

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**3 074 180**

(21) Nº d'enregistrement national :

**17 61179**

(51) Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 J 7/18** (2018.01), B 32 B 27/08, B 32 B 27/16,  
C 08 J 3/28, C 08 J 7/04, G 03 F 1/00

(12)

## BREVET D'INVENTION

**B1**

(54) PROCÈDE DE CONTRÔLE DE LA PLANEITE D'UN EMPILEMENT POLYMERIQUE.

(22) Date de dépôt : 24.11.17.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 31.05.19 Bulletin 19/22.

(45) Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 01.01.21 Bulletin 20/53.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

(71) Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE Société  
anonyme — FR.

(72) Inventeur(s) : CHEVALIER XAVIER et ILIOPoulos  
ILIAS.

(73) Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

(74) Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

FR 3 074 180 - B1



## PROCEDE DE CONTROLE DE LA PLANEITE D'UN EMPILEMENT POLYMERIQUE

### [Domaine de l'invention]

[0001] La présente invention concerne le domaine des empilements polymériques.

5 [0002] Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de contrôle de la planéité de tels empilements. L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie à partir d'un tel empilement dont la planéité est contrôlée, et un empilement polymérique obtenu par ledit procédé de contrôle de planéité.

10 [0003] Les empilements de polymères sont utilisés dans une multitude d'applications industrielles parmi lesquelles on peut citer, à titre d'exemple non exhaustif, la réalisation de revêtements pour l'aérospatial ou l'aéronautique ou l'automobile ou l'éolien, d'encre, de peintures, de membranes, d'implants biocompatibles, de matériaux d'emballage, ou encore de composants optiques, tels que des filtres optiques par exemple, ou des composants microélectroniques, optoélectronique ou micro-fluidiques. L'invention s'adresse à toutes les applications quelles qu'elles soient, dès lors que l'empilement comprend au moins deux matériaux polymères empilés l'un sur l'autre.

15 [0004] Parmi les différentes applications industrielles possibles, l'invention s'intéresse en outre, et de manière non exhaustive, aux applications dédiées au domaine de l'électronique organique, et plus particulièrement aux applications de nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, encore appelées DSA (de l'acronyme anglais «Directed Self-Assembly»), pour lesquelles d'autres exigences sont à satisfaire concomitamment.

### [Art antérieur]

20 [0005] La stabilité et le comportement des films minces de polymère sur un substrat solide ou sur une couche sous-jacente, elle-même solide ou liquide, sont technologiquement importants dans certaines applications industrielles telles que, par exemple, la protection des surfaces pour l'aérospatial ou l'aéronautique ou l'automobile ou l'éolien, les peintures, les encres, la fabrication de membranes, ou encore de composants microélectroniques, optoélectroniques ou micro-fluidiques.

[0006] Les matériaux à base de polymères présentent des interfaces dites de faible énergie de surface, où les chaînes moléculaires présentent donc une énergie de cohésion relativement faible, par comparaison avec d'autres interfaces solides telles que les surfaces d'oxydes ou métalliques présentant une énergie de surface 5 nettement plus importante, donc moins susceptibles d'être déformable sous l'effet d'une force quelconque.

[0007] En particulier, le phénomène de démouillage d'un film polymère déposé à l'état liquide ou visqueux sur la surface d'une couche sous-jacente, elle-même à l'état solide ou liquide, est connu depuis longtemps. On entend par « polymère liquide ou 10 visqueux », un polymère présentant, à une température supérieure à la température de transition vitreuse, de par son état caoutchoutique, une capacité de déformation accrue du fait de la possibilité donnée à ses chaînes moléculaires de se mouvoir librement. Les phénomènes hydrodynamiques à l'origine du démouillage apparaissent tant que le matériau n'est pas dans un état solide, c'est-à-dire 15 indéformable du fait de la mobilité négligeable de ses chaînes moléculaires. Ce phénomène de démouillage se caractérise par le retrait spontané du film polymère appliqué sur la surface de la couche sous-jacente, lorsque le système d'empilement initial est laissé libre d'évoluer au cours du temps. On assiste alors à une perte de continuité du film initial et une variation d'épaisseur. Le film ne s'étale pas et forme 20 une ou plusieurs calottes/gouttelettes sphériques laissant apparaître un angle de contact non nul avec la surface sous-jacente. Ce phénomène est illustré sur les Figures 1A à 1C. La Figure 1A représente plus particulièrement un substrat 10, solide, sur lequel est déposée une couche de polymère 20 à l'état liquide ou visqueux. Dans ce premier cas, le système d'empilement est dans une configuration 25 « liquide/solide ». Après le dépôt d'une telle couche polymère 20, le phénomène de démouillage apparaît et le polymère 20 ne s'étale plus correctement à la surface du substrat 10, formant des calottes sphériques et résultant en un empilement dont la surface n'est pas plane. La Figure 1B représente un substrat 10 solide, sur lequel est 30 déposée une première couche de polymère 20, cette première couche étant solidifiée au moment du dépôt d'une deuxième couche de polymère supérieure 30. Dans ce cas, la deuxième couche de polymère 30 à la surface supérieure, est déposée dans un état liquide ou visqueux sur la surface solide de la première couche de polymère 20. On dit que l'interface entre les deux couches de polymère est dans une

configuration « liquide/solide ». Dans ce cas aussi, après un certain temps, il se produit un phénomène de démouillage et le polymère 30 ne s'étale pas correctement à la surface de la première couche polymère 20, formant des calottes sphériques et résultant en un empilement dont la surface n'est pas plane. Enfin, la Figure 1C  
 5 représente un substrat 10 solide, sur lequel est déposée une première couche de polymère 20 à l'état liquide ou visqueux, elle-même recouverte d'une deuxième couche de polymère supérieure 30 à l'état liquide ou visqueux. Dans ce cas, l'interface entre les deux couches de polymère est dans une configuration « liquide/liquide ». Dans ce cas aussi, la deuxième couche supérieure 30 de polymère  
 10 ne s'étale pas correctement à la surface de la première couche polymère 20 et elle peut également, optionnellement, se solubiliser en partie dans la première couche polymère 20, entraînant un phénomène d'inter-diffusion à l'interface entre les deux couches. Cette couche 30 se déforme alors, entre autre sous l'effet combiné de la gravité, de sa densité propre, de son énergie de surface, du rapport de viscosité entre  
 15 les matériaux des couches polymère 30 et 20 en présence, ainsi que sous l'effet des interactions de Van der Waals menant à l'amplification des ondes capillaires du système. Cette déformation conduit à l'obtention d'un film 30 discontinu, comportant en outre des calottes sphériques, et déformant également la première couche polymère 20 sous-jacente. Il en résulte donc un empilement dont la surface n'est pas  
 20 plane et dont l'interface entre les deux couches de polymère n'est pas nette.

[0008] Le coefficient d'étalement d'une couche liquide ou visqueuse, noté S, est donné par l'équation de Young ci-dessous :

$$S = \gamma_C - (\gamma_{CL} + \gamma_L),$$

dans laquelle  $\gamma_C$  représente l'énergie de surface de la couche sous-jacente, solide ou  
 25 liquide,  $\gamma_L$  représente l'énergie de surface de la couche supérieure de polymère liquide et  $\gamma_{CL}$  représente l'énergie à l'interface entre les deux couches. On entend par énergie de surface (notée  $\gamma_x$ ) d'un matériau « x » donné, l'énergie excédentaire à la surface du matériau par comparaison à celle du matériau pris en masse. Lorsque le matériau est sous forme liquide, son énergie de surface est équivalente à sa tension  
 30 superficielle. Lorsque le coefficient d'étalement S est positif, alors le mouillage est total et le film liquide s'étale complètement sur la surface de la couche sous-jacente. Lorsque le coefficient d'étalement S est négatif, alors le mouillage est partiel, c'est-à-dire que le film ne s'étale pas complètement à la surface de la couche sous-jacente et

on assiste au phénomène de démouillage si le système d'empilement initial est laissé libre d'évoluer.

[0009] Dans ces systèmes d'empilement de couche(s) de matériaux polymères, dans lesquels les configurations peuvent par exemple être « liquide/solide » ou « liquide/liquide », les énergies de surface des différentes couches peuvent être très différentes, rendant ainsi le système entier métastable voire même instable du fait de la formulation mathématique du paramètre d'étalement  $S$ .

[0010] Lorsqu'un système d'empilement, déposé sur un substrat quelconque, comprend différentes couches de matériau polymère à l'état liquide/visqueux, empilées les unes sur les autres, la stabilité du système entier est gouvernée par la stabilité de chaque couche à l'interface avec différents matériaux.

[0011] Pour ce genre de système liquide/liquide métastable, voire instable, des phénomènes de démouillage ont été observés lors de la relaxation des contraintes initiales et ce, de façon indépendante de la nature des matériaux impliqués (petites molécules, oligomères, polymères). Différentes études (F. Brochart-Wyart &al., *Langmuir*, **1993**, 9, 3682-3690 ; C. Wang &al., *Langmuir*, **2001**, 17, 6269-6274 ; M. Geoghegan & al., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 261-302) ont démontré et expliqué de façon théorique et expérimentale le comportement ainsi que l'origine du démouillage observé. Quels qu'en soient les mécanismes (décomposition spinodale ou encore nucléation/croissance), ce type de système liquide/liquide a tendance à être particulièrement instable et mène à l'introduction de défauts sévères sous forme de discontinuité du film d'intérêt, c'est-à-dire dans l'exemple de la Figure 1C la première couche polymère 20, dont la planéité initiale s'en trouve perturbée, avec l'apparition, dans le meilleur des cas, de trous dans le film ou la double couche de films polymère le rendant ainsi inutilisable pour les applications visées.

[0012] Le démouillage est un phénomène thermodynamiquement favorable, les matériaux cherchant spontanément à minimiser au maximum la surface de contact des uns avec les autres. Or, pour toutes les applications visées ci-dessus, on cherche justement à éviter un tel phénomène, afin d'avoir des surfaces parfaitement planes. On cherche également à éviter les phénomènes d'inter-diffusion entre les couches afin d'obtenir des interfaces nettes.

[0013] **Un premier problème** que la demanderesse a cherché à résoudre consiste donc à éviter l'apparition des phénomènes de démouillage dans les

systèmes à empilement de polymères, dont au moins l'un des polymères est dans un état liquide/visqueux et ce, quels que soient les polymères du système et quelles que soient les applications visées.

[0014] Un **deuxième problème** que la demanderesse a cherché à résoudre

5 consiste à éviter les phénomènes d'inter-diffusion aux interfaces, afin d'obtenir des interfaces nettes.

[0015] Dans le cadre particulier des applications dans le domaine de la nano-

lithographie par auto-assemblage dirigé, ou DSA, des copolymères à blocs, aptes à se nano-structurer à une température d'assemblage, sont utilisés en tant que

10 masques de nano-lithographie. Pour cela, des systèmes d'empilement de matériaux liquides/visqueux sont également utilisés. Ces empilements comprennent un substrat

solide, sur lequel est déposé au moins un film de copolymère à blocs, noté BCP par la suite. Ce film de copolymère à blocs BCP, destiné à former un masque de nano-

15 lithographie, est nécessairement dans un état liquide/visqueux à la température d'assemblage, de manière à ce qu'il puisse s'auto-organiser en nano-domaines, du fait d'une ségrégation de phase entre les blocs. Le film de copolymère à blocs ainsi

déposé à la surface du substrat est donc sujet aux phénomènes de démouillage lorsqu'il est porté à sa température d'assemblage.

[0016] De plus, pour l'application visée, un tel copolymère à blocs doit en outre

20 présenter de préférence des nano-domaines orientés perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure du copolymère à blocs, afin de pouvoir ensuite retirer sélectivement un des blocs du copolymère à blocs, créer un film poreux avec le (ou les) bloc(s) résiduel(s) et transférer, par gravure, les motifs ainsi créés au substrat sous-jacent.

25 [0017] Toutefois, cette condition de perpendicularité des motifs est remplie seulement si chacune des interfaces inférieure (substrat / copolymère à blocs) et supérieure (copolymère à bocs / atmosphère ambiante) est « neutre » par rapport à chacun des blocs dudit copolymère BCP, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'affinité prépondérante de l'interface considérée pour au moins un des blocs constituant le

30 copolymère à blocs BCP.

[0018] Dans cette optique, les possibilités pour le contrôle de l'affinité de

l'interface dite « inférieure », située entre le substrat et le copolymère à bloc, sont bien connues et maîtrisées aujourd'hui. Il existe deux grandes techniques permettant

de contrôler et guider l'orientation des blocs d'un copolymère à blocs sur un substrat : la graphoépitaxie et/ou la chimie-épitaxie. La graphoépitaxie utilise une contrainte topologique pour forcer le copolymère à blocs à s'organiser dans un espace prédéfini et commensurable avec la périodicité du copolymère à blocs. Pour cela, la 5 graphoépitaxie consiste à former des motifs primaires, appelés guides, à la surface du substrat. Ces guides, d'affinité chimique quelconque vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs, délimitent des zones à l'intérieur desquelles une couche de copolymère à blocs est déposée. Les guides permettent de contrôler l'organisation des blocs du copolymère à blocs pour former des motifs secondaires de plus haute 10 résolution, à l'intérieur de ces zones. Classiquement, les guides sont formés par photolithographie. A titre d'exemple, parmi les solutions possibles, si la chimie intrinsèque des monomères constituants le copolymère à blocs le permet, un copolymère statistique comportant un ratio judicieusement choisi des mêmes monomères que ceux du copolymère à blocs BCP peut être greffé sur le substrat, 15 permettant ainsi d'équilibrer l'affinité initiale du substrat pour le copolymère à blocs BCP. C'est par exemple la méthode de choix, classique, utilisée pour un système comprenant un copolymère à blocs tel que le PS-*b*-PMMA et décrite dans l'article de Mansky et al, *Science*, 1997, 275,1458). La chimie-épitaxie utilise, quant à elle, un 20 contraste d'affinités chimiques entre un motif pré-dessiné sur le substrat et les différents blocs du copolymère à blocs. Ainsi, un motif présentant une forte affinité pour un seul des blocs du copolymère à blocs est pré-dessiné à la surface du substrat sous-jacent, afin de permettre l'orientation perpendiculaire des blocs du copolymère à blocs, alors que le reste de la surface ne présente pas d'affinité particulière pour les blocs du copolymère à blocs. Pour cela, on dépose à la surface 25 du substrat une couche comprenant d'une part, des zones neutres (constituées par exemple de copolymère statistique greffé), ne présentant pas d'affinité particulière avec les blocs du copolymère à blocs à déposer et d'autre part, des zones affines (constituées par exemple d'homopolymère greffé d'un des blocs du copolymère à blocs à déposer et servant de point d'ancre de ce bloc du copolymère à blocs). 30 L'homopolymère servant de point d'ancre peut être réalisé avec une largeur légèrement supérieure à celle du bloc avec lequel il a une affinité préférentielle et permet, dans ce cas, une répartition « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface du substrat. Une telle couche est dite « pseudo-neutre » car elle

permet une répartition équitable ou « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface du substrat, si bien que la couche ne présente pas, dans sa globalité, d'affinité préférentielle avec l'un des blocs du copolymère à blocs. Par conséquent, une telle couche chimie-épitaxiée à la surface du substrat est considérée 5 comme étant neutre vis-à-vis du copolymère à blocs.

[0019] En revanche, le contrôle de l'interface dite « supérieure » du système, c'est-à-dire l'interface entre le copolymère à blocs et l'atmosphère environnante, reste aujourd'hui nettement moins bien maîtrisé. Parmi les différentes approches décrites dans l'art antérieur, une première solution prometteuse, décrite par Bates et al dans 10 la publication intitulée « Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10nm block copolymer domains », Science 2012, Vol.338, p.775 – 779 et dans le document US2013 280497, consiste à contrôler l'énergie de surface à l'interface supérieure d'un copolymère à blocs à nano-structurer, de type poly(triméthylsilylstyrene-*b*-lactide), noté PTMSS-*b*-PLA, ou poly(styrène-*b*-triméthylsilylstyrene-*b*-styrène), noté PS-*b*-PTMSS-*b*-PS, par l'introduction d'une couche supérieure, encore dénommée « top coat » et notée TC par la suite, déposée à la surface du copolymère à blocs. Dans ce 15 document, le top coat, polaire, est déposé par dépôt à la tournette (ou « spin coating » en terminologie anglo-saxonne) sur le film de copolymère à blocs à nano-structurer. Le top coat est soluble dans une solution aqueuse acide ou basique, qui permet son application sur la surface supérieure du copolymère à blocs, lequel est 20 insoluble dans l'eau. Dans l'exemple décrit, le top coat est soluble dans une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium. Le top coat est un copolymère statistique ou alterné dont la composition comprend de l'anhydride maléique. En solution, l'ouverture de cycle de l'anhydride maléique permet au top coat de perdre de 25 l'ammoniaque. Au moment de l'auto-organisation du copolymère à blocs à la température de recuit, le cycle de l'anhydride maléique du top coat se referme, le top coat subit une transformation dans un état moins polaire et devient neutre par rapport au copolymère à blocs, permettant ainsi une orientation perpendiculaire des nano-domaines par rapport aux deux interfaces inférieure et supérieure. Le top coat est 30 ensuite retiré par lavage dans une solution acide ou basique.

[0020] Dans de tels systèmes, à base d'empilements notés TC/BCP/substrat, le top coat TC, appliqué par spin coating, présente un état liquide/visqueux. Le copolymère à blocs BCP est en outre nécessairement dans son état liquide/visqueux,

afin de pouvoir s'auto-organiser à la température d'assemblage et créer les motifs souhaités. Or, de la même manière que pour tout empilement polymérique, l'application d'une telle couche de top coat TC, à l'état liquide ou visqueux, sur une couche de copolymère à blocs BCP elle-même à l'état liquide ou visqueux, entraîne

5 l'apparition, à l'interface supérieure copolymère à blocs/top coat (BCP/TC), du même phénomène de démouillage que celui décrit ci-dessus en regard de la Figure 1C. En effet, à cause de phénomènes hydrodynamiques menant à l'amplification d'ondes capillaires de la couche top-coat TC et de son interaction avec la couche sous-jacente de copolymère à blocs BCP, ce type d'empilement a tendance à être

10 particulièrement instable et mène à l'introduction de défauts sévères sous forme de discontinuité du film de copolymère à blocs BCP, le rendant ainsi impropre à une utilisation par exemple en tant que masque de nano-lithographie pour l'électronique. De plus, plus le film de polymère déposé est fin, c'est-à-dire au minimum une fois le rayon de gyration d'une chaîne moléculaire du polymère considéré, plus il aura

15 tendance à être instable ou métastable, d'autant plus lorsque l'énergie de surface de la couche sous-jacente est différente de celle dudit polymère et que le système est laissé libre d'évoluer. Enfin, l'instabilité du film de polymère déposé sur la couche sous-jacente est en général d'autant plus importante que le couple « température de recuit/temps de recuit » est élevé.

20 [0021] Concernant la première solution décrite par Bates et al, juste après l'étape de dépôt de la couche de top coat TC par spin-coating, il reste du solvant piégé dans les chaînes de polymères, ainsi qu'une forme « ouverte maléate », moins rigide, du monomère. Ces deux paramètres impliquent, de fait, une plastification du matériau et donc une diminution notable de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau

25 avant le recuit thermique permettant le retour dudit matériau à la forme anhydride. De plus, la différence entre la température d'assemblage du copolymère à blocs BCP (qui est de 210°C pour le copolymère à blocs de PS-b-PTMSS-b-PS et de 170°C pour le copolymère à blocs de PTMSS-b-PLA) par rapport à la température de transition vitreuse de la couche de top coat TC (qui est respectivement de 214°C pour

30 le top coat TC-PS déposé sur le copolymère à blocs de PS-b-PTMSS-b-PS et de 180°C pour le top coat TC-PLA déposé sur le copolymère à blocs de PTMSS-b-PLA) est trop faible pour pouvoir garantir l'absence de phénomène de démouillage. Enfin, la température d'assemblage ne permet pas non plus de garantir des cinétiques

d'assemblage correctes pour la formation des motifs dans le cadre de l'application de DSA visée.

[0022] De plus, toujours concernant la solution décrite par Bates & al., pour éviter le problème d'inter-diffusion ou de solubilisation de la couche de top coat TC dans le 5 copolymère à blocs BCP sous-jacent, la température de transition vitreuse Tg de la couche de top coat TC doit être importante et supérieure à la température d'assemblage du copolymère à blocs. Pour cela, les molécules constitutives de la couche top coat TC, sont choisies de façon à avoir une masse moléculaire élevée.

[0023] Les molécules, constitutives du top coat TC, doivent donc présenter une 10 température de transition vitreuse Tg élevée, ainsi que de longues chaînes moléculaires, afin de limiter la solubilisation de la couche de top coat TC dans le copolymère à blocs BCP sous-jacent et d'éviter l'apparition d'un phénomène de démouillage. Ces deux paramètres sont particulièrement restrictifs en termes de synthèse. En effet, la couche de top coat TC doit présenter un degré de 15 polymérisation suffisant pour que sa température de transition vitreuse Tg soit bien supérieure à la température d'assemblage du copolymère à blocs sous-jacent. De plus, le choix possible des co-monomères, permettant de faire varier l'énergie de surface intrinsèque de la couche de top coat TC afin que cette-dernière présente une énergie de surface neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, est limité. 20 Enfin, dans leur publication, Bates et al décrivent l'introduction de co-monomères pour rigidifier les chaînes. Ces co-monomères ajoutés sont des monomères plutôt carbonés, type norbornène, qui ne favorisent pas une solubilisation correcte dans des solvants polaires/protiques.

[0024] D'autre part, pour le bon fonctionnement de tels systèmes de polymères 25 empilés destinés à des applications dans le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, non seulement les phénomènes de démouillage et d'inter-diffusion doivent être évités afin de satisfaire les conditions de planéité de surface et d'interface nette, mais en plus, des exigences supplémentaires doivent être satisfaites afin de permettre notamment l'obtention d'une parfaite perpendicularité des 30 nano-domaines du copolymère à blocs après assemblage.

[0025] Parmi ces exigences supplémentaires à satisfaire, la couche de top coat TC doit être soluble dans un solvant, ou système de solvants, dans lequel le copolymère à blocs BCP lui-même n'est pas soluble, sous peine de re-dissoudre le

copolymère à blocs au moment du dépôt de la couche de top coat, le dépôt d'une telle couche étant généralement effectué par la technique bien connue de spin coating. Un tel solvant est encore dénommé « solvant orthogonal au copolymère à blocs ». Il est également nécessaire que la couche de top-coat puisse être retirée aisément, par exemple par rinçage dans un solvant approprié, de préférence lui-même compatible avec les équipements standards de l'électronique. Dans la publication de Bates et al citée ci-dessus, les auteurs contournent ce point en utilisant, comme base principale de la chaîne polymérique constituant le top coat TC, un monomère (anhydride maléïque) dont la polarité change une fois en solution aqueuse basique (avec introduction de charges dans la chaîne par réaction acido-basique), puis revient à sa forme non chargée initiale une fois le matériau déposé puis recuit à haute température.

[0026] Une deuxième exigence réside dans le fait que la couche de top coat TC doit être de préférence neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs BCP, c'est-à-dire qu'elle doit présenter une tension interfaciale équivalente pour chacun des différents blocs du copolymère à blocs à nano-structurer, au moment du traitement thermique permettant la structuration du copolymère à blocs BCP, afin de garantir la perpendicularité des motifs par rapport aux interfaces du film de copolymère à blocs.

[0027] Compte tenu de toutes les difficultés précitées, la synthèse chimique du matériau de top-coat peut s'avérer être un défi en elle-même. Malgré les difficultés de synthèse d'une telle couche de top coat et les phénomènes de démouillage et d'interdiffusion à éviter, l'utilisation d'une telle couche apparaît comme étant a priori indispensable pour orienter les nano-domaines d'un copolymère à blocs perpendiculairement aux interfaces.

[0028] Dans une deuxième solution décrite dans le document de J. Zhang &al., *Nano Lett.*, **2016**, 16, 728-735, ainsi que dans les documents WO16193581 et WO16193582, un deuxième copolymère à blocs, BCP n°2, est utilisé en tant que couche de top-coat, « embarquée » avec le premier copolymère à blocs BCP en solution. Le copolymère à blocs BCP n°2 comprend un bloc présentant une solubilité différente, par exemple un bloc fluoré, ainsi qu'une faible énergie de surface, autorisant ainsi naturellement la ségrégation du deuxième copolymère à blocs BCPrn°2 à la surface du premier copolymère à blocs et un rinçage dans un solvant approprié, par exemple un solvant fluoré, une fois l'assemblage terminé. Au moins un

des blocs du deuxième copolymère à blocs présente, à la température d'organisation, une énergie de surface neutre vis-à-vis de l'ensemble des blocs du premier film de copolymère à blocs à organiser perpendiculairement. Tout comme la première solution, cette solution est également propice à l'apparition de phénomènes de démouillage.

[0029] Dans une troisième solution, décrite par H. S. Suh & al., *Nature Nanotech.*, **2017**, 12, 575-581 , les auteurs déposent la couche de top coat TC par la méthode iCVD (de l'acronyme anglais « *initiated Chemical Vapour Deposition* »), ce qui leur permet de s'affranchir du problème du solvant du top coat TC au moment du dépôt qui doit être « orthogonal » au copolymère à blocs BCP, c'est-à-dire non solvant du copolymère à blocs BCP. Toutefois, dans ce cas, les surfaces à recouvrir nécessitent un équipement spécial (une chambre iCVD), et impliquent donc un temps de procédé plus important qu'avec un simple dépôt par spin-coating. De plus, les ratio de monomères différents à faire réagir, peuvent varier d'une chambre iCVD à une autre, si bien qu'il apparaît nécessaire de faire constamment des ajustements/corrections ainsi que des tests de contrôle qualité, afin de pouvoir utiliser un tel procédé dans le domaine de l'électronique.

[0030] Les différentes solutions décrites ci-dessus pour la réalisation d'un empilement de couches polymères présentant une surface plane, avec des interfaces nettes entre les couches ne donnent pas entière satisfaction. En outre, lorsqu'un tel empilement est destiné à des applications DSA, et comprennent un film de copolymère à blocs à nano-structurer avec des nano-domaines qui doivent être orientés parfaitement perpendiculairement aux interfaces, les solutions existantes restent généralement trop fastidieuses et complexes à mettre en œuvre et ne permettent pas de réduire de manière significative la défectivité liée au démouillage et à la non-parfaite perpendicularité des motifs du copolymère à blocs. Les solutions envisagées semblent en outre trop complexes pour pouvoir être compatibles avec des applications industrielles.

[0031] Par conséquent, dans le cadre de l'utilisation d'empilements comprenant des copolymères à blocs BCP sous forme de films minces, destinés à être utilisés en tant que masques de nanolithographie, pour des applications en électronique organique, il est impératif de pouvoir contrôler non seulement que le film de copolymère à blocs BCP couvre bien toute la surface préalablement neutralisée du

substrat considéré sans démouiller de celle-ci, et que la couche top coat couvre bien toute la surface du copolymère à blocs sans démouiller, mais aussi que la couche top coat déposée à l'interface supérieure ne présente pas d'affinité prépondérante avec l'un quelconque des blocs du copolymère à blocs, afin de garantir la perpendicularité 5 des motifs par rapport aux interfaces.

#### [Problème technique]

[0032] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer un procédé de contrôle de la planéité d'un système d'empilement de polymères, ledit procédé permettant d'éviter 10 l'apparition de phénomènes de démouillage des couches de polymère empilées, alors qu'au moins une des couches inférieures de l'empilement garde la possibilité d'être dans un état liquide-visqueux selon la température, ainsi que de phénomènes de solubilisation entre les différentes couches et d'inter-diffusion aux interfaces, de manière à obtenir des empilements dont les couches sont parfaitement planes et dont 15 les interfaces entre deux couches sont nettes. Le procédé doit en outre être simple à mettre en œuvre et permettre une exécution industrielle.

[0033] L'invention vise en outre à remédier à d'autres problèmes spécifiques aux applications dédiées à la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé (DSA). En particulier, elle vise à permettre le dépôt d'une couche de top coat à la surface d'un 20 copolymère à blocs, qui évite l'apparition des phénomènes de démouillage et d'inter-diffusion précités et qui présente, en outre, une énergie de surface neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, de sorte que les nano-domaines du copolymère à blocs puissent s'orienter perpendiculairement aux interfaces, à la température d'assemblage dudit copolymère à blocs. Elle vise aussi à permettre le 25 dépôt d'une telle couche de top coat avec un solvant qui soit orthogonal au copolymère à blocs sous-jacent, c'est-à-dire non susceptible d'attaquer, de solvater même partiellement ou de dissoudre ce-dernier.

#### [Brève description de l'invention]

[0034] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de contrôle de la planéité 30 d'un empilement polymérique, ledit empilement comprenant au moins une première et une deuxième couche de (co-)polymère empilées l'une sur l'autre, la première couche (co-)polymère sous-jacente n'ayant subi aucun traitement préalable

permettant sa réticulation, au moins l'une des couches (co-)polymères étant initialement dans un état liquide ou visqueux, ledit procédé étant caractérisé en ce que la couche supérieure, dite top coat, est déposée sur la première couche polymère sous la forme d'une composition pré-polymère, comprenant un ou plusieurs monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution, et en ce qu'elle est ensuite soumise à un stimulus apte à provoquer une réaction de réticulation ou de polymérisation des chaînes moléculaires au sein de ladite couche.

[0035] Ainsi, la couche top coat polymérisé / réticule rapidement pour former un réseau rigide, si bien qu'elle n'a pas le temps ni la possibilité physique de démouiller.

La couche supérieure ainsi réticulée/polymérisée permet de solutionner plusieurs problèmes techniques différents exposés précédemment. En premier lieu, cette réticulation / polymérisation permet de supprimer le démouillage inhérent à la couche de top-coat, car les mouvements moléculaires de la couche de top coat sont très restreints une fois celle-ci entièrement réticulée / polymérisée. En deuxième lieu, cette réticulation / polymérisation de la couche supérieure permet également de supprimer les possibilités de démouillage typiques dits « liquide-liquide » du système, la couche de top-coat pouvant être considérée comme un solide, possiblement déformable, et non plus comme un fluide visqueux après réticulation / polymérisation et une fois le système porté à une température d'utilisation, supérieure à la température de transition vitreuse de la couche de polymère 20 sous-jacente. Troisièmement, la couche de top coat réticulée / polymérisée permet également de stabiliser la couche polymère sous-jacente de sorte qu'elle ne démouille pas de son substrat. Un autre point remarquable et non négligeable est que l'étape de la synthèse chimique du matériau de la couche top coat est facilitée car elle permet de s'affranchir des problèmes liés à la nécessité de synthétiser un matériau de masse moléculaire élevée, offrant donc un meilleur contrôle sur l'architecture finale du matériau (composition, masse, etc..) ainsi que des conditions opératoires de synthèse nettement moins drastiques (taux d'impuretés admissible, solvant...) que dans le cas de matériaux de masses moléculaires importantes. Enfin, l'utilisation de petites masses moléculaires pour la couche supérieure permet d'élargir la gamme de solvants orthogonaux possibles pour ce matériau. Il est en effet bien connu que des polymères de petites masses sont plus faciles à solubiliser que des polymères de même composition chimique présentant de grandes masses.

[0036] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé de contrôle de la planéité d'un empilement polymérique :

- le stimulus appliqué pour initier la réaction de réticulation/polymérisation est choisi parmi un plasma, un bombardement ionique, un processus électrochimique, une espèce chimique (nucléophile, électrophile...), un rayonnement lumineux ;
- le stimulus appliqué pour initier la réaction de réticulation /polymérisation est un processus électrochimique appliqué via un faisceau d'électrons ;
- le stimulus permettant de provoquer la réaction de réticulation au sein de la couche pré-polymère est un rayonnement lumineux dans des gammes de longueurs d'onde allant de l'ultra-violet à l'infra-rouge, comprises entre 10nm et 1500nm, et de préférence comprises entre 100nm et 500nm;
- l'étape de photo-réticulation /photo-polymérisation de la couche de composition pré-polymère est réalisée à une dose d'énergie inférieure ou égale à 200mJ/cm<sup>2</sup>, de préférence inférieure ou égale à 100mJ/cm<sup>2</sup> et de manière davantage préférée, inférieure ou égale à 50 mJ/cm<sup>2</sup> ;
- la réaction de réticulation/polymérisation se propage au sein de la couche supérieure, en portant l'empilement à une température inférieure à 150°C et de préférence inférieure à 110°C, pendant une durée inférieure à 5 minutes, et de préférence inférieure à 2 minutes ;
- la composition pré-polymère est une composition formulée dans un solvant, ou utilisée sans solvant, et qui comprend au moins : une entité chimique monomère, dimère, oligomère ou polymère, ou un mélange quelconque de ces différentes entités, de nature chimique en tout ou partie identique, et comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la réaction de réticulation/polymérisation sous l'effet d'un stimulus ; et une ou plusieurs entités chimiques capables d'amorcer la réaction de réticulation/polymérisation sous l'effet du stimulus, tel qu'un générateur de radicaux, un acide et/ou une base ;
- au moins une des entités chimiques de la composition pré-polymère présente au moins un atome de fluor et/ou de silicium et/ou de germanium, et/ou une chaîne carbonée aliphatique d'au moins deux atomes de carbone dans sa formule chimique ;

- ladite composition pré-polymère comprend en outre dans sa formulation : une entité chimique choisie parmi un anti-oxydant, une base ou un acide faible, apte à piéger ladite entité chimique capable d'amorcer la réaction de réticulation/polymérisation, et/ ou un ou plusieurs additifs permettant d'améliorer le mouillage et/ou l'adhésion, et/ou l'uniformité de la couche supérieure de top coat déposée sur la couche sous-jacente, et/ou un ou plusieurs additifs permettant d'absorber une ou plusieurs gammes de radiations lumineuses de longueur d'onde différentes, ou de modifier les propriétés de conductivité électrique du pré-polymère ;
- 5
- la composition pré-polymère comprend un photo-amorceur de réticulation/polymérisation et elle est réticulée/polymérisée par polymérisation radicalaire;
  - lorsque la polymérisation est radicalaire, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont choisi parmi la liste non exhaustive des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrene, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumarique ou maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les systèmes thiol-ènes ;
- 10
- lorsque la polymérisation est radicalaire, le photo-amorceur est choisi parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, d'hydroxycetone ou de diazonaphtoquinone, de thioxanthones, d' $\alpha$ -aminocétones, de benzile, de benzoïne ;
- 15
- la composition pré-polymère comprend un amorceur et elle est réticulée/polymérisée par polymérisation cationique;
  - lorsque la polymérisation est cationique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, ou éthers de vinyle, éthers cycliques, thiirane, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléique ;
- 20
- 25
- 30

- lorsque la polymérisation est cationique, l'amorceur est un acide photo-généré à partir d'un sel choisi parmi des sels d'onium, tels que les sels d'iodonium, de sulfonyum, de pyridinium, d'alkoxyypyridinium, de phosphonium, d'oxonium, ou de diazonium ;
- 5 - l'acide photo-généré peut optionnellement être couplé à un composé photo-sensibilisateur choisi parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, d'hydroxycetone ou de diazonaphtoquinone, de thioxanthones, d' α-aminocétones, de benzile, de benzoïne, tant que ledit photo-sensibilisateur absorbe à la longueur d'onde souhaitée ;
- 10 - la composition pré-polymère comprend un amorceur et elle est réticulée/polymérisée par réaction de polymérisation anionique ;
- lorsque la polymérisation est anionique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, époxides/oxiranes, acrylates, ou encore des dérivés d'isocyanates ou polyisocynanates ;
- 15 - lorsque la polymérisation est anionique, l'amorceur est une base photo-générée à partir de dérivés choisis parmi les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les α-aminocétones, les amidines ;
- 20 - la première couche de polymère est dans un état solide lorsque l'empilement est porté à une température inférieure à sa température de transition vitreuse ou dans un état liquide-visqueux lorsque l'empilement est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse, ou à sa température de transition vitreuse la plus haute ;
- 25 - la première couche de polymère est un copolymère à blocs apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, ledit copolymère à blocs étant déposé sur une couche sous-jacente dont la surface est préalablement neutralisée, ladite température d'assemblage étant inférieure à une température à laquelle le matériau de top coat se comporte comme un fluide viscoélastique, ladite température étant supérieure à la température de transition vitreuse dudit matériau de top coat et de préférence, ladite

température d'assemblage est inférieure à la température de transition vitreuse de la couche de top coat sous sa forme réticulée/polymérisée;

- la couche sous-jacente comporte ou non des motifs, lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchainement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt de la première couche de copolymère à blocs, lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs par une technique dite de chimie-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée ou pseudo-neutralisée ;
- 5
- le copolymère à blocs comprend du silicium dans un de ses blocs ;
  - la première couche de copolymère à blocs est déposée sur une épaisseur au moins égale à 1,5 fois l'épaisseur minimale du copolymère à blocs ;
  - le solvant de la couche de pré-polymère est choisi parmi des solvants ou mélanges de solvants dont les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que  $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$  et/ou  $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$  et avec  $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$  ;
- 10
- le solvant de la couche de pré-polymère est choisi parmi les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2-propanol, le lactate d'éthyle ; les diols tels que l'éthylène glycol ou le propylène glycol ; ou parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'acétonitrile, la gammabutyrolactone, l'eau ou un mélange de ceux-ci ;
- 15
- la composition de la couche pré-polymère comprend un mélange multi-composants de monomères et/ou dimères et/ou oligomères et/ou polymères portant chacun des fonctions assurant la réticulation/polymérisation, ainsi que des motifs monomères différents dont les énergies de surface varient d'un motif monomère à l'autre ;
- 20
- la composition de la couche pré-polymère comprend en outre des plastifiants et /ou agents de mouillage, ajoutés en tant qu'additifs ;
  - la composition de la couche pré-polymère comprend en outre des co-monomères rigides choisis parmi des dérivés comportant soit un/des cycle(s) aromatique(s) dans leur structure, soit des structures aliphatiques mono ou multicycliques, et présentant une(des) fonction(s) chimique(s) adaptée(s) à la réaction de réticulation/polymérisation visée ; et plus particulièrement des
- 25
- 30

dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques, anthracéniques, acrylate ou méthacrylate d'adamantyl.

[0037] L'invention a en outre pour objet un procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie par assemblage dirigé de copolymères à blocs, à partir d'un empilement polymérique obtenu conformément au procédé qui vient d'être décrit ci-dessus, caractérisé en ce qu'une fois la couche top coat réticulée/polymérisée, l'empilement est soumis à un recuit, de préférence thermique, pendant une durée déterminée, à la température d'assemblage du copolymère à blocs afin qu'il se nanostructure.

10 [0038] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de ce procédé:

- après l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs, la couche top coat est retirée afin de laisser un film de copolymère à blocs nanostructuré d'épaisseur minimale, puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie ;
- lorsque le copolymère à blocs est déposé sur une épaisseur supérieure à l'épaisseur minimale, une surépaisseur dudit copolymère à blocs est retirée simultanément ou successivement au retrait de la couche top coat, afin de laisser un film de copolymère à blocs nano-structuré d'épaisseur minimale, puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie ;
- la couche top coat et/ou la surépaisseur du copolymère à blocs et/ ou le(s) blocs du copolymère à blocs est/sont retirés par gravure sèche ;
- les étapes de gravure de la couche top coat et/ou de la surépaisseur du copolymère à blocs et d'un ou plusieurs blocs du copolymère à blocs, sont réalisées de façon successive dans un même bâti de gravure, par gravure au plasma ;
- au moment de l'étape de réticulation/polymérisation de la couche top coat, l'empilement est soumis à un rayonnement lumineux et/ou un faisceau d'électrons localisé sur certaines zones de la couche top coat, afin de créer des zones réticulées/polymérisées de top coat et des zones non réticulées/polymérisées ;

- dans le cadre de la fabrication d'un masque de nano-lithographie par assemblage dirigé, les zones réticulées/polymérisées de top coat présentent une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, alors que l'affinité des zones de top coat non réticulées/polymérisées vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent n'est pas neutre ;
- après la photo réticulation localisée de la couche top coat, l'empilement est rincé avec le solvant ayant permis le dépôt de la couche pré-polymère afin de retirer les zones non irradiées ;
- un autre matériau pré-polymère, non neutre vis -à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, est déposé dans les zones préalablement non-irradiées et dépourvues de couche de top coat, puis ledit matériau pré-polymère non neutre est exposé à un stimulus afin de le réticuler/polymériser aux endroits prédéfinis ;
- au moment de l'étape de recuit de l'empilement à la température d'assemblage du copolymère à blocs, il se forme des nano-domaines perpendiculaires aux interfaces dans des zones situées en regard des zones de la couche top coat neutre réticulée/polymérisée, et des nano-domaines parallèles aux interfaces dans des zones du copolymère à blocs situées en regard des zones dépourvues de couche top coat neutre réticulée/polymérisée.

20 [0039] L'invention a enfin pour objet un empilement polymérique déposé sur un substrat et comprenant au moins deux couches de (co)polymère empilées l'une sur l'autre, caractérisé en ce que la couche supérieure, dite top coat, déposée sur la première couche (co)polymère est obtenue par réticulation/polymérisation *in situ* conformément au procédé décrit ci-dessus, ledit empilement étant destiné à être  
25 utilisé dans des applications choisies parmi la protection de surface pour l'aérospatial ou l'aéronautique ou l'automobile ou l'éolien, les peintures, les encres, la fabrication de membranes, la réalisation de composants microélectroniques, optoélectroniques ou micro-fluidiques.

30 [0040] Plus particulièrement, cet empilement est destiné à des applications dans le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, la première couche (co)polymère est un copolymère à blocs et les surfaces de la couche sur laquelle le copolymère à blocs est déposé et de la couche top coat présentent de préférence une énergie de surface neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs.

[0041] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

- les Figures 1A à 1C, déjà décrites, des schémas vus en coupe de différents empilements de polymères et leur évolution au cours du temps,
- la Figure 2, déjà décrite, un schéma vu en coupe d'un empilement de polymères selon l'invention, ne subissant aucun phénomène de démouillage ni d'inter-diffusion,
- la Figure 3, un schéma vu en coupe d'un empilement selon l'invention dédié à une application en nano-lithographie par auto-assemblage dirigé (DSA) pour la réalisation d'un masque de nano-lithographie,
- la Figure 4, un schéma vu en coupe d'un autre empilement selon l'invention dédié à une application en nano-lithographie par auto-assemblage dirigé (DSA), pour la création de différents motifs dans un substrat.

15 [Description détaillée de l'invention]

[0042] Par « polymères » on entend soit un copolymère (de type statistique, à gradient, à blocs, alterné), soit un homopolymère.

[0043] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

20 [0044] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère d'architecture prédéfinie (bloc, gradient, statistique..).

[0045] On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes.

25 [0046] On entend par « copolymère statistique », un copolymère dans lequel la distribution des unités monomères le long de la chaîne suit une loi statistique, par exemple de type Bernoullien (ordre zéro de Markov) ou Markovien du premier ou du second ordre. Lorsque les unités de répétition sont réparties au hasard le long de la chaîne, les polymères ont été formés par un processus de Bernouilli et sont appelés 30 copolymères aléatoires. Le terme copolymère aléatoire est souvent utilisé, même lorsque le processus statistique ayant prévalu lors de la synthèse du copolymère n'est pas connu.

[0047] On entend par « copolymère à gradient », un copolymère dans lequel la distribution des unités monomères varie de manière progressive le long des chaînes.

[0048] On entend par « copolymère alterné », un copolymère comprenant au moins deux entités monomères qui sont distribuées en alternance le long des 5 chaînes.

[0049] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant une ou plusieurs séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères distincts, les séquences polymères étant chimiquement différentes l'une de, ou des, autre(s) et étant liées entre elles par une liaison chimique (covalente, ionique, liaison hydrogène, 10 ou de coordination). Ces séquences polymères sont encore dénommées blocs polymères. Ces blocs présentent un paramètre de ségrégation de phase (paramètre d'interaction de Flory-Huggins) tel que, si le degré de polymérisation de chaque bloc est supérieur à une valeur critique, ils ne sont pas miscibles entre eux et se séparent en nano-domaines.

15 [0050] Le terme « miscibilité » ci-dessus s'entend de la capacité de deux ou plusieurs composés à se mélanger totalement pour former une phase homogène ou « pseudo-homogène », c'est-à-dire sans symétrie cristalline ou quasi-cristalline apparente à courte ou longue distance. On peut déterminer le caractère miscible d'un mélange quand la somme des températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) du 20 mélange est inférieure strictement à la somme des T<sub>g</sub> des composés pris isolément.

[0051] Dans la description, on parle aussi bien « d'auto-assemblage » que « d'auto-organisation » ou encore de « nano-structuration » pour décrire le phénomène bien connu de séparation de phase des copolymères à blocs, à une température d'assemblage encore dénommée température de recuit.

25 [0052] On entend par épaisseur minimale « e » d'un copolymère à blocs, l'épaisseur d'un film de copolymère à blocs servant de masque de nanolithographie, au-dessous de laquelle il n'est plus possible de transférer les motifs du film de copolymère à blocs dans le substrat sous-jacent avec un facteur de forme final satisfaisant. En général, pour les copolymères à blocs à paramètre de ségrégation de 30 phase  $\chi$  élevé, cette épaisseur minimale « e » est au moins égale à la moitié de la période L<sub>0</sub> du copolymère à blocs.

[0053] Le terme « film poreux » désigne un film de copolymère à blocs dans lequel un ou plusieurs nano-domaines ont été retirés, laissant des trous dont les

formes correspondent aux formes des nano-domaines ayant été retirés et pouvant être sphériques, cylindriques, lamellaires ou hélicoïdaux.

[0054] On entend par surface « neutre » ou « pseudo-neutre », une surface qui, dans sa globalité, ne présente pas d'affinité préférentielle avec un des blocs d'un copolymère à blocs. Elle permet ainsi une répartition équitable ou « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface.

[0055] La neutralisation de la surface d'un substrat permet l'obtention d'une telle surface « neutre » ou « pseudo-neutre ».

[0056] On définit l'énergie de surface (notée  $\gamma_x$ ) d'un matériau « x » donné, comme étant l'énergie excédentaire à la surface du matériau par comparaison à celle du matériau pris en masse. Lorsque le matériau est sous forme liquide, son énergie de surface est équivalente à sa tension superficielle.

[0057] Lorsqu'on parle des énergies de surfaces ou plus précisément des tensions interfaciales d'un matériau et d'un bloc d'un copolymère à blocs donné, celles-ci sont comparées à une température donnée, et plus particulièrement à une température permettant l'auto-organisation du copolymère à blocs.

[0058] On entend par « interface inférieure » d'un (co)polymère, l'interface en contact avec une couche ou un substrat sous-jacent sur laquelle/lequel ledit (co)polymère est déposé. On note que, dans toute la suite de la description, lorsque le polymère en question est un copolymère à blocs à nano-structurer, destiné à servir de masque de nanolithographie, cette interface inférieure est neutralisée par une technique classique, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas, dans sa globalité, d'affinité préférentielle avec un des blocs du copolymère à blocs.

[0059] On entend par « interface supérieure » ou « surface supérieure » d'un (co)polymère, l'interface en contact avec une couche supérieure, dite top coat et notée TC, appliquée à la surface du (co)polymère. On note que, dans toute la suite de la description, lorsque le polymère en question est un copolymère à blocs à nano-structurer, destiné à servir de masque de nanolithographie, la couche supérieure de top coat TC, tout comme la couche sous-jacente, ne présente de préférence aucune affinité préférentielle avec l'un des blocs du copolymère à blocs afin que les nano-domaines du copolymère à blocs puissent s'orienter perpendiculairement aux interfaces au moment du recuit d'assemblage.

[0060] On entend par « solvant orthogonal à un (co)polymère », un solvant non susceptible d'attaquer ou de dissoudre ledit (co)polymère.

[0061] On entend par « polymère liquide » ou « polymère visqueux », un polymère présentant, à une température supérieure à la température de transition

5 vitreuse, de par son état caoutchoutique, une capacité de déformation accrue du fait de la possibilité donnée à ses chaînes moléculaires de se mouvoir librement. Les phénomènes hydrodynamiques à l'origine du démouillage apparaissent tant que le matériau n'est pas dans un état solide, c'est-à-dire indéformable du fait de la mobilité négligeable de ses chaînes moléculaires.

10 [0062] Dans le cadre de cette invention, on considère un système d'empilement polymérique quelconque, c'est-à-dire un système comprenant au moins deux couches de (co-)polymères empilées l'une sur l'autre. Cet empilement peut être déposé sur un substrat solide de nature quelconque (oxyde, métal, semi-conducteur, polymère...) selon les applications auxquelles il est destiné. Les différentes interfaces

15 d'un tel système peuvent présenter une configuration « liquide/solide » ou « liquide/liquide ». Ainsi, une couche de (co)polymère supérieure, présentant un état liquide ou visqueux, est déposée sur une couche de (co)polymère sous-jacente qui peut être dans un état solide ou liquide ou visqueux, selon les applications visées.

Plus particulièrement, la couche de (co)polymère sous-jacente peut être solide ou 20 liquide ou visqueuse en fonction de la température de travail, par rapport à sa température de transition vitreuse  $T_g$ , au cours du procédé de contrôle de la planéité de l'empilement selon l'invention.

[0063] La Figure 2 illustre un tel empilement polymérique. Cet empilement est par exemple déposé sur un substrat 10 et comprend par exemple deux couches de 25 polymère 20 et 30 empilées l'une sur l'autre. En fonction des applications visées, la première couche 20 peut être dans un état solide ou liquide/visqueux au moment du dépôt de la deuxième couche supérieure 30, dite top coat TC. Plus particulièrement,

la première couche 20 est dans un état solide lorsque l'empilement est porté à une température inférieure à sa température de transition vitreuse ou dans un état liquide-visqueux lorsque l'empilement est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse. La couche 30 de top coat TC est appliquée sur la surface de la couche 20 sous-jacente, par une technique de dépôt classique, par 30

exemple par dépôt à la tournette ou « spin coating », et se présente dans un état liquide/visqueux.

[0064] Le terme « planéité d'un empilement polymérique » au sens de l'invention, s'adresse à toutes les interfaces de l'empilement. Le procédé selon l'invention permet 5 en effet de contrôler la planéité de l'interface entre le substrat 10 et la première couche 20, et/ou la planéité de l'interface entre la première couche 20 et la couche de top coat 30, et/ou la planéité de l'interface entre la couche de top coat 30 et l'air.

[0065] Pour éviter l'apparition d'un phénomène de démouillage de la couche 30 de top coat TC juste après son dépôt sur la couche 20 sous-jacente, et pour éviter un 10 phénomène d'inter-diffusion à l'interface notamment dans le cas d'une configuration liquide /liquide de l'interface, correspondant au cas représenté sur la Figure 1C, l'invention consiste avantageusement à déposer la couche supérieure 30 sous la forme d'une composition pré-polymère, notée pré-TC, comprenant un ou plusieurs monomère(s) et/ou un dimère(s) et/ou un oligomère(s) et/ou un polymère(s) en 15 solution. Par souci de simplification, ces composés sont aussi dénommés « molécules » ou « entités » dans la suite de la description. Grâce à l'application d'un stimulus, une réaction de réticulation/ polymérisation se met en place in situ, au sein de la couche de pré-polymère pré-TC déposée, et génère la création d'un polymère TC de grande masse moléculaire par l'intermédiaire de la réaction de réticulation des 20 chaines polymériques constitutives de la couche de pré-polymère déposée. Au cours de cette réaction, la taille initiale des chaines croît à mesure que la réaction se propage dans la couche, limitant ainsi fortement la solubilisation de la couche 30 de top coat TC réticulée dans la couche polymère 20 sous-jacente lorsque cette-dernière est dans un état liquide ou visqueux, et retardant d'autant plus l'apparition d'un 25 phénomène de démouillage.

[0066] De préférence, la composition pré-polymère est formulée dans un solvant orthogonal à la première couche 20 de polymère déjà présente sur le substrat, et comprend au moins :

30 - une entité chimique monomère, dimère, oligomère ou polymère, ou un mélange quelconque de ces différentes entités, de nature chimique en tout ou partie identique, et comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la propagation de la réaction de réticulation/polymérisation sous l'effet d'un stimulus ; et

- une ou plusieurs entités chimiques capables d'amorcer la réaction de réticulation/polymérisation sous l'effet du stimulus, tel qu'un générateur de radicaux, un acide et/ou une base.

[0067] La composition pré-polymère peut, dans une variante de réalisation, être utilisée sans solvant.

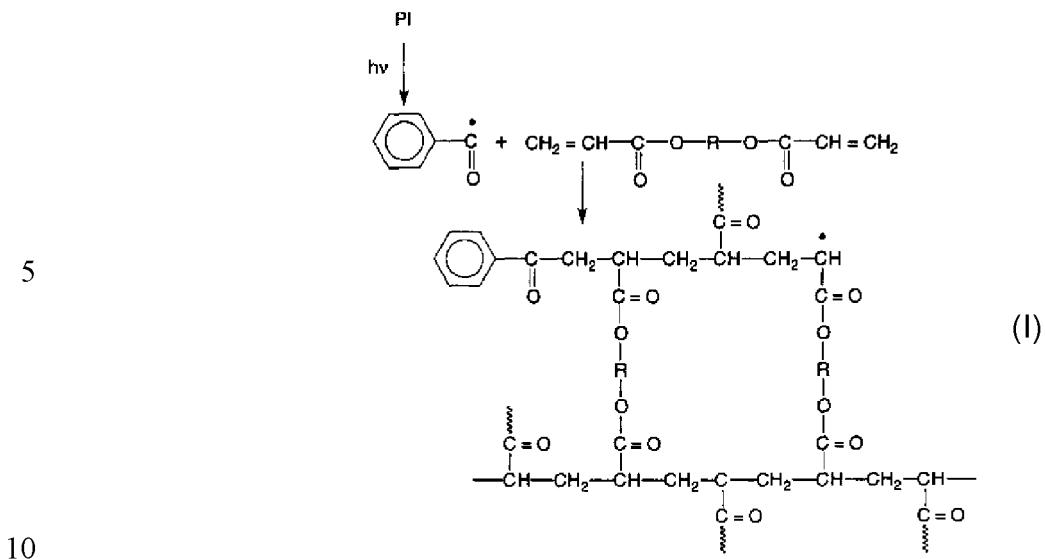
[0068] De manière préférentielle, dans le cadre de l'invention, au moins une des entités chimiques de la composition pré-polymère présente au moins un atome de fluor et/ou de silicium et/ou de germanium, et/ou une chaîne carbonée aliphatique d'au moins deux atomes de carbone dans sa formule chimique. De telles entités permettent d'améliorer la solubilité de la composition pré-polymère dans un solvant orthogonal à la couche polymère 20 sous-jacente et/ou de moduler efficacement l'énergie de surface de la couche de top coat TC si besoin, notamment pour des applications DSA, et/ou de faciliter le mouillage de la composition pré-polymère sur la couche de (co-)polymère 20 sous-jacente, et/ou de renforcer la tenue de la couche de top-coat TC vis-à-vis d'une étape ultérieure de gravure par plasma.

[0069] Optionnellement, cette composition pré-polymère peut comprendre en outre dans sa formulation :

- une entité chimique choisie parmi un anti-oxydant, une base ou un acide faible, apte à piéger ladite entité chimique capable d'amorcer la réaction de réticulation/polymérisation, et/ ou
- un ou plusieurs additifs permettant d'améliorer le mouillage et/ou l'adhésion, et/ou l'uniformité de la couche supérieure de top coat, et/ou
- un ou plusieurs additifs permettant d'absorber une ou plusieurs gammes de radiations lumineuses de longueur d'onde différentes, ou de modifier les propriétés de conductivité électrique du pré-polymère.

[0070] La réticulation peut être réalisée par tout moyen connu tel qu'une réticulation/polymérisation chimique, au moyen d'une espèce chimique nucléophile ou électrophile ou autre, par un processus électrochimique (oxydo-réduction ou par clivage de monomères via un faisceau d'électrons), par plasma, par bombardement ionique ou encore par exposition à un rayonnement lumineux. De façon préférée, le stimulus est de nature électrochimique et appliqué via un faisceau d'électrons ou un rayonnement lumineux, et de façon encore plus préférée, c'est un rayonnement lumineux.

- [0071] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la réaction de réticulation des composants de la couche de pré-polymère pré-TC est activée par l'exposition de la couche à un rayonnement lumineux, tel qu'un rayonnement dans des gammes de longueur d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. De préférence, la 5 longueur d'onde d'illumination est comprise entre 10 et 1500nm et de manière davantage préférée, elle est comprise entre 100nm et 500nm. Dans un mode de réalisation particulier la source lumineuse permettant d'exposer la couche au rayonnement lumineux peut être un dispositif laser. Dans un tel cas, la longueur d'onde du laser sera de préférence centrée sur une des longueurs d'onde suivantes : 10 436nm, 405nm, 365nm, 248nm, 193nm, 172nm, 157nm ou 126nm. Une telle réaction de réticulation/polymérisation présente l'avantage de s'opérer à température ambiante ou modérée, de préférence inférieure ou égale à 150°C et de manière davantage préférée, inférieure ou égale à 110°C. Elle est en outre très rapide, de 15 l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, de préférence inférieure à 2 minutes. De préférence, les composés constitutifs de la couche de pré-polymère, avant réticulation, sont stables en solution tant qu'ils sont protégés de l'exposition à la source lumineuse. Ils sont donc stockés dans des contenants opaques. Lorsqu'une telle couche de pré-polymère est déposée sur la couche polymère 20 sous-jacente, les constituants, stables en solution, sont soumis au rayonnement lumineux 20 permettant la réticulation de la couche dans une durée très rapide (typiquement inférieure à 2 minutes). Ainsi, la couche de top coat n'a pas le temps de démouiller. De plus, au fur et à mesure que la réaction se propage, la taille des chaînes croît ce qui limite les problèmes de solubilisation et d'inter-diffusion à l'interface lorsque cette dernière est dans une configuration « liquide / liquide ». 25 [0072] Concernant cette réticulation/polymérisation photo-induite, deux grandes classes de composés se distinguent pour la composition de la couche de pré-polymère pré-TC.
- [0073] Une première classe concerne les composés qui réagissent via une espèce de type radicalaire. Il s'agit donc d'une photo-polymérisation radicalaire libre, 30 dont un mécanisme de réaction possible est illustré par la réaction (I) ci-dessous.



[0074] Dans cet exemple de réaction, le photo-amorceur, noté PI, est une cétone aromatique photo-clivable et l'oligomère téléchérique/di-fonctionnel est un diacrylate avec R pouvant être choisi parmi les polyesters, polyethers, polyuréthanes ou polysiloxanes par exemple.

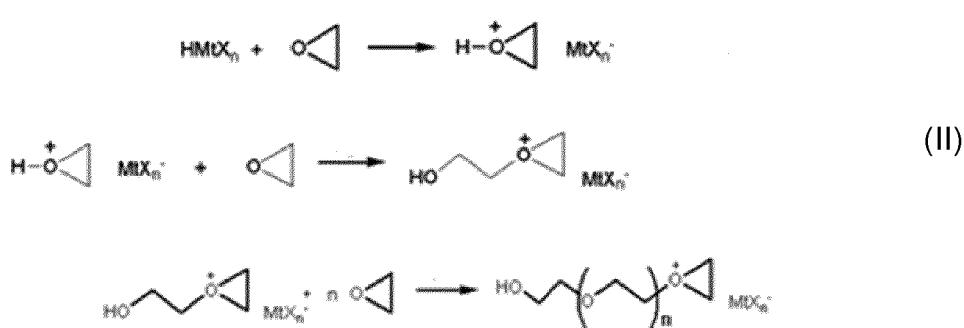
15 [0075] De manière plus générale, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la composition de pré-polymère est (sont) choisi(s) parmi des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrene, 20 acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumarique ou maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les systèmes thiol-ènes.

25 [0076] De préférence, mais de façon non limitante pour l'invention, les constituants de la couche pré-polymère sont multifonctionnels et présentent au moins deux fonctions chimiques sur une même molécule capables d'assurer la réaction de polymérisation.

30 [0077] La composition comprend en outre un photo-amorceur soigneusement choisi en fonction de la longueur d'onde d'illumination sélectionnée. Il existe sur le marché de très nombreux photo-amorceurs radicalaires avec des chimies variées telles que des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, d'hydroxycetone ou de diazonaphtoquinone, de thioxanthones, d' $\alpha$ -aminocétones, de benzile, de benzoïne par exemple.

[0078] Une deuxième classe de composés pouvant entrer dans la composition de la couche pré-polymère, concerne les composés qui réagissent par une polymérisation cationique. C'est par exemple le cas des dérivés comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, ou des éthers de vinyle, des éthers cycliques, thiirane, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléïque qui réticulent/polymérisent alors par le biais d'un acide photo-généré, noté PAG. Un mécanisme d'une telle réaction de photopolymérisation cationique d'un époxy est illustré par la réaction (II) ci-dessous.

10



15

[0079] Là encore, de nombreuses structures de précurseurs d'acide photo-généré PAG sont disponibles sur le marché, donnant ainsi accès à un large choix de longueur d'onde lumineuses possibles pour générer l'acide,  $\text{HMtX}_n$ , catalyseur de la

réaction de réticulation. Un tel précurseur pourra par exemple être choisi parmi des sels d'onium, tels que les sels d'iodonium, de sulfonium, de pyridinium, d'alkoxypyridinium, de phosphonium, d'oxonium ou de diazonium. Les sels d'onium forment des acides forts,  $\text{HMtX}_n$ , sous irradiation. L'acide ainsi formé, donne alors un proton à la/les fonction(s) chimique(s) polymérisable(s)/réticulable(s) du monomère.

Si le monomère est peu basique/réactif, l'acide doit être suffisamment fort pour déplacer l'équilibre de manière significative vers la propagation de la réaction de réticulation et la croissance des chaînes, comme représenté sur la réaction (II) ci-dessus.

[0080] Dans une variante, il est en outre possible de coupler l'acide photo-généré PAG à un photo-sensibilisateur si la longueur d'onde d'illumination choisie ne correspond pas tout à fait à une absorbance correcte de l'acide PAG. Un tel photo-sensibilisateur pourra par exemple être choisi parmi les dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, d'hydroxycétone ou de

diazonaphtoquinone, de thioxanthones, d'  $\alpha$ -aminocétones, de benzile, de benzoïne , tant que ledit photosensibilisateur absorbe à la longueur d'onde souhaitée.

[0081] D'autres polymérisations ioniques avec d'autres types de dérivés sont également possibles. Ainsi, des réactions par exemple par polymérisation/réticulation 5 anionique peuvent également être envisagées. Dans cette classe de réaction, l'espèce réactive est une base organique photo-générée (notée PBG), qui vient réagir sur une/des fonction(s) polymérisable(s)/réticulable(s) portée(s) par le(s) monomère(s) de la composition de la couche pré-polymère.

[0082] Dans ce cas, la base organique photo-générée PBG peut être choisie 10 parmi des composés tels que les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les  $\alpha$ -aminocétones, les amidines.

[0083] Les monomères, dimères, oligomères et / ou polymères de la composition 15 peuvent quant à eux être choisis parmi des dérivés comme les cyanoacrylates d'alkyle, les époxides/oxiranes, les acrylates, ou encore les dérivés d'isocyanates ou polyisocynanates. Dans ce cas, la base organique photo-générée PBG peut être insérée au sein de la structure moléculaire des chaînes constituant le polymère au cours de la réaction de polymérisation/réticulation.

[0084] Le solvant de la couche de pré-polymère est choisi de façon à être 20 entièrement « orthogonal » au système polymérique de la couche sous-jacente afin d'éviter une possible re-dissolution de ce polymère dans le solvant de la couche pré-polymère lors de l'étape de dépôt (par spin-coating par exemple). Les solvants de chaque couche respective seront donc très dépendants de la nature chimique du matériau polymère déjà déposé sur le substrat. Ainsi, si le polymère déjà déposé est 25 peu polaire/protique, son solvant étant sélectionné parmi les solvants peu polaires et/ou peu protiques, la couche pré-polymère pourra donc être solubilisée et déposée sur la première couche polymère à partir de solvants plutôt polaires et/ou protiques. Inversement, si le polymère déjà déposé est plutôt polaire/protique, les solvants de la 30 couche pré-polymère pourront être choisis parmi les solvants peu polaires et/ou peu protiques. Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, mais sans pour autant que cela soit restrictif compte tenu de ce qui a été exposé précédemment, la couche pré-polymère est déposée à partir de solvants/mélanges de solvants polaires et/ou protiques. De façon plus précise, les propriétés de polarité/proticité des

différents solvants sont décrites suivant la nomenclature des paramètres de solubilité de Hansen ( Hansen, Charles M. (2007) *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press, ISBN 0-8493-7248-8), où l'appellation «  $\delta_d$  » représente les forces de dispersion entre molécules solvant/soluté, «  $\delta_p$  » représente l'énergie des forces dipolaires entre molécules, et «  $\delta_h$  » représente l'énergie des forces de liaisons hydrogènes possibles entre molécules, dont les valeurs sont tabulées à 25°C. Dans le cadre de l'invention, on définit par « polaire et/ou protique » un solvant/molécule ou mélange de solvants présentant un paramètre de polarité tel que  $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$  et/ou un paramètre de liaison hydrogène tel que  $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ . De la même façon, un solvant/molécule ou mélange de solvants est défini par « peu polaire et/ou protique » lorsque les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que  $\delta_p < 10 \text{ MPa}^{1/2}$  et/ou  $\delta_h < 10 \text{ MPa}^{1/2}$ , et de façon préférée  $\delta_p \leq 8 \text{ MPa}^{1/2}$  et/ou un paramètre de liaison hydrogène tel que  $\delta_h \leq 9 \text{ MPa}^{1/2}$ .

[0085] Selon une réalisation préférée mais non restrictive de l'invention, le solvant de la couche pré-polymère est choisi parmi les composés présentant une fonction hydroxy comme par exemple les alcools, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2-propanol, le lactate d'éthyle ; ou les diols tels que l'éthylène glycol ou le propylène glycol ; ou encore parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'acetonitrile, la gammabutyrolactone, l'eau ou un mélange de ceux-ci.

[0086] D'une manière plus générale, dans le cadre d'un des modes de réalisation préférentiels mais non exhaustif de l'invention, les différents constituants de la couche pré-polymère sont solubles et stables dans des solvants dont les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que  $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$  et/ou  $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$  comme définis précédemment, et avec le paramètre de dispersion  $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$ .

[0087] La réaction de réticulation/polymérisation, par irradiation de la couche pré-polymère, peut se faire à une température modérée, bien inférieure à la température de transition vitreuse de la couche polymère 20 sous-jacente, afin de favoriser la diffusion des espèces réactives et ainsi augmenter la rigidité du réseau réticulé. Typiquement, l'activation du photo-amorceur ou de l'acide photo-généré PAG ou de la base photo-générée, peut être initiée à une température inférieure à 50°C et de façon préférée inférieure à 30°C, sur une durée typiquement inférieure à 5 minutes et de façon préférée inférieure à 1 minute. Puis, dans un deuxième temps, la réaction de

réticulation/polymérisation peut être propagée en portant l'empilement à une température de préférence inférieure à 150°C, et de manière davantage préférée inférieure à 110°C, de façon à favoriser la diffusion des espèces réactives (protons, radicaux..) au sein de la couche pré-polymère, pendant une durée inférieure à 5 minutes, et de façon préférée inférieure à 2 minutes.

[0088] Selon une variante de l'invention, l'irradiation lumineuse de la couche pré-polymère est effectuée directement sur un empilement porté à température désirée, de préférence inférieure à 110°C, pour optimiser le temps total de réaction.

[0089] Avant la réaction de réticulation/polymérisation, la couche de top coat TC peut se présenter sous la forme d'un copolymère à blocs ou statistique, aléatoire, à gradient ou alterné, qui peut présenter une structure linéaire ou en étoile lorsque l'un des co-monomères est multifonctionnel par exemple.

[0090] L'invention telle que décrite ci-dessus s'applique à n'importe quel type d'empilement polymérique. Parmi les applications diverses et variées de tels empilements, la demanderesse s'est également intéressée à la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, ou DSA. Cependant, l'invention ne se limite pas à cet exemple qui est donné à titre illustratif et aucunement limitatif. En effet, dans le cadre d'une telle application, la couche supérieure top coat TC doit en outre répondre à d'autres exigences supplémentaires, afin notamment de permettre aux nano-domaines du copolymère à blocs sous-jacent de s'orienter perpendiculairement aux interfaces.

[0091] La Figure 3 illustre un tel empilement polymérique dédié à une application dans le domaine de l'électronique organique. Cet empilement est déposé sur la surface d'un substrat 10. La surface du substrat est préalablement neutralisée, ou pseudo-neutralisée, par une technique classique. Pour cela, le substrat 10 comporte ou non des motifs, lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchainement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs (BCP), lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs (BCP) par une technique dite de chimie-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée. Un exemple particulier consiste à greffer une couche 11 d'un copolymère statistique comportant un ratio judicieusement choisi des mêmes monomères que ceux du copolymère à blocs BCP

20 déposé pardessus. La couche 11 du copolymère statistique permet d'équilibrer l'affinité initiale du substrat pour le copolymère à blocs BCP 20. La réaction de greffage peut être obtenue par un moyen quelconque thermique, photochimique ou encore par oxydo-réduction par exemple. Puis, une couche top coat TC 30 est 5 déposée sur la couche de copolymère à blocs BCP 20. Cette couche TC 30 ne doit présenter aucune affinité préférentielle vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs 20 afin que les nano-domaines 21, 22 qui se créent au moment du recuit à la température d'assemblage Tass, s'orientent perpendiculairement aux interfaces, tel qu'illustré sur la Figure 3. Le copolymère à blocs est nécessairement liquide/visqueux 10 à la température d'assemblage, afin de pouvoir se nano-structurer. La couche 30 de top coat TC est déposée sur le copolymère à blocs 20 dans un état liquide/visqueux. L'interface entre les deux couches polymères est donc dans une configuration liquide/liquide propice aux phénomènes d'inter-diffusion et de démouillage.

[0092] De préférence, la température d'assemblage Tass du copolymère à blocs 15 20 est inférieure à la température de transition vitreuse Tg de la couche 30 de top coat TC sous sa forme réticulée/polymérisée ou tout au moins inférieure à une température à laquelle le matériau de top coat TC se comporte comme un fluide viscoélastique. Cette température se trouve alors dans une zone de températures, correspondant à ce comportement viscoélastique, située au-dessus de la température 20 de transition vitreuse Tg du matériau de top coat TC.

[0093] En ce qui concerne la couche 20 de copolymère à blocs à nano-structurer, encore noté BCP, il comprend « n » blocs, n étant un nombre entier quelconque supérieur ou égal à 2. Le copolymère à blocs BCP est plus particulièrement défini par la formule générale suivante :

25 A-b-B-b-C-b-D-b-...-b-Z

où A, B, C, D,..., Z, sont autant de blocs « i »... « j » représentant soit des entités chimiques pures, c'est-à-dire que chaque bloc est un ensemble de monomères de natures chimiques identiques, polymérisés ensemble, soit un ensemble de comonomères copolymérisés ensemble, sous forme, en tout ou partie, de copolymère à blocs ou statistique ou aléatoire ou à gradient ou alterné.

[0094] Chacun des blocs « i »... « j » du copolymère à blocs BCP à nano-structurer peut donc potentiellement s'écrire sous la forme :  $i = a_i \text{-co-} b_i \text{-co-} \dots \text{-co-} z_i$ , avec  $i \neq \dots \neq j$ , en tout ou partie.

5 [0095] La fraction volumique de chaque entité  $a_i \dots z_i$  peut aller de 1 à 99%, en unités de monomère, dans chacun des blocs  $i \dots j$  du copolymère à blocs BCP.

[0096] La fraction volumique de chacun des blocs  $i \dots j$  peut aller de 5 à 95% du copolymère à blocs BCP.

10 [0097] On définit la fraction volumique comme étant le volume d'une entité par rapport à celui d'un bloc, ou le volume d'un bloc par rapport à celui du copolymère à blocs.

15 [0098] La fraction volumique de chaque entité d'un bloc d'un copolymère, ou de chaque bloc d'un copolymère à blocs, est mesurée de la manière décrite ci-après. Au sein d'un copolymère dans lequel au moins l'une des entités, ou l'un des blocs s'il s'agit d'un copolymère à blocs, comporte plusieurs co-monomères, il est possible de mesurer, par RMN du proton, la fraction molaire de chaque monomère dans l'ensemble du copolymère, puis de remonter à la fraction massique en utilisant la masse molaire de chaque unité monomère. Pour obtenir les fractions massiques de chaque entité d'un bloc, ou chaque bloc d'un copolymère, il suffit alors d'additionner les fractions massiques des co-monomères constitutifs de l'entité ou du bloc. La fraction volumique de chaque entité ou bloc peut ensuite être déterminée à partir de la fraction massique de chaque entité ou bloc et de la densité du polymère formant l'entité ou le bloc. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir la densité des polymères dont les monomères sont co-polymérisés. Dans ce cas, on détermine la fraction volumique d'une entité ou d'un bloc à partir de sa fraction massique et de la densité du composé majoritaire en masse de l'entité ou du bloc.

20 [0099] La masse moléculaire du copolymère à blocs BCP peut aller de 1000 à 500000 g.mol<sup>-1</sup>.

[0100] Le copolymère à blocs BCP peut présenter n'importe quel type d'architecture : linéaire, en étoile (tri- ou multi-bras), greffé, dendritique, peigne.

30 [0101] Chacun des blocs  $i, \dots j$  d'un copolymère à blocs, présente une énergie de surface notée  $\gamma_i \dots \gamma_j$ , qui lui est propre et qui est fonction de ses constituants chimiques, c'est-à-dire de la nature chimique des monomères ou co-monomères qui

le composent. De même, chacun des matériaux constitutifs d'un substrat présentent leur propre valeur d'énergie de surface.

[0102] Chacun des blocs i, ... j du copolymère à blocs présente en outre un paramètre d'interaction de type Flory-Huggins, noté :  $x_{ix}$ , lorsqu'il interagit avec un 5 matériau « x » donné, qui peut être un gaz, un liquide, une surface solide, ou une autre phase de polymère par exemple, et une énergie inter-faciale notée «  $\gamma_{ix}$  », avec  $\gamma_{ix} = \gamma_i - (\gamma_x \cos \theta_{ix})$ , où  $\theta_{ix}$  est l'angle de contact entre les matériaux i et x. Le paramètre d'interaction entre deux blocs i et j du copolymère à blocs est donc noté  $X_{ij}$ .

[0103] Il existe une relation liant  $\gamma_i$  et le paramètre de solubilité d'Hildebrand  $\delta_i$  10 d'un matériau i donné, tel que décrit dans le document Jia &al., *Journal of Macromolecular Science, B, 2011*, 50, 1042. De fait, le paramètre d'interaction de Flory Huggins entre deux matériaux donnés i et x est indirectement lié aux énergies de surfaces  $\gamma_i$  et  $\gamma_x$  propres aux matériaux, on pourra par conséquent soit parler en termes d'énergies de surface, soit en termes de paramètre d'interaction pour décrire 15 le phénomène physique apparaissant à l'interface des matériaux.

[0104] Lorsqu'on parle d'énergies de surfaces d'un matériau et de celles d'un copolymère à blocs BCP donné, on sous-entend que l'on compare les énergies de surface à une température donnée, et cette température est celle (ou fait au moins partie de la plage de températures) permettant l'auto-organisation du BCP.

[0105] De la même manière que décrite précédemment pour un empilement quelconque de polymères, la couche supérieure 30, qui est déposée sur la couche 20 de copolymère à blocs BCP, se présente sous la forme d'une composition pré-polymère, notée pré-TC, et comprend un ou plusieurs monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution. Grâce à l'application d'un stimulus, 25 en l'occurrence un rayonnement lumineux dont la longueur d'onde va de l'ultra-violet à l'infra-rouge, comprise entre 10nm à 1500nm, et de préférence comprise entre 100nm et 500nm, une réaction de réticulation ou polymérisation des chaînes moléculaires constitutives de la couche de pré-polymère se met en place *in situ*, au sein de la couche de pré-polymère pré-TC déposée, et génère la création d'un 30 polymère TC de grande masse moléculaire. Il se crée alors une unique chaîne de polymère extrêmement peu miscible avec le copolymère à blocs BCP sous-jacent, limitant ainsi fortement la solubilisation de la couche 30 top coat TC dans la couche 20 de copolymère à blocs BCP sous-jacente et retardant d'autant plus l'apparition

d'un phénomène de démouillage. Ainsi, la photo-réticulation/photo-polymérisation de la couche 30 de top coat TC permet d'éviter non seulement les problèmes d'inter-diffusion et de démouillage de la couche 30 de top coat TC sur le copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent, mais aussi de stabiliser la couche de copolymère à blocs 20 5 afin qu'elle ne démouille pas de son substrat 10. La réticulation/polymérisation de la couche 30 de top coat TC permet donc d'obtenir un empilement, dont la surface est parfaitement plane, avec des interfaces substrat/ copolymère à blocs (substrat/BCP) et copolymère à blocs / top coat (BCP/TC) parfaitement nettes.

[0106] Une telle couche de top coat TC ainsi réticulée/polymérisée présente une 10 énergie de surface, à la température permettant l'auto-assemblage du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent, comprise entre 10 et 50 mN/m, de préférence entre 20 et 45 mN/m et de manière davantage préférée entre 25 et 40 mN/m.

[0107] Néanmoins, cette réaction de réticulation fait intervenir des espèces chimiques, telles que des carbanions, carbocations ou radicaux, qui sont plus 15 réactives qu'une simple couche top coat non réticulable. Il est par conséquent possible, dans certains cas, que ces espèces chimiques puissent diffuser et possiblement dégrader le copolymère à blocs BCP 20. Une telle diffusion est fonction de la température de propagation de la réaction et de la nature de l'espèce chimique en jeu. Elle est toutefois très limitée, sur une épaisseur de quelques nanomètres au 20 maximum et dans tous les cas inférieure à 10nm, du fait du caractère non-miscible des couches top coat TC 30 et de copolymère à blocs BCP 20. Du fait d'une telle diffusion, l'épaisseur effective de la couche de copolymère à blocs peut s'en trouver alors amoindrie. Pour compenser cette possible diffusion, le copolymère à blocs BCP 20 peut être déposé sur une épaisseur ( $e + E$ ) plus importante, par exemple au moins 25 égale à 1,5 fois l'épaisseur minimale  $e$  du copolymère à blocs. Dans ce cas, après la nano-structuration et au moment du retrait de la couche de top coat TC, la surépaisseur  $E$  de copolymère à blocs est également retirée pour ne conserver que la partie inférieure, d'épaisseur minimale  $e$ , du copolymère à blocs.

[0108] Quoiqu'il en soit, si elle a lieu, la diffusion étant limitée sur une épaisseur 30 de quelques nanomètres au maximum, elle forme une couche intermédiaire comprenant un mélange intime des constituants du copolymère à blocs BCP 20 et de la couche de top coat TC 30. Cette couche intermédiaire présente alors une énergie de surface intermédiaire, comprise entre celle du top coat TC 30 pur et celle de la

moyenne des énergies de surface des blocs du copolymère à blocs BCP 20, de sorte qu'elle ne présente pas d'affinité particulière avec l'un des blocs du copolymère à blocs BCP et permet donc d'orienter les nano-domaines du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent perpendiculairement aux interfaces.

5 [0109] De manière avantageuse, le dépôt d'une couche de pré-polymère suivi de sa réticulation/polymérisation, permet de s'affranchir des problèmes liés à la nécessité de synthétiser un matériau de top coat de masse moléculaire élevée. Il suffit en effet de synthétiser monomères, dimères, oligomères ou polymères, dont les masses moléculaires sont bien plus raisonnables, typiquement de l'ordre de un ordre 10 de grandeur en moins, limitant ainsi les difficultés et les conditions opératoires propres à l'étape de synthèse chimique. La réticulation/polymérisation de la composition de pré-polymère permet ensuite de générer *in situ* ces masses moléculaires élevées.

15 [0110] Le fait de déposer une composition pré-polymère, comprenant des monomères, dimères, oligomères ou polymères de masse moléculaire bien moins élevée qu'un matériau de top coat non réticulé, permet en outre d'élargir la gamme possible de solvants pour le matériau de top coat TC, ces solvants devant être orthogonaux au copolymère à blocs BCP.

20 [0111] De manière avantageuse, la composition pré-polymère pré-TC peut comprendre des monomères, dimères, oligomères ou polymères fluorés, solubles dans des solvants alcooliques, tels que par exemple le méthanol, l'éthanol ou l'isopropanol, le 1-methoxy-2-propanol, le lactate d'éthyle ; dans des diols tels que l'éthylène glycol ou le propylène glycol ou bien dans le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'acétonitrile, la gammabutyrolactone, l'eau 25 ou un mélange de ceux-ci dans lesquels les copolymères à blocs ne sont en général pas solubles.

30 [0112] De la même manière que décrite ci-dessus, deux grandes classes de composés se distinguent pour la composition de la couche de pré-polymère pré-TC. Une première classe concerne les composés qui réagissent via une espèce de type radicalaire. Il s'agit d'une photo-polymérisation radicalaire libre. Le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la composition de pré-polymère est (sont) choisi(s) parmi des dérivés d'acrylates ou de di- ou triacrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate ou multi-méthacrylates, ou vinyliques,

- des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrene, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumarique ou maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les
- 5 systèmes thiol-ènes. La composition comprend en outre un photo-amorceur soigneusement choisi, en fonction de la longueur d'onde d'illumination sélectionnée, parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, ou d'hydroxycetone, de thioxanthones, d'  $\alpha$ -aminocétones, de benzile, de benzoïne par exemple.
- 10 [0113] Dans un autre mode de réalisation, les composés de la composition pré-polymère réagissent par une polymérisation cationique et sont choisis parmi des dérivés comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, ou éthers de vinyle, éthers cycliques, thiirane, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléique qui réticulent alors par le biais d'un acide photo-génétré PAG. Dans ce cas, la composition pré-polymère comprend en outre un précurseur d'acide photo-génétré PAG, permettant de générer l'acide catalyseur de la réaction de réticulation sous illumination, qui peut être choisi parmi des sels d'onium, tels que des sels d'iodinium, de sulfonium ou encore de pyridinium ou d'alkoxypyridinium, de phosphonium, d'oxonium, de diazonium.
- 15 [0114] Dans le but de limiter encore plus un possible phénomène de démouillage de la couche top coat TC 30, la rigidité (mesurée par exemple à travers l'estimation du module d'Young du top-coat TC une fois réticulé ou polymérisé) et la température de transition vitreuse de la couche de top coat peuvent être renforcés par l'introduction, dans la composition de pré-polymère pré-TC, de co-monomères rigides
- 20 choisis parmi des dérivés comportant soit un/des cycle(s) aromatique(s) dans leur structure, soit des structures aliphatiques mono ou multi-cycliques, et présentant une/des fonction(s) chimique(s) adaptée(s) à la réaction de réticulation/polymérisation visée. Plus particulièrement, ces co-monomères rigides sont choisis parmi des dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques,
- 25 anthracéniques, acrylate ou méthacrylate d'adamantyl. La rigidité et la température de transition vitreuse de la couche de top coat peuvent en outre être renforcés en multipliant les points de réticulation possibles des composants, avec des chaînes oligomères ou dérivés monomériques multifonctionnels, tels que par exemple des
- 30

dérivés polyglycidyl ou des dérivés di ou tri-acrylates ou multi-acrylates, des dérivés présentant une/des insaturation(s), telles que des atomes de carbone hybridés « sp<sub>2</sub> » ou « sp », dans leur formule chimique.

- [0115] Dans tous les cas, il faut veiller à s'assurer que la longueur d'onde lumineuse utilisée pour la réticulation de la couche top coat TC 30 n'interfère pas ou très peu avec les composants du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent, afin d'éviter une possible dégradation photo-induite de ce-dernier. Le choix du photo-amorceur, de l'acide photo-généré ou de la base photo-générée, devra donc se faire de manière à ce que le rayonnement lumineux ne vienne pas dégrader le copolymère à blocs. Néanmoins, en général la photo-réticulation est particulièrement efficace, avec un rendement quantique important, même avec une dose faible d'énergie (typiquement allant de quelques millijoules par centimètre carré (mJ/cm<sup>2</sup>) à quelques dizaines de mJ/cm<sup>2</sup>, par exemple pour des doses équivalentes aux procédés de lithographie couramment utilisés pour une exposition de résines photo-sensibles à 193nm), contrairement à la dégradation du copolymère à blocs à la même longueur d'onde qui nécessite en général une dose plus importante (typiquement, par exemple de 200 mJ/cm<sup>2</sup> à 1000 mJ/cm<sup>2</sup> à 193nm pour le polyméthacrylate de méthyle PMMA). Par conséquent, même avec un recouvrement avec une couche top coat TC photoréticulée à une longueur d'onde de dégradation du copolymère à blocs sous-jacent, la dose d'énergie reste suffisamment faible pour ne pas détériorer le copolymère à blocs BCP. De préférence, la dose d'énergie lors de la photo-réticulation/photo-polymérisation est inférieure ou égale à 200mJ/cm<sup>2</sup>, de manière davantage préférée elle est inférieure ou égale à 100mJ/cm<sup>2</sup> et de manière encore davantage préférée, elle est inférieure ou égale à 50 mJ/cm<sup>2</sup>.
- [0116] Afin d'obtenir une couche 30 de top coat TC réticulée qui soit neutre vis-à-vis du copolymère à blocs 20 sous-jacent, c'est-à-dire qui ne présente pas d'affinité particulière vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs, la composition de pré-polymère pré-TC comprend de préférence un mélange multi-composants de dérivés portant tous des fonctions assurant la réticulation/polymérisation, mais des groupements chimiques différents. Ainsi, par exemple la composition pourra comprendre un composant avec des groupements fluorés, un autre avec des groupements oxygénés etc... ceci afin de pouvoir moduler finement l'énergie de surface propre à la couche de top coat TC une fois photo-réticulée. Ainsi, parmi les

molécules réagissant par photo-polymérisation cationique avec les acides photo-générés PAG pour former une couche TC réticulée, on peut citer par exemple des oligomères formés d'un monomère de faible énergie de surface, tel qu'un acrylate fluoré par exemple, un monomère de moyenne à forte énergie de surface, tel qu'un acrylate hydroxylé par exemple, et un groupement réticulable, via une réaction acide grâce à l'utilisation d'un acide photo-généré, comme un époxy par exemple. Dans ce cas, le rapport de monomère à faible énergie de surface / monomère à forte énergie de surface, pondéré par la proportion de monomère réticulable, conditionne la neutralité de la couche top coat TC réticulée par rapport au copolymère à blocs BCP sous-jacent. Le taux de groupements réticulables/polymérisables par rapport à la nature des molécules de la composition pré-polymère, conditionne la rigidité finale de la couche top coat TC réticulée. Enfin, la structure physico-chimique de l'acide photo-généré PAG conditionne sa longueur d'onde d'activation et sa solubilité.

[0117] Toutefois, dans le cadre d'applications de nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, il convient de s'assurer que le top coat TC une fois formé, ne correspond pas à un réseau poreux ou multiphasiques, afin d'éviter d'éventuels problèmes d'inhomogénéités/démixions du top coat TC pour le copolymère à blocs BCP sous-jacent. A cet effet, la composition pré-polymère pré-TC peut être constituée d'un mélange binaire pré-polymère/photo-amorceur et d'éventuels plastifiants ou agents de mouillage en tant qu'additifs si besoin. Dans le cadre d'autres applications, telles que la fabrication de membranes ou d'implants biocompatibles par exemple, il peut au contraire être intéressant que le top coat TC une fois formé, corresponde à un tel réseau poreux ou multiphasique.

[0118] Afin de pouvoir fabriquer un masque de nano-lithographie par exemple, une fois la couche top coat TC réticulée, l'empilement obtenu, présentant une interface BCP/TC nette et une surface parfaitement plane, est soumis à un recuit, de préférence thermique, à une température d'assemblage Tass, pendant une durée déterminée, de préférence inférieure à 60 minutes et de manière davantage préférée inférieure à 5 minutes, afin de provoquer la nano-structuration du copolymère à blocs. Les nano-domaines 21, 22 qui se forment s'orientent alors perpendiculairement aux interfaces neutralisées du copolymère à blocs BCP.

[0119] Puis, une fois le copolymère à blocs organisé, la couche top coat TC peut être retirée.

[0120] Une manière de retirer la couche top coat TC réticulée consiste à utiliser la gravure sèche, tel que le plasma par exemple avec une chimie de gaz appropriée, telle qu'une base d'oxygène majoritaire dans un mélange avec un gaz plutôt inert tel que He, Ar, N<sub>2</sub> par exemple. Une telle gravure sèche est d'autant plus avantageuse et  
5 aisée à réaliser si le copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent contient par exemple du Silicium dans un de ses blocs, agissant alors comme une couche d'arrêt de gravure.

[0121] Une telle gravure sèche peut aussi être intéressante dans le cas où le copolymère à blocs BCP sous-jacent a été déposé avec une surépaisseur E et où non seulement la couche top coat TC doit être retirée mais aussi la surépaisseur E de  
10 copolymère à blocs. Dans ce cas, la chimie des gaz constitutifs du plasma devra être ajustée en fonction des matériaux à retirer afin de ne pas présenter une sélectivité particulière pour un bloc du copolymère à blocs BCP. La couche top coat TC et la surépaisseur E du copolymère à blocs BCP peuvent alors être retirées de manière simultanée ou successive, dans un même bâti de gravure, par gravure plasma en  
15 ajustant la chimie des gaz en fonction des constituants de chacune des couches à retirer.

[0122] De la même manière, au moins un des blocs 21, 22 du copolymère à blocs BCP 20, est retiré de manière à former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie. Ce retrait du (des) blocs peut également être réalisé dans le même  
20 bâti de gravure sèche, successivement au retrait de la couche top coat TC et de l'éventuelle surépaisseur E de copolymère à blocs.

[0123] Il est en outre possible de créer des empilements comprenant une succession de ces deux couches alternées de copolymère à blocs BCP et top coat TC. Un exemple d'un tel empilement est illustré sur le schéma de la Figure 4 qui  
25 représente le premier empilement déjà décrit comprenant un substrat 10 dont la surface 11 est préalablement neutralisée, une première couche de copolymère à blocs BCP1, puis une première couche de top coat TC1. Puis, une fois la couche de top coat TC1 réticulée, on dépose un deuxième copolymère à blocs BCP2 sur la première couche de top coat. Ce deuxième copolymère à blocs BCP2 peut être de  
30 nature identique ou différente du premier et permet de créer des motifs, à sa température d'assemblage, différents de ceux du premier copolymère à blocs BCP1.

[0124] Dans ce cas, il est aussi nécessaire que la première couche de top coat TC1 soit neutre vis-à-vis des blocs du deuxième copolymère à blocs BCP2. Si ce

n'est pas le cas, il convient de neutraliser sa surface, par greffage d'un copolymère statistique par exemple. Puis, une deuxième couche de pré-polymère pré-TC2 est déposée sur le deuxième copolymère à blocs BCP2 et illuminée afin de provoquer une réaction de réticulation et la rigidifier. Cette deuxième couche de top coat TC2

5       réticulée doit également être neutre vis-à-vis du deuxième copolymère à blocs BCP2. Les températures d'assemblage des deux copolymères à blocs BCP1 et BCP2 peuvent être identiques ou différentes. Si elles sont identiques, un seul recuit suffit pour provoquer la structuration des deux copolymères à blocs de manière simultanée. Si elles ne sont pas identiques, deux recuits sont nécessaires pour les structurer

10      chacun leur tour. Et ainsi de suite, plusieurs couches alternées de copolymères à blocs et de top coat peuvent ainsi être déposées les unes sur les autres. De tels empilements de polymères peuvent être utilisés dans des applications en microélectronique ou optoélectronique telles que les miroirs de Bragg par exemple, ou encore pour créer des couches anti-réflectives spécifiques. Par la suite,

15      optionnellement, plusieurs étapes de gravure successives permettent de transférer les différents motifs des différents copolymères à blocs dans le substrat sous-jacent. Ces étapes de gravure sont alors de préférence réalisées par plasma en ajustant la chimie des gaz à chaque couche en fonction des constituants de la couche.

[0125]     Un très gros avantage supplémentaire de la présente invention réside dans

20      les possibilités de sélectivité du procédé par l'intermédiaire des espèces photogénérées. Ainsi, si une source lumineuse locale, de type laser par exemple, est utilisée pour réaliser l'irradiation de la couche de pré-polymère pré-TC, alors il devient possible de définir des zones sur l'empilement, où la couche de pré-polymère pré-TC pourra être réticulée, par photo-irradiation, et d'autres zones où la couche de pré-polymère pré-TC restera à l'état moléculaire car non-irradiée. Une telle irradiation localisée à la surface du top coat TC peut aussi être effectuée par l'intermédiaire d'un masque de lithographie par exemple et irradiation globale de la surface recouverte dudit masque.

25

[0126]     Dans une variante de réalisation, une telle sélectivité permettant la création

30      de zones réticulées/polymérisées et de zones non réticulées /non polymérisées peut également être obtenue au moyen d'un faisceau d'électrons.

[0127] Dans le cadre de l'application du procédé selon l'invention à la nanolithographie par auto-assemblage dirigé, les zones réticulées/polymérisées de top coat présentent une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, tandis que les zones de top coat non irradiées peuvent présenter une affinité préférentielle  
5 avec au moins l'un des blocs du copolymère à blocs sous-jacent. Il devient alors possible de définir des zones d'intérêt sur le même empilement, où les motifs du copolymère à blocs BCP sous-jacent seront perpendiculaires aux interfaces, dans des zones situées en regard des zones du top coat irradiées et neutres vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs, et d'autres zones, situées en regard des zones non-  
10 irradiées, où les motifs du copolymère à blocs seront au contraire orientés parallèlement aux interfaces, ces derniers ne pouvant dès lors pas être transférés dans le substrat sous-jacent lors d'étapes ultérieures de gravures.

[0128] Pour ce faire, le procédé suivant peut simplement être réalisé. La couche de pré-polymère pré-TC est déposée, puis des zones d'intérêt de cette couche sont  
15 irradiées, par exemple à travers un masque de lithographie. La couche obtenue est alors rincée dans le solvant ayant servi à son dépôt par exemple, le solvant étant lui-même orthogonal au copolymère à blocs. Ce rinçage permet d'enlever les zones non irradiées. De manière optionnelle, un autre matériau pré-polymère, non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, peut être déposé dans les zones  
20 préalablement non-irradiées et ayant été rincées, donc dépourvues de couche de top coat, puis ledit matériau pré-polymère non neutre est exposé à un stimulus, qui peut être un rayonnement lumineux ou un autre stimulus choisi parmi un processus électrochimique, un plasma, un bombardement ionique ou une espèce chimique, afin de le réticuler/polymériser aux endroits prédéfinis. L'empilement est ensuite soumis à  
25 un recuit à la température d'assemblage afin que le copolymère à blocs se structure. Dans ce cas, les nano-domaines situés en regard des zones irradiées et réticulées de la couche top coat TC, et neutres vis-à-vis du copolymère à blocs, sont orientés perpendiculairement aux interfaces, alors que les nano-domaines en regard des zones dépourvues de top coat réticulé et neutre sont orientés parallèlement aux  
30 interfaces.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un empilement polymérique plan, ledit procédé consistant à déposer sur un substrat (10), une première couche (20) de (co-) polymère non réticulé puis une deuxième couche (30) de (co-) polymère, au moins l'une des couches (co-)polymères étant initialement dans un état liquide ou visqueux, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moment du dépôt de la couche supérieure (30) sur la première couche (20), la couche supérieure se présente sous la forme d'une composition pré-polymère (pré-TC), comprenant au moins un monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution, et en ce qu'une étape supplémentaire consiste à soumettre ladite couche supérieure (30) à un stimulus, choisi parmi un plasma, un bombardement ionique, un processus électrochimique, une espèce chimique, un rayonnement lumineux, apte à provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires au sein de ladite couche de pré-polymère (30, pré-TC) et permettre l'obtention d'une couche dite top coat (TC) réticulée.
- 15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stimulus appliqué pour initier la réaction de réticulation est un processus électrochimique appliqué via un faisceau d'électrons.
- 20 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le stimulus permettant de provoquer la réaction de réticulation au sein de la couche pré-polymère est un rayonnement lumineux dans des gammes de longueurs d'onde allant de l'ultra-violet à l'infra-rouge, comprises entre 10nm et 1500nm, et de préférence comprises entre 100nm et 500nm.
- 25 4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'étape de photoréticulation de la couche de composition pré-polymère est réalisée à une dose d'énergie inférieure ou égale à 200mJ/cm<sup>2</sup>, de préférence inférieure ou égale à 100mJ/cm<sup>2</sup> et de manière davantage préférée, inférieure ou égale à 50 mJ/cm<sup>2</sup>.
- 30 5. Procédé selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que la réaction de réticulation se propage au sein de la couche supérieure (30) en portant l'empilement (20, 30) à une température inférieure à 150°C et de préférence inférieure à 110°C, pendant une durée inférieure à 5 minutes, et de préférence inférieure à 2 minutes.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) est une composition formulée dans un solvant, ou utilisée sans solvant, et qui comprend au moins :

- une entité chimique monomère, dimère, oligomère ou polymère, ou un mélange quelconque de ces différentes entités, de nature chimique en tout ou partie identique, et comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la réaction de réticulation sous l'effet d'un stimulus,
- une ou plusieurs entités chimiques capables d'amorcer la réaction de réticulation sous l'effet du stimulus, tel qu'un générateur de radicaux, un acide et/ou une base.

10 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'au moins une des entités chimiques de la composition pré-polymère présente au moins un atome de fluor et/ou de silicium et/ou de germanium, et/ou une chaîne carbonée aliphatique d'au moins deux atomes de carbone dans sa formule chimique.

15 8. Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que ladite composition pré-polymère (pré-TC) comprend en outre dans sa formulation :

- une entité chimique choisie parmi un anti-oxydant, une base ou un acide faible, apte à piéger ladite entité chimique capable d'amorcer la réaction de réticulation, et/ ou
- un ou plusieurs additifs permettant d'améliorer le mouillage et/ou l'adhésion, et/ou l'uniformité de la couche supérieure (30) de top coat (TC) déposée sur la couche (20) sous-jacente, et/ou
- un ou plusieurs additifs permettant d'absorber une ou plusieurs gammes de radiations lumineuses de longueur d'onde différentes, ou de modifier les propriétés de conductivité électrique du pré-polymère (pré-TC).

25 9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) comprend un photo-amorceur de réticulation et elle est réticulée par polymérisation radicalaire.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère (pré-TC), sont des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrene, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumrique ou

maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les systèmes thiol-ènes.

11. Procédé selon les revendications 8 et 10, caractérisé en ce que le photo-amorceur est choisi parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, d'hydroxycetone ou de diazonaphtoquinone, de thioxanthones, d'  $\alpha$ -aminocétones, de benzile, de benzoïne.
- 5
12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) comprend un amorceur et elle est réticulée par polymérisation cationique.
- 10
13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère (pré-TC), sont des dérivés comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, ou éthers de vinyle, éthers cycliques, thiirane, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléique.
- 15
14. Procédé selon les revendications 12 et 13, caractérisé en ce que l'amorceur est un acide photo-généré (PAG) à partir d'un sel choisi parmi des sels d'onium, tels que les sels d'iodonium, de sulfonium, de pyrridinium, d'alkoxypyrridinium, de phosphonium, d'oxonium, ou de diazonium.
- 20
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'acide photo-généré (PAG) est couplé à un composé photo-sensibilisateur choisi parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxyde, de phosphines, de xanthones, d'hydroxycetone ou de diazonaphtoquinone, de thioxanthones, d'  $\alpha$ -aminocétones, de benzile, de benzoïne , tant que ledit photosensibilisateur absorbe à la longueur d'onde souhaitée.
- 25
16. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) comprend un amorceur et elle est réticulée par réaction de polymérisation anionique.
- 30
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère (pré-TC), sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, époxides/oxiranes, acrylates, ou encore des dérivés d'isocyanates ou polyisocyanates.

**18.** Procédé selon les revendications 16 et 17, caractérisé en ce que l'amorceur est une base photo-générée (PBG) à partir de dérivés choisis parmi les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les  $\alpha$ -aminocétones, les amidines.

5     **19.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que la première couche de polymère (20) est dans un état solide lorsque l'empilement est porté à une température inférieure à sa température de transition vitreuse ou dans un état liquide-visqueux lorsque l'empilement est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse.

10    **20.** Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que la première couche de polymère (20) est un copolymère à blocs (BCP) apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, en ce que préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs, le procédé comprend une étape de neutralisation de la surface du substrat sous-jacent (10), et en ce que, postérieurement à l'étape de 15 réticulation de la couche supérieure (30) pour former une couche de top coat (TC) réticulée, le procédé comprend une étape de nano-structuration du copolymère à blocs de constitution de la première couche (20) par soumission de l'empilement obtenu à une température d'assemblage, ladite température d'assemblage étant inférieure à une température à laquelle le matériau de top coat (TC) se comporte comme un fluide 20 viscoélastique, ladite température étant supérieure à la température de transition vitreuse dudit matériau de top coat et de préférence, ladite température d'assemblage étant inférieure à la température de transition vitreuse de la couche (30) de top coat (TC) sous sa forme réticulée.

25    **21.** Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'étape préalable de neutralisation de la surface du substrat (10) sous-jacent consiste à pré-dessiner des motifs à la surface du substrat (10), lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchainement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs (BCP), lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs (BCP) par une 30 technique dite de chimie-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée ou pseudo-neutralisée.

**22.** Procédé selon l'une des revendications 20 à 21, caractérisé en ce que le copolymère à blocs comprend du silicium dans un de ses blocs.

**23.** Procédé selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisé en ce que la première couche (20) de copolymère à blocs (BCP) est déposée sur une épaisseur ( $e+E$ ) au moins égale à 1,5 fois l'épaisseur minimale ( $e$ ) du copolymère à blocs.

**24.** Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que lorsque le copolymère à blocs est déposé sur une épaisseur supérieure à l'épaisseur minimale ( $e$ ), une surépaisseur ( $E$ ) dudit copolymère à blocs est retirée simultanément ou successivement au retrait de la couche top coat (30, TC), afin de laisser un film de copolymère à blocs nano-structuré d'épaisseur minimale ( $e$ ), puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré 10 afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.

**25.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que le solvant de la couche de pré-polymère (pré-TC) est choisi parmi des solvants ou mélanges de solvants dont les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que  $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$  et/ou  $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ , et avec  $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$ .

**26.** Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que le solvant de la couche de pré-polymère (pré-TC) est choisi parmi les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2-propanol, le lactate d'éthyle, les diols tels que l'éthylene glycol ou le propylène glycol, ou parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'acétonitrile, la gammabutyrolactone, l'eau 20 ou un mélange de ceux-ci.

**27.** Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que la composition de la couche pré-polymère (pré-TC) comprend un mélange multi-composants de monomères et/ou dimères et/ou oligomères et/ou polymères portant chacun des fonctions assurant la réticulation, ainsi que des motifs monomères différents dont les 25 énergies de surface varient d'un motif monomère à l'autre.

**28.** Procédé selon l'une des revendications 20 à 27, caractérisé en ce que la composition de la couche pré-polymère (pré-TC) comprend en outre des plastifiants et /ou agents de mouillage, ajoutés en tant qu'additifs.

**29.** Procédé selon l'une des revendications 1 à 28, caractérisé en ce que la 30 composition de la couche pré-polymère (pré-TC) comprend en outre des co-monomères rigides choisis parmi des dérivés comportant soit un/des cycle(s) aromatique(s) dans leur structure, soit des structures alaphatiques mono ou

multicycliques, et présentant une/des fonction(s) chimique(s) adaptée(s) à la réaction de réticulation visée ; et plus particulièrement des dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques, anthracéniques, acrylate ou méthacrylate d'adamantyl.

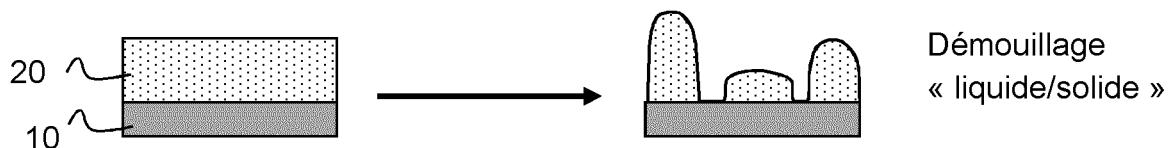
- 5   **30.** Procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie par assemblage dirigé de copolymères à blocs, ledit procédé comprenant les étapes conformes aux revendications 20 à 29 et étant caractérisé en ce que après l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs constitutif de la première couche (20), une étape supplémentaire consiste à retirer la couche de top coat (TC) afin de laisser un film de copolymère à blocs nanostructuré d'épaisseur minimale (e), puis au moins un des blocs (21, 22) dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie .
- 10   **31.** Procédé selon la revendication 30, caractérisé en ce que lorsque le copolymère à blocs est déposé sur une épaisseur supérieure à l'épaisseur minimale (e), une surépaisseur (E) dudit copolymère à blocs est retirée simultanément ou successivement au retrait de la couche top coat (30, TC), afin de laisser un film de copolymère à blocs nano-structuré d'épaisseur minimale (e), puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.
- 15   **32.** Procédé selon l'une des revendications 30 à 31, caractérisé en ce que la couche top coat (30, TC) et/ou la surépaisseur (E) du copolymère à blocs et/ ou le(s) blocs (21, 22) du copolymère à blocs est/sont retirés par gravure sèche.
- 20   **33.** Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que les étapes de gravure de la couche top coat (30, TC) et/ou de la surépaisseur (E) du copolymère à blocs (20, BCP) et d'un ou plusieurs blocs (21, 22) du copolymère à blocs, sont réalisées de façon successive dans un même bâti de gravure, par gravure au plasma.
- 25   **34.** Procédé selon l'une des revendications 30 à 33, caractérisé en ce qu'au moment de l'étape de réticulation de la couche top coat (30, TC), l'empilement est soumis à un rayonnement lumineux et/ou un faisceau d'électrons localisé sur certaines zones de la couche top coat, afin de créer des zones réticulées de top coat (TC) présentant une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent et des zones non réticulées (pré-TC) présentant une affinité non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent.

**35.** Procédé selon la revendication 34, caractérisé en ce qu'après la photo réticulation localisée de la couche top coat (30, TC), l'empilement est rincé avec le solvant ayant permis le dépôt de la couche pré-polymère (pré-TC) afin de retirer les zones non irradiées.

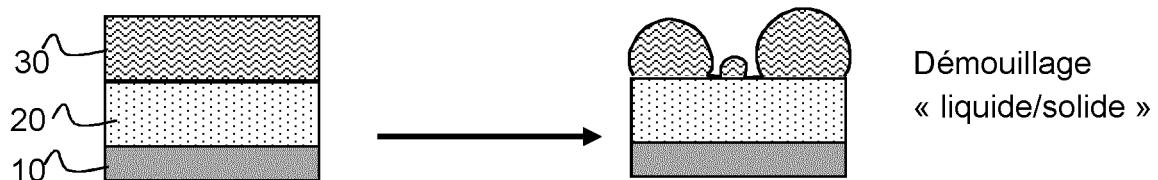
5   **36.** Procédé selon l'une des revendications 34 et 35, caractérisé en ce qu'un autre matériau pré-polymère, non neutre vis -à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, est déposé dans les zones préalablement non-irradiées et dépourvues de couche de top coat, puis ledit matériau pré-polymère non neutre est exposé à un stimulus afin de le réticuler aux endroits prédéfinis.

10   **37.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 34 à 36, caractérisé en ce qu'au moment de l'étape de recuit de l'empilement à la température d'assemblage (Tass) du copolymère à blocs (BCP), il se forme des nano-domaines (20, 21 ; 41, 42) perpendiculaires aux interfaces dans des zones situées en regard des zones de la couche top coat neutre réticulée (TC), et des nano-domaines parallèles aux interfaces 15 dans des zones du copolymère à blocs situées en regard des zones dépourvues de couche top coat neutre réticulée.

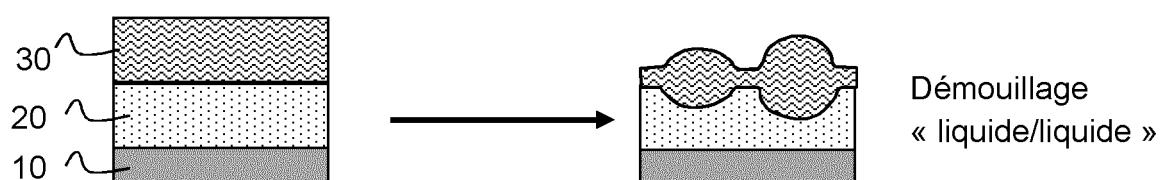
20   **38.** Empilement polymérique comprenant au moins deux couches de (co)polymère (20, 30) empilées l'une sur l'autre, caractérisé en ce que la couche supérieure (30), dite top coat (TC), déposée sur la première couche (co)polymère (20) est obtenue par réticulation in situ conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 37, ledit empilement étant destiné à être utilisé dans des applications choisies parmi la protection de surface pour l'aérospatial ou l'aéronautique ou l'automobile ou l'éolien, les peintures, les encres, la fabrication de membranes, la réalisation de composants microélectroniques, optoélectroniques ou microfluidiques.



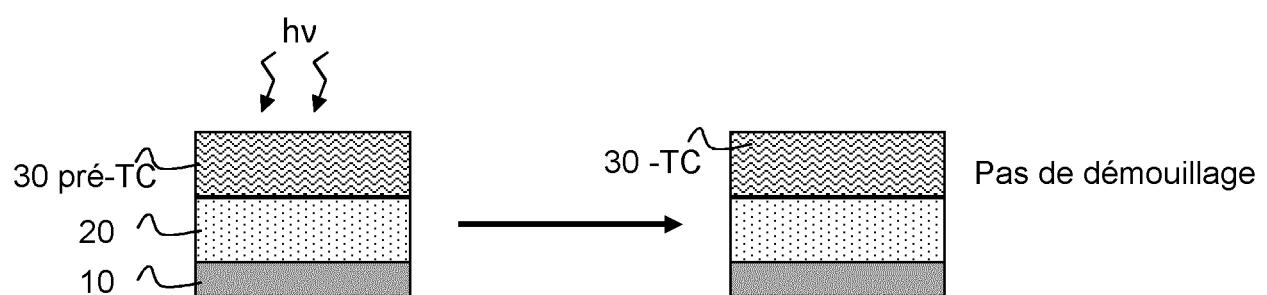
**FIG.1A**



**FIG.1B**



**FIG.1C**



**FIG.2**

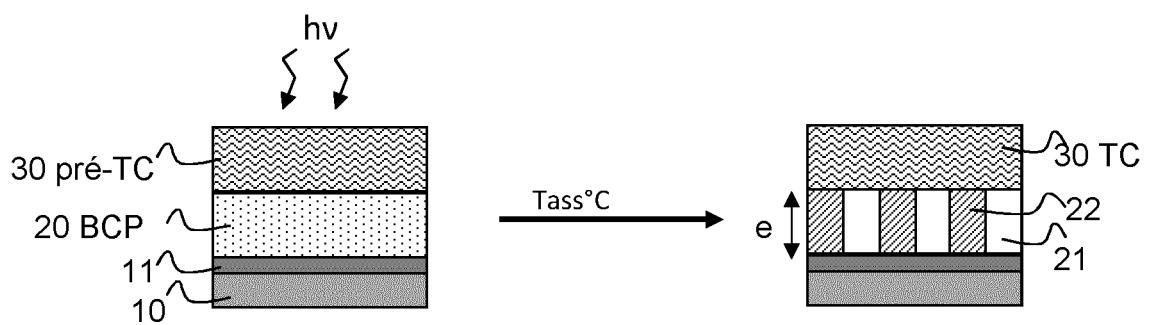


FIG.3

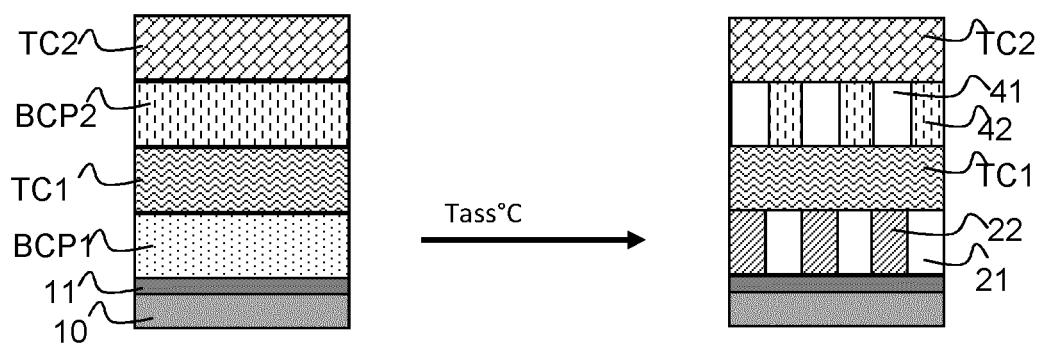


FIG.4

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

[x] Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

□ Le demandeur a maintenu les revendications.

[x] Le demandeur a modifié les revendications.

□ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

□ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

□ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

[x] Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

□ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

□ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

□ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 2 216 683 A2 (ROHM & HAAS ELECT MATERIALS [US]) 11 août 2010 (2010-08-11)

US 2006/165912 A1 (KOBERSTEIN JEFFREY T [US] ET AL) 27 juillet 2006 (2006-07-27)

US 2016/131973 A1 (BOUKAFTANE CHOUAIB [US]) 12 mai 2016 (2016-05-12)

US 2003/059552 A1 (YASUNAMI SHOICHIRO [JP] ET AL) 27 mars 2003 (2003-03-27)

US 2015/205207 A1 (SESHIMO TAKEHIRO [JP] ET AL) 23 juillet 2015 (2015-07-23)

US 2015/261090 A1 (WILLSON C GRANT [US] ET AL) 17 septembre 2015 (2015-09-17)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN  
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

NEANT

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND  
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT