

(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
26 novembre 2020 (26.11.2020)



(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/234549 A1

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

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2020/050851

(22) Date de dépôt international :
20 mai 2020 (20.05.2020)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
FR1905242 20 mai 2019 (20.05.2019) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420, Rue
d' Estienne d' Orves, 92700 COLOMBES (FR). **UNI-
VERSITE DE BORDEAUX** [FR/FR] ; 35, place Pey

Berland, 33000 BORDEAUX (FR). **INSTITUT POLY-
TECHNIQUE DE BORDEAUX** [FR/FR] ; 1, Ave-
nue du Docteur Albert Schweitzer, 33400 TALENCE
(FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE** [FR/FR] ; 3, Rue Michel-Ange, 75016
PARIS (FR). **UNIVERSITE GRENOBLE ALPES**
[FR/FR] ; 621 Avenue Centrale, 38400 SAINT MARTIN
D'HERES (FR).

(72) Inventeurs : **CHEVALIER, Xavier** ; 1, Boulevard Joseph
Vallier, 38100 GRENOBLE (FR). **FLEURY, Guillaume**
; 10 rue Jules Vallès, 33400 TALENCE (FR). **NAVAR-
RO, Christophe** ; 15, Allée de Segure, 64100 BAYONNE
(FR). **ZELSMANN, Marc** ; 48 Chemin du Piolet, 38330
BIVIERS (FR). **GOMES CORREIA, Cindy** ; 6 allée
d'Anjou, 93130 Noisy-le-sec (FR).

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING A BLOCK COPOLYMER FILM INTENDED FOR CREATING A NANOLITHOGRAPHY MASK

(54) Titre : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN FILM DE COPOLYMÈRE À BLOCS DESTINÉ À LA CRÉATION D'UN MASQUE DE NANOLITHOGRAPHIE

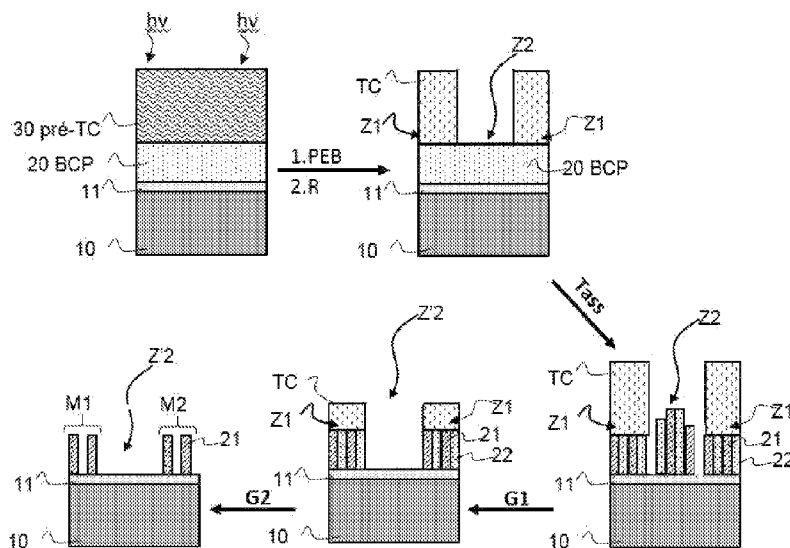


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a process for preparing a block copolymer film intended for creating a nanolithography mask, said process consisting in: - neutralizing the surface (11) of a substrate (10), - depositing a first layer of block copolymer (20) on the neutralized surface of the substrate, - depositing a second layer (30), which takes the form of a prepolymer composition (pre-TC), over a thickness at least 1.5 times greater than the thickness of the first block copolymer layer (20), - initiating local crosslinking of zones in said second layer, to create crosslinked top coat (TC) zones, and non-crosslinked zones of prepolymer composition (pre-TC), - removing the non-crosslinked zones of prepolymer composition (pre-TC), - etching (G1) the stack, using as an etching guide the pattern of said crosslinked and lithographed top coat (TC) layer.

[Suite sur la page suivante]

(74) **Mandataire : A.P.I. CONSEIL** ; Immeuble Newton, 4 rue Jules Ferry, 64000 PAU (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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), eurasién (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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(57) **Abstrégé** : L'invention porte sur un procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs destiné à la création d'un masque de nano-lithographie, ledit procédé consistant à : - neutraliser la surface(11) d'un substrat (10), - déposer une première couche de copolymère à blocs (20) sur la surface neutralisée du substrat, - déposer une deuxième couche (30), se présentant sous la forme d'une composition prépolymère (pré-TC), sur une épaisseur au moins 1,5 fois supérieure à l'épaisseur de la première couche (20) de copolymère à blocs, - initier une réticulation locale de zones de ladite deuxième couche, de manière à créer des zones de top coat (TC) réticulées, et des zones non réticulées de composition prépolymère (pré-TC), - retirer les zones non réticulées de composition prépolymère (pré-TC), - graver (G1) l'empilement, le motif de ladite couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée servant de guide pour la gravure.

DESCRIPTION

TITRE : Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs destiné à la création d'un masque de nanolithographie

[Domaine de l'invention]

- 5 L'invention s'intéresse au domaine de la micro-électronique et de l'électronique organique, et plus particulièrement aux applications de nano-lithographie par autoassemblage dirigé, encore appelées DSA (de l'acronyme anglais «Directed Self-Assembly »).

- L'invention concerne plus particulièrement un procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs, par retrait sélectif de différentes zones des structures formées lors de la ségrégation de phase des copolymères à blocs, pour la création d'un masque de nanolithographie comprenant plusieurs motifs à graver et séparés les uns des autres.
- 10

[Art antérieur]

- Les copolymères à blocs constituent depuis les années 1960 un champ de recherche très vaste pour le développement de nouveaux matériaux. Il est possible de moduler et contrôler leurs propriétés par la nature chimique des blocs et leur architecture pour l'application visée.
- 15 Pour des paramètres macromoléculaires (M_n , I_p , f , χ , N) spécifiques, les copolymères à blocs sont capables de s'auto-assembler et former des structures dont les dimensions caractéristiques (10 -100nm) constituent aujourd'hui un enjeu majeur dans le domaine de la microélectronique et des systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS).
- 20 Dans le cadre particulier des applications dans le domaine de la nano-lithographie par autoassemblage dirigé, ou DSA (acronyme anglais pour « Directed Self-Assembly »), les copolymères à blocs, aptes à se nano-structurer à une température d'assemblage, sont utilisés en tant que masques de nano-lithographie. Les copolymères à blocs, une fois nano-structurés, permettent d'obtenir des cylindres, lamelles, sphères ou encore des gyroïdes qui
- 25 forment respectivement des motifs, pour la création de masques de nano-lithographie, avec une périodicité inférieure à 20 nm, qu'il est difficile d'atteindre avec les techniques de lithographies conventionnelles. Cependant, les masques de nano-lithographie existant comportent en général un seul motif répétitif sur toute leur surface. Or, pour des applications particulières, il peut être intéressant de réaliser un masque avec plusieurs motifs, sur des
- 30 zones du masque de formes géométriques différentes, pour les transférer à différents

endroits d'un substrat. Il existe donc un besoin de réaliser des masques de nano-lithographie comprenant chacun une pluralité de motifs séparés les uns des autres et présentant des formes géométriques variées offrant ainsi, notamment dans le domaine de la microélectronique, un plus large choix de masques pour la réalisation de semi-conducteurs ou circuits intégrés.

L'obtention d'un copolymère à blocs auto-assemblé avec une périodicité inférieure à 10 nm est rendue possible grâce à l'utilisation de copolymères à blocs dont les blocs présentent une forte incompatibilité, c'est-à-dire avec un paramètre d'interaction de Flory-Huggins, χ , élevé. Ce paramètre élevé se traduit par une différence des propriétés physico-chimiques entre les blocs et notamment d'énergie de surface. Dans le cas de la phase lamellaire notamment, cette grande différence d'énergie de surface favorise l'orientation des domaines parallèlement à la surface du substrat. Or, pour pouvoir servir de masque de nano-lithographie, un tel copolymère à blocs doit présenter des nano-domaines orientés perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure du copolymère à blocs, afin de pouvoir ensuite retirer sélectivement un des nano-domaines du copolymère à blocs, créer un film poreux avec le (ou les) nano-domaine(s) résiduel(s) et transférer, par gravure, les motifs ainsi créés dans le substrat sous-jacent. Toutefois, cette condition de perpendicularité des motifs est remplie seulement si chacune des interfaces inférieure (substrat / copolymère à blocs) et supérieure (copolymère à blocs / atmosphère ambiante) est « neutre » par rapport à chacun des blocs dudit copolymère à blocs, noté BCP par la suite, 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 copolymère à blocs BCP. Une neutralisation des énergies aux interfaces inférieure (copolymère/substrat) et supérieure (copolymère/air ambiant) est donc nécessaire pour obtenir une orientation des domaines perpendiculairement à la surface du substrat, sur toute l'épaisseur du film. C'est pourquoi, de nombreuses recherches ont porté sur le développement de sur-couches et sous-couches neutralisantes.

Dans cette optique, les possibilités pour le contrôle de l'affinité de l'interface dite « inférieure », située entre le substrat et le copolymère à blocs, sont bien connues et maîtrisées aujourd'hui. A titre d'exemple, parmi les solutions possibles, si la chimie intrinsèque des monomères constituant 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, 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.

En outre, 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 chemo-épita-
5 xie. La graphoépitaxie utilise une contrainte topographique pour forcer le copolymère à blocs à s'organiser dans une cavité prédéfinie 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
10 x couche de copolymère à blocs est déposée. Les guides permettent de contrôler l'organisation des domaines formés lors de la séparation de phase 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. La chemo-épita-
15 x xie 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,
20 x 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
25 x largeur légèrement supérieure à celle du domaine avec lequel il a une affinité préférentielle et permet, dans ce cas, une répartition « pseudo-équitable » des domaines 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
30 x préférentielle avec l'un des blocs du copolymère à blocs. Par conséquent, une telle couche greffée à la surface du substrat est considérée comme étant neutre vis-à-vis du copolymère à blocs.

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 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), noté PTMSS-b-PLA, ou poly(styrène-b-triméthylsilystyrene-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 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 à l'interface supérieure. Le top coat est ensuite retiré par lavage dans une solution acide ou basique.

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 à la température d'assemblage, de manière qu'il puisse s'autoorganiser en nano-domaines, du fait d'une ségrégation de phase entre les blocs, 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 l'apparition, à l'interface supérieure copolymère à blocs/top coat (BCP/TC), d'un phénomène de démouillage « liquide/liquide » et d'inter-diffusion à l'interface entre les couches. 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 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

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 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. 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 permettre la fabrication d'un masque de nano-lithographie, 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. Le film de copolymère à blocs doit donc répondre à une exigence supplémentaire d'éviter tout phénomène de démouillage et présenter une surface plane et des interfaces nettes, tout au moins dans les zones du film destinées à la formation de motifs, pour pouvoir servir de masque de nano-lithographie.

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 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 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.

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 copolymère à blocs BCP sous-jacent, la température de transition vitreuse T_g 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. Les molécules, constitutives du top coat TC, doivent donc présenter une température de transition vitreuse T_g 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 polymérisation suffisant pour que sa température de transition vitreuse T_g 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. 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.

D'autre part, pour le bon fonctionnement des masques destinés à des applications dans le domaine de la nano-lithographie, 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 nano-domaines du copolymère à blocs après assemblage, notamment dans les zones du copolymère à blocs destinées à la formation des motifs.

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.

Une autre exigence réside dans le fait que la couche de top coat TC doit être 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.

- 5 Compte tenu de toutes les difficultés précitées, la synthèse chimique du matériau de top-coat peut s'avérer être un défi. Malgré les difficultés de synthèse d'une telle couche de top coat et les phénomènes de démouillage et d'inter-diffusion 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 et permettre la création de motifs.
- 10 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
- 15 qu'une faible énergie de surface, autorisant ainsi naturellement la ségrégation du deuxième copolymère à blocs BCP n°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
- 20 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.

- 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
- 25 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 ratios de monomères différents à faire réagir, peuvent varier d'une
- 30 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.

Enfin, les solutions envisagées pour déposer une couche de top coat neutre vis-à-vis d'un copolymère à blocs ne permettent pas de retirer sélectivement certaines zones du copolymère à blocs et de ne conserver que des zones d'intérêt du copolymère à blocs, dans lesquelles les nano-domaines sont destinés à être orientés perpendiculairement aux interfaces, afin de créer un film de copolymère à blocs discontinu, destiné à servir de masque de nano-lithographie, comprenant une pluralité de motifs séparés les uns des autres et aptes à être transférés dans un substrat sous-jacent.

Les différentes solutions décrites ci-dessus pour la réalisation d'un masque de nano-lithographie, à partir d'un film de copolymère à blocs, avec des interfaces nettes entre les couches et des nano-domaines orientés parfaitement perpendiculairement aux interfaces, restent généralement trop fastidieuses et complexes à mettre en œuvre et ne permettent pas de réaliser plusieurs motifs séparés les uns des autres dans un même film de copolymère à blocs, et de réduire de manière significative la défektivité 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.

Par conséquent, dans le cadre de la réalisation d'un film de copolymère à blocs BCP comprenant plusieurs motifs localisés à différents endroits du film et séparés les uns des autres, ledit film étant destiné à être utilisé en tant que masque de nano-lithographie, pour des applications en micro-électronique et électronique organique, il est impératif de pouvoir créer de manière contrôlée les différents motifs dans le film de copolymère à blocs BCP. En effet, il serait particulièrement intéressant d'un point de vue application industrielle de pouvoir créer des masques comprenant des motifs variés et diversifiés en un nombre réduit d'étapes et présentant toutes les caractéristiques et qualités nécessaires et requises pour une utilisation dans le domaine visé.

Dans ce contexte, il est également primordial de s'assurer que le film de copolymère à blocs déposé sur la surface préalablement neutralisée du substrat considéré ne démouille pas de celle-ci. De même, il est nécessaire que la couche top coat couvre bien la surface du copolymère à blocs sans démouiller, et que cette couche de top coat déposée à l'interface supérieure de la couche de copolymère à blocs ne présente pas d'affinité prépondérante avec l'un quelconque des blocs du copolymère à blocs, afin de garantir la perpendicularité des motifs par rapport aux interfaces.

[Problème technique]

L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer un procédé simple et peu coûteux de préparation d'un film de copolymère à blocs, permettant de sélectionner des zones dans ledit film de copolymère à blocs, dans lesquelles les blocs sont orientés perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure, et de retirer d'autres zones du copolymère à blocs, pour la création d'un masque de nano-lithographie comprenant plusieurs motifs à graver dans un substrat sous-jacent et séparés les uns des autres. Le procédé doit en outre permettre d'éviter les phénomènes de démouillage et d'inter-diffusion entre les couches.

[Brève description de l'invention]

- 10 A cet effet, l'invention se rapporte à un procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs destiné à la création d'un masque de nano-lithographie, ledit procédé consistant à :
- neutraliser ou pseudo-neutraliser la surface d'un substrat,
 - déposer une première couche de copolymère à blocs sur la surface neutralisée ou pseudo-neutralisée du substrat,
- 15 ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :
- déposer une deuxième couche sur la première couche, ladite deuxième couche se présentant sous la forme d'une composition prépolymère et étant déposée sur une épaisseur au moins 1,5 fois supérieure à l'épaisseur de la première couche de copolymère à blocs, de préférence sur une épaisseur 2 fois supérieure,
- 20 - initier une réticulation locale de zones de ladite deuxième couche, de manière à créer des zones de top coat réticulées, et des zones non réticulées de composition prépolymère,
- retirer les zones non réticulées de composition prépolymère par rinçage dans un solvant, de manière à obtenir une couche de top coat réticulée et lithographiée présentant un motif tel que la première couche de copolymère à blocs sous-jacente comprend des zones
- 25 recouvertes par ladite couche de top coat réticulée et lithographiée et des zones non recouvertes par ladite couche de top coat réticulée et lithographiée,
- graver l'empilement, constitué par la première couche de copolymère à blocs et la deuxième couche de top coat réticulée et lithographiée, le motif de ladite couche de top coat réticulée et lithographiée servant de masque pour la gravure, de manière à retirer
- 30 sélectivement et au moins partiellement des zones du copolymère à blocs non recouvertes par ladite couche de top coat réticulée et lithographiée et à conserver lesdites zones de la première couche de copolymère à blocs recouvertes par une couche résiduelle de top coat réticulée et lithographiée.

L'étape de gravure permet ainsi l'obtention d'un film de copolymère à blocs d'épaisseur discontinue, comprenant une pluralité de zones pourvues de domaines de BCP, séparées les unes des autres par des zones ajourées, dépourvues de domaines de BCP. La couche de top coat localement réticulée et lithographiée sert de masque au moment de l'étape de gravure, afin de permettre le retrait sélectif de certaines zones du copolymère à blocs au moment de la gravure. Enfin, la couche de top coat localement réticulée et lithographiée permet d'éviter l'apparition de phénomènes de démouillage et d'inter-diffusion.

Ainsi, le procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'invention permet la création d'un masque de nano-lithographie présentant une pluralité de motifs. En outre, le procédé selon l'invention permet une orientation des nano-domaines du copolymère à blocs BCP perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure, dans les zones du copolymère utilisées pour la création de motifs. En revanche, l'orientation des nano-domaines dans les zones de séparation des motifs est indifférente. De la même façon, dans ces zones de séparation des motifs, il n'est pas nécessaire que le copolymère à blocs présente une surface parfaitement plane.

Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :

- il comprend en outre une étape de recuit thermique, à une température d'assemblage, afin de nano-structurer le copolymère à blocs de la première couche, ladite étape de recuit pouvant être réalisée avant ou après l'étape de gravure de l'empilement ;

- il comprend une deuxième étape de gravure, postérieure à l'étape de recuit thermique, consistant à retirer la couche résiduelle de top coat réticulée et lithographiée recouvrant le copolymère à blocs ;

- les différentes étapes de dépôt des couches successives peuvent être réalisées par toute méthode connue de la microélectronique choisie parmi : le dépôt par doctor-blade, le dépôt par Langmuir-Blodgett, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt de couches minces atomique, ou le dépôt par spin-coating, et de préférence, mais de façon non-limitante, les dépôts sont réalisés par spin-coating ;

- la couche de top coat réticulée et lithographiée présente une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent ;

- la couche de top coat réticulée et lithographiée présente une affinité non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent ;

- une dernière étape consiste à retirer au moins un des nano-domaines du copolymère à blocs restant, afin de former un film comportant une pluralité de motifs et apte à servir de masque de nano-lithographie ;

- l'étape de gravure de la couche résiduelle de top coat et l'étape de retrait d'au moins un

des nano-domaines du copolymère à blocs sont réalisées de manière simultanée ou successive dans un même bâti, par gravure plasma ;

- il comprend en outre une étape supplémentaire de dépôt d'une troisième couche de copolymère à la surface de l'empilement obtenu après les étapes de réticulation et rinçage de la deuxième couche, ladite étape supplémentaire de dépôt pouvant être réalisée avant ou après l'étape de gravure dudit empilement ;

- la troisième couche de copolymère est déposée à la surface de l'empilement avant l'étape de recuit thermique à la température d'assemblage du copolymère à blocs de la première couche ;

- après son dépôt, la troisième couche de copolymère est réticulée ;

- l'étape réticulation de la troisième couche est réalisée par irradiation lumineuse, par une exposition à une thermalisation propre, par un processus électrochimique, un plasma, un bombardement ionique ou une espèce chimique ;

- la troisième couche de copolymère présente une affinité neutre, ou non neutre, vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent ;

- postérieurement à l'étape de recuit thermique et préalablement à la deuxième étape de gravure de l'empilement, une étape de gravure préalable consiste à retirer la troisième couche ;

- la troisième couche présente une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, et en ce que postérieurement à l'étape de recuit thermique et préalablement à l'étape de gravure de l'empilement, une étape de gravure préalable consiste à retirer la troisième couche de manière à découvrir une zone du copolymère à blocs nano-structuré ;

- une troisième étape de gravure, successive ou simultanée à la deuxième étape de gravure de l'épaisseur résiduelle de top coat, consiste à retirer les zones du copolymère à blocs recouvertes par ladite épaisseur résiduelle ;

- la zone du copolymère à blocs partiellement retirée au moment de l'étape de gravure de l'empilement est au moins un des nano-domaines du copolymère nano-structuré ;

- l'étape d'initiation de réticulation localisée de la deuxième couche de composition prépolymère est réalisée par irradiation lumineuse, une exposition à un faisceau d'électron, une exposition à un plasma ou bombardement ionique, une exposition à une thermalisation propre, une exposition à une contrainte mécanique, ou encore une combinaison quelconque de ces techniques susmentionnées ;

- l'étape d'initiation de réticulation localisée de la deuxième couche de composition prépolymère est suivie d'une étape de thermalisation post exposition destinée à propager la réaction de réticulation préalablement initiée ;

- la composition prépolymère comprend au moins un monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaitront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux

5 Figures annexées qui représentent :

[Fig.1] un schéma d'un premier mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

[Fig.2] un schéma d'un deuxième mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

[Fig.3] un schéma d'un troisième mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

[Fig.4] un schéma d'un quatrième mode de réalisation du procédé selon l'invention ;

10 [Fig.5] un schéma d'un cinquième mode de réalisation du procédé selon l'invention.

Description de l'invention

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

15 Le terme « **monomère** » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

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..).

20 On entend par « **copolymère** », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes.

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
25 formés par un processus de Bernoulli et sont appelés 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.

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

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

- 5 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
- 10 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.

- 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 »,
- 15 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 (Tg) du mélange est inférieure strictement à la somme des Tg des composés pris isolément.

- Dans la description, on parle aussi bien « **d'autoassemblage** » que « **d'auto-**
- 20 **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.

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

- 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
- 30 blocs à la surface. La neutralisation de la surface d'un substrat permet l'obtention d'une telle surface « **neutre** » ou « **pseudo-neutre** ».

On entend par surface « **non neutre** », une surface qui, dans sa globalité présente une affinité préférentielle avec un des blocs d'un copolymère à blocs. Elle permet une orientation des nano-domaines du copolymère à blocs de façon parallèle ou non perpendiculaire.

5 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.

10 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.

15 On entend par « **interface inférieure** » d'un copolymère à blocs, l'interface en contact avec une couche ou un substrat sous-jacent sur laquelle/lequel ledit copolymère à blocs est déposé. On note que 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.

20 On entend par « **interface supérieure** » ou « surface supérieure » d'un copolymère à blocs, l'interface en contact avec une couche supérieure, dite top coat et notée TC, appliquée à la surface dudit copolymère à blocs. On note que 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.

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

30 On entend par « **polymère liquide** » ou « **polymère 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 indéformable du fait de la mobilité négligeable de ses chaînes moléculaires.

On entend par « **film discontinu** », un film dont l'épaisseur n'est pas constante du fait du retrait d'une ou plusieurs zones, laissant apparaître des trous.

Par « **motif** » dans un masque de nano-lithographie, on entend une zone d'un film comprenant une succession de formes alternativement en creux et en saillie, ladite zone
5 présentant une forme géométrique souhaitée, et les formes en creux et en saillies pouvant être des lamelles, des cylindres, des sphères ou des gyroïdes.

La demanderesse a développé un nouveau procédé permettant de préparer un film de copolymère à blocs pour la création d'un masque de nano-lithographie comprenant une pluralité de motifs et répondant aux exigences et qualités nécessaires à l'utilisation d'un tel
10 masque.

Le procédé va être décrit en référence aux Figures annexées dans lesquelles les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments.

L'invention concerne **un procédé de préparation** d'un film de copolymère à blocs destiné à la création d'un masque de nano-lithographie. De manière avantageuse, ce procédé
15 permet de sélectionner des zones d'intérêt, dans ledit copolymère à blocs, dans lesquelles les blocs sont destinés à s'orienter perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure, et de retirer d'autres zones du copolymère à blocs, pour la préparation d'un masque de nano-lithographie comprenant une pluralité de motifs M1, M2, ou M3 etc..., de formes variées, séparés les uns des autres respectivement par des zones Z'2 ajourées ou
20 des zones Z1 pleines.

Pour cela, un film 20 de copolymère à blocs est déposé sur la surface d'un substrat 10 dont la surface a été préalablement neutralisée ou pseudo-neutralisée par une technique classique. Le substrat 10 est de préférence solide et de nature quelconque (oxyde, métal, semi-conducteur, polymère...) selon les applications auxquelles il est destiné. De manière
25 préférée, mais non exhaustive, le matériau constitutif du substrat peut être choisi parmi : le silicium Si, un oxyde de silicium Si_xO_y , le nitrure de silicium Si_3N_4 , un oxyde d'aluminium Al_xO_y , un nitroxyde de titane $\text{Ti}_x\text{O}_y\text{N}_z$, un oxyde d'hafnium Hf_xO_y , des métaux, des couches organiques de type SoC (acronyme anglais de « Spin on Carbon ») ou BARC (acronyme anglais de « bottom anti-reflectant coating ») ou encore des substrats souples en
30 polydiméthylsiloxane PDMS par exemple.

Pour permettre la neutralisation de sa surface, 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 la technique dite de chemo-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée ou pseudo-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 par-dessus. 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.

Une première couche 20 de copolymère à blocs BCP, est déposée sur la surface 11 neutralisée ou pseudo-neutralisée du substrat 10.

En ce qui concerne cette première couche 20, le copolymère à blocs BCP à nano-structurer 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 : $A-b-B-b-C-b-D-b-...-b-Z$

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

Chacun des blocs « i »... « j » du copolymère à blocs BCP à nano-structurer peut donc potentiellement s'écrire sous la forme : $i = a_i-co-b_i-co-...-co-z_i$, avec $i \neq ... \neq j$, en tout ou partie. La fraction volumique de chaque entité $a_i...z_i$ peut aller de 1 à 99%, en unités de monomère, dans chacun des blocs i... j du copolymère à blocs BCP.

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

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.

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

5 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

10 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.

La masse moléculaire du copolymère à blocs BCP peut aller de 1000 à 500000 g.mol⁻¹. Le copolymère à blocs BCP peut présenter n'importe quel type d'architecture : linéaire, en

15 étoile (tri- ou multi-bras), greffé, dendritique, peigne.

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.

20 Chacun des blocs $i, \dots, j$ 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, non nul, entre les matériaux i et x , avec le matériau x formant une goutte sur le matériau i .

25 Le paramètre d'interaction entre deux blocs i et j du copolymère à blocs est donc noté χ_{ij} .

Il existe une relation liant γ_i et le paramètre de solubilité d'Hildebrand δ_i 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 γ_i et γ_x propres aux matériaux,

30 on pourra par conséquent soit parler en termes d'énergies de surface, soit en termes de paramètre d'interaction pour décrire le phénomène physique apparaissant à l'interface des matériaux.

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.

- 5 Cette première couche est déposée par une technique classique telle que par exemple par dépôt à la tournette ou « spin coating ».

Le copolymère à blocs est nécessairement déposé dans un état liquide/visqueux, de manière qu'il puisse se nano-structurer à la température d'assemblage, lors d'une étape ultérieure de recuit.

- 10 De façon préférentielle, mais non-limitante pour l'invention, le copolymère à bloc utilisé comporte au moins un bloc où un hétéroatome tel que du silicium, du germanium, du titane, du hafnium, du zirconium, de l'aluminium, est présent dans tout ou partie des (co)monomère constitutifs dudit bloc.

- 15 De façon préférentielle, mais non limitante pour l'invention, le copolymère à bloc utilisé est dit « high- χ » (présente un paramètre de Flory-Huggins élevé), c'est-à-dire qu'il doit avoir un paramètre plus important que celui du système dit « PS-b-PMMA » à la température d'assemblage considéré, tel que défini par Y. Zhao, E. Sivaniah and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 2008, 41 (24), pp 9948–9951 (Détermination du paramètre de Flory-Huggins entre styrène (« S ») et MMA (« M ») : $\chi_{SM} = 0,0282 + (4,46/T)$).

- 20 **Une deuxième couche 30 de copolymère est ensuite déposée sur la surface du copolymère à blocs 20.** Cette deuxième couche 30 se présente avantageusement sous la forme d'une composition prépolymère notée pré-TC. Ce dépôt est réalisé classiquement, par dépôt à la tournette ou « spin coating » par exemple.

- 25 Cette composition prépolymère pré-TC est destinée à subir une réticulation locale à l'étape suivante.

- De préférence, la composition prépolymère pré-TC est formulée dans un solvant orthogonal à la première couche 20 de polymère déjà présente sur le substrat, et 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
- 30 comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la propagation de la réaction de réticulation sous l'effet d'un stimulus ; et

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

La composition prépolymère peut, dans une variante de réalisation, être utilisée sans solvant.

- 5 De manière préférentielle, au moins une des entités chimiques de la composition prépolymère 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 prépolymère dans un solvant orthogonal à la couche 20 de copolymère à blocs sous-jacente
- 10 et/ou de moduler efficacement l'énergie de surface de la deuxième couche 30, lorsque celle-ci est ultérieurement réticulée, et/ou de faciliter le mouillage de la deuxième couche 30 sur la première couche 20 de copolymère à blocs sous-jacente, et/ou de renforcer la tenue de la deuxième couche 30, lorsque celle-ci est ultérieurement réticulée, vis-à-vis d'une étape ultérieure de gravure par plasma.
- 15 Deux grandes classes de composés se distinguent pour la composition de la couche de prépolymère pré-TC. Une première classe concerne les composés qui réagissent via une espèce de type radicalaire. Il s'agit d'une réticulation radicalaire libre. Le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la composition de prépolymère est (sont) choisi(s) parmi des dérivés d'acrylates ou de di- ou triacrylates ou
- 20 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 systèmes thiol-ènes. La composition
- 25 comprend en outre un photoamorceur 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'hydroxycétone, de thioxanones, d' α -aminocétones, de benzile, de benzoïne par exemple.
- 30 Une deuxième classe de composés pouvant entrer dans la composition de la couche prépolymère concerne les composés qui 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 maléïque qui réticulent alors par le biais d'un acide photo-généré PAG. Dans ce cas, la composition pré-polymère comprend en outre un

précurseur d'acide photo-généré PAG, permettant de générer l'acide catalyseur de la réaction de réticulation sous illumination par exemple, qui peut être choisi parmi des sels d'onium, tels que des sels d'iodinium, de sulfonium ou encore de pyridinium ou d'alkoxy-pyridinium, de phosphonium, d'oxonium, de diazonium.

- 5 D'autres polymérisations ioniques avec d'autres types de dérivés sont également possibles. Ainsi, des réactions par exemple par réticulation 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) réticulable(s) portée(s) par le(s) monomère(s) de la composition de la couche prépolymère. Dans ce cas, la base
- 10 organique photo-générée PBG peut être choisie parmi des composés tels que les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les α -aminocétones, les amidines. Les monomères, dimères, oligomères et / ou polymères de la composition peuvent quant à eux être choisis parmi des dérivés comme les cyanoacrylates d'alkyle, les époxydes/oxiranes, les acrylates, ou encore les dérivés
- 15 d'isocyanates ou polyisocyanates. 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 réticulation.

- 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) 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 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 visée.
- 20 Plus particulièrement, ces co-monomères rigides sont choisis parmi des dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques, 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
- 25 multifonctionnels, tels que par exemple des dérivés polyglycidyl ou des dérivés di ou tri-acrylates ou multi-acrylates, des dérivés présentant une/des insaturations, telles que des atomes de carbone hybridés « sp² » ou « sp », dans leur formule chimique.
- 30

De manière très avantageuse, l'étape suivante de réticulation localisée consiste à initier une réticulation localisée de zones Z1 de la deuxième couche 30 de composition

prépolymère pré-TC en la soumettant par exemple à un rayonnement lumineux $h\nu$, 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. Cette étape de photo-réticulation est de préférence réalisée à travers un masque de lithographie. Une telle photo-réticulation, à travers un masque de lithographie, permet de mettre en place une réaction de réticulation des chaînes moléculaires constitutives de la couche de prépolymère pré-TC, dans les zones Z1 de la couche 30 prépolymère exposées à l'irradiation, à travers des ouvertures du masque de lithographie, et de générer la création de zones de polymère dénommé « top coat » et noté « TC » par la suite, réticulé et lithographié, de grande masse moléculaire, tandis que les zones protégées de l'irradiation par le masque de lithographie restent à l'état de composition prépolymère.

Dans une variante de réalisation, il est possible d'utiliser une source lumineuse locale, de type laser par exemple, pour réaliser l'irradiation locale de la couche de prépolymère, sans avoir recours à un masque de lithographie.

Dans une autre variante de l'invention, l'étape de réticulation localisée peut être effectuée par une exposition d'une portion du film de TC à un faisceau d'électron (lithographie dite « e-beam »), à un faisceau d'ions, ou encore à une thermalisation différente au moyen d'une pointe d'AFM (acronyme anglais pour « Atomic Force Microscope ») chauffant par exemple, une exposition à une contrainte mécanique ou encore une combinaison quelconque de ces techniques susmentionnées, sans que cette liste ne soit exhaustive.

Suite à cette irradiation localisée de la deuxième couche 30, il se crée alors un motif dans ladite deuxième couche 30, comprenant des zones Z1 de top coat TC réticulé et lithographié extrêmement peu miscibles avec le polymère à blocs BCP 20 sous-jacent et des zones de composition prépolymère pré-TC, restées dans un état moléculaire et liquide/visqueux car non-irradiées. Les zones Z1 de top coat TC réticulé et lithographié limitent ainsi fortement la solubilisation de la couche 30 de top coat TC dans la couche 20 de copolymère à blocs BCP sous-jacente et retardent d'autant plus l'apparition d'un phénomène de démouillage. La réticulation de zones de la couche 30 pour former un polymère top coat TC réticulé permet donc de sélectionner des zones Z1 d'empilement dont la surface est parfaitement plane, avec des interfaces substrat 10 / copolymère à blocs 20 (substrat/BCP) et copolymère à blocs 20 / couche 30 de top coat réticulé (BCP/TC) parfaitement nettes.

Dans tous les cas, lorsque la réticulation est réalisée par irradiation lumineuse, il faut veiller à s'assurer que la longueur d'onde lumineuse utilisée pour la photo-réticulation sélective

des zones sélectionnées 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 que le rayonnement lumineux ne vienne pas dégrader le copolymère à blocs sous-jacent. 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/cm²) à quelques dizaines de mJ/cm², 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/cm² à 1000 mJ/cm² à 193nm pour le polyméthacrylate de méthyle PMMA). Par conséquent, même avec un recouvrement avec une couche top coat TC photo-réticulée 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 est inférieure ou égale à 200mJ/cm², de manière davantage préférée elle est inférieure ou égale à 100mJ/cm² et de manière encore davantage préférée, elle est inférieure ou égale à 50 mJ/cm².

La réaction de réticulation, par irradiation de la couche prépolymère, peut se faire à une température modérée et inférieure à la température d'assemblage du copolymère à blocs sous-jacent, afin de favoriser la diffusion des espèces réactives et ainsi augmenter la rigidité du réseau réticulé. Typiquement, l'activation du photoamorceur 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, une étape facultative de thermalisation post exposition, notée « PEB » sur les Figures, permet de propager la réaction de réticulation dans l'épaisseur des zones irradiées, 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, telles que des acides photo-générés par exemple, au sein de l'épaisseur de la zone irradiée de la deuxième couche 30, pendant une durée inférieure à 5 minutes, et de façon préférée inférieure à 2 minutes. Les temps et les températures de l'étape de thermalisation post exposition dépendent de la sensibilité de la deuxième couche 30. Par exemple cette étape peut durer quelques minutes à une

température comprise entre 85 °C et 130 °C. Cette étape PEB peut être réalisée sur une simple plaque chauffante. Ainsi, les zones Z1 de la composition prépolymère soumises à la réticulation et au recuit post-exposition réticulent plus rapidement et dans toute l'épaisseur de la deuxième couche, et la rigidité des zones réticulées augmente.

- 5 Selon certains modes de réalisation, décrits plus en détails en regard des Figures 1 à 4, la couche 30 de top coat peut présenter une affinité neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent. Dans ce cas, 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
- 10 de pré-polymère pré-TC comprend de préférence un mélange multi-composants de dérivés portant tous des fonctions assurant la réticulation, 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-
- 15 réticulée. Ainsi, parmi les molécules réagissant par polymérisation cationique avec les acides photo-générés PAG pour former une couche de top coat 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
- 20 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 par rapport à la nature des molécules de la composition pré-
- 25 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.

- Selon un autre mode de réalisation particulier, décrit plus en détails ci-après au regard de la Figure 5, la couche 30 de top coat TC réticulée peut présenter une affinité non neutre vis-
- 30 à-vis du copolymère à blocs 20 sous-jacent, c'est-à-dire qu'elle présente une affinité prépondérante vis-à-vis d'un des blocs du copolymère à blocs.

Le copolymère à blocs est nécessairement liquide/visqueux à la température d'assemblage, afin de pouvoir se nano-structurer. La deuxième couche 30 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. L'initiation de la réticulation locale de certaines zones Z1 de la deuxième couche 30 pour former des zones réticulées de top coat TC permet de limiter le démouillage des zones Z1 correspondantes du copolymère à blocs sous-jacent lors de sa nano-structuration ultérieure en le maintenant mécaniquement.

Le dépôt d'une couche de pré-polymère suivi d'une réticulation localisée de certaines zones Z1 de cette couche, 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 d'un ordre de grandeur en moins, limitant ainsi les difficultés et les conditions opératoires propres à l'étape de synthèse chimique. La réticulation de zones de la composition de prépolymère permet ensuite de générer in situ ces masses moléculaires élevées.

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.

L'étape suivante consiste ensuite à retirer les zones de la composition prépolymère n'ayant pas été réticulées et étant restées à l'état de prépolymère. Pour cela, l'empilement de couches est rincé, étape notée « R » sur les Figures 1 à 5, dans un solvant orthogonal au copolymère à blocs BCP.

Le solvant de la couche de prépolymère est choisi de façon à être 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 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 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 « δ_d » représente les forces de dispersion entre molécules solvant/soluté, « δ_p » représente l'énergie des forces dipolaires entre molécules, et « δ_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 $\delta_h \leq 9 \text{ MPa}^{1/2}$.

Selon une réalisation préférée mais non restrictive de l'invention, le solvant de la couche prépolymère 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'acétonitrile, la gammabutyrolactone, l'eau ou un mélange de ceux-ci, dans lesquels les copolymères à blocs ne sont en général pas solubles.

D'une manière plus générale, les différents constituants de la couche prépolymère 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 $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$.

Les zones ainsi réticulées et lithographiées de top coat TC présentent une énergie de surface, à la température permettant l'autoassemblage 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.

La couche de top coat TC réticulée et lithographiée obtenue, recouvrant certaines zones Z1 du copolymère à blocs, forme alors un masque pour permettre le retrait ultérieur de zones Z2 non recouvertes du copolymère à blocs 20.

5 Une étape ultérieure G1 consiste ensuite à graver l'empilement constitué par la première couche 20 de copolymère à blocs et la deuxième couche 30 de top coat (TC) réticulée et lithographiée, de manière d'une part à retirer sélectivement et au moins partiellement des zones Z2 du copolymère à blocs, non recouvertes par la couche de top coat TC réticulée et lithographiée, et d'autre part, à conserver les zones Z1 de la première couche 20 de copolymère à blocs recouvertes par la couche 30 de top coat réticulée et lithographiée. La couche 30 de top coat TC réticulée et lithographiée sert avantageusement de masque lors de cette étape de gravure.

Dans les modes de réalisation illustrés sur les Figures 1 à 4, cette gravure G1 permet de retirer entièrement toutes les zones Z2 du copolymère à blocs non recouvertes par la couche de top coat réticulée et lithographiée.

15 Un mode particulier de réalisation de l'invention décrit plus en détails ci-dessous et illustré sur la Figure 5, consiste à réaliser cette gravure G1 après avoir nano-structuré le copolymère à blocs et à retirer partiellement la zone Z2 du copolymère à blocs nano-structuré non recouvert par la couche de top coat réticulé et lithographié.

20 A titre d'exemple, dans le cas où le copolymère à blocs contient un hétéroatome tel que du silicium dans un de ses blocs, et que le top coat TC est entièrement organique ou halogéno-organique, une chimie de gaz du plasma pour l'étape de gravure G1 des figures 1 à 4, peut être un mélange oxygène-fluoré tel que choisi parmi O_2/CF_4 , O_2/CHF_3 , O_2/CH_2F_2 , O_2/CH_3F , O_2/SF_6 auquel un gaz diluant tel que He ou Ar peut être ajouté. De préférence, la chimie de gaz ou mélange de gaz de l'étape G1 ne doit pas endommager de façon notable le substrat 25 10 sous-jacent.

Afin de pouvoir conserver une couche résiduelle de top coat TC réticulée et lithographiée recouvrant les zones Z1 sélectionnées du copolymère à blocs, tout en retirant toute l'épaisseur des zones Z2 de copolymère à blocs non recouvertes par la couche de top coat TC réticulée et lithographiée, l'épaisseur de la deuxième couche 30 doit être supérieure à celle de la première couche 20 de copolymère à blocs. En effet, dans un système d'empilement comprenant différentes couches, la résistance à la gravure de chaque couche, pour la création de motifs, est une difficulté à laquelle il est nécessaire de pallier. L'épaisseur

de la deuxième couche peut être définie en fonction des copolymères présents dans la première couche et dans la deuxième couche mais aussi en fonction de la vitesse de gravure. En effet, la vitesse de gravure de la deuxième couche 30 par rapport à la première couche 20 peut être différente. De préférence, l'épaisseur de la deuxième couche 30 est au moins égale à 1,5 fois l'épaisseur de la première couche 20 de copolymère à blocs et de manière davantage préférée elle est au moins 2 fois supérieure.

Une manière de retirer au moins partiellement des zones Z2 non recouvertes du copolymère à blocs BCP 20 et une partie de la couche de top coat TC réticulée et lithographiée consiste à utiliser la gravure sèche tel que le plasma par exemple avec une chimie de gaz appropriée.

10 La chimie des gaz constitutifs du plasma peut être ajustée en fonction des matériaux à retirer. La couche de top coat TC et les zones Z2 de la première couche de copolymère à blocs BCP non recouvertes par la couche de TC réticulée et lithographiée peuvent alors être retirées de manière successive ou simultanée, dans un même bâti de gravure, par gravure plasma en ajustant la chimie des gaz en fonction des constituants de chacune des couches

15 à retirer. Le bâti de gravure peut par exemple être un réacteur à couplage inductif ICP (« Inductively Coupled Plasmas ») ou un réacteur à couplage capacitif CCP (« Capacitively Coupled Plasmas »).

Une autre étape consiste à soumettre l'empilement obtenu à un recuit thermique, à une température d'assemblage, de manière à permettre l'autoassemblage du copolymère à blocs en nano-domaines 21, 22.

20

Cette étape de recuit peut être réalisée avant ou après l'étape de gravure G1 de l'empilement. Lorsque l'étape de recuit est réalisée avant l'étape de gravure, tel qu'illustré sur la Figure 1, dans ce cas, la surface Z2 de copolymère à blocs non recouverte par le top coat TC réticulé a tendance à démouiller du substrat 10 au moment de son assemblage,

25 tandis que les zones Z1 situées sous le top coat TC réticulé sont maintenues mécaniquement par le top coat au moment de l'assemblage. Dans ce mode de réalisation, la couche de top coat TC réticulée et lithographiée présente une énergie de surface neutre vis-à-vis du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent, si bien que le recuit thermique à la température d'assemblage permet d'orienter les nano-domaines 21, 22 du copolymère à blocs, perpendiculairement aux interfaces, dans les zones Z1 recouvertes par le top coat TC réticulé et lithographié.

30

Dans une variante de réalisation, telle qu'illustrée sur la Figure 2, cette étape de recuit peut être effectuée après l'étape G1 de gravure de l'empilement. Dans ce cas, les zones Z2 du

copolymère à blocs 20 non recouvertes par le top coat TC ayant été retirées, seules les zones Z1 de la couche 20 de copolymère à blocs recouvertes par la couche 30 de top coat TC réticulée et lithographiée s'autoassemblent en nano-domaines 21, 22. De plus, selon ce mode de réalisation illustré sur la Figure 2, la couche de top coat TC réticulée et lithographiée présente une énergie de surface neutre vis-à-vis du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent, si bien que le recuit thermique à la température d'assemblage permet d'orienter les nano-domaines 21, 22 du copolymère à blocs, perpendiculairement aux interfaces, dans les zones Z1 recouvertes par le top coat TC réticulé et lithographié.

De préférence, la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs 20 est inférieure à la température de transition vitreuse T_g de la couche 30 de top coat TC sous sa forme réticulée et lithographiée 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 de transition vitreuse T_g du matériau de top coat TC. Le recuit thermique est réalisé 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 inférieure et supérieure, neutralisées, du copolymère à blocs BCP.

Dans les modes de réalisation illustrés sur les Figures 1 à 4, les zones sélectionnées du copolymère à blocs pour former les motifs M1, M2... sont les zones Z1 situées sous la couche de top coat réticulée et lithographiée. Dans ce cas, la couche de top coat présente une affinité neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, si bien que l'étape de nano-structuration à la température d'assemblage T_{ass} permet l'obtention de nano-domaines 21, 22 orientés perpendiculairement aux interfaces dans les zones Z1 sélectionnées.

Afin de pouvoir former un masque de nano-lithographie, **une deuxième étape de gravure, notée G2**, consiste à retirer la couche résiduelle de top coat TC réticulé et lithographié, recouvrant les zones Z1 sélectionnées de copolymère à blocs 20. Une manière de retirer la couche résiduelle top coat TC réticulé et lithographié 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 inerte tel que He, Ar, par exemple. Une telle gravure sèche est d'autant plus avantageuse et 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.

Une dernière étape consiste ensuite à retirer au moins un des nano-domaines 22 du copolymère à blocs restant sur le substrat. Le retrait du (des) nano-domaines peut être
5 réalisé dans le même bâti de gravure sèche, simultanément ou successivement au retrait de la couche résiduelle de top coat TC. On obtient alors un film discontinu et poreux, formant un masque de nano-lithographie et comportant une pluralité de motifs M1, M2 etc..., séparés les uns des autres par des zones Z'2 ajourées, et destinés à être transférés dans le substrat 10 sous-jacent.

- 10 Les gravures successives et le transfert final des motifs M1, M2 dans le substrat sous-jacent peuvent être effectués dans le même bâti de gravure, par étapes successives. Le bâti peut être un réacteur ICP ou un réacteur CCP par exemple.

- De manière facultative, il est possible de **déposer une troisième couche** 40 d'une part, sur la deuxième couche 30 de top coat TC préalablement réticulée et lithographiée et d'autre
15 part, sur les zones Z2 du copolymère à blocs 20 non recouvertes par ladite couche de top coat TC réticulée et lithographiée ou sur la couche 11 de neutralisation dans des zones Z'2 dépourvues de copolymère à blocs. De manière générale, les différentes étapes de dépôt des couches successives 10, 20, 30, 40 peuvent être réalisées par toute méthode connue de la microélectronique choisie parmi : le dépôt par doctor-blade, le dépôt par Langmuir-
20 Blodgett, le dépôt chimique en phase vapeur, le dépôt physique en phase vapeur, le dépôt de couches minces atomique, ou le dépôt par spin-coating. De préférence, mais de façon non-limitante, les dépôts sont réalisés par la technique de spin-coating.

- Cette étape de dépôt d'une troisième couche 40 peut être réalisée avant ou après l'étape
25 G1 de gravure de l'empilement, mais toujours avant l'étape de recuit thermique, à la température d'assemblage du copolymère à blocs constitutif de la première couche 20.

Ainsi, les Figures 3 et 5 illustrent un mode de réalisation dans lequel la troisième couche 40 est déposée avant l'étape de gravure G1 de l'empilement et la Figure 4 illustre un autre mode de réalisation selon lequel la troisième couche 40 est déposée après l'étape de gravure G1 de l'empilement.

- 30 Le mode de réalisation illustré sur la Figure 3 consiste donc à déposer la troisième couche de copolymère 40 sur la couche de top coat TC préalablement réticulée et lithographiée et

sur les zones Z2 laissées à nu du film 20 de copolymère à blocs après le retrait de la composition prépolymère pré-TC non réticulée. Cette troisième couche 40, qui peut être neutre, ou non, vis-à-vis du copolymère à blocs 20 sous-jacent, est ensuite réticulée, par exemple par irradiation lumineuse, par un processus électrochimique, un plasma, un bombardement ionique ou une espèce chimique, afin d'éviter l'apparition d'un phénomène de démouillage du copolymère à blocs 20 au moment de sa nano-structuration, lors de l'étape suivante de recuit à la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs.

L'empilement est ensuite soumis au recuit thermique à la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs 20, afin de nano-structurer le copolymère à blocs en nano-domaines 21, 22. Lorsque la troisième couche 40 est neutre vis-à-vis du copolymère à blocs, les nano-domaines s'orientent tous perpendiculairement aux interfaces inférieure (Substrat 10/BCP20) et supérieure (BCP 20/Couche TC). En revanche, dans le cas (non représenté) où la troisième couche 40 présente une affinité préférentielle avec l'un des blocs du copolymère à blocs, les nano-domaines situés dans la zone Z2 du copolymère à blocs s'orientent parallèlement aux interfaces et les nano-domaines situés dans les zones Z1 recouvertes par le top coat TC neutre réticulé et lithographié, s'orientent perpendiculairement aux interfaces.

Une gravure préalable G_a consiste ensuite à retirer la troisième couche 40. Puis, l'étape de gravure G₁ de l'empilement obtenu est ensuite effectuée, par plasma, pour retirer la zone Z2 de copolymère à blocs préalablement recouverte par la troisième couche 40 et une partie de ladite deuxième couche de top coat TC réticulée et lithographiée. La gravure préalable G_a et la gravure G₁ de l'empilement peuvent être réalisées successivement ou simultanément dans un même bâti de gravure par plasma.

Une dernière gravure G₂, par plasma, est ensuite menée pour retirer l'épaisseur résiduelle de la couche de top coat TC réticulée et lithographiée, afin d'obtenir un film discontinu de copolymère à blocs, comprenant des zones Z1 avec des nano-domaines 21, 22 orientés perpendiculairement à la surface du substrat 10 et des zones Z'2 dépourvues de nano-domaines. Au moins un des nano-domaines 22 du copolymère à blocs est ensuite retiré afin de créer un film discontinu et poreux, présentant plusieurs motifs M1, M2 etc... séparés les uns des autres par des zones Z'2 ajourées, et apte à servir de masque de nano-lithographie pour transférer lesdits motifs du masque dans le substrat 10 sous-jacent par gravure. Le retrait du (des) nano-domaines peut être réalisé dans le même bâti de gravure sèche, simultanément ou successivement au retrait G₂ de la couche résiduelle de top coat TC.

Sur la Figure 4, la troisième couche 40 est déposée après l'étape de gravure G1 de l'empilement, sur la couche de neutralisation 11 aux endroits Z'2 où le copolymère à blocs 20 a été retiré, et sur les zones Z1 d'empilement formé par la couche de neutralisation 11 / le film de copolymère à blocs 20/ la couche 30 résiduelle de top coat TC réticulé et lithographié. Cette troisième couche 40 est ensuite réticulée, par exemple par irradiation lumineuse, par une exposition à une thermalisation propre, par un processus électrochimique, un plasma, un bombardement ionique ou une espèce chimique. Cette troisième couche 40 réticulée permet d'assurer la tenue mécanique du copolymère à blocs 20, en bordure des motifs M1, M2 à créer, avant d'effectuer sa nano-structuration par recuit à la température d'assemblage Tass.

L'empilement est ensuite soumis à un recuit thermique à la température d'assemblage Tass du copolymère à blocs 20, afin de nano-structurer le copolymère à blocs en nano-domaines 21, 22 orientés perpendiculairement aux interfaces inférieure (Substrat 10/BCP20) et supérieure (BCP 20/Couche TC).

Puis, préalablement à la deuxième gravure G2 destinée à retirer la couche résiduelle de top coat, une gravure préalable Ga consiste à retirer la troisième couche 40. La deuxième gravure G2 est ensuite effectuée pour retirer l'épaisseur résiduelle de la couche de top coat TC réticulée et lithographiée, afin d'obtenir un film discontinu de copolymère à blocs, comprenant des zones Z1 avec des nano-domaines 21, 22 orientés perpendiculairement à la surface du substrat 10 et des zones Z'2 dépourvues de nano-domaines. Ces deux étapes de gravures Ga et G2 sont de préférence réalisées par plasma. Elles peuvent en outre être réalisées de manière successive ou simultanée, dans un même bâti de gravure, par gravure plasma en ajustant la chimie des gaz en fonction des constituants de chacune des couches à retirer. La chimie des gaz constitutifs du plasma devra par exemple 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 chimie des gaz constitutifs du plasma pourra par exemple se baser sur un mélange comprenant une base d'oxygène majoritaire et un gaz plutôt inerte tel que He, Ar, par exemple. Une telle gravure sèche est d'autant plus avantageuse et 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.

Au moins un des nano-domaines 22 du copolymère à blocs est ensuite retiré afin de créer un film discontinu et poreux, présentant plusieurs motifs M1, M2 etc... séparés les uns des autres par des zones ajourées Z'2, et apte à servir de masque de nano-lithographie pour

transférer lesdits motifs du masque dans le substrat 10 sous-jacent par gravure. Le retrait du (des) nano-domaines peut être réalisé dans le même bâti de gravure sèche, simultanément ou successivement au retrait de la couche résiduelle de top coat TC.

Les Figures 1 à 4 illustrent différents modes de réalisation permettant de préparer un film discontinu de copolymère à blocs dans lequel une pluralité de motifs M1, M2 sont créés et séparés les uns des autres par des zones Z'2 ajourées, c'est-à-dire des zones dépourvues de blocs.

La Figure 5 illustre un autre mode de réalisation dans lequel la troisième couche 40 de copolymère est déposée juste après l'étape de rinçage R de la deuxième couche 30 pour retirer les zones de composition prépolymère non réticulées car non irradiées et avant l'étape de recuit thermique. La troisième couche 40 de copolymère est donc déposée sur les zones Z1 de top coat TC réticulé et lithographié et sur les zones Z2 laissées à nu du copolymère à blocs après le retrait de la composition prépolymère non réticulée. Cette troisième couche 40 est ensuite réticulée, par exemple par irradiation lumineuse, par un processus électrochimique, un plasma, un bombardement ionique ou une espèce chimique, afin d'éviter l'apparition d'un phénomène de démouillage du copolymère à blocs 20 au moment de sa nano-structuration, lors de l'étape suivante de recuit à la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs.

Ce mode de réalisation consiste à inverser les zones à lithographier. Il consiste notamment à sélectionner les zones Z2 non recouvertes par la couche de top coat TC mais recouvertes par la troisième couche 40, pour créer des motifs M3. Par conséquent, dans un tel mode de réalisation, la troisième couche 40 doit présenter une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs 20 sous-jacent, de manière à permettre une orientation des nano-domaines 21, 22 perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure dans la zone Z2 du copolymère à blocs.

En revanche, la deuxième couche 30 de top coat TC réticulée et lithographie peut indifféremment présenter une affinité neutre ou non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, puisque les zones Z1 correspondantes du copolymère à blocs sous-jacent ne sont pas destinées à former des motifs. Dans l'exemple illustré sur la Figure 5, la couche de top coat TC présente une affinité préférentielle vis-à-vis d'un des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, si bien que dans les zones Z1 du copolymère BCP recouvertes par cette couche de top coat, les nano-domaines 21, 22 s'orientent spontanément parallèlement aux interfaces. Dans ce cas, lors de l'étape de recuit à la température T_{ass} d'autoassemblage,

les nano-domaines 21,22 de la zone Z2 du copolymère à blocs s'orientent de façon perpendiculaire aux interfaces, tandis que les nano-domaines 21,22 situés dans les zones Z1 sous la couche de TC réticulée et lithographiée, s'orientent parallèlement aux interfaces.

5 Préalablement à l'étape de gravure G1 de l'empilement, une étape de gravure préalable Ga est réalisée, de préférence par plasma, pour retirer la troisième couche 40, de manière à découvrir la zone Z2 du copolymère à blocs nano-structuré.

10 L'étape de gravure G1 de l'empilement est ensuite réalisée. Lors de cette étape, les zones Z2 du copolymère à blocs non recouvertes par la couche de top coat sont partiellement retirée. En effet, dans ce cas, au moins un des nano-domaines 22 orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré, de manière à former un motif M3. Dans ce cas, les nano-domaines 21 restant pour former le motif M3 doivent pouvoir résister à la gravure. Pour cela, les blocs correspondant aux nano-domaines 21 peuvent par exemple contenir du Silicium qui agit alors comme une couche d'arrêt de gravure.

15 On obtient alors un film discontinu de copolymère à blocs dans lequel une pluralité de motifs M3 sont créés et séparés les uns des autres par des zones Z1 pleines de copolymère à blocs, c'est-à-dire des zones de copolymère dépourvues de porosités car n'ayant subi aucun retrait de nano-domaine ou ayant des nano-domaines orientés parallèlement aux interfaces.

20 Une fois les motifs M3 obtenus, ils peuvent être transférés dans le substrat (étape T), de préférence par gravure au plasma. Cette étape de transfert T peut être réalisée dans le même bâti de gravure sèche, simultanément ou successivement à l'étape de gravure G1 de retrait du au moins un nano-domaine 22.

25 La deuxième étape de gravure G2 est ensuite réalisée pour retirer l'épaisseur résiduelle de top coat. Puis les zones Z1 de copolymère qui étaient recouvertes par le top coat sont également retirées (étape notée G3 sur la Figure 5). Pour cela, un plasma est de préférence utilisé. La chimie du plasma est choisie de manière telle qu'il permet de décaper le copolymère à blocs sans que cela n'affecte les motifs M3 préalablement transférés sur le substrat. Ces deux dernières étapes de gravure G2 et G3 peuvent être réalisées simultanément ou successivement, dans le même bâti de gravure sèche.

30 A titre d'exemple, dans le cas où le copolymère à blocs contient un hétéroatome tel que du silicium dans un de ses blocs, et que le top coat TC est entièrement organique ou halogéno-organique, une chimie de gaz du plasma pour les étapes de gravure G2 et G3, peut être un

mélange oxygéo-fluoré tel que choisi parmi O_2/CF_4 , O_2/CHF_3 , O_2/CH_2F_2 , O_2/CH_3F , O_2/SF_6 auquel un gaz diluant tel que He ou Ar peut être ajouté.

Revendications

1. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs destiné à la création d'un masque de nano-lithographie, ledit procédé consistant à :
 - neutraliser ou pseudo-neutraliser la surface (11) d'un substrat (10),
 - déposer une première couche de copolymère à blocs (20) sur la surface (11) neutralisée ou pseudo-neutralisée du substrat (10), ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend en outre les étapes suivantes :
 - déposer une deuxième couche (30) sur la première couche, ladite deuxième couche se présentant sous la forme d'une composition prépolymère (pré-TC) et étant déposée sur une épaisseur au moins 1,5 fois supérieure à l'épaisseur de la première couche (20) de copolymère à blocs, de préférence sur une épaisseur 2 fois supérieure,
 - initier une réticulation locale de zones de ladite deuxième couche, de manière à créer des zones de top coat (TC) réticulées, et des zones non réticulées de composition prépolymère (pré-TC),
 - retirer les zones non réticulées de composition prépolymère (pré-TC) par rinçage (R) dans un solvant, de manière à obtenir une couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée présentant un motif tel que la première couche de copolymère à blocs sous-jacente comprend des zones recouvertes par ladite couche de top coat réticulée et lithographiée et des zones non recouvertes par ladite couche de top coat réticulée et lithographiée,
 - graver (G1) l'empilement, constitué par la première couche (20) de copolymère à blocs et la deuxième couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée, le motif de ladite couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée servant de masque pour la gravure, de manière à retirer sélectivement et au moins partiellement des zones (Z2) du copolymère à blocs non recouvertes par ladite couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée et à conserver lesdites zones (Z1) de la première couche de copolymère à blocs recouvertes par une couche résiduelle de top coat (TC) réticulée et lithographiée.
2. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape de recuit thermique, à une température d'assemblage, afin de nano-structurer le copolymère à blocs de la première couche (20), ladite étape de recuit pouvant être réalisée avant ou après l'étape de gravure (G1) de l'empilement.

3. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend une deuxième étape de gravure (G2), postérieure à l'étape de recuit thermique, consistant à retirer la couche résiduelle de top coat (TC) réticulée et lithographiée recouvrant le copolymère à blocs.
- 5 4. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée présente une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent.
- 10 5. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de top coat (TC) réticulée et lithographiée présente une affinité non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent.
- 15 6. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'une dernière étape consiste à retirer au moins un des nano-domaines (22) du copolymère à blocs restant, afin de former un film comportant une pluralité de motifs (M1, M2) et apte à servir de masque de nanolithographie.
- 20 7. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon les revendications 3 et 6, caractérisé en ce que l'étape de gravure (G2) de la couche résiduelle de top coat (TC) et l'étape de retrait d'au moins un des nano-domaines (22) du copolymère à blocs sont réalisées de manière simultanée ou successive dans un même bâti, par gravure plasma.
- 25 8. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend en outre une étape supplémentaire de dépôt d'une troisième couche (40) de copolymère à la surface de l'empilement obtenu après les étapes de réticulation et rinçage de la deuxième couche (30), ladite étape supplémentaire de dépôt pouvant être réalisée avant ou après l'étape de gravure (G1) dudit empilement.
- 30 9. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon la revendication 8, caractérisé en ce que la troisième couche de copolymère (40) est déposée à la surface de l'empilement avant l'étape de recuit thermique à la température d'assemblage du copolymère à blocs de la première couche (20).

10. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 8 à 9, caractérisé en ce qu'après son dépôt, la troisième couche de copolymère (40) est réticulée.
- 5 11. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'étape réticulation de la troisième couche est réalisée par irradiation lumineuse, par une exposition à une thermalisation propre, par un processus électrochimique, un plasma, un bombardement ionique ou une espèce chimique.
- 10 12. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que la troisième couche (40) de copolymère présente une affinité neutre, ou non neutre, vis-à-vis du copolymère à blocs (20) sous-jacent.
- 15 13. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 4 et 8 à 12, caractérisé en ce que postérieurement à l'étape de recuit thermique et préalablement à la deuxième étape de gravure (G2) de l'empilement, une étape de gravure préalable (Ga) consiste à retirer la troisième couche (40).
- 20 14. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 4 ou 5 et 8 à 12, caractérisé en ce que la troisième couche (40) présente une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, et en ce que postérieurement à l'étape de recuit thermique et préalablement à l'étape de gravure (G1) de l'empilement, une étape de gravure préalable (Ga) consiste à retirer la troisième couche (40) de manière à découvrir une zone (Z2) du copolymère (20) à blocs nano-structuré.
- 25 15. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon les revendications 13 et 14, caractérisé en ce qu'une troisième étape de gravure (G3), successive ou simultanée à la deuxième étape de gravure (G2) de l'épaisseur résiduelle de top coat (TC), consiste à retirer les zones (Z1) du copolymère à blocs recouvertes par ladite épaisseur résiduelle.
- 30 16. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon les revendications 1 et 14, caractérisé en ce que la zone du copolymère à blocs partiellement retirée au moment de l'étape de gravure (G1) de l'empilement est au moins un des nano-domaines (22) du copolymère nano-structuré.
- 35 17. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'initiation de réticulation localisée de la deuxième couche (30) de composition prépolymère est réalisée par irradiation lumineuse, une

exposition à un faisceau d'électron, une exposition à un plasma ou bombardement ionique, une exposition à une thermalisation propre, une exposition à une contrainte mécanique, ou encore une combinaison quelconque de ces techniques susmentionnées.

- 5 18. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape d'initiation de réticulation localisée de la deuxième
- 10 19. Procédé de préparation d'un film de copolymère à blocs selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la composition prépolymère (pré-TC) comprend au moins un monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution.

1/5

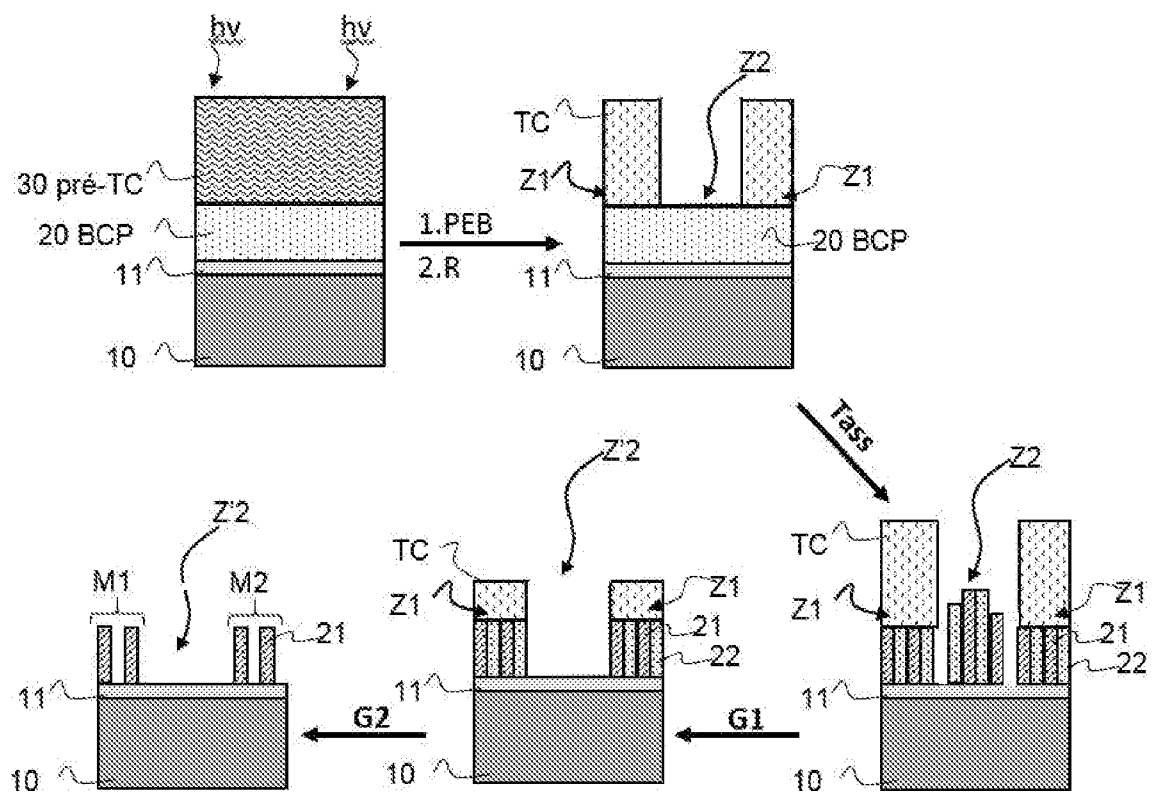


FIG.1

2/5

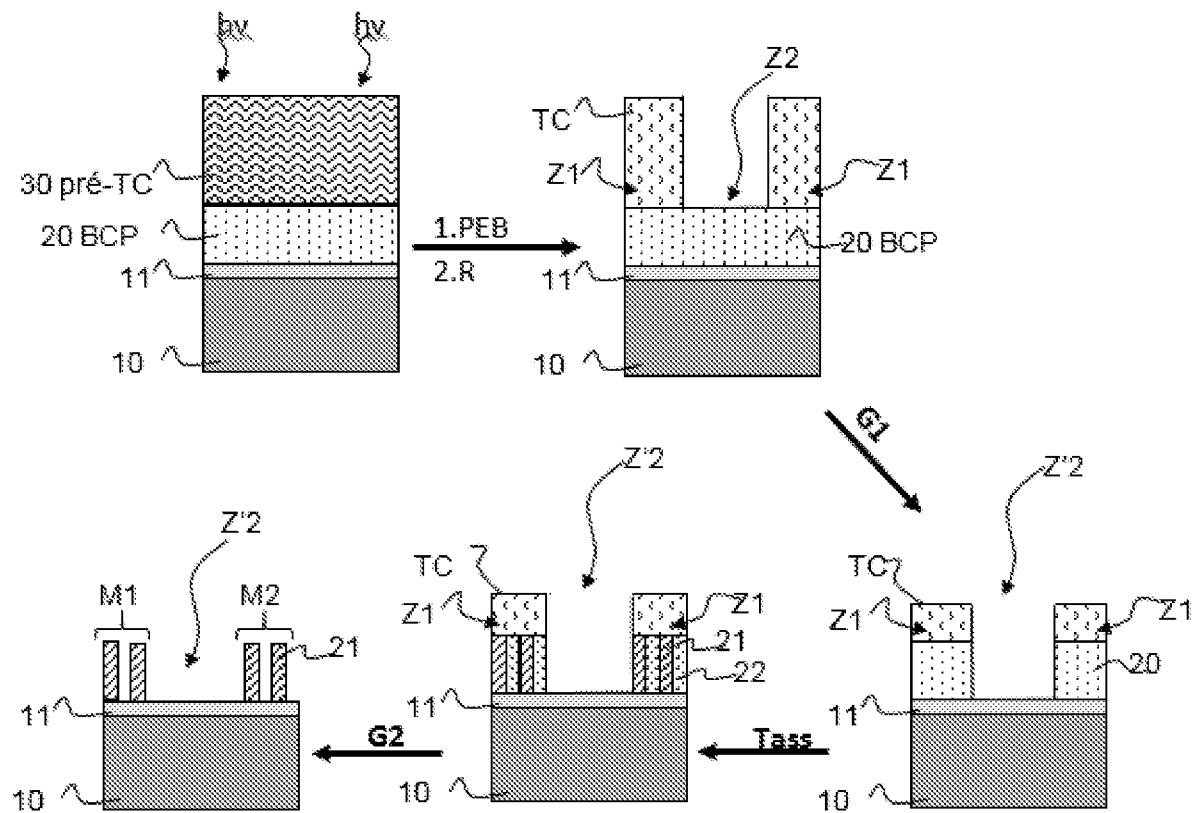


FIG.2

3/5

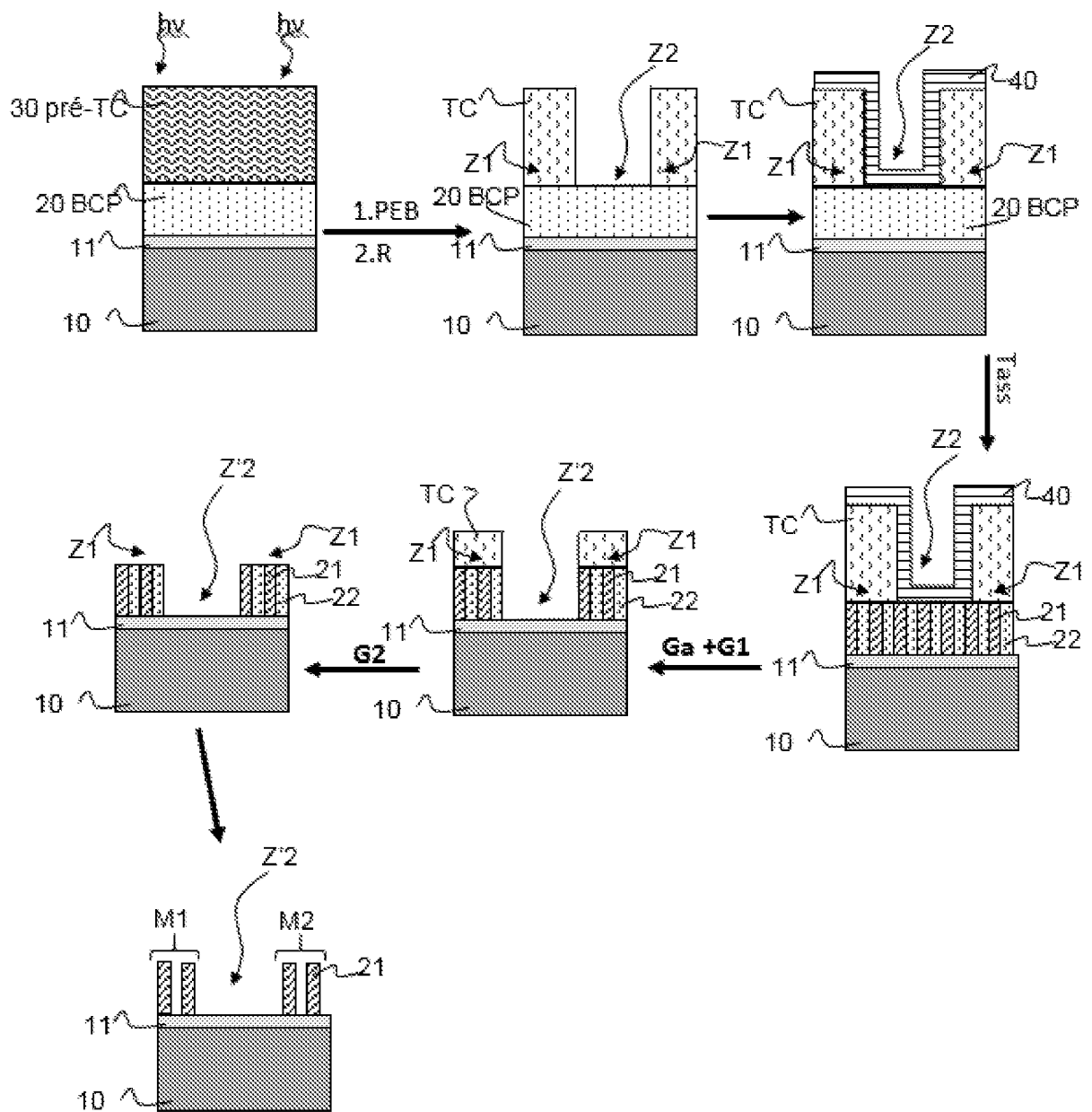


FIG.3

4/5

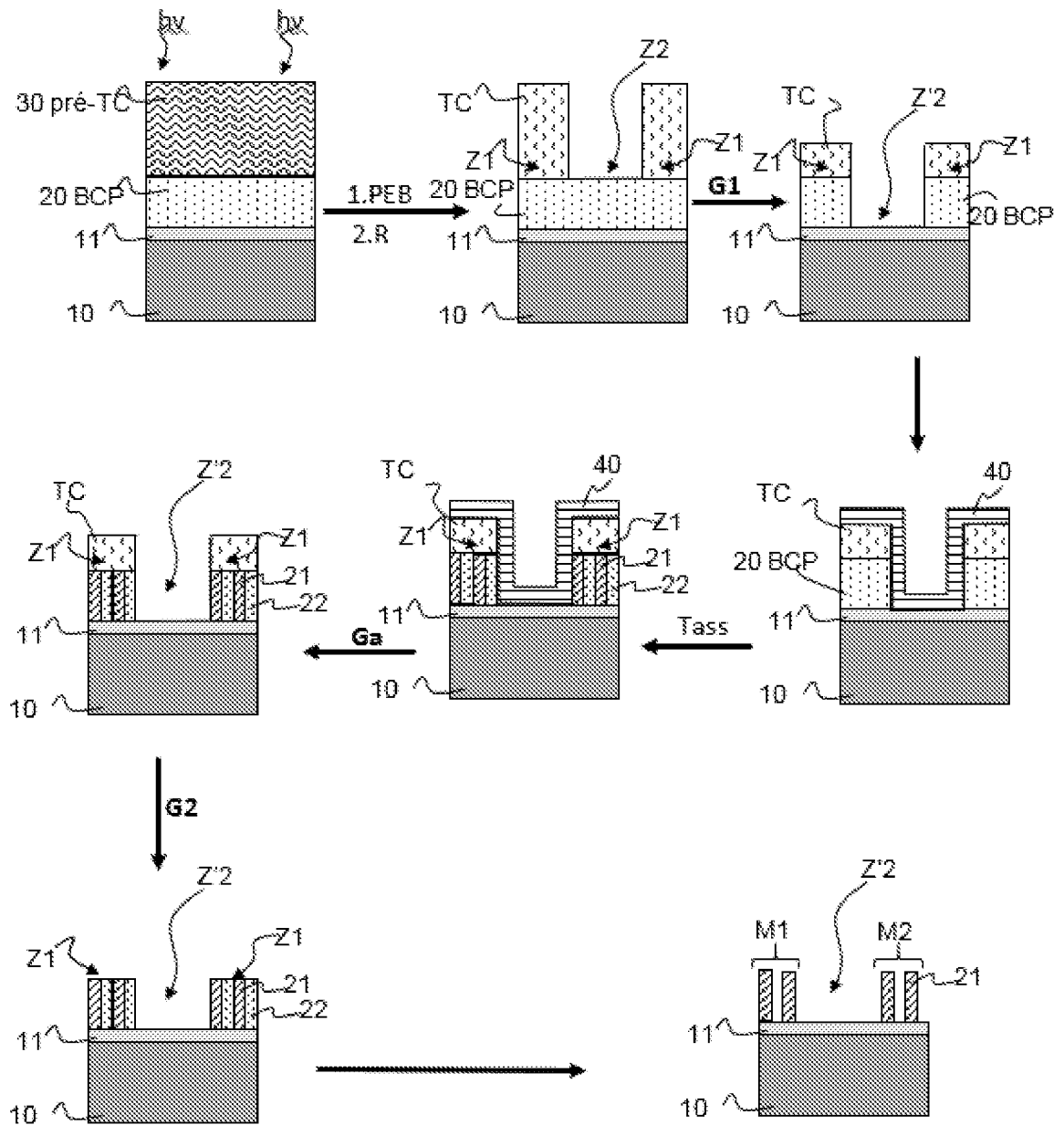


FIG. 4

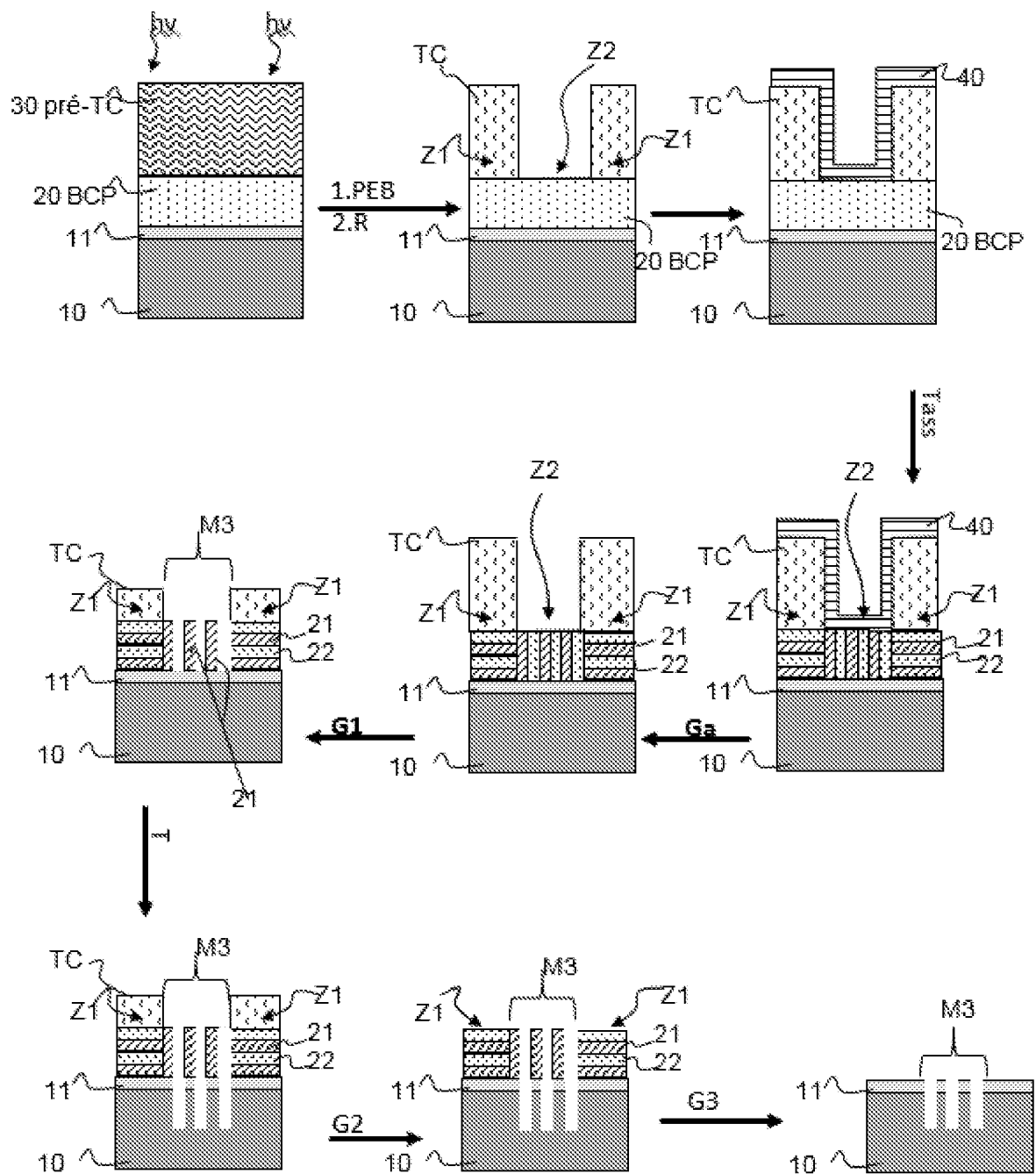


FIG.5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FR2020/050851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/00**(2006.01)i

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	US 2014205818 A1 (SCHWARTZ EVAN L [US] ET AL) 24 July 2014 (2014-07-24) paragraphs [0010], [0038], [0041] - [0061], [0068] - [0070]; claims 1-10; figures 1, 2; examples 1-3	1-4, 6, 8, 17-19
X,P	WO 2019102158 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 31 May 2019 (2019-05-31) paragraphs [0038], [0066], [0070] - [0084], [0087], [0128], [0135], [0138], [0164] - [0171]; claims 20, 29-36; figures 2-4, 11-15; example 9	1-4, 6-12, 16, 17
A	US 2018122648 A1 (KIM DO HAN [US] ET AL) 03 May 2018 (2018-05-03) paragraphs [0010], [0042], [0185] - [0198]; claims 1, 9, 10, 12, 20, 29, 35; figures 2, 3, 6a to 6g; example 1	1-19



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

06 October 2020

Date of mailing of the international search report

14 October 2020

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Eggers, Karin

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/FR2020/050851

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
US	2014205818	A1	24 July 2014	US	2014205818	A1	24 July 2014
				WO	2012129162	A2	27 September 2012
WO	2019102158	A1	31 May 2019	CN	111615665	A	01 September 2020
				EP	3714327	A1	30 September 2020
				FR	3074180	A1	31 May 2019
				KR	20200088881	A	23 July 2020
				SG	11202004855Y	A	29 June 2020
				TW	202004335	A	16 January 2020
				WO	2019102158	A1	31 May 2019
US	2018122648	A1	03 May 2018	NONE			

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050851

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	US 2014/205818 A1 (SCHWARTZ EVAN L [US] ET AL) 24 juillet 2014 (2014-07-24) alinéas [0010], [0038], [0041] - [0061], [0068] - [0070]; revendications 1-10; figures 1, 2; exemples 1-3 -----	1-4, 6, 8, 17-19
X,P	WO 2019/102158 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 31 mai 2019 (2019-05-31) alinéas [0038], [0066], [0070] - [0084], [0087], [0128], [0135], [0138], [0164] - [0171]; revendications 20, 29-36; figures 2-4, 11-15; exemple 9 -----	1-4, 6-12, 16, 17
A	US 2018/122648 A1 (KIM DO HAN [US] ET AL) 3 mai 2018 (2018-05-03) alinéas [0010], [0042], [0185] - [0198]; revendications 1, 9, 10, 12, 20, 29, 35; figures 2, 3, 6a to 6g; exemple 1 -----	1-19



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

6 octobre 2020

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

14/10/2020

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

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2020/050851

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014205818 A1	24-07-2014	US 2014205818 A1	24-07-2014
		WO 2012129162 A2	27-09-2012
WO 2019102158 A1	31-05-2019	CN 111615665 A	01-09-2020
		EP 3714327 A1	30-09-2020
		FR 3074180 A1	31-05-2019
		KR 20200088881 A	23-07-2020
		SG 11202004855Y A	29-06-2020
		TW 202004335 A	16-01-2020
		WO 2019102158 A1	31-05-2019
US 2018122648 A1	03-05-2018	AUCUN	