

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 janvier 2019 (24.01.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/016487 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G03F 7/00 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/051856

Publiée:

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(22) Date de dépôt international :
20 juillet 2018 (20.07.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1756927 21 juillet 2017 (21.07.2017) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR] ; 420 rue
d'Estienne d'Orves, 92700 COLOMBES (FR).

(72) Inventeur : CHEVALIER, Xavier ; 1, Boulevard Joseph
Vallier, 38100 GRENOBLE (FR).

(74) Mandataire : LE CROM, Christophe ; 420, rue
d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR,
KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,
FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING THE ORIENTATION OF NANODOMAINS OF A BLOCK COPOLYMER

(54) Titre : PROCEDE DE CONTROLE DE L'ORIENTATION DES NANO-DOMAINES D'UN COPOLYMER A BLOCS

(57) Abstract: The invention relates to a method for controlling the orientation of the nanodomains of a block copolymer (BPC), the lower interface of which is in contact with the previously neutralised surface of a substrate, said block copolymer being capable of nanostructuring into nanodomains with a determined period (L_0), over a minimum thickness (e) at least equal to half said period (L_0), said method being characterised in that it consists in depositing said block copolymer (BCP) on said substrate, such that its total thickness ($E + e$) is at least two times greater and preferably at least three times greater than said minimum thickness (e).

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs (BPC), dont l'interface inférieure est en contact avec la surface préalablement neutralisée d'un substrat, ledit copolymère à blocs étant apte à se nano-structurer en nano-domaines avec une période (L_0) déterminée, sur une épaisseur minimale (e) au moins égale à la moitié de ladite période (L_0), ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à déposer ledit copolymère à blocs (BCP) sur ledit substrat, de sorte que son épaisseur totale ($E+e$) soit au moins deux fois supérieure et de préférence au moins trois fois supérieure à ladite épaisseur minimale (e).



WO 2019/016487 A1

PROCEDE DE CONTROLE DE L'ORIENTATION DES NANO-DOMAINES D'UN COPOLYMERE A BLOCS

[Domaine de l'invention]

[0001] La présente invention concerne le domaine du contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs, qui sont générés au moment de la nano-structuration dudit copolymère à blocs. Cette orientation dépend notamment de l'énergie de surface à chaque interface du copolymère à blocs.

[0002] Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs dont l'interface supérieure est en contact avec un composé, ou mélange de composés gazeux. L'invention se rapporte en outre à un procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie à partir d'un copolymère à blocs, ledit procédé comprenant les étapes du procédé de contrôle de l'orientation des blocs dudit copolymère à blocs.

[Art antérieur]

[0003] Le développement des nanotechnologies a permis de miniaturiser constamment les produits du domaine de la microélectronique et les systèmes micro-électro mécaniques (MEMS) notamment. Aujourd'hui, les techniques de lithographie classiques ne permettent plus de répondre à ces besoins constants de miniaturisation, car elles ne permettent pas de réaliser des structures avec des dimensions inférieures à 60nm.

[0004] Il a donc fallu adapter les techniques de lithographie et créer des masques de gravure qui permettent de créer des motifs de plus en plus petits avec une grande résolution. Avec les copolymères à blocs il est possible de structurer l'arrangement des blocs constitutifs des copolymères, par ségrégation de phase entre les blocs formant ainsi des nano-domaines, à des échelles inférieures à 50nm. Du fait de cette capacité à se nano-structurer, l'utilisation des copolymères à blocs dans les domaines de l'électronique ou de l'optoélectronique est maintenant bien connue.

[0005] Les copolymères à blocs destinés à former des masques de nano-lithographie doivent cependant présenter des nano-domaines orientés perpendiculairement à la surface du substrat, afin de pouvoir ensuite retirer sélectivement un des blocs du copolymère à blocs et créer un film poreux avec le (ou

les) bloc(s) résiduel(s). Les motifs ainsi créés dans le film poreux peuvent être ultérieurement transférés, par gravure, à un substrat sous-jacent.

[0006] On définit l'énergie de surface (notée γ_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.

[0007] Chacun des blocs i, ... j d'un copolymère à blocs, présente une énergie de surface notée γ_i ... γ_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.

[0008] Chacun des blocs i, ... j du copolymère à blocs présente en outre un paramètre d'interaction de type Flory-Huggins, noté : χ_{ix} , lorsqu'il interagit avec un 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 « γ_{ix} », avec $\gamma_{ix} = \gamma_i - (\gamma_x \cos \theta_{ix})$, où θ_{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 χ_{ij} .

[0009] Jia & al., *Journal of Macromolecular Science*, B, **2011**, 50, 1042, ont montré qu'il existe une relation liant l'énergie de surface γ_i et le paramètre de solubilité d'Hildebrand δ_i d'un matériau i donné. De fait, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins entre deux matériaux donnés i et x est indirectement lié aux énergies de surfaces γ_i et γ_x propres aux matériaux. On parle donc soit en termes d'énergies de surface, soit en termes de paramètre d'interaction pour décrire le phénomène physique d'interaction apparaissant à l'interface des matériaux.

[0010] Pour obtenir une structuration des nano-domaines, constitutifs d'un copolymère à blocs, parfaitement perpendiculaire par rapport au substrat sous-jacent, il apparait donc nécessaire de contrôler précisément les interactions du copolymère à blocs avec les différentes interfaces avec lesquelles il se retrouve physiquement en contact. En général, le copolymère à blocs est au contact de deux interfaces : une interface dite « inférieure » dans la suite de la description, en contact avec le substrat sous-jacent, et une interface dite « supérieure », en contact avec un autre composé ou mélange de composés. En général, le composé ou mélange de composés à

l'interface supérieure est constitué de l'air ambiant ou d'une atmosphère de composition contrôlée à la température d'auto-organisation des nano-domaines.

[0011] Lorsque l'énergie de surface de chaque interface n'est pas contrôlée, on assiste généralement à une orientation spécifique des motifs du copolymère à blocs, et plus particulièrement une orientation parallèle au substrat et ce, quelle que soit la morphologie du copolymère à blocs. Cette orientation parallèle est principalement due au fait que le substrat et/ou le(s) composé(s) à l'interface supérieure présente une affinité préférentielle avec l'un des blocs constitutifs du copolymère à blocs à la température d'auto-organisation dudit copolymère à blocs. En d'autres termes, le paramètre d'interaction de type Flory-Huggins d'un bloc i du copolymère à blocs avec le substrat sous-jacent, noté $\chi_{i\text{-substrat}}$, et/ou le paramètre d'interaction de type Flory-Huggins d'un bloc i du copolymère à blocs avec le composé à l'interface supérieure, par exemple l'air, noté $\chi_{i\text{-air}}$, est très inférieur à zéro ou supérieur à zéro, et les énergies inter-faciales $\gamma_{i\text{-substrat}}$ et/ou $\gamma_{i\text{-air}}$ ne sont pas équivalentes entre elles.

[0012] Par conséquent, la structuration recherchée, c'est-à-dire la génération de domaines perpendiculaires à la surface du substrat, dont les motifs peuvent être cylindriques, lamellaires, hélicoïdaux ou sphériques par exemple, nécessite un contrôle des énergies de surface non seulement à l'interface inférieure, c'est-à-dire à l'interface avec le substrat sous-jacent, mais aussi à l'interface supérieure.

[0013] Dans le cadre de l'utilisation des copolymères à blocs en tant que masques nano-structurés pour des applications en microélectronique (lithographie, point mémoire, guide d'ondes...), on cherche à guider l'orientation des différents blocs d'un copolymère à blocs donné, au moyen d'un motif prédéfini préalablement réalisé sur le substrat sous-jacent.

[0014] 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 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 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 résolution, à l'intérieur de ces zones. Classiquement, les guides sont formés par photolithographie.

[0015] La surface du substrat située entre les guides peut en outre être neutralisée afin que les surfaces en contact avec le copolymère à blocs déposé ultérieurement ne présentent pas d'affinité préférentielle avec l'un des blocs. Pour cela, Mansky et al. dans Science, vol 275, pages 1458-1460 (7 mars 1997) ont par exemple montré qu'un copolymère statistique de Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène) (PMMA-*r*-PS), fonctionnalisé par une fonction hydroxyle en bout de chaîne, permet un bon greffage du copolymère à la surface d'un substrat de silicium présentant une couche d'oxyde natif (Si/SiO₂ natif) et l'obtention d'une énergie de surface non-préférentielle pour les blocs du copolymère à blocs à nano-structurer. Le point clé de cette approche réside dans l'obtention d'une couche greffée, permettant de faire office de barrière vis-à-vis de l'énergie de surface propre du substrat. L'énergie inter-faciale de cette barrière avec un bloc donné du copolymère à blocs est équivalente pour chacun des blocs *i* ... *j* du copolymère à blocs, et est modulée par le ratio des co-monomères présents dans le copolymère statistique greffé. Le greffage d'un tel copolymère statistique permet ainsi de supprimer l'affinité préférentielle d'un des blocs du copolymère à blocs pour la surface du substrat, et d'éviter ainsi l'obtention d'une orientation préférentielle des nano-domaines parallèlement à la surface du substrat. Les réactions de greffages peuvent être obtenues par un moyen quelconque connu (thermique, photochimique, oxydo-réduction, etc...).

[0016] La chimie-épitaxie utilise, quant à elle, un 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 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'ancrage de ce bloc du copolymère à blocs). L'homopolymère

servant de point d'ancrage 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

5 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 comme étant neutre vis-à-vis du copolymère à blocs.

10 [0017] Bien que les techniques qui viennent d'être décrites permettent de guider efficacement l'auto-assemblage du copolymère à blocs selon une ou des directions particulières, elles ne suffisent pas pour obtenir une orientation des blocs parfaitement perpendiculaire à la surface du substrat. Pour obtenir une telle orientation perpendiculaire à la surface du substrat, sur une épaisseur minimale, il est

15 en effet nécessaire de pouvoir générer des interfaces, substrat / copolymère à blocs et copolymère à blocs / atmosphère ambiante, dites « neutres », c'est-à-dire où les blocs du copolymère à blocs ne présentent pas d'affinité prépondérantes les uns par rapport aux autres avec chacune des différentes interfaces.

[0018] En particulier, lorsque l'un des blocs du copolymère à blocs présente une

20 affinité préférentielle pour le(s) composé(s) d'une interface, les nano-domaines ont alors tendance à s'orienter parallèlement à cette interface. Le schéma de la Figure 1 illustre le cas où l'énergie de surface à l'interface supérieure, entre un copolymère à blocs référencé BCP et l'air ambiant dans l'exemple, n'est pas contrôlée, alors que l'interface inférieure entre le substrat sous-jacent et le copolymère à blocs présente

25 un motif chimie-épitaxié, pour guider l'orientation des blocs, avec des zones représentées en noires sur la Figure 1, comprenant un homopolymère d'un des blocs du copolymère à blocs à déposer, et des zones représentées en hachuré sur la Figure 1, comprenant un copolymère statistique neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs. La surface chimie-épitaxiée ne présente pas, dans sa globalité,

30 d'affinité préférentielle avec un des blocs du copolymère à blocs, c'est-à-dire que le paramètre de Flory-Huggins $\chi_{i\text{-substrat}}$ et $\chi_{j\text{-substrat}}$ est équivalent pour chacun des blocs $i...j$ du copolymère à blocs. On considère alors que la surface du substrat, ainsi chimie-épitaxiée, est neutre vis-à-vis du copolymère à blocs. Dans ce cas, au

moment du recuit permettant l'organisation du copolymère (étape référencée 1 sur la Figure 1) une couche d'un des blocs i ou j du copolymère à blocs, présentant la plus forte affinité avec l'air (dans l'exemple de la Figure 1, il s'agit du bloc n° 2) s'organise dans la partie supérieure du film du copolymère à blocs, c'est-à-dire à l'interface avec l'air, et s'oriente parallèlement à la cette interface. Il n'est alors pas possible d'obtenir des nano-domaines parfaitement perpendiculaires à la surface du substrat sur une épaisseur minimale « e » au moins égale à la période L_0 du copolymère.

[0019] Pour obtenir une structuration des nano-domaines d'un copolymère à blocs qui soit parfaitement perpendiculaire par rapport aux interfaces inférieure et supérieure, il faut que la tension interfaciale entre le matériau à l'interface et chacun des blocs du copolymère à blocs soit équivalente.

[0020] Lorsque l'énergie de surface à l'interface du copolymère est mal contrôlée, il apparait alors une défektivité significative due à la non-parfaite perpendicularité des nano-domaines du copolymère à blocs une fois auto-assemblé, voire même une structuration entièrement parallèle à ladite interface.

[0021] Si la neutralité de l'interface inférieure entre le copolymère à blocs et le substrat sous-jacent est aujourd'hui bien contrôlée, l'interface supérieure entre le copolymère à blocs et un composé, ou mélange de composés, gazeux, tel que l'atmosphère par exemple, l'est nettement moins.

[0022] Différentes approches, décrites ci-après, existent cependant pour y remédier, l'énergie de surface à l'interface inférieure entre le copolymère à blocs et le substrat sous-jacent étant contrôlée dans les trois approches ci-dessous.

[0023] Une première solution pourrait consister à effectuer un recuit du copolymère à blocs en présence d'un mélange gazeux permettant de satisfaire les conditions de neutralité par rapport à chacun des blocs du copolymère à blocs. Cependant, la composition d'un tel mélange gazeux semble très complexe à trouver.

[0024] Une deuxième solution, lorsque le mélange de composés à l'interface supérieure est constitué par l'air ambiant, consiste à utiliser un copolymère à blocs dont les blocs constitutifs présentent tous une énergie de surface identique (ou très proche) les uns par rapport aux autres, à la température d'auto-organisation. Dans un tel cas, l'organisation perpendiculaire des nano-domaines du copolymère à blocs est obtenue d'une part, grâce à l'interface copolymère à blocs / substrat neutralisé, et d'autre part, grâce au fait que les blocs i ... j du copolymère à blocs BCP présentent

naturellement une affinité comparable pour le composant à l'interface supérieure, en l'occurrence l'air dans l'exemple. On a alors $\chi_{i\text{-substrat}} \sim \dots \sim \chi_{j\text{-substrat}}$ (=0 de préférence) et $\gamma_{i\text{-air}} \sim \dots \sim \gamma_{j\text{-air}}$. Néanmoins, il n'existe qu'un nombre limité de copolymères à blocs présentant cette particularité. C'est par exemple le cas du copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA. Cependant le paramètre d'interaction de Flory Huggins pour le copolymère PS-*b*-PMMA est faible, c'est-à-dire de l'ordre de 0,039, à la température de 150°C d'auto-organisation de ce copolymère, ce qui limite la taille minimum des nano-domaines générés.

[0025] De plus, l'énergie de surface d'un matériau donné dépend de la température. Or, si on augmente la température d'auto-organisation, par exemple lorsque l'on souhaite organiser un copolymère à blocs de grande masse ou de grande période, nécessitant alors beaucoup d'énergie pour obtenir une organisation correcte, il est possible que la différence d'énergie de surface des blocs devienne alors trop importante pour que l'affinité de chacun des blocs du copolymère à blocs pour le composé à l'interface supérieure puisse être encore considérée comme équivalente. Dans ce cas, l'augmentation de la température d'auto-organisation peut alors provoquer l'apparition de défauts liés à la non-perpendicularité de l'assemblage, du fait de la différence d'énergie de surface entre les blocs du copolymère à blocs à la température d'auto-organisation.

[0026] Une dernière solution envisagée, décrite par Bates et al dans 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(triméthylsilystyrene-*b*-lactide) ou poly(styrène-*b*-triméthylsilystyrene-*b*-styrène), par l'introduction d'une couche supérieure, encore dénommée « top coat », déposée à la surface du copolymère à blocs. Dans ce 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 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 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 ensuite retiré par lavage dans une solution acide ou basique.

[0027] De même, le document US 2014238954A décrit le même principe que celui du document US2013 280497, mais appliqué à un copolymère à blocs contenant un bloc de type silsesquioxane.

[0028] Cette solution, telle qu'illustrée sur la Figure 2, permet de remplacer l'interface supérieure entre le copolymère à blocs BCP à organiser et un composé ou mélange de composés gazeux, tel que l'air dans l'exemple, par une interface copolymère à blocs - top coat. A l'étape référencée 2, le copolymère à blocs est déposé sur la surface du substrat préalablement neutralisé par réalisation d'un motif chimie-épitaxié. Le copolymère à blocs BCP est déposé sur une épaisseur « e » de l'ordre de la période L_0 du copolymère. Puis, à l'étape 3, le top coat est déposé. Un recuit est alors pratiqué à l'étape 4 afin de nano-structurer le copolymère à bloc BCP. Enfin, dès lors que le copolymère à blocs est organisé, le top coat est retiré à l'étape 5, de manière à conserver un film de copolymère à blocs nano-structuré avec des nano-domaines parfaitement perpendiculaires à la surface du substrat et sur toute son épaisseur « e ». Dans ce cas, le matériau du top coat présente une affinité équivalente pour chacun des blocs i...j du copolymère à blocs BCP à la température d'assemblage considérée ($\chi_{i-TC} = \dots = \chi_{j-TC}$ (≈ 0 de préférence)).

[0029] La comparaison des Figures 1 et 2 illustre l'intérêt d'utiliser une couche de top-coat (Figure 2) lorsqu'un copolymère à blocs, dont un des blocs (bloc n°2) présente une affinité préférentielle avec l'atmosphère ambiante (Figure 1), est guidé via une chimie-épitaxie. Il apparaît clairement que la couche de top-coat permet, lors de l'étape 4 de nano-structuration par recuit, d'orienter les nano-domaines du copolymère à blocs, perpendiculairement à la surface du substrat, sur toute l'épaisseur « e » du film de copolymère à blocs BCP. Cette épaisseur « e » de film est au moins de l'ordre d'une période (« L_0 ») du copolymère à blocs pour pouvoir par la suite transférer les motifs dans le substrat. Si la couche de top-coat n'est pas utilisée

(comme illustré sur la Figure 1), le film de copolymère à blocs n'est pas du tout homogène dans son épaisseur « e », c'est-à-dire que la perpendicularité des nano-domaines dans l'épaisseur minimale « e » n'est pas atteinte à cause de l'affinité préférentielle du bloc n°2 pour l'atmosphère ambiante.

5 [0030] Toutefois, l'utilisation d'une couche de top-coat ainsi que sa conception et son intégration dans le schéma global de l'assemblage du copolymère à blocs pose plusieurs problèmes fondamentaux complexes à résoudre. Une première difficulté réside dans le dépôt de la couche top-coat elle-même. Ainsi, lors de son dépôt, il est indispensable que le matériau constitutif de la couche de top-coat soit soluble dans
10 un solvant dans lequel le copolymère à blocs lui-même n'est pas soluble, sous peine de dissoudre à nouveau le copolymère à blocs préalablement déposé sur le substrat. 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. D'autre part, la couche
15 de top-coat doit présenter une tension interfaciale équivalente pour chacun des différents blocs du copolymère à blocs à nano-structurer, au moment du traitement thermique. Compte tenu de toutes ces difficultés, la synthèse chimique du matériau de top-coat peut s'avérer être un défi en elle-même. On peut également mentionner de potentiels problèmes de stabilité thermique de la couche de top-coat, ainsi que la
20 densité du matériau de top-coat qui doit être de préférence plus faible que celle du copolymère à blocs. Par conséquent, même si quelques solutions existent pour générer un système de top-coat pour un copolymère à blocs de chimie donnée, dans tous les cas, le procédé de guidage, d'orientation et de nano-structuration des blocs du copolymère à blocs, en vue d'obtenir un motif d'intérêt pour les applications de nano-lithographie visées, s'en trouve complexifié de façon conséquente, au détriment de la simplicité d'utilisation des copolymères à blocs pour de telles applications.

[0031] Quoiqu'il en soit, l'utilisation d'une couche de top-coat apparait comme étant a priori indispensable pour orienter les nano-domaines d'un copolymère à blocs perpendiculairement par rapport au substrat, d'autant plus lorsque le copolymère à
30 blocs en question est guidé à travers des techniques comme la graphoépitaxie ou chimie-épitaxie car sinon, les efforts fournis pour réaliser le motif sur le substrat en vue de guider le copolymère à blocs seraient rendus inutiles.

[0032] Les différentes approches décrites ci-dessus pour contrôler l'énergie de surface à l'interface supérieure d'un copolymère à blocs, déposé sur un substrat dont la surface a été préalablement neutralisée, restent généralement trop fastidieuses et complexes à mettre en œuvre et ne permettent pas de réduire de manière
5 significative la défektivité liée 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.

[0033] En parallèle de ces différents problèmes techniques, une toute autre catégorie de problèmes de réalisation de films de copolymères à blocs BCP
10 présentant un taux de défauts (dus à une mauvaise perpendicularité, ou aux joints de grains, etc..) acceptable pour les applications visées dans le domaine de l'électronique, réside dans le contrôle des propriétés dites de « mouillage » et/ou d'adhésion dudit film sur le substrat. De nombreux travaux, rapportés dans les articles de T.P. Russell et al., *Macromolecules*, 2017, 50 (12), 4597-4609 ; M. Geoghegan et
15 al., *Prog. Polym. Sci.*, 2003, 28, 261-302 ; P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.*, 1985, 57, 827-863 ; ont en effet montrés que la qualité (homogénéité, continuité) d'un film de matériau quelconque, tel qu'un polymère par exemple, déposé sur un substrat donné, dépend de différents paramètres internes au système matériau/substrat considéré. Parmi ces paramètres, on retrouve notamment les énergies de surfaces et
20 tension interfaciale de chaque composant du système, la température, l'épaisseur du film, ou encore la nature même de ces composants (solide, liquide, constitution moléculaire, etc..). De façon générale, il est ainsi largement admis que des substrats présentant de faibles énergies de surface sont difficiles à « mouiller »/adhérer. Par conséquent, un film de polymère sur ce type de substrat aura plutôt tendance à être
25 fortement inhomogène en épaisseur, et ce d'autant plus lorsque ledit polymère est laissé libre d'évoluer après dépôt, par exemple lors d'un chauffage thermique au-delà de la température de transition vitreuse du polymère. De la même manière, 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 tendance à être instable
30 ou métastable, d'autant plus lorsque l'énergie de surface du substrat est différente de celle dudit polymère et que le système est laissé libre d'évoluer. Enfin, l'instabilité du film de polymère déposé sur le substrat est en général d'autant plus importante que le couple « température de recuit/temps de recuit » est élevé.

[0034] De façon équivalente à celle de l'interface copolymère à blocs BCP/substrat, le même type de phénomènes de démouillage apparaît à l'interface supérieure lorsqu'une couche de type « top-coat » est utilisée, et ce d'autant plus lorsque cette couche supérieure est sous forme liquide. En effet, à cause de
5 phénomène hydrodynamiques menant à l'amplification d'ondes capillaires du film de top-coat et de son interaction avec le film sous-jacent de copolymère à blocs BCP (voir par exemple F. Brochart-Wyart et al., *Langmuir*, **1993**, 9, 3682-3690), ce type d'empilement a tendance à être particulièrement instable et mène à l'introduction de défauts sévères sous forme de discontinuité du film de copolymère à blocs BCP, le
10 rendant ainsi impropre à une utilisation par exemple pour l'électronique.

[0035] De fait, lorsque ces différents points sont confrontés à un système de copolymère à blocs BCP dédié, en vue d'applications pour l'électronique, ou pour un autre domaine nécessitant impérativement un film continu de copolymère à blocs BCP sur une surface minimale d'un substrat, ledit copolymère à blocs étant déposé
15 suivant l'épaisseur minimale « e », il devient hasardeux de pouvoir combiner un recuit à haute température, afin de diminuer les défaut d'assemblage potentiels, lorsque le film de copolymère à blocs BCP est déposé sur un substrat fonctionnalisé de sorte que les énergies interfaciales des blocs versus celle de la surface solide soient équilibrées pour tous les blocs (en d'autres termes, que chaque bloc du BCP « voit »
20 un substrat dont l'énergie de surface est différente de la sienne). Ce genre de phénomènes de démouillage a été par exemple reporté pour des copolymères à blocs tels que le PS-*b*-PMMA (R.A. Farrell et al., *ACS Nano*, 2011, 5, 1073-1085) alors que les blocs PS et PMMA de ces copolymères à blocs présentent des énergies de surfaces relativement élevées. Or, les films à base de ces copolymères à blocs
25 sont censés être plus stables vis-à-vis du démouillage que ceux à base de copolymères à blocs dont les blocs présenteraient des énergies de surfaces plus basses.

[0036] Par conséquent, dans le cadre de l'utilisation des copolymères à blocs BCP sous forme de films minces, comme par exemple en tant que masques de
30 lithographie, il est impératif non seulement de pouvoir contrôler l'affinité de l'interface supérieure afin de garantir la perpendicularité des motifs par rapport au substrat, mais également de pouvoir garantir que le film de copolymère à blocs BCP couvre bien

toute la surface du substrat considéré sans démouiller de celle-ci, ainsi que de garantir l'absence totale de démouillage entre le film de copolymère à blocs BCP déposé et son top-coat, lorsqu'une telle couche supérieure de type top-coat est utilisée.

5 [Problème technique]

[0037] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer une solution alternative simple et réalisable industriellement, pour contrôler l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs quelconque, de manière telle que les nano-domaines
10 s'orientent perpendiculairement au substrat et à l'interface supérieure, sur une épaisseur minimale « e » au moins égale à une demi-période L_0 du copolymère à blocs et ce, sans utiliser de couche spécifique de neutralisation de type top-coat.

[0038] L'invention vise en outre à stabiliser le film de copolymère à blocs déposé sur un substrat préalablement neutralisé, vis-à-vis des phénomènes de démouillage
15 possible avec le substrat.

[Brève description de l'invention]

[0039] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs, dont l'interface inférieure est en contact avec la surface préalablement neutralisée d'un substrat, ledit copolymère à blocs
20 étant apte à se nano-structurer en nano-domaines avec une période déterminée, sur une épaisseur minimale au moins égale à la moitié de ladite période, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à déposer ledit copolymère à blocs sur ledit substrat, de sorte que son épaisseur totale soit au moins deux fois supérieure à ladite épaisseur minimale et de préférence au moins trois fois supérieure à ladite épaisseur
25 minimale.

[0040] Ainsi, la surépaisseur, déposée au-dessus de l'épaisseur minimale, permet de compenser l'affinité préférentielle d'un des blocs du copolymère à blocs avec le composant de l'interface supérieure, par exemple l'air. Par ailleurs, cette surépaisseur conséquente permet également de stabiliser le film de copolymère à blocs BCP
30 déposé vis-à-vis des phénomènes de démouillage possibles avec le substrat neutralisé. Ainsi, la surépaisseur permet d'autoriser par exemple un couple

température de recuit/temps d'assemblage plus élevé, ou encore de ralentir la cinétique de démouillage ou de la supprimer complètement.

[0041] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs :

- 5 - l'épaisseur minimale, sur laquelle ledit copolymère à blocs est destiné à se nano-structurer, est choisie de manière égale à un multiple entier ou demi-entier de la période (L_0), ledit multiple étant inférieur ou égal à 15 et de façon préférée, inférieur ou égal à 10 ;
- 10 - une étape ultérieure au dépôt du copolymère à blocs consiste à procéder à l'auto-organisation du copolymère à blocs, de manière à le nano-structurer sur au moins ladite épaisseur minimale ;
- l'auto-organisation du copolymère à blocs peut être réalisée par toute technique ou combinaison de techniques appropriées connues de l'homme du métier, la technique préférée étant le traitement thermique ;
- 15 - l'interface supérieure du copolymère à blocs est au contact d'un composé, ou mélange de composés, de constitution moléculaire définie, sous forme gazeux à la température d'organisation dudit copolymère à blocs ;
- ledit composé, ou mélange de composés, présente une affinité particulière avec au moins un des blocs du copolymère à blocs ;
- 20 - le composé ou mélange de composé à l'interface supérieure est neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs BCP
- le substrat 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 du film de copolymère à blocs, lesdits motifs
- 25 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.

[0042] L'invention a en outre pour objet un procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie à partir d'un copolymère à blocs, dont l'interface inférieure est en

30 contact avec une surface préalablement neutralisée d'un substrat sous-jacent, ledit procédé comprenant les étapes du procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs tel que décrit ci-dessus, et étant caractérisé en ce qu'après la nano-structuration du copolymère à blocs, une surépaisseur dudit

copolymère à blocs est retirée, afin de laisser un film de copolymère à blocs nanostructuré perpendiculairement par rapport audit substrat sur ladite épaisseur minimale puis, au moins un des blocs dudit film de copolymère à blocs est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.

5 [0043] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé de fabrication de masque :

- l'étape de retrait de la surépaisseur est réalisée par un traitement de type polissage mécano-chimique, solvant, bombardement ionique, plasma, ou par une combinaison quelconque réalisée séquentiellement ou de façon
10 concomitante desdits traitements ;
- le retrait de la surépaisseur est réalisé par gravure sèche au plasma ;
- l'étape de retrait d'un ou plusieurs blocs dudit film de copolymère à blocs est réalisée par gravure sèche ;
- les étapes de retrait de la surépaisseur et de retrait d'un ou plusieurs blocs du
15 film de copolymère à blocs, sont réalisées de façon successive dans un même bâti de gravure, par gravure au plasma ;
- le copolymère à blocs peut subir, en tout ou partie, une étape de réticulation/durcissement préalablement à l'étape de retrait de ladite surépaisseur ;
- l'étape de réticulation/durcissement est réalisée par une exposition du
20 copolymère à blocs à un rayonnement lumineux de longueur d'onde définie choisie parmi les rayonnement ultraviolet, ultraviolet-visible ou infra-rouge, et/ou électronique, et/ou un traitement chimique, et/ou un bombardement atomique ou ionique.

25 [0044] L'invention a enfin pour objet un masque de nano-lithographie obtenu conformément au procédé décrit ci-dessus.

[0045] 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 :

- 30
- la Figure 1, déjà décrite, un schéma vu en coupe d'un copolymère à blocs, déposé sur un substrat dont la surface a été neutralisée par réalisation d'un motif chimie-épitaxié, avant et après l'étape de recuit nécessaire à son auto-

assemblage, lorsque l'énergie de surface à l'interface supérieure n'est pas contrôlée,

- la Figure 2, déjà décrite, un schéma vu en coupe d'un copolymère à blocs, déposé sur un substrat dont la surface a été neutralisée par réalisation d'un motif chimie-épitaxié, avant et après l'étape de recuit nécessaire à son auto-assemblage, lorsque le copolymère à blocs est recouvert d'une couche supérieure spécifique de neutralisation de surface préalablement à l'étape de recuit,
- la Figure 3, un schéma vu en coupe d'un copolymère à blocs à différentes étapes d'un procédé selon l'invention de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs, ledit procédé permettant au copolymère à blocs de se nano-structurer de manière telle que ses nano-domaines sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat sur une épaisseur minimale « e ».

15 [Description détaillée de l'invention]

[0046] Par « polymères » on entend soit un copolymère (de type statistique, à gradient, à blocs, alterné), soit un homopolymère.

[0047] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

20 [0048] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

[0049] On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes.

25 [0050] 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 Bernoulli et sont appelés copolymères aléatoires. Le terme copolymère aléatoire est souvent utilisé, même
30 lorsque le processus statistique ayant prévalu lors de la synthèse du copolymère n'est pas connu.

[0051] On entend par « copolymère à gradient », un copolymère dans lequel la distribution des unités monomères varie de manière progressive le long des chaînes.

[0052] On entend par « copolymère alterné », un copolymère comprenant au moins deux entités monomères qui sont distribuées en alternance le long des chaînes.

[0053] 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, 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.

[0054] 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_g) du mélange est inférieure strictement à la somme des T_g des composés pris isolément.

[0055] 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.

[0056] On entend par période d'un copolymère à blocs, notée L_0 , la distance minimale séparant deux domaines voisins de même composition chimique, séparés par un domaine de composition chimique différente.

[0057] On entend par épaisseur minimale « e », 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. En général, pour les copolymères à blocs à paramètre de ségrégation de phase χ élevé, cette épaisseur minimale « e » est au moins égale à la moitié de la période L_0 du copolymère à blocs.

[0058] 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.

[0059] 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.

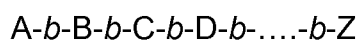
[0060] La neutralisation de la surface d'un substrat permet l'obtention d'une telle surface « neutre » ou « pseudo-neutre ».

[0061] 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.

[0062] On entend par « interface inférieure » d'un copolymère à blocs à nano-structurer, l'interface en contact avec un substrat sous-jacent sur lequel ledit copolymère à blocs est déposé. On note que, dans toute la suite de la description, cette interface inférieure est neutralisée, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas, dans sa globalité, d'affinité préférentielle avec un des blocs du copolymère à blocs.

[0063] On entend par « interface supérieure » ou « surface supérieure » d'un copolymère à blocs à nano-structurer, l'interface en contact avec un composé, ou mélange de composés, de constitution moléculaire définie, gazeux à la température d'auto-organisation des nano-domaines. Dans l'exemple décrit dans la suite de la description, ce mélange de composés est constitué par l'air ambiant, mais l'invention ne se limite aucunement à ce cas de figure. Ainsi, le composé gazeux à l'interface supérieure peut également être une atmosphère contrôlée.

[0064] En ce qui concerne le film de copolymère à blocs à nano-structurer, noté BCP dans la suite de la description, 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 :



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 co-

monomères copolymérisés ensemble, sous forme, en tout ou partie, de copolymère à blocs ou statistique ou aléatoire ou à gradient ou alterné.

[0065] Chacun des blocs « i »... « j » du copolymère à blocs BCP à nano-structurer peut donc potentiellement s'écrire sous la forme : $i = a_i\text{-co-}b_i\text{-co-...-co-}z_i$,
5 avec $i \neq \dots \neq j$, en tout ou partie.

[0066] 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... j du copolymère à blocs BCP.

[0067] La fraction volumique de chacun des blocs i...j peut aller de 5 à 95% du copolymère à blocs BCP.

10 [0068] 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.

[0069] 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
15 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
20 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
25 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.

[0070] La masse moléculaire du copolymère à blocs BCP peut aller de 1000 à 500000 g.mol⁻¹.

30 [0071] Le copolymère à blocs BCP peut présenter n'importe quel type d'architecture : linéaire, en étoile (tri- ou multi-bras), greffé, dendritique, peigne.

[0072] En ce qui concerne le procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines du copolymère à blocs BCP, lui-même préalablement déposé sur un substrat sous-jacent dont la surface a été préalablement neutralisée, le principe de l'invention consiste à utiliser l'affinité préférentielle d'un des blocs du copolymère à blocs BCP pour le matériau gazeux de l'interface supérieure (air) en conjugaison avec une épaisseur importante dudit copolymère à blocs BCP, pour à la fois écranter efficacement cette affinité préférentielle des parties inférieures du film de copolymère à blocs et stabiliser le film de copolymère à blocs vis-à-vis d'un phénomène de démouillage possible du substrat, afin d'orienter les nano-domaines du copolymère à blocs selon une direction souhaitée, sur une épaisseur minimale (e), au moment de l'étape de nano-structuration dudit copolymère à blocs BCP.

[0073] Le substrat sous-jacent peut être un solide de nature minérale, organique ou métallique. Dans un exemple particulier, il peut être en silicium. Sa surface est préalablement neutralisée. Pour cela, le substrat 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 du film 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 la surface neutralisée.

[0074] Le copolymère à blocs est apte à se nano-structurer en nano-domaines avec une période (L_0) sur une épaisseur minimale (e) au moins égale à la moitié de ladite période (L_0).

[0075] Pour neutraliser l'interface supérieure, le copolymère à blocs est avantageusement déposé sur ledit substrat, avec une épaisseur totale ($E+e$), représentant la somme de ladite épaisseur minimale (e) et d'une surépaisseur (E), qui est au moins deux fois supérieure à ladite épaisseur minimale (e).

[0076] De manière davantage préférée, cette épaisseur totale ($E+e$) est au moins trois fois supérieure à ladite épaisseur minimale (e).

[0077] L'épaisseur minimale « e » représente l'épaisseur sur laquelle le copolymère à blocs doit se nano-structurer pour pouvoir ensuite graver des motifs dans le substrat sous-jacent grâce au copolymère à blocs nano-structuré et servant de masque de nano-lithographie. Pour un copolymère à paramètre de ségrégation de

phase élevé, cette épaisseur minimale (e) est au moins égale à la moitié de période (L_0) de nano-structuration du copolymère à blocs.

[0078] La Figure 3 illustre l'étape 6 de dépôt du copolymère à blocs BCP sur la surface préalablement neutralisée, par chimie-épitaxie, du substrat. Le copolymère à blocs BCP est avantageusement déposé sur une épaisseur totale ($E+e$). La surépaisseur « E » du copolymère à blocs BCP permet alors de faire écran et de protéger l'épaisseur minimale « e » du copolymère à blocs BCP, de l'influence de l'affinité préférentielle de l'air avec l'un des blocs (le bloc n°2 dans l'exemple de la Figure 3) dudit copolymère à blocs. Ainsi, l'air au contact de la surface supérieure du copolymère à blocs BCP n'influe pas dans la profondeur du copolymère et notamment sur l'épaisseur minimale « e ». Le procédé de contrôle de l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs selon l'invention est donc universel et s'applique quel que soit le système chimique du copolymère à blocs.

[0079] L'épaisseur totale ($E+e$) minimale du copolymère à blocs BCP est choisie de sorte que : $(E+e) \geq 2e$, et de préférence $(E+e) \geq 3e$, avec « e » au moins égale à la moitié de L_0 .

[0080] En outre, l'invention ne se limite pas à obtenir une épaisseur minimale « e » de l'ordre de la moitié de la période L_0 . En effet, cette épaisseur minimale peut être avantageusement choisie de sorte qu'elle soit égale à un multiple entier ou demi-entier de la période (L_0), ledit multiple étant inférieur ou égal à 15 et de façon préférée, inférieur ou égal à 10. Ainsi, si l'on souhaite organiser les nano-domaines d'un copolymère à blocs perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure, sur une épaisseur minimale « e » égale à $2L_0$ par exemple, il convient de déposer le copolymère à blocs sur une épaisseur totale ($E+e$) d'au moins $4L_0$ à $6L_0$ (= $2e$ à $3e$). De la même manière, si l'on souhaite organiser les nano-domaines d'un copolymère à blocs perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure, sur une épaisseur minimale « e » égale à $3L_0$ par exemple, il convient de déposer le copolymère à blocs sur une épaisseur totale ($E+e$) d'au moins $6L_0$ à $9L_0$ (= $2e$ à $3e$).

[0081] Le copolymère à blocs peut être déposé selon des techniques connues de l'homme du métier, comme par exemple la technique dite de dépôt à la tournette ou « spin coating » en anglais, « docteur Blade » « knife system » ou encore « slot die system ». Pour cela, le copolymère à blocs BCP est préalablement mélangé dans un solvant.

[0082] Une étape ultérieure au dépôt du copolymère à blocs BCP consiste à procéder à l'auto-organisation du copolymère à blocs BCP de manière à ce qu'il se nanostructure sur au moins l'épaisseur minimale « e ». Pour cela, l'auto-organisation du copolymère à blocs peut être réalisée par toute technique ou combinaison de techniques appropriées connues de l'homme du métier. De manière préférée, elle est réalisée par soumission de l'empilement obtenu, comprenant le substrat, dont la surface a été préalablement neutralisée, et le copolymère à blocs BCP, à un traitement thermique. Le copolymère à blocs se nanostructure alors sous l'effet du traitement thermique et les nano-domaines obtenus s'orientent perpendiculairement à la surface du substrat sur au moins ladite épaisseur minimale « e ».

[0083] En ce qui concerne le procédé de fabrication d'un masque de nanolithographie, lorsque le copolymère à blocs BCP est nano-structuré et que ses motifs sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat, sur au moins ladite épaisseur minimale « e », il convient de procéder au retrait de la surépaisseur « E » (étape 7 sur la Figure 3), afin d'obtenir un film de copolymère à blocs BCP nano-structuré. Ce film est destiné à servir de masque dans un procédé ultérieur de nanolithographie, pour transférer ses motifs dans le substrat sous-jacent.

[0084] Pour cela, le retrait de la surépaisseur « E » du copolymère à blocs peut être réalisée par un traitement de type polissage mécano-chimique (CMP), solvant, bombardement ionique, plasma, ou par une combinaison quelconque réalisée séquentiellement ou de façon concomitante de ces traitements.

[0085] De préférence le retrait de la surépaisseur « E » du copolymère à blocs est réalisé par gravure sèche, telle que la gravure au plasma par exemple dont la (les) chimie(s) des gaz employé(s) est choisie de façon à ne pas présenter de sélectivité particulière pour un bloc donné du copolymère à blocs BCP. Ainsi, la gravure se fait à la même vitesse pour tous les blocs du copolymère à blocs BCP. La gravure de la surépaisseur « E » est ainsi réalisée jusqu'à laisser sur le substrat ladite épaisseur minimale « e », préalablement choisie, de copolymère à blocs BCP.

[0086] Dans un exemple, le copolymère à blocs est par exemple déposé sur une épaisseur totale (E + e) au moins supérieure à 50nm, et la surépaisseur « E » est retirée afin de conserver une épaisseur « e » minimale inférieure à 45nm, de préférence inférieure à 40nm. Ce cas peut par exemple se présenter avec un

copolymère à blocs de période L_0 égale à 20nm et pour lequel on désire une épaisseur minimale « e » égale à L_0 ou à $2L_0$ par exemple.

[0087] Préalablement au retrait de la surépaisseur E, le copolymère à blocs peut subir, en tout ou partie, une étape de réticulation/durcissement.

5 [0088] Cette étape de réticulation /durcissement peut être réalisée par une exposition du copolymère à blocs BCP à un rayonnement lumineux de longueur d'onde définie choisie parmi les rayonnement ultraviolet, ultraviolet-visible ou infra-rouge, et/ou électronique, et/ou un traitement chimique, et/ou un bombardement atomique ou ionique.

10 [0089] Après retrait de ladite surépaisseur E on obtient alors un film de copolymère à blocs BCP nano-structuré sur une épaisseur « e », dont les nano-domaines sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat sous-jacent, tel que représenté sur le schéma de la Figure 3. Ce film de copolymère à blocs est alors apte à servir de masque, après retrait d'au moins un de ses blocs pour laisser un film
15 poreux et pouvoir ainsi transférer ses motifs dans le substrat sous-jacent par un procédé de nano-lithographie.

[0090] Le retrait du ou des blocs du film de copolymère à blocs peut être réalisé par tout moyen connu tel que la gravure humide utilisant un solvant capable de dissoudre le(s) bloc(s) à retirer tout en préservant les autres blocs ou la gravure
20 sèche.

[0091] Lorsque la gravure humide est choisie, préalablement au retrait du ou des blocs du film de copolymère à blocs restant, il est possible d'appliquer, un stimulus sur tout ou partie dudit film de copolymère à blocs. Un tel stimulus peut par exemple être réalisé par une exposition à un rayonnement UV – visible, un faisceau
25 d'électrons, ou encore à un liquide présentant des propriétés acido-basiques ou d'oxydo-réduction par exemple. Le stimulus permet alors d'induire une modification chimique sur tout ou partie du copolymère à bloc BCP, par clivage de chaînes de polymères, formation d'espèces ioniques etc... Une telle modification facilite alors la dissolution d'un ou plusieurs blocs du copolymère à retirer, dans un solvant ou
30 mélange de solvants, dans lequel les autres blocs du copolymère BCP ne sont pas solubles avant ou après l'exposition au stimulus.

[0092] Dans un exemple, si le copolymère à blocs destiné à servir de masque est un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA, un stimulus par exposition du film de

copolymère à blocs à un rayonnement UV permettra de cliver les chaînes polymères du PMMA tout en induisant une réticulation des chaînes de polymères PS. Dans ce cas, les motifs de PMMA du copolymère à blocs pourront être retirés par dissolution dans un solvant ou mélange de solvants judicieusement choisi par l'homme du
5 métier.

[0093] Une autre manière de retirer un (des) bloc(s) du film de copolymère à blocs consiste à utiliser la gravure sèche telle que la gravure plasma par exemple. Une telle gravure plasma est préférée car elle peut être réalisée dans le même bâti que l'étape de retrait de la surépaisseur « E », seule la chimie des gaz constitutifs du plasma doit
10 être changée pour pouvoir retirer sélectivement le(s) bloc(s) à retirer et préserver les autres blocs.

[0094] De même, un autre avantage de cette gravure plasma réside dans le fait que le retrait de la surépaisseur « E », le retrait du (des) blocs du film de copolymère à blocs, puis le transfert des motifs du film de copolymère à blocs dans le substrat
15 sous-jacent peuvent être réalisés dans le même bâti de gravure. Dans ce cas, seule la chimie des gaz du plasma devra ou non être changée en fonction des matériaux à retirer.

[0095] Pour simplifier la description, seule l'atmosphère a été décrite comme composé constitutif de l'interface supérieure. Cependant, il existe un grand nombre
20 de composés, ou mélanges de composés, gazeux à la température d'organisation dudit copolymère à blocs, susceptibles de constituer une telle interface.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de contrôle de l'énergie de surface à l'interface supérieure d'un copolymère à blocs (BPC), dont l'interface inférieure est en contact avec la surface préalablement neutralisée d'un substrat, ledit copolymère à blocs étant apte à se nano-structurer en nano-domaines avec une période (L_0) déterminée, sur une épaisseur minimale (e) au moins égale à la moitié de ladite période (L_0), ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à déposer ledit copolymère à blocs (BCP) sur ledit substrat, de sorte que son épaisseur totale ($E+e$) soit au moins deux fois supérieure et de préférence au moins trois fois supérieure à ladite épaisseur minimale (e), ladite épaisseur minimale étant choisie de manière à être égale à un multiple entier ou demi-entier de la période (L_0), ledit multiple étant supérieur ou égal à 0,5 et inférieur ou égal à 15 et de façon encore préférée, inférieur ou égal à 10.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'une étape ultérieure au dépôt du copolymère à blocs (BCP) consiste à procéder à l'auto-organisation du copolymère à blocs (BCP), de manière à le nano-structurer sur au moins ladite épaisseur minimale (e).
3. Procédé selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que l'interface supérieure du copolymère à blocs est au contact d'un composé, ou mélange de composés, de constitution moléculaire définie, sous forme gazeux à la température d'organisation dudit copolymère à blocs.
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit composé, ou mélange de composés, présente une affinité particulière avec au moins un des blocs du copolymère à blocs (BCP).
5. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé ou mélange de composé à l'interface supérieure est neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs (BCP).
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le substrat 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 du film 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.

- 5 7. Procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie à partir d'un copolymère à blocs (BCP), dont l'interface inférieure est en contact avec une surface préalablement neutralisée d'un substrat sous-jacent, ledit procédé comprenant les étapes du procédé de contrôle l'orientation des nano-domaines d'un copolymère à blocs (BCP) selon l'une des revendications 1 à 6, et étant caractérisé en ce qu'après la nano-structuration du copolymère à blocs (BCP), une surépaisseur (E) dudit copolymère à blocs est retirée, afin de laisser un film de copolymère à blocs nanostructuré perpendiculairement par rapport audit substrat sur ladite épaisseur (e) minimale puis, au moins un des blocs dudit film de copolymère à blocs est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.
- 15 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'étape de retrait de la surépaisseur (E) est réalisée par un traitement de type polissage mécano-chimique (CMP), solvant, bombardement ionique, plasma, ou par une combinaison quelconque réalisée séquentiellement ou de façon concomitante desdits traitements.
9. Procédé selon l'une des revendications 7 à 8, caractérisé en ce que le retrait de la surépaisseur (E) est réalisé par gravure sèche plasma.
- 20 10. Procédé selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisé en ce que l'étape de retrait d'un ou plusieurs blocs dudit film de copolymère à blocs est réalisée par gravure sèche.
- 25 11. Procédé selon l'une des revendications 7 à 10, caractérisé en ce que les étapes de retrait de la surépaisseur (E) et de retrait d'un ou plusieurs blocs du film de copolymère à blocs, sont réalisées de façon successive dans un même bâti de gravure, par gravure au plasma.
12. Procédé selon l'une des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que le copolymère à blocs (BCP) peut subir, en tout ou partie, une étape de réticulation/durcissement préalablement à l'étape de retrait de ladite surépaisseur (E).
- 30 13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape de réticulation/durcissement est réalisée par une exposition du copolymère à blocs (BCP) à un rayonnement lumineux de longueur d'onde définie choisie parmi les

rayonnement ultraviolet, ultraviolet-visible ou infra-rouge, et/ou électronique, et/ou un traitement chimique, et/ou un bombardement atomique ou ionique.

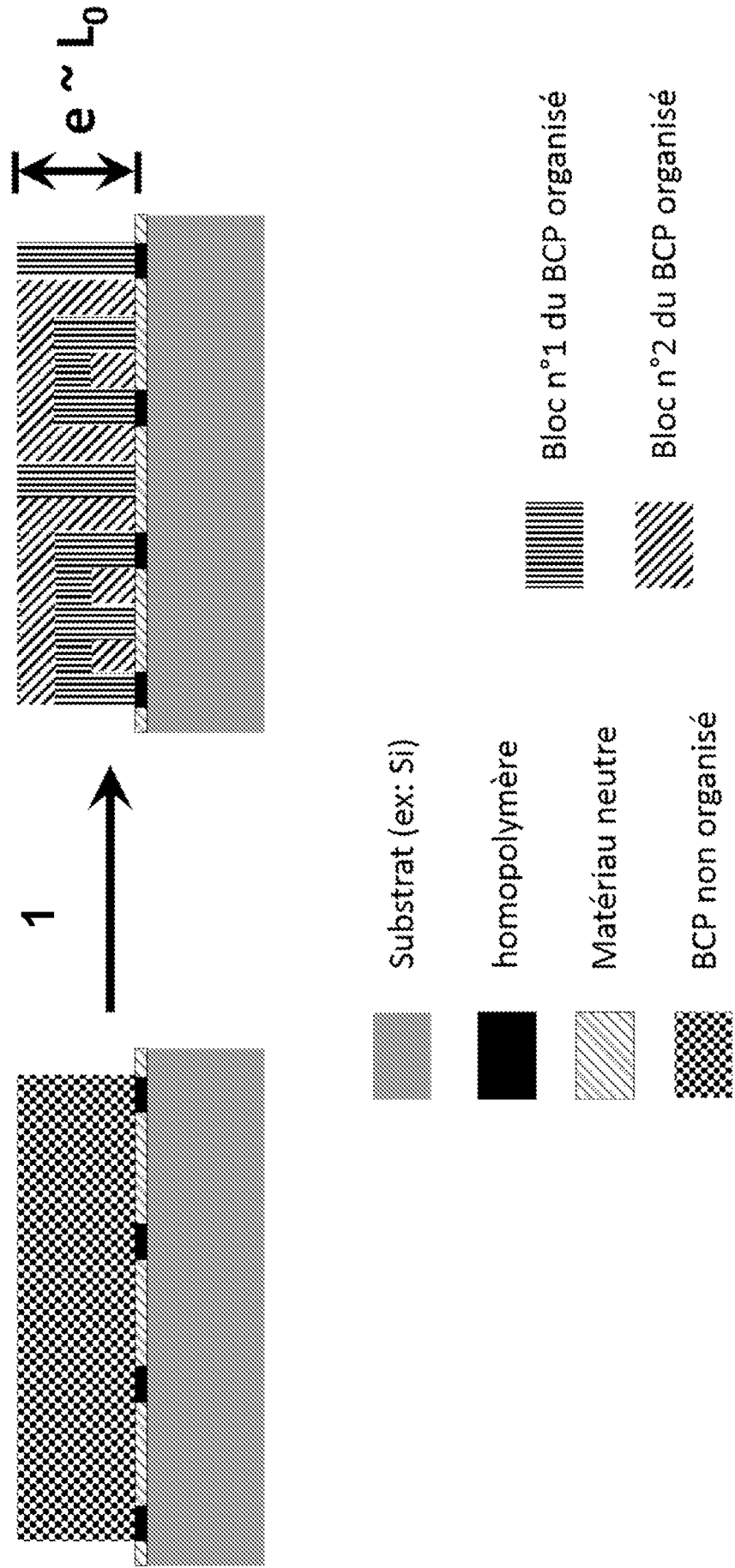


FIG. 1

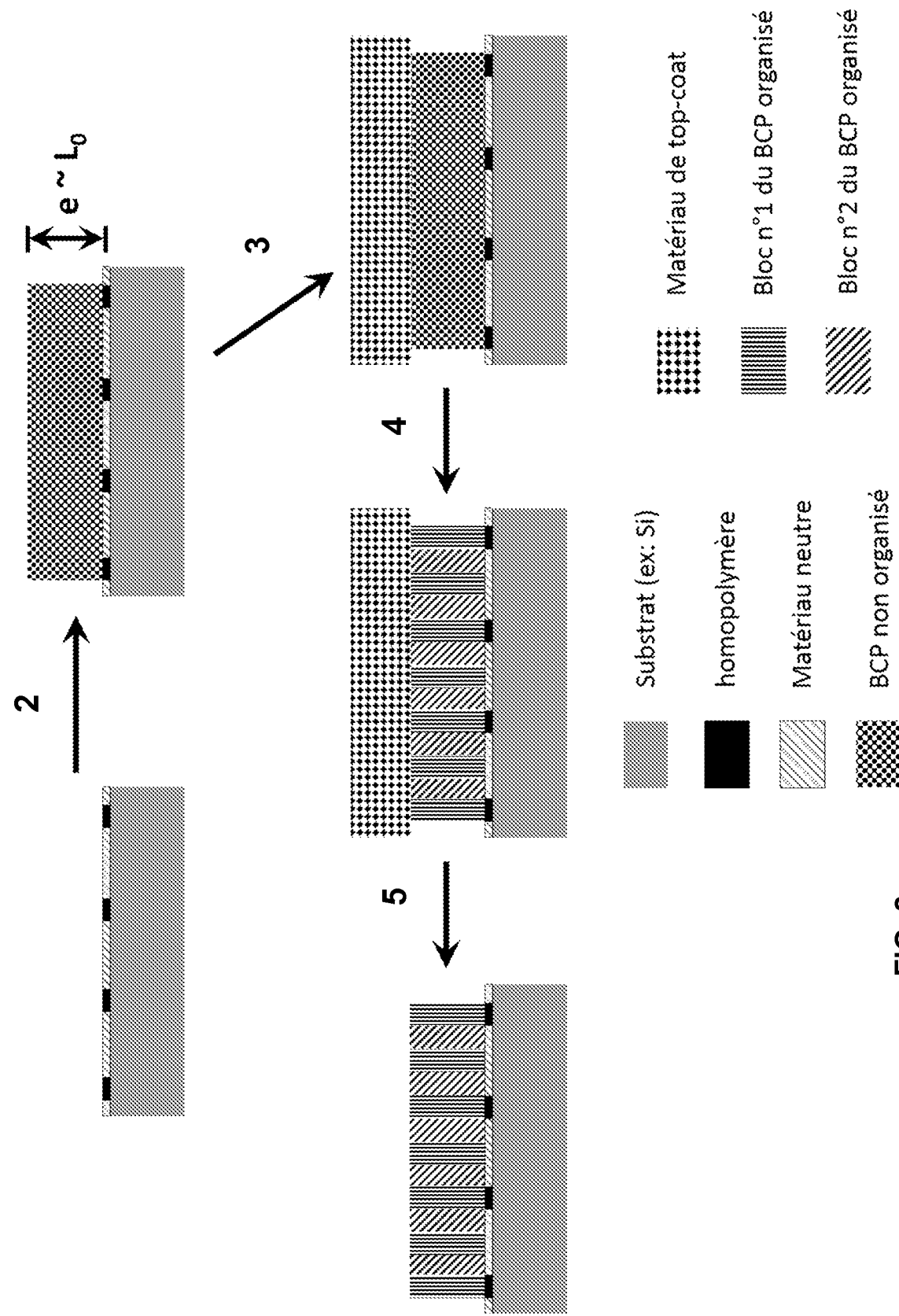


FIG. 2

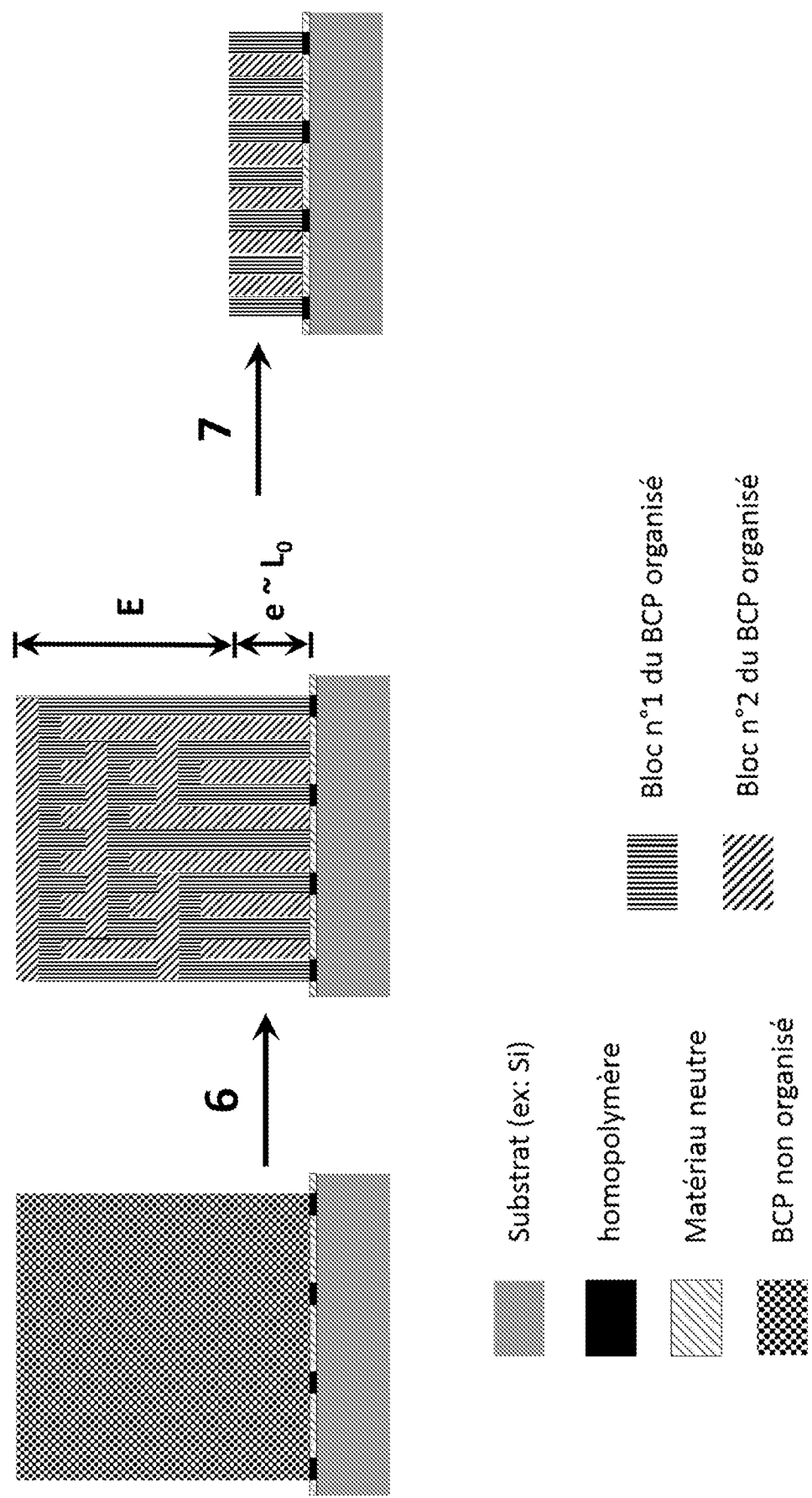


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051856

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G03F7/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 998 981 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 23 March 2016 (2016-03-23) paragraphs [0017], [0020] - [0025], [0039] - [0041], [0045], [0051], [0052], [0056] - [0076], [0078], [0084] - [0086], [0094]; claims 1,4-9,11,14,15,17; figures 1a-1g,2 -----	1-12
X	US 2014/377518 A1 (TREFONAS III PETER [US] ET AL) 25 December 2014 (2014-12-25) paragraphs [0004] - [0009], [0011], [0021], [0036], [0046], [0084] - [0088], [0113] - [0114]; figures 1A-1C,2,5,6 ----- -/-	1,2,6-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 September 2018

Date of mailing of the international search report

02/10/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Eggers, Karin

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/051856

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014/035963 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND [US]) 6 March 2014 (2014-03-06) paragraphs [0049], [0052], [0054], [0059], [0070] - [0077]; figures 7b,7d,8b,8d -----	1,2,6
X	WO 2016/133301 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 25 August 2016 (2016-08-25) paragraphs [0019], [0059] - [0062], [0070], [0071]; examples 1,4 -----	1-6
X	US 2015/118851 A1 (GAO HE [US] ET AL) 30 April 2015 (2015-04-30) paragraphs [0038] - [0040], [0053]; claims 1,10; figure 6a -----	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2018/051856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2998981	A1	23-03-2016	EP 2998981 A1 23-03-2016
		FR 3025937 A1 18-03-2016	
		JP 2016105455 A 09-06-2016	
		KR 20160032702 A 24-03-2016	
		TW 201621469 A 16-06-2016	
		US 2016077439 A1 17-03-2016	

US 2014377518	A1	25-12-2014	CN 104228292 A 24-12-2014
			JP 2015042402 A 05-03-2015
			KR 20150000426 A 02-01-2015
			TW 201523128 A 16-06-2015
			US 2014377518 A1 25-12-2014

WO 2014035963	A1	06-03-2014	US 2014065379 A1 06-03-2014
			WO 2014035963 A1 06-03-2014

WO 2016133301	A1	25-08-2016	CN 107258009 A 17-10-2017
			JP 2018505559 A 22-02-2018
			KR 20160101464 A 25-08-2016
			US 2018033638 A1 01-02-2018
			WO 2016133301 A1 25-08-2016

US 2015118851	A1	30-04-2015	US 2015118851 A1 30-04-2015
			US 2015214038 A1 30-07-2015

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G03F7/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G03F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 998 981 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 23 mars 2016 (2016-03-23) alinéas [0017], [0020] - [0025], [0039] - [0041], [0045], [0051], [0052], [0056] - [0076], [0078], [0084] - [0086], [0094]; revendications 1,4-9,11,14,15,17; figures 1a-1g,2 -----	1-12
X	US 2014/377518 A1 (TREFONAS III PETER [US] ET AL) 25 décembre 2014 (2014-12-25) alinéas [0004] - [0009], [0011], [0021], [0036], [0046], [0084] - [0088], [0113] - [0114]; figures 1A-1C,2,5,6 -----	1,2,6-12
X	WO 2014/035963 A1 (WISCONSIN ALUMNI RES FOUND [US]) 6 mars 2014 (2014-03-06) alinéas [0049], [0052], [0054], [0059], [0070] - [0077]; figures 7b,7d,8b,8d ----- -/-	1,2,6



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

20 septembre 2018

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

02/10/2018

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Eggers, Karin

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 2016/133301 A1 (LG CHEMICAL LTD [KR]) 25 août 2016 (2016-08-25) alinéas [0019], [0059] - [0062], [0070], [0071]; exemples 1,4 -----	1-6
X	US 2015/118851 A1 (GAO HE [US] ET AL) 30 avril 2015 (2015-04-30) alinéas [0038] - [0040], [0053]; revendications 1,10; figure 6a -----	1-6

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2018/051856

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2998981	A1	23-03-2016	EP 2998981 A1	23-03-2016
			FR 3025937 A1	18-03-2016
			JP 2016105455 A	09-06-2016
			KR 20160032702 A	24-03-2016
			TW 201621469 A	16-06-2016
			US 2016077439 A1	17-03-2016

US 2014377518	A1	25-12-2014	CN 104228292 A	24-12-2014
			JP 2015042402 A	05-03-2015
			KR 20150000426 A	02-01-2015
			TW 201523128 A	16-06-2015
			US 2014377518 A1	25-12-2014

WO 2014035963	A1	06-03-2014	US 2014065379 A1	06-03-2014
			WO 2014035963 A1	06-03-2014

WO 2016133301	A1	25-08-2016	CN 107258009 A	17-10-2017
			JP 2018505559 A	22-02-2018
			KR 20160101464 A	25-08-2016
			US 2018033638 A1	01-02-2018
			WO 2016133301 A1	25-08-2016

US 2015118851	A1	30-04-2015	US 2015118851 A1	30-04-2015
			US 2015214038 A1	30-07-2015
