés de grapho-épitaxie consistent généralement à réaliser

des motifs de guidage à la surface d'un substrat, ces motifs de guidage définissant des cavités à l'intérieur desquelles les copolymères à bloc vont être déposés pour former des motifs secondaires de meilleure résolution.

5 Toutefois, il est difficile de contrôler l'orientation des motifs secondaires par rapport aux motifs de guidage.

En effet, l'orientation des motifs secondaires par rapport aux motifs de guidage dépend des interactions des blocs de monomère du copolymère à bloc avec les surfaces du motif de guidage, avec celles du substrat et avec l'air.

10 Si le guide présente la même affinité préférentielle avec une des deux phases du copolymère à bloc au fond et sur les parois de la cavité de guidage, alors cette phase va s'auto-organiser à l'interface avec le guide. Ainsi le domaine qui devrait être enlevé préférentiellement lors de l'étape de révélation ne traversera pas la hauteur entière du motif de guidage et une couche résiduelle de l'autre phase du polymère va se former à l'interface avec le substrat. Ceci sera une limitation pour le
15 transfert par gravure des copolymères à bloc par la suite.

Le cas le plus avantageux est de générer des motifs de guidage présentant un fond de la cavité neutre (interaction équivalentes des deux blocs avec le substrat) et avec des bords de la cavité préférentiellement affines avec une des deux phases du polymère. Dans ce cas le domaine du polymère sacrificiel qui va être retiré
20 sélectivement lors de l'étape de révélation, traverse toute l'épaisseur jusqu'à l'interface avec le substrat, ce qui est très avantageux pour l'étape de transfert des motifs dans le substrat par gravure (ref R.Tiron et al, SPIE 2015).

De plus, dans le cas d'un copolymère à bloc type A-b-B le contrôle des énergies d'interaction avec la surface peut se faire par exemple en greffant des copolymères
25 statistiques type A-r-B de composition judicieusement choisie. (ref X.Chevalier et al, SPIE 2011).

Des procédés de l'art antérieur ont proposé de contrôler ces interactions en greffant un polymère statistique au fond de la cavité tandis que les parois de la cavité restent nues. Pour ce faire, le polymère statistique est dilué puis il est déposé par dépôt à la
30 tournette (également appelé « spin coating »). Lors du recuit de greffage, une faible

épaisseur du polymère statistique se fixe alors sur le fond de la cavité tandis que les parois de la cavité restent nues. Toutefois, lorsque sur le même substrat de silicium on a des motifs de guidage avec des densités variables, même si le procédé fonction pour un motif donné, pour des guides avec une densité plus importantes, cette
5 technique ne marche pas car la couche de polymère statistique se dépose aussi sur les parois de la cavité.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention vise à remédier aux inconvénients de l'état de la technique en proposant un procédé permettant de former un motif de guidage pour la grapho-épitaxie dans
10 lequel le fond et les parois des cavités du motif de guidage sont fonctionnalisées différemment, quelle que soit la densité du motif de guidage.

Pour ce faire, est proposé selon un premier aspect de l'invention, un procédé de formation d'un motif de guidage fonctionnalisé destiné à un procédé de grapho-épitaxie, le procédé comportant les étapes suivantes :

- 15 - formation d'un motif de guidage sur un substrat, le motif de guidage comportant une cavité comportant un fond et des parois latérales ;
- formation d'une première couche de fonctionnalisation sur le motif de guidage, la première couche de fonctionnalisation comportant une partie horizontale déposée sur le fond de la cavité et une partie verticale déposée sur les parois
20 latérales de la cavité ;
- dépôt d'une couche protectrice dans la cavité ;
- gravure de la couche protectrice de façon à ne conserver qu'une partie horizontale de la couche protectrice, la partie horizontale étant déposée sur le fond de la cavité, la partie horizontale présentant une épaisseur inférieure à
25 15 nm ;
- gravure sélective de la partie verticale de la première couche de fonctionnalisation.

Le procédé permet donc de former un motif de guidage comportant au moins une cavité dont le fond est fonctionnalisé différemment des parois latérales. Le procédé est efficace quelle que soit la densité des cavités dans le motif de guidage.

5 L'expression « gravure sélective d'une partie » signifie que seule cette partie est gravée. Ainsi, à titre d'exemple, lors de la gravure sélective d'une partie verticale d'une couche, seule la partie verticale de cette couche est gravée, tandis que la partie horizontale de cette couche et les autres couches ne sont pas gravées.

10 Le procédé est particulièrement avantageux car la partie horizontale de la couche protectrice permet de protéger la partie horizontale de la première couche de fonctionnalisation des étapes ultérieures du procédé et particulièrement des étapes agressives qui pourraient en altérer la qualité (par exemple des étapes de gravure plasma). Le procédé selon le premier aspect de l'invention peut également présenter une ou plusieurs des caractéristiques ci-après prises individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles.

15 Selon un mode de réalisation, le procédé comporte en outre les étapes suivantes :

- gravure sélective de la partie horizontale de la couche protectrice ;
- formation d'une deuxième couche de fonctionnalisation, la deuxième couche de fonctionnalisation comportant une partie horizontale déposée sur la partie horizontale de la première couche de fonctionnalisation et une partie verticale
20 déposée sur les parois latérales de la cavité ;
- gravure sélective de la partie horizontale de la deuxième couche de fonctionnalisation.

Selon un autre mode de réalisation, le procédé comporte en outre les étapes suivantes :

- 25
- formation d'une deuxième couche de fonctionnalisation, la deuxième couche de fonctionnalisation comportant une partie horizontale déposée sur la partie horizontale de la couche protectrice et une partie verticale déposée sur les parois latérales de la cavité ;

- gravure sélective de la partie horizontale de la deuxième couche de fonctionnalisation ;
- gravure sélective de la partie horizontale de la couche protectrice.

La partie horizontale de la couche protectrice permet, quelle que soit la nature des premières et deuxièmes couches de fonctionnalisation, de ne pas greffer la deuxième couche de fonctionnalisation à la place de la première couche de fonctionnalisation lors de la formation de la deuxième couche de fonctionnalisation en évitant que les deux couches de fonctionnalisation soient en contact.

Selon un mode de réalisation, la couche protectrice peut être déposée de façon à comporter une partie horizontale déposée sur la partie horizontale de la première couche de fonctionnalisation et une partie verticale déposée sur la partie verticale de la première couche de fonctionnalisation.

Dans ce cas, la partie horizontale de la couche protectrice peut être plus épaisse que sa partie verticale, ce qui permet de pouvoir conserver une partie de l'épaisseur de la partie horizontale de la couche protectrice même lorsque la partie verticale de la couche protectrice est gravée par une technique de gravure isotrope. Alternativement, on pourrait envisager de réaliser une couche protectrice d'épaisseur constante, mais de graver uniquement la partie verticale de la couche protectrice par une technique de gravure anisotrope.

Une couche protectrice d'épaisseur variable peut être obtenue par une technique de dépôt conforme.

Selon un autre mode de réalisation, la couche protectrice peut être déposée de façon à remplir entièrement la cavité. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche protectrice est diminuée jusqu'à ce qu'on ne conserve qu'une partie horizontale au fond de la cavité, d'épaisseur inférieure à 15 nm. Avantageusement, la couche protectrice est déposée par évaporation, ce qui permet de la déposer à température ambiante. La couche protectrice peut également être déposée par pulvérisation en phase vapeur.

Selon différents modes de réalisation :

- la couche protectrice peut être gravée par une technique de gravure humide utilisant une solution d'acide fluorhydrique ou d'acide phosphorique ; ou alors
- la couche protectrice peut être gravée par une technique de gravure plasma isotrope.

5 Avantageusement, la partie verticale de la première couche de fonctionnalisation est gravée par une technique de gravure plasma isotrope. En effet, comme la partie horizontale de la première couche de fonctionnalisation est protégée par la partie horizontale de la couche protectrice, on peut graver de manière sélective la partie verticale de la première couche de fonctionnalisation uniquement en utilisant une
10 technique de gravure plasma isotrope. La gravure plasma isotrope utilisée peut être une gravure en plasma oxydant ou réducteur.

Avantageusement, la partie horizontale de la deuxième couche de fonctionnalisation est gravée par une technique de gravure plasma anisotrope, ce qui permet de conserver la partie verticale de la couche de fonctionnalisation, même si celle-ci n'est
15 pas protégée.

Avantageusement, la partie horizontale de la couche protectrice est gravée par gravure humide en utilisant une solution d'acide fluorhydrique ou d'acide phosphorique. On peut ainsi graver uniquement la couche protectrice tandis que le motif de guidage et les couches de fonctionnalisation ne sont pas gravés.

20 Un deuxième aspect de l'invention concerne un procédé de grapho-épitaxie comportant un procédé de réalisation d'un motif de guidage selon le premier aspect de l'invention et une étape de dépôt d'un copolymère à bloc dans la cavité.

Avantageusement, le copolymère à bloc comporte au moins deux blocs de monomères, la première couche de fonctionnalisation présentant une affinité
25 équivalente avec tous les blocs de monomères.

Avantageusement, la deuxième couche de fonctionnalisation présente une affinité préférentielle avec un des blocs de monomères.

On peut ainsi réaliser des motifs secondaires grâce au copolymère à bloc qui présentent une orientation perpendiculaire au substrat.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description détaillée qui suit, en référence aux figures 1a à 1h annexées, qui illustrent différentes étapes d'un procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

- 5 Les figures 2a à 2i représentent les étapes d'un procédé selon d'autres modes de réalisation de l'invention.

Pour plus de clarté, les éléments identiques ou similaires sont repérés par des signes de références identiques sur l'ensemble des figures.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE D'AU MOINS UN MODE DE RÉALISATION

- 10 Les figures 1a à 1h représentent les étapes d'un procédé de fabrication d'un motif de guidage pour grapho-épitaxie selon un mode de réalisation de l'invention.

- En référence à la figure 1h, ce procédé permet d'obtenir un motif de guidage 4 pour grapho-épitaxie comportant au moins une cavité 7 dont le fond 6 est fonctionnalisé de façon à présenter une première affinité avec le copolymère à bloc qui sera
15 déposé dans cette cavité, tandis que les parois latérales 5 sont fonctionnalisées de façon à présenter une deuxième affinité avec le copolymère qui sera déposé dans la cavité.

- Pour ce faire, en référence à la figure 1a, le procédé comporte une première étape 101 de formation d'un motif de guidage 4 sur un substrat 1. Le motif de guidage 4 comporte au moins une cavité 7. La cavité 7 comporte un fond 6 et des
20 parois latérales 5 s'étendant suivant une direction sécante à la surface du substrat. Plus précisément, les parois latérales 5 s'étendent de préférence suivant une direction perpendiculaire à la surface du substrat. La cavité 7 peut présenter différentes géométries. Elle peut ainsi prendre la forme d'un puits cylindrique, d'une
25 tranchée, d'un puits de section rectangulaire... Le motif de guidage 4 est de préférence réalisé dans un matériau inerte à l'acide fluorhydrique (HF) et/ou à l'acide phosphorique (H_3PO_4). Pour cela, selon un premier mode de réalisation, le motif de guidage peut comporter du carbone. Ainsi, le motif de guidage peut être en carbone déposé par centrifugation (également appelé SOC pour spin-on-carbon) ou en toute
30 autre couche carbonée anti-réfléctive. Selon un deuxième mode de réalisation, qui

peut être combiné ou non avec le premier, le motif de guidage peut être recouvert d'une couche résistante à l'acide fluorhydrique (HF) et/ou à l'acide phosphorique (H_3PO_4). Ce deuxième mode de réalisation permet de réaliser le motif de guidage dans tout type de matériau, comme par exemple en oxyde de silicium, puis de le protéger en déposant dessus une couche résistante aux techniques de gravure utilisées lors des étapes ultérieures du procédé. Chaque cavité 7 présente de préférence une profondeur P comprise entre 50 et 300 nm. Chaque cavité 7 présente de préférence une largeur L comprise entre 30 et 200 nm. L'étape 103 de formation du motif de guidage 4 peut comporter les sous-étapes suivantes :

- dépôt d'une ou plusieurs couches sur le substrat ;
- réalisation d'au moins une cavité 7 à travers cette ou ces couches, de préférence par lithographie, par exemple par photolithographie.

En référence à la figure 1b, le procédé comporte ensuite une étape 102 de formation d'une première couche de fonctionnalisation 2 sur le motif de guidage 4. La première couche de fonctionnalisation 2 comporte une partie dite « horizontale » 11 déposée sur le fond 6 de la cavité et une partie dite « verticale » 12 déposée sur les parois latérales 5 de la cavité. La première couche de fonctionnalisation 2 présente une épaisseur sensiblement constante. La première couche de fonctionnalisation 2 présente une épaisseur de préférence comprise entre 2 et 15 nm, et de manière plus préférentielle entre 5 et 12 nm. La première couche de fonctionnalisation 2 est une couche d'un premier polymère. La composition de ce premier polymère est choisie en fonction de l'affinité qu'on souhaite obtenir entre le fond 6 de la cavité 7 et les blocs de monomères du copolymère à bloc qui sera déposé dans cette cavité. Selon différents modes de réalisation, le premier polymère peut être un copolymère statistique, un homopolymère ou tout autre type de polymère greffable pouvant être utilisé pour contrôler des énergies des surfaces, comme par exemple une monocouche auto-assemblée (également appelées SAM pour « self-assembled monolayer »). Le premier polymère pourrait également être un polymère réticulable. Selon un mode de réalisation préférentiel, le premier polymère peut être choisi de façon à ce que les forces d'attraction entre chacun des blocs de monomères du copolymère à bloc et la première couche de fonctionnalisation soient équivalentes. Dans ce cas, lorsque le copolymère à bloc qui sera déposé dans la cavité est du PS-

b-PMMA, la première couche de fonctionnalisation pourra être une couche de PS-r-PMMA, comportant 70% en masse de polystyrène (PS) et 30% en masse de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Selon un autre mode de réalisation, lorsque le copolymère à bloc qui sera déposé dans la cavité est du PS-b-PMMA de morphologie lamellaire, la première couche de fonctionnalisation pourra être une couche de PS-r-PMMA, comportant 50% en masse de polystyrène (PS) et 50 % en masse de poly méthacrylate de méthyle (PMMA).

L'étape 102 de formation de la première couche de fonctionnalisation 2 comporte de préférence une sous-étape de dépôt d'une couche du premier polymère, par exemple par dépôt à la tournette (également appelé « spin-coating » en anglais) sur le motif de guidage 4. Le dépôt à la tournette peut être effectué en diluant le premier polymère dans un solvant organique. Lorsque le premier polymère est du PS-r-PMMA, le solvant organique peut être de l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol (également appelé PGMEA pour « Propylene glycol methyl ether acetate »). Lors de cette sous-étape, la couche du premier polymère recouvre de préférence entièrement le motif de guidage. La concentration de la solution initiale et la vitesse du dépôt seront choisis en conséquence. Ainsi, lorsque la cavité présente une profondeur de 150 nm, la solution du premier polymère dilué dans le solvant organique peut présenter une concentration massique en premier polymère sensiblement égale à 5%. L'étape 102 de formation de la première couche de fonctionnalisation 2 peut ensuite comporter une sous-étape de fixation, également appelé greffage, de la couche du premier polymère sur le motif de guidage 4. Ce greffage peut être effectué par recuit thermique ou photo-réticulation. Le recuit thermique est de préférence effectué à une température sensiblement égale à 250°C, pendant une durée sensiblement égale à 10 minutes. Le recuit thermique peut être effectué sur une table chauffante ou dans un four. L'étape 102 de formation de la première couche de fonctionnalisation 2 peut ensuite comporter une sous-étape de rinçage au cours de laquelle le surplus du premier polymère est enlevé à l'aide d'un solvant. Lorsque le premier polymère est du PS-r-PMMA, le solvant utilisé peut être de l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol (également appelé PGMEA pour « Propylene glycol methyl ether acetate »).

Le procédé comporte ensuite une étape de dépôt d'une couche protectrice 3 dans la cavité.

Selon un mode de réalisation, non représenté, cette couche protectrice 3 peut être déposée de façon à remplir entièrement la cavité 7.

- 5 Selon un autre mode de réalisation, représenté sur la figure 1c, la couche protectrice 3 peut être déposée de façon à comporter une partie dite « horizontale » 8 déposée sur la partie horizontale 11 de la première couche de fonctionnalisation et une partie dite « verticale » 9 déposée sur la partie verticale 12 de la première couche de fonctionnalisation 2.
- 10 Selon un mode de réalisation, la couche protectrice 3 peut être une couche inorganique diélectrique comportant du silicium qui peut être déposée à une température inférieure à 300°C, et de préférence à une température inférieure à 250°C afin de ne pas abimer la première couche de fonctionnalisation lors de son dépôt. Ainsi, la couche protectrice peut être une couche d'un des matériaux
- 15 suivants : SiN, SiOC, SiO₂, SiCBN. La couche protectrice 3 pourrait également être une couche d'un polymère chargé en silicium, comme par exemple une couche antireflet au silicium (également appelée SiARC pour « Silicon-Containing Anti-Reflective Coating »), une couche de HSQ (Ultra Dense hydrogen silsesquioxane) ou encore une couche de poly(diméthylsiloxane) (également appelé PDMS). Selon un autre
- 20 mode de réalisation, la couche protectrice peut également être une couche de HfO₂ ou de TiN.

- Lorsque la couche protectrice comporte une partie horizontale 8 et une partie verticale 9, la partie horizontale 8 de la couche protectrice présente de préférence une épaisseur comprise entre 5 et 15 nm, et plus préférentiellement encore entre 10
- 25 et 15 nm. La partie verticale 9 de la couche protectrice 3 présente avantageusement une épaisseur inférieure à l'épaisseur de la partie horizontale de la couche protectrice afin de pouvoir graver par une technique de gravure isotrope la partie verticale de la couche protectrice 3 tout en conservant au moins une partie de la partie horizontale de la couche protectrice.

Pour ce faire, la couche protectrice 3 est déposée par une technique de dépôt non conforme. Cette technique de dépôt non conforme peut être la pulvérisation en phase vapeur ou le dépôt par évaporation.

5 En référence à la figure 1d, le procédé comporte ensuite une étape 104 de gravure de la couche protectrice 3 de façon à ne conserver qu'une partie horizontale 8 de la couche protectrice déposée au fond de la cavité. A la fin de cette étape, la partie horizontale 8 de la couche protectrice 3 présente une épaisseur inférieure à 15 nm.

La gravure est de préférence une gravure isotrope. Cette étape de gravure n'attaque pas la première couche de fonctionnalisation, ni le motif de guidage, ni le substrat.
10 Lorsque la couche protectrice a été déposée de façon à comporter une partie horizontale et une partie verticale, cette étape de gravure permet de supprimer la partie verticale 9 de la couche protectrice 3 et elle permet également de diminuer l'épaisseur de la partie horizontale 8 de la couche protectrice 3. Lorsque la couche protectrice a été déposée de façon à remplir entièrement la cavité, cette étape de
15 gravure permet de diminuer l'épaisseur de la couche protectrice jusqu'à ce qu'on ne conserve au fond de la cavité qu'une partie horizontale d'épaisseur inférieure à 15 nm.

Différentes techniques de gravure peuvent être utilisées.

Ainsi, selon un premier mode de réalisation, la couche protectrice 3 peut être gravée
20 par une technique de gravure humide. Lorsque la couche protectrice 3 est une couche de SiOC, SiO₂, SiCBN, HFO₂, la gravure humide peut être effectuée en utilisant une solution de gravure comportant de l'acide fluorhydrique.

Lorsque la couche protectrice 3 est une couche de SiN, la gravure humide peut être
25 effectuée à l'aide d'une solution de gravure à base d'acide fluorhydrique ou d'acide phosphorique.

Lorsque la couche protectrice est une couche de TiN, la partie exposée de la couche protectrice peut être gravée par une solution alcaline (SC1).

La durée d'exposition de la couche protectrice à la solution de gravure dépend de la composition de la couche protectrice et de l'épaisseur à graver. Par exemple, la vitesse d'attaque d'une couche de SiN par une solution d'acide fluorhydrique diluée à 1% massique est de 5 angströms par minute. La vitesse d'attaque d'une couche de SiN par une solution d'acide phosphorique diluée à 1% massique est de 40 angströms par minute. La vitesse d'attaque d'une couche de SiO₂ par une solution d'acide fluorhydrique diluée à 1% massique est de 50 angströms par minute.

Selon un deuxième mode de réalisation, la couche protectrice 3 peut être gravée par une technique de gravure plasma. On utilise pour cela de préférence un plasma comportant un gaz de type C_xH_yF_z. La gravure peut être effectuée dans un réacteur de gravure plasma à couplage capacitif ou inductif, et de préférence inductif.

Ainsi, à titre d'exemple, la gravure peut être effectuée en injectant dans le réacteur :

- un flux de 200 cm³/minute d'un gaz de CH₃F ;
- un flux de 200 cm³/minute d'un gaz de dioxygène ;
- un flux de 120 cm³/minute d'un gaz d'hélium ;
- un flux de 5 cm³/minute d'un gaz de SiCl₄.

La gravure peut être effectuée à une pression comprise entre 50 et 80 milliTor, une température de 60°C, une puissance de 400W, et une tension de polarisation de 250V.

Par ailleurs, on peut également pulser la tension de polarisation ou la puissance de la source afin de rendre la gravure plus isotrope. Le paramètre pulsé est de préférence pulsé à une fréquence de 500 Hz selon un cycle opératoire de 50%.

En référence à la figure 1e, le procédé comporte ensuite une étape de gravure sélective de la partie verticale 12 de la première couche de fonctionnalisation 2. La gravure de la partie verticale 12 de la première couche de fonctionnalisation 2 est isotrope. La gravure de la partie verticale 12 de la première couche de fonctionnalisation 2 n'attaque pas la couche protectrice 3, ni le motif de guidage, ni le substrat. Lors de cette étape, seule la partie verticale 12 de la première couche de fonctionnalisation, qui est apparente, est gravée. Pour ce faire, la partie verticale 12

de la première couche de fonctionnalisation 2 peut être gravée par une technique de gravure en plasma oxydant ou réducteur. Cette gravure peut être effectuée dans un réacteur de gravure plasma à couplage capacitif ou inductif.

A titre d'exemple, lorsque la première couche de fonctionnalisation est une couche de carbone de 10 nm d'épaisseur, elle pourra être gravée en injectant dans le réacteur plasma:

- un flux de 200 cm³/minute d'un gaz de SO₂ ;
- un flux de 30 cm³/minute d'un gaz de dioxygène ;
- un flux de 50 cm³/minute d'un gaz d'hélium.

La gravure peut être effectuée à une pression de 10 milliTorr, une température de 60°C, une puissance de 900W, et une tension de polarisation de 200V.

En référence à la figure 1f, le procédé peut ensuite comporter ensuite une étape 106 de formation d'une deuxième couche de fonctionnalisation 13 dans la cavité 7. La deuxième couche de fonctionnalisation 13 comporte une partie dite « horizontale » 14 déposée sur la partie horizontale 8 de la couche protectrice 3 et une partie dite « verticale » 15 déposée sur les parois latérales 5 de la cavité. La deuxième couche de fonctionnalisation 13 présente une épaisseur sensiblement constante. La deuxième couche de fonctionnalisation 13 présente une épaisseur de préférence comprise entre 2 et 15 nm, et de manière plus préférentielle entre 5 et 12 nm. La deuxième couche de fonctionnalisation 13 est une couche d'un deuxième polymère, différent du premier polymère. La composition de ce deuxième polymère est choisie en fonction des interactions voulues entre les parois latérales de la cavité 7 et le copolymère à bloc qui sera déposé dans cette cavité. Selon différents modes de réalisation, le deuxième polymère peut être un copolymère statistique, un homopolymère ou tout autre type de polymère greffable pouvant être utilisé pour contrôler des énergies des surfaces, comme par exemple une monocouche auto-assemblée (également appelées SAM pour « self-assembled monolayer »). Selon un mode de réalisation préférentiel, le deuxième polymère peut être choisi de façon à avoir une interaction préférentielle avec une des phases A ou B du copolymère à bloc. Pour cela, le deuxième polymère pourra être un homopolymère d'une des

phases du copolymère à bloc qui sera déposé dans la cavité. Par exemple, lorsque le copolymère à bloc est PS-b-PMMA, la deuxième couche de fonctionnalisation pourra par exemple être une couche d'un homopolymère de PS ou d'un homopolymère de PMMA.

- 5 L'étape 106 de formation de la deuxième couche de fonctionnalisation 13 comporte de préférence une sous-étape de dépôt d'une couche du deuxième polymère, par exemple par dépôt à la tournette (également appelé « spin-coating » en anglais). Le dépôt à la tournette peut être effectué en diluant le deuxième polymère dans un solvant organique. Ce solvant organique est de préférence de l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol (également appelé PGMEA pour « Propylene glycol methyl ether acetate »).
- 10 Cette première sous-étape de dépôt est effectuée de façon à ce que l'épaisseur du deuxième polymère déposé soit suffisamment importante pour recouvrir entièrement le motif de guidage. La concentration de solution du deuxième polymère et la vitesse de dépôt seront donc choisies en
- 15 fonction de la hauteur du motif de guidage 4, de façon à ce qu'à la fin de l'étape de dépôt du deuxième polymère, la couche du deuxième polymère recouvre entièrement le motif de guidage 4.

Par exemple, lorsque la cavité 7 présente une profondeur P de 150 nm, on peut

20 utiliser une solution du deuxième polymère présentant une concentration massique du deuxième polymère de 5%.

L'étape 106 de formation de la deuxième couche de fonctionnalisation 13 comporte ensuite de préférence une sous-étape de fixation, également appelé greffage, de la

25 couche du deuxième polymère sur le motif de guidage. Ce greffage peut être effectué par recuit thermique ou photo-réticulation. Le recuit thermique peut être effectué sur une table chauffante ou dans un four. L'étape 106 de formation de la deuxième couche de fonctionnalisation 13 peut ensuite comporter une sous-étape de rinçage au cours de laquelle le surplus du premier polymère est enlevé à l'aide d'un

30 solvant. Lorsque le deuxième polymère est du PS ou PMMA, le solvant utilisé peut être de l'acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol (également appelé PGMEA pour « Propylene glycol methyl ether acetate »).

En référence à la figure 1g, le procédé comporte ensuite une étape 107 de gravure sélective de la partie horizontale 14 de la deuxième couche de fonctionnalisation 13. La gravure de la partie horizontale 14 de la deuxième couche de fonctionnalisation 13 est anisotrope de sorte que seule la partie horizontale 14 de cette couche est gravée, tandis que la partie verticale est conservée. En outre, la gravure de la partie horizontale 14 de la deuxième couche de fonctionnalisation 13 est sélective de sorte que la couche protectrice 3, le motif de guidage 4, le substrat ne sont pas gravés lors de cette étape. Pour cela, on peut utiliser une technique de gravure par ions réactifs, une technique de gravure en plasma oxydant ou réducteur ou fluorocarbone (FC).

En référence à la figure 1h, le procédé comporte ensuite une étape 108 de gravure de la partie horizontale 8 de la couche protectrice 3. Cette gravure est sélective de sorte que seule la couche protectrice est gravée, et non pas les couches de fonctionnalisation 2, 13, le motif de guidage ou le substrat. Pour ce faire, on peut utiliser une technique de gravure humide. La gravure humide peut être effectuée en utilisant une solution de gravure à base d'acide fluorhydrique ou d'acide phosphorique.

Le procédé permet donc de fabriquer un motif de guidage pourvu d'une cavité dont le fond est fonctionnalisé avec une première couche de fonctionnalisation tandis que les parois latérales sont fonctionnalisées avec une deuxième couche de fonctionnalisation.

Le motif de guidage peut ensuite être utilisé dans un procédé de grapho-épitaxie, et notamment dans un procédé d'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs (« Directed Self-Assembly », DSA) afin de générer des motifs de très hautes résolution et densité.

Le procédé de grapho-épitaxie peut alors comporter une étape de dépôt d'un copolymère à bloc dans la cavité du motif de guidage.

Ce copolymère à bloc pourrait notamment être un des suivants :

- PS-b-PMMA : polystyrène-block-olyméthylméthacrylate,
- PS-b-PLA : polystyrène-block- acide polylactique,
- PS-b-PEO : polystyrène-block-polyoxyde d'éthylène,
- PS-b-PDMS : polystyrène-block-polydiméthylsiloxane,
- 5 - PS-b-PMMA-b-PEO : polystyrène-block-polyméthylméthacrylate-block-polyoxyde d'éthylène,
- PS-b-P2VP : polystyrène-block-poly(2vinylpyridine).

10 Le copolymère à bloc n'a pas les mêmes affinités avec la première couche de fonctionnalisation et avec la deuxième couche de fonctionnalisation de sorte que la présence de ces couches de fonctionnalisation permet de contrôler l'orientation du motif secondaire réalisé grâce au copolymère à bloc dans la cavité.

15 Les figures 2a à 2i représentent les étapes d'un procédé selon d'autres modes de réalisation de l'invention.

Selon ce mode de réalisation, et en référence à la figure 2a, le procédé comporte une étape 101 de formation d'un motif de guidage 4 sur le substrat 1 comme expliqué en référence à la figure 1a.

20 En référence aux figures 2b et 2c, le procédé comporte ensuite une étape 102 de formation d'une première couche de fonctionnalisation 2 sur le motif de guidage 4. Cette étape est identique à celle décrite en référence à la figure 1b. Ainsi, en référence à la figure 2b, l'étape 102 comporte une sous-étape de dépôt d'une couche du premier polymère 21 sur le motif de guidage 4. En référence à la figure 2c, 25 l'étape 102 de formation de la première couche de fonctionnalisation 2 comporte ensuite une sous-étape de fixation, également appelé greffage, de la couche du premier polymère 21 sur le motif de guidage 4.

Dans ce mode de réalisation, la couche protectrice 3 est formée par la couche du premier polymère 21 utilisée à l'étape 102 pour l'obtention de la première couche de 30 fonctionnalisation 2. Dans ce cas, au lieu d'éliminer totalement la partie de la couche du premier polymère 21 qui n'a pas été greffée comme décrit en référence à la figure 1b, la couche du premier polymère 21 est éliminée seulement partiellement de

façon à laisser subsister une partie horizontale 20 couche du premier polymère. Cette partie horizontale de la couche du premier polymère 20 qui subsiste sur la première couche de fonctionnalisation 2 forme donc une couche protectrice 3. La couche protectrice présente de préférence une épaisseur comprise entre 10 et 15 nm. L'étape d'élimination partielle de la couche du premier polymère de façon à ne conserver que la partie 20 de la couche du premier polymère qui forme la couche protectrice est de préférence effectuée par gravure plasma, éventuellement précédé par une étape de polissage mécano-chimique CMP. Cette étape d'élimination permet également de retirer la partie verticale 12 de la couche de fonctionnalisation 2. A titre d'exemple, si le motif de guidage 4 est réalisée dans du SiO₂ ou un matériau SOG (spin on glass, par exemple un siloxane) et que la couche du premier polymère 21 est une résine organique, comme par exemple du PS-r-PMMA, alors le plasma utilisé pourra être un plasma à base d'O₂ ou d'un mélange Ar/O₂.

Le procédé peut ensuite comporter des étapes identiques à celles décrites en référence aux figures 1f à 1h.

Alternativement, en référence aux figures 2e à 2g, le procédé peut comporter une ou plusieurs des étapes décrites ci-après.

Ainsi, en référence à la figure 2e, il est possible d'éliminer la couche protectrice 3 avant le dépôt de la deuxième couche de fonctionnalisation. On choisira dans ce cas la première et la deuxième couches de fonctionnalisation de sorte que la deuxième couche de fonctionnalisation ne vienne pas se greffer sur la première couche de fonctionnalisation mais uniquement sur les parois latérales 5 de la cavité 7 du motif de guidage 4. Pour ce faire, on peut par exemple choisir pour la première et la deuxième couches de fonctionnalisation deux polymères, tels que le polymère formant la deuxième couche de fonctionnalisation présente une masse molaire supérieure à celle du polymère formant la première couche de fonctionnalisation.

En référence aux figures 2f et 2g, le procédé peut ensuite comporter une étape de formation d'une deuxième couche de fonctionnalisation 13. La deuxième couche de fonctionnalisation présente donc une masse molaire inférieure à celle de la première couche de fonctionnalisation. La deuxième couche de fonctionnalisation peut être déposée par un procédé analogue à celui décrit en référence à la figure 1f.

En référence à la figure 2h, le procédé peut également comporter une étape de formation d'un motif en copolymère à bloc 22 dans la cavité 7.

- 5 Naturellement, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits en référence aux figures et des variantes pourraient être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. Les couches de fonctionnalisation pourraient ainsi présenter d'autres compositions que celles décrites précédemment. De même, d'autres copolymères à bloc pourraient être utilisés. L'invention n'est pas non plus limitée aux
- 10 solvants donnés à titre d'exemple dans la description détaillée. Par ailleurs, l'invention a été décrite dans le cas où le motif de guidage comporte une seule cavité. Toutefois, elle est applicable quel que soit le nombre de cavités dans le motif de guidage.
- 15 Par ailleurs, la deuxième couche de fonctionnalisation n'est pas nécessaire, lorsque les parois latérales du motif de guidage présentent déjà le caractère recherché (neutre ou avec l'affinité voulu avec le copolymère à bloc). Dans ce cas, le procédé peut comporter une étape de formation d'un motif en copolymère à bloc 22 dans la cavité 7 directement après l'étape (Fig.2e) de formation de la partie horizontale de la
- 20 première couche de fonctionnalisation sur le fond de la cavité, comme représenté sur la figure 2i.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un motif de guidage (4) fonctionnalisé destiné à un procédé de grapho-épitaxie, le procédé comportant les étapes suivantes :

- 5 - (101) formation d'un motif de guidage (4) sur un substrat (1), le motif de guidage (4) comportant une cavité (7) comportant un fond (6) et des parois latérales (5) ;
- 10 - (102) formation d'une première couche de fonctionnalisation (2) sur le motif de guidage (4), la première couche de fonctionnalisation (2) comportant une partie horizontale (11) déposée sur le fond (6) de la cavité (7) et une partie verticale (12) déposée sur les parois latérales (5) de la cavité (7) ;
- 15 - (103) formation d'une couche protectrice (3) sur la première couche de fonctionnalisation (2) dans la cavité (7) ;
- 20 - (104) gravure de la couche protectrice (3) de façon à ne conserver qu'une partie horizontale (8) de la couche protectrice, la partie horizontale (8) étant présente sur le fond (6) de la cavité (7) et présentant une épaisseur inférieure à 15 nm ;
- 25 - (105) gravure sélective de la partie verticale (12) de la première couche de fonctionnalisation (2).

2. Procédé selon la revendication 1, comportant en outre les étapes suivantes :

- gravure sélective de la partie horizontale (8) de la couche protectrice (3) ;
- 25 - formation d'une deuxième couche de fonctionnalisation (13), la deuxième couche de fonctionnalisation (13) comportant une partie horizontale (14) déposée sur la partie horizontale (11) de la première couche de fonctionnalisation (2) et une partie verticale (15) déposée sur les parois latérales (5) de la cavité (7) ;

- (107) gravure sélective de la partie horizontale (14) de la deuxième couche de fonctionnalisation (13).

3. Procédé selon la revendication 1, comportant en outre les étapes suivantes :

- 5 - (106) formation d'une deuxième couche de fonctionnalisation (13), la deuxième couche de fonctionnalisation (13) comportant une partie horizontale (14) déposée sur la partie horizontale (8) de la couche protectrice (3) et une partie verticale (15) déposée sur les parois latérales (5) de la cavité (7) ;
 - 10 - (107) gravure sélective de la partie horizontale (14) de la deuxième couche de fonctionnalisation (13) ;
 - (108) gravure sélective de la partie horizontale (8) de la couche protectrice (3).
4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel la couche protectrice (3) est déposée par évaporation.
- 15 5. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, dans lequel la couche protectrice (3) est gravée par une technique de gravure humide utilisant une solution d'acide fluorhydrique ou d'acide phosphorique.
6. Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, dans lequel la couche protectrice (3) est gravée par une technique de gravure plasma isotrope.
- 20 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la partie verticale (12) de la première couche de fonctionnalisation (2) est gravée par une technique de gravure plasma isotrope.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes lorsqu'elle dépend de la revendication 3, dans lequel la partie horizontale (14) de la deuxième couche de
- 25 fonctionnalisation (13) est gravée par une technique de gravure plasma anisotrope.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la partie horizontale (8) de la couche protectrice (3) est gravée par gravure humide en utilisant une solution d'acide fluorhydrique ou d'acide phosphorique.
- 5 10. Procédé de grapho-épitaxie comportant un procédé de réalisation d'un motif de guidage selon l'une des revendications précédente et une étape de dépôt d'un copolymère à bloc dans la cavité.
- 10 11. Procédé de grapho-épitaxie selon la revendication précédente, dans lequel le copolymère à bloc comporte au moins deux blocs de monomères, la première couche de fonctionnalisation présentant une affinité équivalente avec tous les blocs de monomères, la deuxième couche de fonctionnalisation présentant une affinité préférentielle avec un des blocs de monomères.

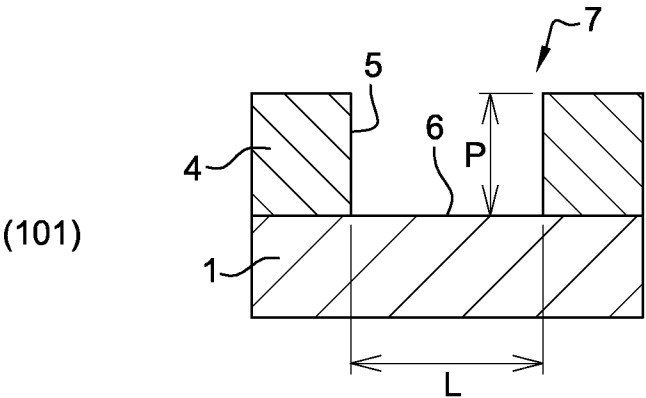


Fig. 1a

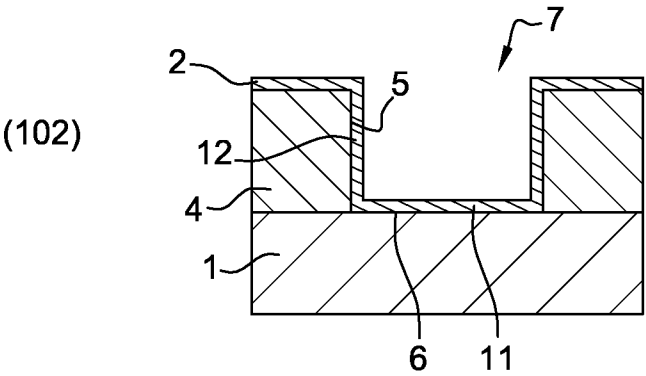


Fig. 1b

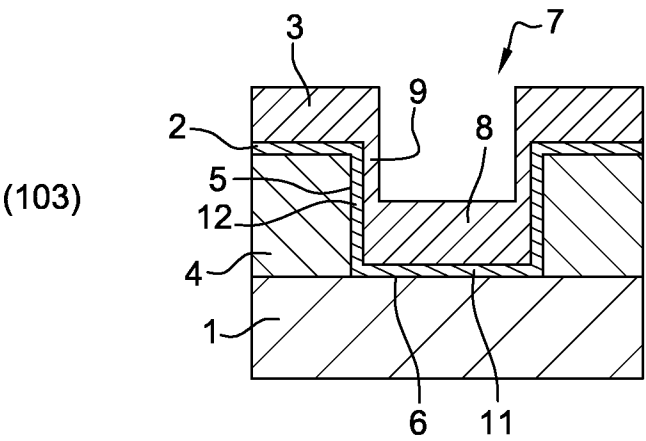
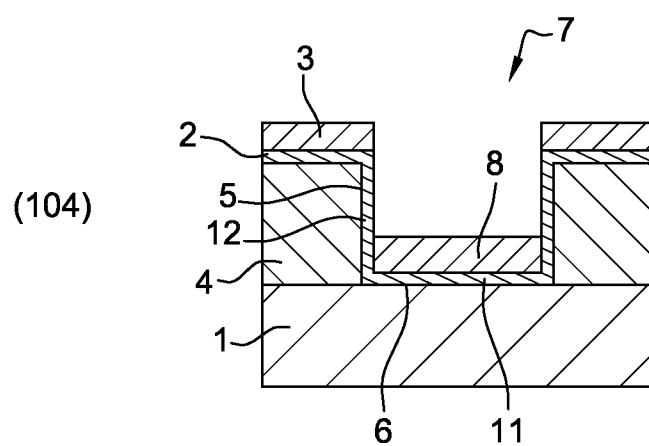
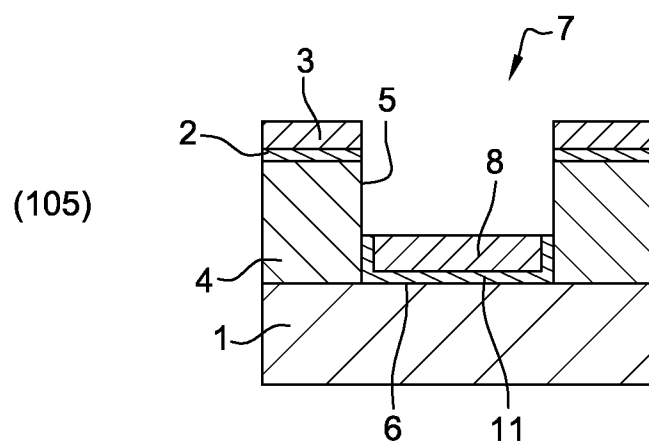
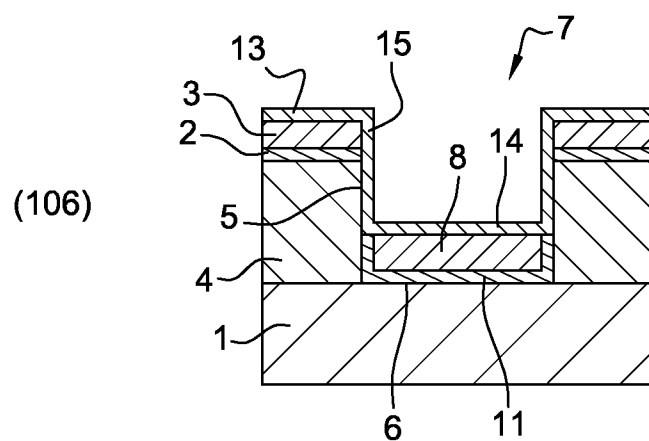


Fig. 1c

2 / 4

**Fig. 1d****Fig. 1e****Fig. 1f**

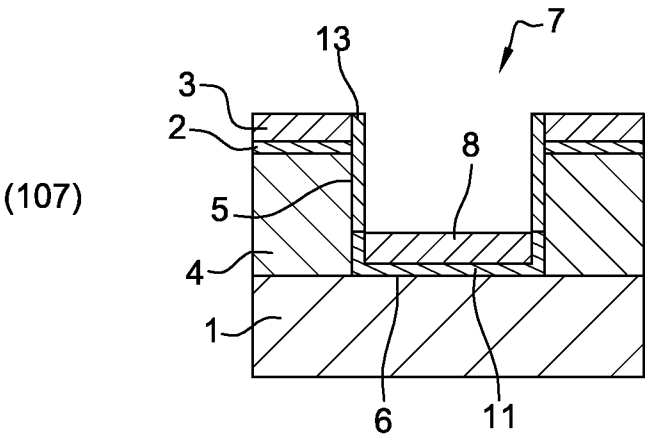


Fig. 1g

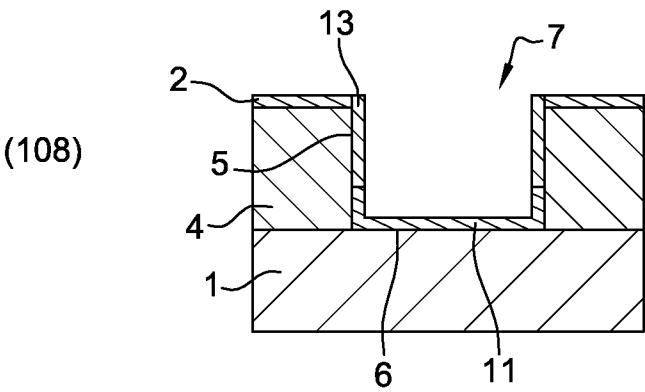
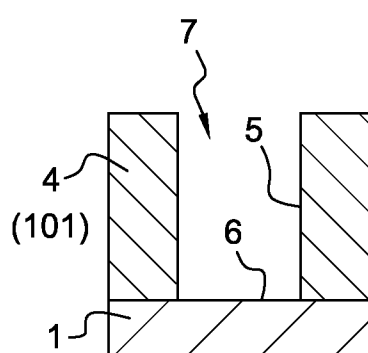
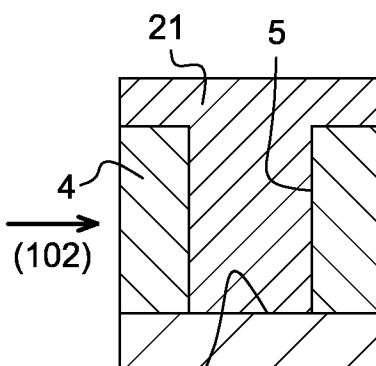
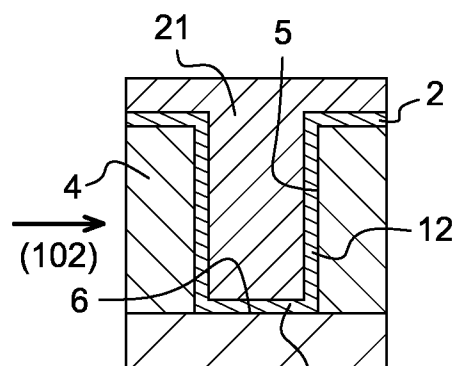
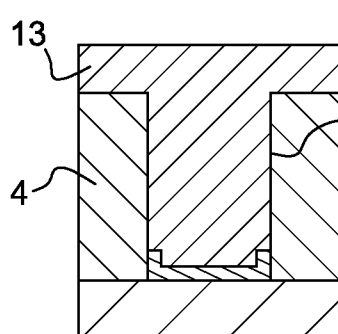
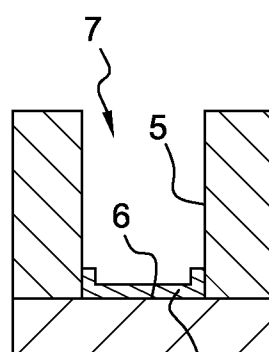
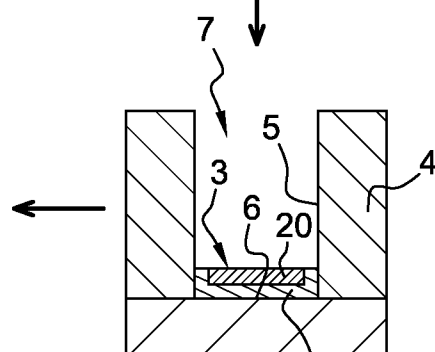
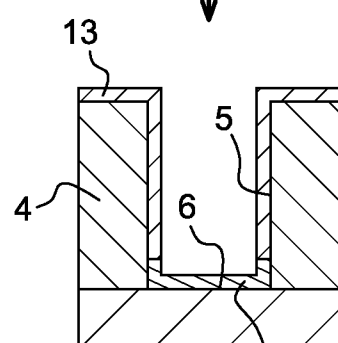
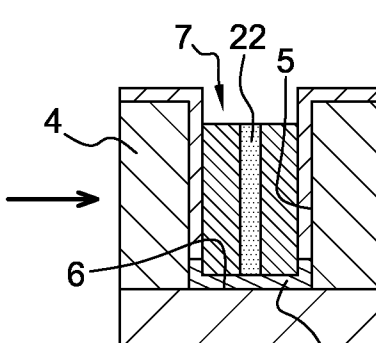
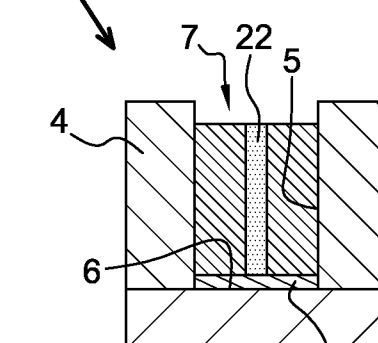


Fig. 1h

4 / 4

**Fig. 2a****Fig. 2b****Fig. 2c****Fig. 2f****Fig. 2e****Fig. 2d****Fig. 2g****Fig. 2h****Fig. 2i**



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 825246
FR 1654793

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2015/249112 A1 (TAKEGUCHI NAOKI [JP] ET AL) 3 septembre 2015 (2015-09-03) * alinéas [0069] - [0078]; figures 10b-10e, 11a *	1, 7, 9	H01L21/027 H01L21/3065 H01L21/033 H01L21/306
A	US 2015/076108 A1 (CHANG YU-SHENG [TW]) 19 mars 2015 (2015-03-19) * alinéas [0010] - [0018]; figures 1-6 *	1-11	
A	US 2016/077264 A1 (KANG MIN HYUCK [KR] ET AL) 17 mars 2016 (2016-03-17) * alinéas [0068], [0081] - [0104]; figures 10-16 *	1-11	
A	US 8 853 085 B1 (ABDALLAH JASSEM A [US] ET AL) 7 octobre 2014 (2014-10-07) * colonne 5 - colonne 6; figures 1-5 *	1-11	
A	EP 2 276 690 A2 (MICRON TECHNOLOGY INC [US]) 26 janvier 2011 (2011-01-26) * alinéas [0025], [0026], [0052] - [0065] *	1-11	
A	TIRON R ET AL: "Template affinity role in CH shrink by DSA planarization", OPTOMECHATRONIC MICRO/NANO DEVICES AND COMPONENTS III : 8 - 10 OCTOBER 2007, LAUSANNE, SWITZERLAND; [PROCEEDINGS OF SPIE , ISSN 0277-786X], SPIE, BELLINGHAM, WASH, vol. 9423, 19 mars 2015 (2015-03-19), pages 942317-942317, XP060051606, DOI: 10.1117/12.2085819 ISBN: 978-1-62841-730-2 * 3.3 Process window dependency of under layer *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01L G03F B81C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 janvier 2017		Szarowski, Anne	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 825246
FR 1654793

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	CHOI JONATHAN W ET AL: "A facile route for fabricating graphene nanoribbon array transistors using graphoepitaxy of a symmetric block copolymer", OPTOMECHATRONIC MICRO/NANO DEVICES AND COMPONENTS III : 8 - 10 OCTOBER 2007, LAUSANNE, SWITZERLAND; [PROCEEDINGS OF SPIE , ISSN 0277-786X], SPIE, BELLINGHAM, WASH, vol. 9428, 17 mars 2015 (2015-03-17), pages 94280T-94280T, XP060051918, DOI: 10.1117/12.2085836 ISBN: 978-1-62841-730-2 * pages 3-4 * -----	1-11	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 janvier 2017		Szarowski, Anne	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1654793 FA 825246**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **12-01-2017**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2015249112 A1	03-09-2015	US 2015249112 A1 US 2016284765 A1	03-09-2015 29-09-2016
US 2015076108 A1	19-03-2015	AUCUN	
US 2016077264 A1	17-03-2016	KR 20160032777 A US 2016077264 A1	25-03-2016 17-03-2016
US 8853085 B1	07-10-2014	US 8853085 B1 US 2014322917 A1	07-10-2014 30-10-2014
EP 2276690 A2	26-01-2011	CN 102015524 A EP 2276690 A2 JP 5435438 B2 JP 2011523504 A KR 20110007612 A TW 201008867 A US 2009274887 A1 US 2012138570 A1 US 2013285214 A1 US 2015137331 A1 WO 2009134635 A2	13-04-2011 26-01-2011 05-03-2014 11-08-2011 24-01-2011 01-03-2010 05-11-2009 07-06-2012 31-10-2013 21-05-2015 05-11-2009