

COMPOSITION PREPOLYMERE DESTINEE A FORMER UNE COUCHE DE CONTRASTE
ET PROCEDE DE STRUCTURATION D'UN MATERIAU D'INTERFACE

[Domaine de l'invention]

5 [0001] La présente invention concerne le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, encore appelée DSA (de l'acronyme anglais « Directed Self-Assembly »).

[0002] Plus particulièrement, l'invention se rapporte à une composition prépolymère destinée à être réticulée et à être utilisée comme couche de contraste dans un empilement polymérique.

10 [0003] L'invention se rapporte en outre à un matériau d'interface, de type top coat, destiné à être déposé sur un film de copolymère à blocs, et plus particulièrement à la structuration d'un tel matériau.

[Art antérieur]

15 [0004] Dans le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, ou DSA, des copolymères à blocs, aptes à se nano-structurer à une température d'assemblage, sont utilisés en tant que masques de nano-lithographie. Pour cela, des systèmes d'empilement de matériaux liquides/visqueux sont utilisés. Ces empilements comprennent un substrat solide 10 tel qu'illustré sur la figure 1, sur lequel est déposé au moins un film de copolymère à blocs 20, noté BCP par la suite. Ce film de copolymère à blocs BCP, destiné à former un masque de nano-lithographie, est nécessairement dans un état liquide/visqueux à la température d'assemblage, de manière à ce qu'il puisse s'auto-organiser en nano-domaines, du fait d'une

20 ségrégation de phase entre les blocs. On entend par « polymère liquide ou 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. Or, des phénomènes hydrodynamiques à l'origine d'un démouillage apparaissent tant que le matériau n'est pas dans

25 un état solide, c'est-à-dire indéformable du fait de la mobilité négligeable de ses chaînes moléculaires. Ce phénomène de démouillage se caractérise par le retrait spontané du film polymère appliqué sur la surface de la couche sous-jacente, lorsque le système d'empilement initial est laissé libre d'évoluer au cours du temps. On assiste alors à une perte de continuité du film initial et une variation d'épaisseur. Le film ne s'étale pas et forme une ou plusieurs

30 calottes/gouttelettes sphériques laissant apparaître un angle de contact non nul avec la surface sous-jacente. Par conséquent, le film de copolymère à blocs déposé à la surface du substrat 10 étant dans un état liquide/visqueux pour pouvoir s'autoorganiser à la température d'assemblage, il est donc sujet aux phénomènes de démouillage lorsqu'il est porté à sa température d'assemblage.

35 [0005] Dans le cadre de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs, on cherche à obtenir un film de copolymère à blocs plan, c'est-à-dire non démouillé,

présentant des nano-domaines 21,22 perpendiculaires aux interfaces afin de pouvoir transférer ces nano-domaines dans le substrat 10 sous-jacent pour créer des motifs de dimensions contrôlées, utiles pour des applications en microélectronique.

[0006] Le cas échéant, il est désirable de pouvoir obtenir des zones préférentielles sur le film de copolymère à blocs où seulement ces zones comportent des motifs perpendiculaires, et où le film entier n'est pas démouillé.

[0007] Pour répondre à ces problématiques, la demanderesse a montré, dans les demandes de brevet FR 3 074 180 et FR 3 074 179, que la réticulation de films de top coats, notés TC par la suite, d'affinité neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, permettait d'obtenir des films de copolymères à blocs et de top coat plans, grâce à la contrainte mécanique imposée par la réticulation du top coat. Pour cela, un activateur de réticulation, tel qu'un acide photogénéré PAG, une base photogénérée PBG ou un générateur de radicaux par exemple, est incorporé au matériau de top coat pré-TC et une stimulation appropriée de l'activateur, par un rayonnement UV ou un faisceau d'électrons ou encore un traitement thermique par exemple, permet de réticuler le film de top coat TC.

[0008] Une telle réticulation du film de top coat peut en outre être réalisée de manière localisée, à travers un masque de lithographie, afin d'obtenir une réticulation localisée du top coat avec des zones réticulées et neutres vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, référencées Z1 sur la Figure 1, et des zones non réticulées. Une telle réticulation localisée a pour but de créer des zones spécifiques dans le copolymère à blocs 20 sous-jacent, situées sous les zones neutres réticulées Z1 du top coat TC1, où les nano-domaines sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat après recuit à la température d'assemblage. Toutefois, dans ce cas, le procédé suivi pour créer des zones spécifiques du copolymère à blocs où les nano-domaines sont orientés perpendiculairement à la surface du substrat, est lourd à mettre en œuvre. En effet, après l'étape de lithographie, permettant de réticuler localement certaines zones Z1 du top coat TC1, il est nécessaire de retirer les zones non-irradiées Z2 et donc non réticulées de matériau de top coat TC1, puis de remplir celles-ci avec un deuxième top coat TC2 d'affinité opposée au premier (c'est-à-dire que si le premier TC1 est neutre, alors le deuxième TC2 est non-neutre, et vice-versa), et réticuler ce deuxième top coat TC2 afin d'obtenir la planéité du film de copolymère à blocs 20 sous-jacent dans ces mêmes zones. Dans le cas contraire, si un deuxième top coat TC2 n'est pas utilisé puis réticulé afin d'assurer la planéité du film de BCP sous-jacent, le copolymère à blocs pourra être libre de démouiller de ces zones, ce qui peut être problématique lorsque des épaisseurs réduites du premier top coat TC1 sont utilisées.

[0009] Le procédé décrit dans ces demandes de brevet est donc efficace, mais long et coûteux à mettre en œuvre. Il apparaît donc nécessaire de trouver un moyen encore plus

efficace, permettant de combiner les différents points clefs définissant un matériau de top coat pour le DSA, à savoir au minimum :

- orthogonalité des solvants du top coat vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent,
- propriétés de réticulation du top coat, pour assurer la planéité du film de copolymère à blocs sous-jacent,
- disponibilité et procédé de synthèse raisonnable des constituants du matériau de top coat et du matériau lui-même,
- homogénéité du matériau lors de la dispense sur le film de copolymère à blocs,
- propriété de neutralité et non-neutralité vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, et
- nombre réduit d'étapes nécessaires à l'obtention du motif final du copolymère à blocs.

[0010] Il apparait en outre un problème technique secondaire, au regard de l'ensemble du procédé suivi pour l'obtention de zones d'intérêt dans le copolymère à blocs, où les nano-domaines sont orientés perpendiculairement au substrat. En effet, lorsqu'un deuxième top coat TC2 est dispensé sur une première zone Z1 déjà réticulée d'un premier top coat TC1 et sur les trous adjacents (zones Z2 du premier top coat TC1 non réticulées et évidées via un rinçage dans un solvant), il se crée une différence notable d'épaisseur entre les zones Z1 réticulées initialement (épaisseur top coat TC1 + épaisseur top coat TC2) et les zones Z2 évidées et remplies uniquement par le deuxième top coat TC2 réticulé (épaisseur top coat TC2). Cette différence d'épaisseur est préjudiciable pour l'intégration finale du film de copolymère à blocs. En effet, les top coats TC1 et TC2 étant retirés par une gravure plasma, il apparait alors nécessaire d'avoir un procédé plasma permettant de graver efficacement les deux top coats TC1 et TC2, mais présentant une couche d'arrêt en haut du film de copolymère à blocs, sans quoi la différence d'épaisseur initiale entre les deux top coats, (TC1 + TC2) d'une part et TC2 d'autre part, peut se retrouver transférée au moins partiellement dans le film de copolymère à blocs, rendant alors celui-ci plus complexe à utiliser dans le cadre de l'application finale. Or, il apparait très difficile de trouver des conditions plasma (chimie de gaz, type de réacteur, paramètres à appliquer) permettant d'avoir une couche d'arrêt sur le copolymère à blocs, même lorsque les chimies des top coats et des différentes phases du copolymère à blocs sont très dissimilaires. Il apparait donc nécessaire d'avoir également une différence d'épaisseur minime entre les différentes zones neutres et non-neutres respectivement des top coats TC1 + TC2 et TC2 afin de faciliter la mise en œuvre du copolymère à blocs.

[0011] Par conséquent, dans le cadre de l'utilisation d'empilements comprenant des copolymères à blocs BCP sous forme de films minces, destinés à être utilisés en tant que masques de nanolithographie, pour des applications en électronique organique, il est important de pouvoir contrôler non seulement que le film de copolymère à blocs BCP couvre bien toute la surface du substrat considéré sans démouiller de celle-ci, et que la couche top coat couvre

bien toute la surface du copolymère à blocs sans démouiller, mais aussi que la couche de type top coat, déposée à l'interface supérieure, puisse être structurée de manière à présenter des zones adjacentes, dont l'affinité avec les blocs du copolymère à blocs sous-jacent est opposée, afin d'obtenir un copolymère à blocs après nano-structuration, avec des zones dont les motifs

5 sont perpendiculaires aux interfaces et des zones où les motifs sont parallèles aux interfaces.

[0012] Plus généralement, la demanderesse a cherché une solution pour réaliser une composition prépolymère destinée à être réticulée et à former une couche de contraste. Une telle couche de contraste peut alors être utilisée dans des empilements polymériques. Dans le cadre du domaine de la nano-lithographie par assemblage dirigé DSA, la couche de contraste

10 peut par exemple former une couche de matériau d'interface de type top coat, déposée sur un copolymère à blocs, le contraste étant formé de zones adjacentes, dont l'affinité avec les blocs du copolymère à blocs sous-jacent est opposée.

[Problème technique]

[0013] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer une composition prépolymère destinée à être réticulée et à former une couche de contraste.

15

[0014] L'invention vise également à proposer un procédé simple et efficace pour structurer un matériau d'interface, de type top coat, destiné à être déposé sur un film de copolymère à blocs et à être réticulé pour permettre l'obtention d'une contrainte suffisante pour empêcher le

20 démouillage dudit copolymère à blocs sous-jacent, ledit procédé permettant en outre l'obtention d'un contraste chimique au sein du matériau d'interface, par la création de zones adjacentes présentant une affinité opposée les unes par rapport aux autres, pour les blocs du copolymère à blocs sous-jacent.

[Brève description de l'invention]

[0015] A cet effet, l'invention a pour objet une composition prépolymère destinée à être réticulée et à former une couche de contraste, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part, un prépolymère comprenant une pluralité de monomères fonctionnels et au moins un groupement fonctionnel réticulable au sein de sa chaîne polymérique et d'autre part, deux agents de réticulation chimiquement différents, chaque agent

30 étant apte à initier la réticulation dudit prépolymère en réponse à une stimulation qui lui est propre.

[0016] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de la composition, cette dernière peut inclure facultativement une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, seules ou en combinaison :

- 5 - l'un des agents de réticulation, est capable de réagir avec au moins un groupement fonctionnel réticulable et avec un monomère fonctionnel de la chaîne polymérique. Une telle réaction supplémentaire permet d'augmenter significativement le contraste chimique entre les zones primaires et secondaires réticulées, et donc le contraste d'affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent.
- chaque agent de réticulation réagit avec un groupement fonctionnel réticulable différent. Le contraste obtenu entre les zones primaires et secondaires réticulées en est encore amélioré
- les deux agents de réticulation sont portés par la chaîne polymérique et chaque agent réagit avec un groupement fonctionnel réticulable différent.
- 10 - l'un des agents de réticulation, en plus de réagir avec un groupement fonctionnel réticulable, différent du groupement réticulable avec lequel réagit le deuxième agent de réticulation, réagit également avec un monomère fonctionnel de la chaîne polymérique. Ce qui permet d'augmenter encore le contraste chimique entre les zones primaires et secondaires réticulées
- [0017] L'invention a en outre pour objet un procédé de structuration d'un matériau d'interface
- 15 déposé sur un film de copolymère à blocs, ledit procédé étant caractérisé en ce que qu'il comprend les étapes suivantes :
- déposer, sur ledit film de copolymère à blocs, une couche de composition prépolymère comprenant d'une part, une pluralité de monomères fonctionnels et au moins un groupement fonctionnel réticulable au sein de sa chaîne polymérique et d'autre part, deux agents de
- 20 réticulation chimiquement différents, chaque agent étant apte à initier la réticulation dudit prépolymère en réponse à une stimulation qui lui est propre,
- soumettre l'empilement ainsi créé à une première stimulation localisée sur des premières zones, ladite première stimulation étant choisie parmi un rayonnement lumineux, un bombardement ionique, une stimulation thermique, un plasma ou un processus
- 25 électrochimique, de manière à provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires dudit prépolymère par action dudit premier agent de réticulation dans lesdites premières zones soumises à ladite première stimulation, lesdites premières zones réticulées obtenues présentant une première affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent,
- soumettre l'empilement à une deuxième stimulation, choisie parmi un rayonnement lumineux,
- 30 un bombardement ionique, une stimulation thermique, un plasma ou un processus électrochimique, de manière à provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires dudit prépolymère par action dudit deuxième agent de réticulation dans des zones secondaires, non réticulées à l'issue de la première stimulation, lesdites zones secondaires réticulées obtenues, adjacentes aux premières zones, présentant une deuxième affinité vis-à-vis des

blocs du copolymère à blocs sous-jacent, la deuxième affinité étant opposée à la première affinité.

[0018] Ainsi, le matériau d'interface, utilisé en tant que couche de top coat sur un film de copolymère à blocs, présente des zones réticulées adjacentes dont les énergies de surfaces sont très contrastées et telles que l'affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent est opposée. Ainsi, lorsque le copolymère à blocs s'autoorganise à sa propre température d'assemblage, les nano-domaines s'organisent perpendiculairement aux interfaces ou parallèlement aux interfaces selon qu'ils sont situés sous une zone neutre ou sous une zone affine du matériau d'interface réticulé. De plus, la réticulation du matériau d'interface permet de restreindre le mouvement de ses chaînes moléculaires et ainsi de supprimer les possibilités de démouillage de la couche de top coat et de stabiliser le film de copolymère à blocs sous-jacent, de sorte qu'il ne démouille pas de son substrat.

[0019] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé, ce dernier peut inclure facultativement une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, seules ou en combinaison :

- le premier agent de réticulation initie la réticulation par réaction avec un premier groupement fonctionnel réticulable de la chaîne polymérique tandis que le deuxième agent de réticulation initie la réticulation par réaction avec un groupement fonctionnel réticulable identique ou différent du premier ;
- un des deux agents de réticulation réagit en outre avec au moins un monomère fonctionnel de la chaîne polymérique ;
- l'un et/ou l'autre des agents de réticulation est (sont) porté(s) par la chaîne polymérique dudit prépolymère ;
- les monomères fonctionnels de la chaîne polymérique dudit prépolymère, sont des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrène, 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 ;
- le(s) groupement(s) fonctionnel(s) réticulable(s) de la chaîne polymérique dudit prépolymère, est (sont) un (des) dérivé(s) comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, oxétane, thiirane ou éthers de vinyle, éthers cycliques, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléïque, ou des (méth)acrylates substitués par une chaîne carbonée comportant une ou plusieurs insaturations ;
- les agents de réticulation sont choisis parmi : des acides photo-générés à partir d'un sel choisi

parmi des sels d'oniums, tels que les sels d'iodonium, de sulfonium, de pyrridinium, d'alkoxyrridinium, de phosphonium, d'oxonium, ou de diazonium ; des bases photo-générées à partir de dérivés choisis parmi les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les α -aminocétones, les

5 amidines ; des catalyseurs activables thermiquement choisis parmi des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate d'ammonium, le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, les sels de pyridinium comme le para-toluènesulfonate de pyridinium, les acides

10 phosphoriques ou sulfuriques ou sulfoniques, ou encore des sels d'oniums, tels que les sels d'iodonium ou phosphonium, ou encore les sels d'imidazolium, les amines ou polyamines, telles que le diéthylène triamine (DTA), l'isophorone diamine (IPD), la 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS), l'hexaméthylène diamine (HMDA), le dicyandiamide (cyanoguanidine), ou l'acide ascorbique et ses dérivés, choisis parmi l'ascorbate de sodium ou de magnésium ou l'ascorbylphosphate de sodium, de magnésium ou d'ammonium, ainsi que

15 les différents isomères (diastéréoisomères, énantiomères) possibles de l'acide ascorbique ; l'acide urique ; le phénol, les polyphénols et les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone, le resorcinol, la 2,4-pentanedione, le malonaldéhyde (propanedial), le tartronaldéhyde (2-hydroxypropanedial), la furanone et de façon plus générale les réductones; des initiateurs thermiques de radicaux choisis parmi des dérivés de type peroxydes organiques, ou encore

20 des dérivés comportant une fonction chimique de type azo, tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), ou encore des dérivés de type halogénures d'alkyles ; des photo-initiateurs de radicaux choisis parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxydes organiques, de phosphines, de xanthones, de thioxanthones, de quinones, d' α -hydroxycétones ou de diazonaphtoquinone, d' α -aminocétones, de benzile, de benzoïne ;

25 - chaque agent de réticulation est présent dans la composition prépolymère avec une teneur inférieure ou égale à 30% de la masse totale de ladite composition prépolymère ;

- la première stimulation localisée est réalisée à travers un masque de lithographie, de préférence de photolithographie, ou non ;

- la deuxième stimulation localisée est réalisée à travers un masque de lithographie ou non ;

30 - lorsque la première stimulation et la deuxième stimulation sont de nature identique, une activation sélective de chaque agent d'activation se fait par sélection d'un paramétrage de stimulation différent ;

- une étape préalable consiste à déposer le copolymère à blocs, apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, sur une surface d'un substrat sous-jacent préalablement

35 neutralisée, ladite neutralisation du substrat sous-jacent étant obtenue par dépôt et réticulation d'une sous-couche neutre de type carbonée ou fluoro-carbonée, d'épaisseur supérieure à 1,5

fois l'épaisseur du film de copolymère à blocs;

- une étape préalable consiste à déposer le copolymère à blocs, apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, sur une surface d'un substrat sous-jacent préalablement neutralisée, ladite neutralisation du substrat sous-jacent étant obtenue par dépôt et greffage d'une sous-couche de copolymère statistique neutre sur le substrat ;
- la sous-couche neutre comprend soit un acide photo-généré (PAG), soit une base photo-générée (PBG), soit un générateur de radicaux de type Photo-initiateur (PI), directement intégré dans les chaînes polymères du matériau de sous-couche ou ajouté comme additif au matériau;
- une autre étape préalable consiste à pré-dessiner des motifs, sur la surface préalablement neutralisée du substrat, lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchainement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt dudit film de copolymère à blocs, lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs par une technique dite de chemo-épitaxie ou de grapho-épitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques.

[0020] L'invention a aussi pour objet une composition prépolymère destinée à être réticulée et à former une couche de contraste, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part, un prépolymère comprenant une pluralité de monomères fonctionnels et au moins un groupement fonctionnel réticulable au sein de sa chaîne polymérique et d'autre part, deux agents de réticulation chimiquement différents, chaque agent étant apte à initier la réticulation dudit prépolymère en réponse à une stimulation qui lui est propre.

Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé, ce dernier peut inclure facultativement une ou plusieurs des caractéristiques suivantes, seules ou en combinaison :

- l'un des agents de réticulation est capable de réagir avec au moins un groupement fonctionnel réticulable et avec un monomère fonctionnel de la chaîne polymérique ;
- chaque agent de réticulation réagit avec un groupement fonctionnel réticulable différent.
- les deux agents de réticulation sont portés par la chaîne polymérique et que chaque agent réagit avec un groupement fonctionnel réticulable différent.
- l'un des agents de réticulation, en plus de réagir avec un groupement fonctionnel réticulable, différent du groupement réticulable avec lequel réagit le deuxième agent de réticulation, réagit également avec un monomère fonctionnel de la chaîne polymérique.

[0021] L'invention a enfin pour objet une couche de contraste obtenue par double réticulation de la composition prépolymère décrite ci-dessus, ladite couche de contraste formant : un matériau d'interface supérieure, de type top coat, déposé sur un film de copolymère à blocs ou une sous-couche déposée à l'interface entre un substrat et un film de copolymère à blocs ou des motifs, réalisés sur une surface préalablement neutralisée d'un substrat par une technique de grapho-épitaxie sur la surface d'un substrat et destinés à guider l'organisation d'un copolymère à blocs.

[0022] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

La Figure 1, déjà décrite, un schéma d'un procédé connu pour permettre la réalisation de zones, dans un film de copolymère à blocs, dans lesquelles les nano-domaines sont orientés perpendiculairement ou parallèlement aux interfaces selon l'affinité du top coat réticulé et disposé au-dessus de chacune de ces zones ;

La Figure 2, un schéma des différentes voies permettant l'obtention d'un matériau réticulé et présentant un contraste chimique

La Figure 3A, une photo, prise au microscope électronique à balayage, de différentes zones d'un copolymère à blocs nanostructuré après structuration d'un matériau d'interface au moyen de deux réticulations successives d'une première composition prépolymère.

La Figure 3B, une photo, prise au microscope électronique à balayage, de différentes zones d'un copolymère à blocs nanostructuré après structuration d'un matériau d'interface au moyen de deux réticulations successives d'une seconde composition prépolymère.

[Description de l'invention]

[0023] Par « polymère » on entend soit un copolymère (de type statistique, à gradient, à blocs, alterné), soit un homopolymère.

[0024] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0025] 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...).

[0026] Le terme « prépolymère » tel qu'utilisé se rapporte à au moins un monomère et/ou dimère et/ou oligomère et/ou un polymère présentant des groupes réactifs lui permettant de

participer à une polymérisation ultérieure et d'incorporer ainsi plusieurs unités monomères dans au moins une chaîne de la macromolécule finale.

[0027] On entend par « chaîne polymérique d'un prépolymère », la chaîne principale d'assemblage d'une pluralité d'unités monomères, d'autres chaînes moins importantes étant
5 considérées comme des ramifications de la chaîne polymérique principale.

[0028] On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes.

[0029] 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
10 Bernoullien (ordre zéro de Markov) ou Markovien du premier ou du second ordre. Lorsque les unités de répétition sont réparties au hasard le long de la chaîne, les polymères ont été formés par un processus de Bernoulli et sont appelés copolymères aléatoires. Le terme copolymère aléatoire est souvent utilisé, même lorsque le processus statistique ayant prévalu lors de la synthèse du copolymère n'est pas connu.

15 [0030] 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
20 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.

[0031] 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-
25 homogène », c'est-à-dire sans symétrie cristalline ou quasi-cristalline apparente à courte ou longue distance. On peut déterminer le caractère miscible d'un mélange quand la somme des températures de transition vitreuse (T_g) du mélange est inférieure strictement à la somme des T_g des composés pris isolément.

[0032] Dans la description, on parle aussi bien « d'auto-assemblage » que « d'auto-
30 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.

[0033] 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.
35 Elle permet ainsi une répartition équitable ou « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface.

[0034] La neutralisation de la surface d'un substrat permet l'obtention d'une telle surface « neutre » ou « pseudo-neutre ».

[0035] 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.

[0036] 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.

[0037] On entend par « interface inférieure » d'un (co)polymère, l'interface en contact avec une couche ou un substrat sous-jacent sur laquelle/lequel ledit (co)polymère est déposé.

[0038] On entend par « interface supérieure » ou « surface supérieure » d'un (co)polymère, l'interface en contact avec une couche supérieure, dite « top coat » et notée TC, appliquée à la surface du (co)polymère.

[0039] On entend par « solvant orthogonal à un (co)polymère », un solvant non susceptible d'attaquer ou de dissoudre ledit (co)polymère.

[0040] 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.

[0041] La demanderesse a développé une nouvelle composition prépolymère destinée à être réticulée et à former, une fois réticulée, une couche de contraste.

[0042] La demanderesse a également développé un nouveau procédé, plus particulièrement dédié au domaine de l'électronique organique par autoassemblage dirigé, permettant de structurer un matériau d'interface, de type top coat, déposé sur un film de copolymère à blocs, de sorte qu'une fois réticulé, le matériau d'interface présente des zones adjacentes contrastées, lesdites zones présentant une affinité opposée, vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, les unes par rapport aux autres.

[0043] Le prépolymère à la base de la composition, tel que schématisé sur la Figure 2, comprend une pluralité de monomères fonctionnels MF1, MF2, ... MFx et au moins un groupement fonctionnel réticulable GR, GR1, GR2 au sein de sa chaîne polymérique. La composition prépolymère comprend d'autre part deux agents de réticulation Ac1, Ac2 chimiquement différents, chaque agent étant apte à initier la réticulation du prépolymère en

réponse à une stimulation qui lui est propre. Comme illustré sur la Figure 2, les monomères fonctionnels MF1, MF2...MFx et les groupements fonctionnels réticulables GR, GR1, GR2 sont portés par la chaîne polymérique du prépolymère, laquelle est schématisée par un trait. L'un et/ou l'autre des deux agents de réticulation Ac1, Ac2 de la composition prépolymère peut (peuvent) être porté(s) par la chaîne polymérique du prépolymère, tel que schématisé sur les voies de réticulation 2, 5 et 6 de la Figure 2, ou non comme c'est le cas sur les voies de réticulation 1, 3 et 4.

[0044] Une telle composition prépolymère peut être déposée sous forme de couche sur un support tel qu'un substrat, une couche de polymère quelconque ou un film de copolymère à blocs par exemple. Le dépôt est de préférence réalisé par dépôt à la tournette ou « spin coating ».

[0045] Lorsque la composition prépolymère est déposée sur un film de copolymère à blocs, celle-ci est de préférence formulée dans un solvant orthogonal au copolymère à blocs afin d'éviter une possible re-dissolution du copolymère à blocs dans le solvant de la couche de composition prépolymère au moment de l'étape de dépôt. Les solvants de chaque couche respective seront donc très dépendants de la nature chimique du copolymère à blocs déjà déposé sur le substrat. Ainsi, si le copolymère à blocs déjà déposé est peu polaire/protique, son solvant étant sélectionné parmi les solvants peu polaires et/ou peu protiques, la couche de composition prépolymère pourra donc être solubilisée et déposée sur la première couche de copolymère à blocs à partir de solvants plutôt polaires et/ou protiques. Inversement, si le copolymère à blocs déjà déposé est plutôt polaire/protique, les solvants de la couche prépolymère 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 prépolymère 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 $\delta_h \leq 9 \text{ MPa}^{1/2}$.

- [0046] Selon une réalisation préférée mais non restrictive de l'invention, le solvant de la couche de composition 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, le propylène glycol ou l'éther méthylique de propylène glycol (PGME); ou encore parmi le diméthylsulfoxyde (DMSO), le diméthylformamide, le diméthylacétamide, l'acétonitrile, la gammabutyrolactone, l'eau ou un mélange de ceux-ci.
- 10 [0047] D'une manière plus générale, dans le cadre d'un des modes de réalisation préférentiels mais non exhaustif de l'invention, les différents constituants de la composition 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 $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$.
- 15 [0048] La composition prépolymère peut toutefois, dans une variante de réalisation, être utilisée sans solvant.
- [0049] Une première stimulation de la couche de composition prépolymère, localisée sur des premières zones, permet de provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires du prépolymère par réaction du premier agent de réticulation Ac1 sur un groupement
- 20 fonctionnel réticulable GR, GR1, dans lesdites premières zones soumises à ladite première stimulation. Ainsi, les premières zones réticulées obtenues présentent une première structure chimique.
- [0050] Une deuxième stimulation de la couche de composition prépolymère, localisée sur des zones secondaires non réticulées à l'issue de la première stimulation, permet de provoquer
- 25 une réaction de réticulation des chaînes moléculaires du prépolymère par réaction dudit deuxième agent de réticulation Ac2 sur un groupement fonctionnel réticulable GR, GR2, dans lesdites zones secondaires. Ainsi, les zones secondaires réticulées obtenues, adjacentes aux premières zones, présentent une deuxième structure chimique, différente de la structure chimique des premières zones, permettant ainsi l'obtention d'un contraste.
- 30 [0051] Ainsi, une double réticulation localisée de la couche de composition prépolymère permet l'obtention d'une couche de contraste.
- [0052] Dans le domaine de l'électronique organique, et notamment de la fabrication de masques de nano-lithographie par auto-assemblage dirigé (DSA) de copolymère à blocs, le contraste obtenu réside dans une différence d'énergie de surface entre les zones primaires et
- 35 les zones secondaires, les unes présentant une énergie de surface telle que l'affinité vis-à-vis des blocs du copolymère sous-jacent ou sus-jacent est neutre, tandis que les autres zones

présentent une énergie de surface telle, qu'elles présentent une affinité préférentielle pour un des blocs du copolymère à blocs sous-jacent ou sus-jacent.

[0053] Le contraste d'affinité vis-à-vis du copolymère sous-jacent, ou sus-jacent, entre les zones primaires et secondaires réticulées peut être mesuré en mesurant la différence d'énergies de surface entre lesdites zones. Pour cela, la mesure de l'énergie de surface des différentes zones de la couche réticulée est réalisée selon la méthode OWRK (de l'acronyme anglais « Owens-Wendt-Rabel-Kaelble » (<https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/owens-wendt-rabel-and-kaelble-owrk-method/>) ou méthode de la goutte posée statique qui consiste à mesurer l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur un substrat solide au moyen d'un goniomètre.

[0054] Une telle couche de contraste peut alors avantageusement être utilisée pour former une sous-couche à l'interface inférieure entre le substrat et le copolymère à blocs. Dans ce cas, la couche de contraste peut présenter des zones adjacentes respectivement neutres ou affines vis-à-vis du copolymère à blocs. De la même manière, une telle couche de contraste peut constituer un matériau d'interface supérieure, de type top coat, déposé sur un film de copolymère à blocs. Dans ce cas également, la couche de contraste peut présenter des zones adjacentes respectivement neutres ou affines vis-à-vis du copolymère à blocs. Enfin, une telle couche de contraste peut encore être utilisée pour former des motifs, réalisés par une technique de grapho-épitaxie sur la surface d'un substrat, préalablement au dépôt d'un copolymère à blocs, lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation du copolymère à blocs. Dans ce cas, les motifs peuvent présenter alternativement une affinité neutre ou non neutre vis-à-vis des blocs d'un copolymère à blocs ultérieurement déposé entre ces motifs.

[0055] Dans le cas particulier d'un procédé de structuration d'un matériau d'interface, de type top coat, déposé sur un film de copolymère à blocs, une couche de la composition prépolymère est déposée sur le film de copolymère à blocs et l'empilement ainsi créé est successivement soumis à une première stimulation localisée sur des premières zones, puis à une deuxième stimulation localisée sur des zones secondaires non réticulées à l'issue de la première stimulation.

[0056] Dans ce cas, la réaction du premier agent de réticulation Ac1 avec un premier groupement fonctionnel réticulable GR, GR1, dans les zones primaires soumises à la première stimulation, permet l'obtention de premières zones réticulées présentant une première affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent. La réaction ultérieure du deuxième agent de réticulation Ac2 avec un groupement fonctionnel réticulable GR identique ou GR2 différent du premier, dans les zones secondaires non réticulées à l'issue de la première stimulation et soumises à la deuxième stimulation, permet l'obtention de zones secondaires réticulées présentant une deuxième affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-

jacent, la deuxième affinité étant opposée à la première affinité. Un tel matériau d'interface réticulé et contrasté permet, au moment de la nano-structuration du copolymère à blocs sous-jacent, à sa température d'assemblage, de créer des zones, dans le copolymère à blocs, dans lesquelles les nano-domaines sont orientés perpendiculairement aux interfaces et d'autres zones dans lesquelles les nano-domaines sont orientés parallèlement aux interfaces. Plus particulièrement, les zones du copolymère à blocs situées sous des zones du matériau d'interface présentant une affinité neutre comprennent des nano-domaines orientés perpendiculairement aux interfaces, tandis que les zones du copolymère à blocs situées sous des zones affines du matériau d'interface comprennent des nano-domaines orientés parallèlement aux interfaces.

[0057] La température d'assemblage dépend du copolymère à blocs utilisé. En général, elle est supérieure à 100°C. De préférence, elle est supérieure à 150°C, et de façon encore préférée, elle est supérieure à 200°C, tout en étant inférieure à une éventuelle température de dégradation dudit copolymère à blocs.

[0058] De préférence, les monomères fonctionnels MF1, MF2, ..., MF_x de la chaîne polymérique du prépolymère, sont des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrène, 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.

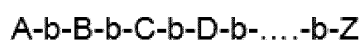
[0059] Le(s) groupement(s) fonctionnel(s) réticulable(s) GR, GR1, GR2 de la chaîne polymérique dudit prépolymère, est (sont) un (des) dérivé(s) comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, oxétane, thiirane ou éthers de vinyle, éthers cycliques, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléïque, des (méth)acrylates substitués par une chaîne carbonée comportant une ou plusieurs insaturations (carbones sp ou sp²).

[0060] Les agents de réticulation Ac1, Ac2 sont avantageusement choisis parmi :
- des acides photo-générés (notés PAG) à partir d'un sel choisi parmi des sels d'oniums, tels que les sels d'iodonium, de sulfonium, de pyrridinium, d'alkoxyppyrridinium, de phosphonium, d'oxonium, ou de diazonium ;

- des bases photo-générées (notés PBG) à partir de dérivés choisis parmi les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les α-aminocétones, les amidines ;

- des catalyseurs activables thermiquement (ThCa) choisis parmi des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium

- comme le triflate d'ammonium, le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, les sels de pyridinium comme le para-toluènesulfonate de pyridinium, les acides phosphoriques ou sulfuriques ou sulfoniques, ou encore des sels d'oniums, tels que les sels d'iodonium ou phosphonium, ou encore les sels d'imidazolium, les amines ou polyamines, telles que le diéthylène triamine (DTA), l'isophorone diamine (IPD), la 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS), l'hexaméthylène diamine (HMDA), le dicyandiamide (cyanoguanidine), ou l'acide ascorbique et ses dérivés, choisis parmi l'ascorbate de sodium ou de magnésium ou l'ascorbylphosphate de sodium, de magnésium ou d'ammonium, ainsi que les différents isomères (diastéréoisomères, énantiomères) possibles de l'acide ascorbique ; l'acide urique ; le phénol, les polyphénols et les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone, le resorcinol, la 2,4-pentanedione, le malonaldéhyde (propanedial), le tartronaldéhyde (2-hydroxypropanedial), la furanone et de façon plus générale les réductones - des initiateurs thermiques de radicaux (notés TRI) choisis parmi des dérivés de type peroxydes organiques, ou encore des dérivés comportant une fonction chimique de type azo, tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), ou encore des dérivés de type halogénures d'alkyles, - des photo-initiateurs de radicaux (notés PI) choisis parmi des dérivés d'acétophénone, de benzophénone, de peroxydes organiques, de phosphines, de xanthones, de thioxanthones, de quinones, d' α -hydroxycétones ou de diazonaphtoquinone, d' α -aminocétones, de benzile, de benzoïne.
- [0061] Le choix des agents de réticulation dépend notamment de la nature du ou des groupement(s) fonctionnel(s) réticulable(s) GR, GR1, GR2 présent dans la chaîne polymérique du prépolymère. Ainsi, par exemple, si la chaîne polymérique porte un groupement fonctionnel réticulable comportant des fonctions époxy/oxirane/oxétane/, l'activateur peut être choisi parmi les PAG ou les PBG. Si la chaîne polymérique du prépolymère porte un groupement fonctionnel réticulable comportant des (méth)acrylates substitués par une chaîne carbonée comportant une ou plusieurs insaturations, l'activateur peut être choisi parmi des PI.
- [0062] En ce qui concerne le film de copolymère à blocs sous-jacent destiné à être nanostructuré, il comprend « n » blocs, n étant un nombre entier quelconque supérieur ou égal à 2. Le copolymère à blocs BCP est plus particulièrement défini par la formule générale suivante :
- [Chem 1]



[0063] 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.

[0064] Chacun des blocs « i »... « j » du copolymère à blocs BCP à nano-structurer peut donc potentiellement s'écrire sous la forme : $i = a_i - co - b_i - co - \dots - co - z_i$, avec $i \neq \dots \neq j$, en tout ou partie.

5 [0065] La fraction volumique de chaque entité $a_i \dots z_i$ peut aller de 1 à 99%, en unités de monomère, dans chacun des blocs i... j du copolymère à blocs BCP.

[0066] La fraction volumique de chacun des blocs i... j peut aller de 5 à 95% du copolymère à blocs BCP.

10 [0067] 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.

[0068] La fraction volumique de chaque entité d'un bloc d'un copolymère, ou de chaque bloc d'un copolymère à blocs, est mesurée de la manière décrite ci-après. Au sein d'un copolymère dans lequel au moins l'une des entités, ou l'un des blocs s'il s'agit d'un copolymère à blocs, comporte plusieurs co-monomères, il est possible de mesurer, par RMN du proton, la fraction molaire de chaque monomère dans l'ensemble du copolymère, puis de remonter à la fraction massique en utilisant la masse molaire de chaque unité monomère. Pour obtenir les fractions massiques de chaque entité d'un bloc, ou chaque bloc d'un copolymère, il suffit alors d'additionner les fractions massiques des co-monomères constitutifs de l'entité ou du bloc. La fraction volumique de chaque entité ou bloc peut ensuite être déterminée à partir de la fraction massique de chaque entité ou bloc et de la densité du polymère formant l'entité ou le bloc. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir la densité des polymères dont les monomères sont co-polymérisés. Dans ce cas, on détermine la fraction volumique d'une entité ou d'un bloc à partir de sa fraction massique et de la densité du composé majoritaire en masse de l'entité ou du bloc.

25 [0069] La masse moléculaire du copolymère à blocs BCP peut aller de 1000 à 500000 g.mol⁻¹.

[0070] Le copolymère à blocs BCP peut présenter n'importe quel type d'architecture : linéaire, en étoile (tri- ou multi-bras), greffé, dendritique, peigne.

30 [0071] Chacun des blocs i, ... 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.

[0072] Chacun des blocs i, ... j du copolymère à blocs présente en outre un paramètre d'interaction de type Flory-Huggins, noté : χ_{ix} , lorsqu'il interagit avec un matériau « x » donné, qui peut être un gaz, un liquide, une surface solide, ou une autre phase de polymère par exemple, et une énergie inter-faciale notée « γ_{ix} », avec $\gamma_{ix} = \gamma_i - (\gamma_x \cos \theta_{ix})$, où θ_{ix} est l'angle

de contact entre les matériaux i et x . Le paramètre d'interaction entre deux blocs i et j du copolymère à blocs est donc noté χ_{ij} .

[0073] Il existe une relation liant γ_i et le paramètre de solubilité d'Hildebrand δ_i d'un matériau i donné, tel que décrite dans le document Jia et 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, 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.

[0074] 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.

[0075] De préférence, dans un tel empilement polymérique dédié à une application dans le domaine de l'électronique organique, comprenant un matériau d'interface de type top coat déposé sur un film de copolymère à blocs préalablement déposé sur la surface d'un substrat, la surface du substrat est préalablement neutralisée 11, ou pseudo-neutralisée.

[0076] Pour cela, un premier mode de réalisation consiste à déposer et à greffer, sur la surface du substrat, une couche de copolymère statistique ne présentant pas, globalement, d'affinité préférentielle avec les blocs du copolymère à blocs.

[0077] Un autre mode de réalisation, pour neutraliser 11 la surface du substrat, consiste à déposer une couche neutre de type carbonée ou fluoro-carbonée, sur une épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur du film de copolymère à blocs. Cette couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée, une fois déposée sur le substrat, est réticulée en tout ou partie. L'empilement peut alors être optionnellement rincé, par exemple avec le même solvant que celui permettant d'effectuer le dépôt de la couche neutre, en vue d'éliminer les zones non réticulées et/ou possiblement indésirables du film. La couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée présente une structure chimique en tout ou partie de type acrylate ou méthacrylate à base de co-monomères choisis parmi les monomères (méth)acryliques tels que les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenyl oxyéthyle, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de tertibutyle, seuls ou en mélange d'au moins deux des co-monomères précités.

[0078] En outre, de manière facultative, des motifs peuvent être pré-dessinés sur la surface préalablement neutralisée 11 du substrat 10, par une étape ou un enchaînement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt du film de copolymère à blocs. Ces motifs sont destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs et sont réalisés

par une technique dite de chemo-épitaxie ou de grapho-épitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques. La grapho-épitaxie utilise une contrainte topologique pour forcer le copolymère à blocs à s'organiser dans un espace prédéfini et commensurable avec la périodicité du copolymère à blocs. Pour cela, la grapho-épitaxie consiste à former des motifs primaires, appelés guides, à la surface du substrat. Ces guides, d'affinité chimique quelconque vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs, délimitent des zones à l'intérieur desquelles une couche de copolymère à blocs est déposée. Les guides permettent de contrôler l'organisation des blocs du copolymère à blocs pour former des motifs secondaires de plus haute résolution, à l'intérieur de ces zones. Classiquement, les guides sont formés par photolithographie. 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). La chemo-épitaxie utilise, quant à elle, un contraste d'affinités chimiques entre un motif pré-dessiné sur le substrat et les différents blocs du copolymère à blocs. Ainsi, un motif présentant une forte affinité pour un seul des blocs du copolymère à blocs est pré-dessiné à la surface du substrat sous-jacent, afin de permettre l'orientation perpendiculaire des blocs du copolymère à blocs, alors que le reste de la surface ne présente pas d'affinité particulière pour les blocs du copolymère à blocs. Pour cela, on dépose à la surface du substrat une couche comprenant d'une part, des zones neutres (constituées par exemple de copolymère statistique greffé), ne présentant pas d'affinité particulière avec les blocs du copolymère à blocs à déposer et d'autre part, des zones affines (constituées par exemple d'homopolymère greffé d'un des blocs du copolymère à blocs à déposer et servant de point d'ancrage de ce bloc du copolymère à blocs). L'homopolymère servant de point d'ancrage peut être réalisé avec une largeur légèrement supérieure à celle du bloc avec lequel il a une affinité préférentielle et permet, dans ce cas, une répartition « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface du substrat. Une telle couche est dite « pseudo-neutre » car elle permet une répartition équitable ou « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface du substrat, si bien que la couche ne présente pas, dans sa globalité, d'affinité préférentielle avec l'un des blocs du copolymère à blocs. Par conséquent, une telle couche chemo-épitaxiée à la surface du substrat est considérée comme étant neutre vis-à-vis du copolymère à blocs.

[0079] Le film de copolymère à blocs est ensuite déposé sur la surface du substrat préalablement neutralisée. Puis la couche de composition prépolymère est déposée sur la

surface supérieure du copolymère à blocs et elle est réticulée deux fois successivement afin de créer des zones primaires et des zones secondaires réticulées présentant une affinité, vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, opposée les unes par rapport aux autres. Une telle double réticulation de toute la couche de prépolymère permet l'obtention d'une

5 couche de contraste tout en évitant l'apparition de phénomène de démouillage du copolymère à blocs et de s'affranchir des problèmes de surépaisseur liés à l'utilisation de deux top coat différents et d'affinité opposée. Une fois le matériau d'interface, de type top coat, ainsi doublement réticulé, le copolymère à blocs peut alors être soumis à un recuit à sa température d'assemblage afin de le nano-structurer. Il se crée alors des zones, situées sous les zones du

10 matériau d'interface présentant une affinité neutre, où les nano-domaines s'orientent perpendiculairement aux interfaces et des zones, situées sous les zones du matériau d'interface présentant une affinité préférentielle pour un des blocs, où les nano-domaines s'orientent parallèlement aux interfaces.

[0080] De préférence, la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs est

15 inférieure à la température de transition vitreuse T_g de la couche de matériau d'interface de type top coat sous sa forme réticulée ou tout au moins inférieure à une température à laquelle le matériau d'interface 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 d'interface de type

20 TC.

[0081] En ce qui concerne la première et la deuxième stimulation permettant la réticulation successive des zones primaires et secondaires de la couche de composition prépolymère, chacune d'elles peut être choisie parmi un rayonnement lumineux, un bombardement ionique, une stimulation thermique, un plasma ou un processus électrochimique.

[0082] Les deux stimulations successives peuvent être de nature différente ou identique. Toutefois, si elles sont identiques, l'activation sélective de chaque agent de réticulation Ac1, Ac2 se fait par sélection d'un paramétrage de stimulation différent. Ainsi, par exemple, si les deux stimulations successives se font par rayonnement ultraviolet (UV), alors la longueur d'onde d'activation de chaque agent de réticulation Ac1, Ac2 est différente. De même, si les

25 deux stimulations successives se font par voie thermique, la température d'activation de chaque agent de réticulation est différente.

[0083] La première stimulation sera de préférence réalisée par irradiation lumineuse, par exemple sous rayonnements ultraviolets UV, ou par faisceau d'électrons, ou éventuellement au moyen d'un stimulus thermique localisé.

[0084] La deuxième stimulation sera de préférence réalisée par irradiation lumineuse, par exemple sous rayonnements ultraviolets UV, ou par stimulation thermique.

35

[0085] Ainsi, parmi les stimulations successives possibles, les suivantes seront préférées : UV + UV ou UV + thermique, ou faisceau d'électrons + UV, ou faisceau d'électrons + thermique.

[0086] Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, la première stimulation permettant la réaction de réticulation des zones primaires de la couche de composition prépolymère est activée par l'exposition localisée de la couche à un rayonnement lumineux, tel qu'un rayonnement dans des gammes de longueur d'onde allant de l'ultraviolet à l'infrarouge. De préférence, la longueur d'onde d'illumination est comprise entre 10nm et 1500nm et de manière davantage préférée, elle est comprise entre 100nm et 500nm. Dans un mode de réalisation particulier la source lumineuse permettant d'exposer la couche au rayonnement lumineux peut être un dispositif laser. Dans un tel cas, la longueur d'onde du laser sera de préférence centrée sur une des longueurs d'onde suivantes : 436nm, 405nm, 365nm, 248nm, 193nm, 172nm, 157nm ou 126nm. Une telle réaction de réticulation présente l'avantage de s'opérer à température ambiante ou modérée, de préférence inférieure ou égale à 150°C et de manière davantage préférée, inférieure ou égale à 110°C. Elle est en outre très rapide, de l'ordre de quelques secondes à quelques minutes, de préférence inférieure à 2 minutes. De préférence, les composés constitutifs de la couche de composition prépolymère, avant réticulation, sont stables en solution tant qu'ils sont protégés de l'exposition à la source lumineuse. Ils sont donc stockés dans des contenants opaques. Lorsqu'une telle couche de prépolymère est déposée sur un film de copolymère à blocs sous-jacent, les constituants, stables en solution, sont soumis au rayonnement lumineux localisé permettant la réticulation des zones primaires de la couche dans une durée très rapide (typiquement inférieure à 2 minutes).

[0087] Selon le moyen utilisé pour l'irradiation, celle-ci peut se faire à travers un masque de lithographie, de préférence de photolithographie, ou non. L'utilisation d'un dispositif laser par exemple, permet d'irradier précisément certaines zones sans avoir recours à un masque.

[0088] Grâce à cette première irradiation localisée de la couche prépolymère, une réaction de réticulation des chaînes moléculaires constitutives des zones primaires insolées de la couche de prépolymère se met en place in situ, au sein de la couche de prépolymère, et génère la création de zones primaires réticulées.

[0089] Dans tous les cas, il faut veiller à s'assurer que la longueur d'onde lumineuse utilisée pour la réticulation des zones primaires de la couche de matériau d'interface n'interfère pas ou très peu avec les composants du copolymère à blocs BCP sous-jacent, afin d'éviter une possible dégradation photo-induite de ce-dernier. Le choix du premier agent de réticulation Ac1, qui peut par exemple être choisi parmi un photo-initiateur de radicaux (PI), un acide photo-généré (PAG) ou de la base photo-générée (PBG), devra donc se faire de manière à ce que le rayonnement lumineux ne vienne pas dégrader le copolymère à blocs. Néanmoins, en général

la photo-réticulation est particulièrement efficace, avec un rendement quantique important, même avec une dose faible d'énergie (typiquement allant de quelques millijoules par centimètre carré (mJ/cm^2) à quelques dizaines de mJ/cm^2 , par exemple pour des doses équivalentes aux procédés de lithographie couramment utilisés pour une exposition de résines photo-sensibles à 193nm), contrairement à la dégradation du copolymère à blocs à la même longueur d'onde qui nécessite en général une dose plus importante (typiquement, par exemple de 200 mJ/cm^2 à 1000 mJ/cm^2 à 193nm pour le polyméthacrylate de méthyle PMMA). Par conséquent, même avec un recouvrement avec une couche de matériau d'interface dont des zones primaires sont photo-réticulées 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 200 mJ/cm^2 , de manière davantage préférée elle est inférieure ou égale à 100 mJ/cm^2 et de manière encore davantage préférée, elle est inférieure ou égale à 50 mJ/cm^2 .

[0090] Afin d'obtenir des zones réticulées qui soit neutres vis-à-vis du copolymère à blocs 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 prépolymère comprend de préférence un mélange multi-composants de dérivés portant 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 aux zones de la couche, d'affinité neutre une fois photo-réticulées. Ainsi, parmi les molécules réagissant par photo-polymérisation cationique avec les acides photo-générés PAG pour former une zone réticulée neutre, on peut citer par exemple des oligomères formés d'un monomère de faible énergie de surface, tel qu'un acrylate fluoré par exemple, un monomère de moyenne à forte énergie de surface, tel qu'un acrylate hydroxylé par exemple, et un groupement réticulable, via une réaction acide grâce à l'utilisation d'un acide photo-généré, comme un époxy par exemple. Dans ce cas, le rapport de monomère à faible énergie de surface / monomère à forte énergie de surface, pondéré par la proportion de groupement fonctionnel réticulable GR, GR1, conditionne la neutralité de la zone 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 prépolymère, conditionne la rigidité finale de la zone réticulée. Enfin, la structure physico-chimique de l'acide photo-généré PAG conditionne sa longueur d'onde d'activation et sa solubilité.

[0091] Dans un autre mode de réalisation, la première stimulation peut par exemple être réalisée au moyen d'un faisceau d'électrons (noté e-beam). Dans ce cas, l'équipement utilisé pour la lithographie e-beam peut par exemple être un appareil JEOL 6300FS opérant à 100kV,

dont l'intensité du faisceau d'électron est fixée à 5nA. La dose d'exposition est par exemple comprise entre 30 μ C/cm² et 180 μ C/cm².

[0092] La deuxième stimulation, permettant de réticuler les zones secondaires de la couche de matériau d'interface peut, quant à elle, être effectuée sous rayonnement lumineux, ou bien par voie thermique par exemple.

[0093] Si elle est réalisée par irradiation lumineuse, l'activation sélective du deuxième agent de réticulation Ac2 se fait alors par un paramétrage de stimulation différent, c'est-à-dire dans ce cas, que la longueur d'onde d'activation du deuxième agent de réticulation Ac2 est différente de la longueur d'onde d'activation du premier agent de réticulation Ac1. Pour cela, les agents de réticulation Ac1 et Ac2 sont choisis de manière que leur longueur d'onde d'activation soit suffisamment éloignée l'une de l'autre afin que la première stimulation destinée à réticuler les zones primaires n'engendre pas un début de réticulation des zones secondaires. Ainsi, par exemple, si la première stimulation est réalisée à une longueur d'onde de 365nm, alors la deuxième stimulation pourra être réalisée à une longueur d'onde de 436nm ou de 193nm.

[0094] Lorsque la deuxième stimulation, destinée à réticuler les zones secondaires de la couche de matériau d'interface, se fait par voie thermique, la température Tr de réticulation est de préférence inférieure à la température de transition vitreuse Tg du film de copolymère à blocs sous-jacent afin de garantir l'absence d'un phénomène de démouillage. Toutefois, dans certains cas, la température de réticulation Tr peut être supérieure à la température de transition vitreuse Tg du film de copolymère à blocs sous-jacent. Dans une telle situation, l'empilement du film de copolymère à blocs et des zones secondaires non réticulées de la couche de composition prépolymère se retrouve dans une configuration liquide/liquide propice aux phénomènes de démouillage et d'inter-diffusion. Une compétition s'installe alors entre la réaction de réticulation des zones secondaires de la composition prépolymère pour former les zones secondaires réticulées et l'apparition d'un phénomène de démouillage des zones secondaires de la couche de composition prépolymère déposée. Afin de garantir l'absence complète de déformation de l'empilement, dû au démouillage des zones secondaires de la couche de composition prépolymère avant leur réticulation complète, il faut donc s'assurer, dans ce cas, que la réaction de réticulation soit nettement plus rapide que les processus hydrodynamiques menant au démouillage.

[0095] Pour cela, le catalyseur thermique ThCa est avantageusement choisi en fonction de son activité catalytique mais aussi de la température d'activation à laquelle il permet d'activer la réticulation. La température Tr de la réaction de réticulation peut en effet être choisie de façon à obtenir une vitesse de réticulation plus rapide que la cinétique de démouillage, sans toutefois dégrader l'empilement.

[0096] A cet effet, une réticulation dite « flash », d'une durée de quelques secondes à quelques dizaines de secondes, par exemple comprise entre 2 et 50 sec, peut avantageusement être envisagée afin de s'assurer de l'absence de démouillage. Les amines ou polyamines, telles que le diéthylène triamine (DTA), l'isophorone diamine (IPD), la 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS), l'hexaméthylène diamine (HMDA), le dicyandiamide (cyanoguanidine), ou les sels d'ammonium, tels que le triflate d'ammonium ou le trifluoroacétate d'ammonium, ou l'acide ascorbique et ses dérivés, choisis parmi l'ascorbate de sodium ou de magnésium ou l'ascorbylphosphate de sodium, de magnésium ou d'ammonium, ainsi que les différents isomères (diastéréoisomères, énantiomères) possibles de l'acide ascorbique ; l'acide urique ; le phénol, les polyphénols et les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone, le resorcinol, la 2,4-pentanedione, le malonaldéhyde (propanedial), le tartronaldéhyde (2-hydroxypropanedial), la furanone et de façon plus générale les réductones apparaissent comme des catalyseurs de choix car non seulement ils permettent une réaction de réticulation rapide, avec une cinétique inférieure ou égale à 3 minutes, mais aussi ils permettent d'abaisser la température de réticulation du polymère dans une plage de température plus abordable, typiquement inférieure à 300°C, et de préférence inférieure à 250°C, et de façon encore préférée inférieure à 150°C.

[0097] Si la réaction de réticulation a lieu selon une réaction radicalaire, l'agent de réticulation Ac2 peut également être choisi parmi les initiateurs thermique de radicaux TRI, tels que des dérivés chimiques de type peroxydes organiques, ou encore des dérivés comportant une fonction chimique de type azo tels que l'azobisisobutyronitrile, ou encore des dérivés de type halogénures d'alkyles. Dans ce cas aussi, le catalyseur permet l'obtention d'une réaction de réticulation rapide, avec une cinétique inférieure ou égale à 3 minutes, à une température inférieure à 300°C, et de préférence inférieure à 250°C, et de façon encore préférée inférieure à 150°C.

[0098] Cette deuxième stimulation peut être réalisée simplement en soumettant l'empilement obtenu après la première stimulation, par irradiation lumineuse ou par soumission à un faisceau d'électrons, à un recuit post exposition, noté PEB, (de l'acronyme anglais « Post Exposure Bake »). Un tel recuit permet de faire diffuser les espèces photogénérées lors de la première irradiation et d'activer le catalyseur thermique ThCa de la deuxième portion (zones secondaires) non insolée.

[0099] En général, que la première stimulation soit effectuée par irradiation lumineuse ou par faisceau d'électrons, un recuit post exposition PEB est effectué à une température de préférence inférieure à 100°C, durant une durée inférieure ou égale à 3 minutes, pour permettre la diffusion de l'acide photogénéré lors de la première stimulation, dans la couche de composition prépolymère, permettant d'activer le deuxième agent de réticulation Ac2, choisi

parmi un catalyseur thermique ThCa ou un initiateur thermique de radicaux TRI, afin d'amorcer la deuxième réticulation des zones secondaires de la couche de composition prépolymère.

[0100] Cette deuxième stimulation peut, dans une variante de réalisation, être effectuée au moyen d'une source thermique locale. Cette source thermique locale peut être un laser infra-rouge par exemple, ou une lampe à spectre large bande infra-rouge à travers un masque de lithographie, pour laquelle un ensemble de longueurs d'ondes est utilisé plutôt qu'une gamme restreinte comme dans le cas d'un rayonnement de type laser, ou encore via un moyen mécanique tel qu'une pointe chauffante d'un microscope à force atomique, ou enfin un procédé type « roll-to-roll », dans lequel un rouleau nanostructuré chauffé est mis en contact avec la surface des zones secondaires de la couche de composition prépolymère par impression. Un tel traitement thermique localisé des zones secondaires de la couche prépolymère permet aussi une réticulation de type « flash ».

[0101] Ainsi, la double réticulation localisée des zones primaires et secondaires de la couche de composition prépolymère permet d'éviter non seulement les problèmes d'inter-diffusion et de démouillage de cette couche sur le copolymère à blocs sous-jacent, mais aussi de stabiliser la couche de copolymère à blocs afin qu'elle ne démouille pas de son substrat. La réticulation de la couche de matériau d'interface permet donc d'obtenir un empilement, dont la surface est parfaitement plane, avec des interfaces substrat/ copolymère à blocs et copolymère à blocs / matériau d'interface parfaitement nettes.

[0102] Une telle couche de matériau d'interface ainsi réticulée présente une énergie de surface contrastée, à la température permettant l'auto-assemblage du copolymère à blocs BCP sous-jacent. La couche de matériau d'interface obtenue étant contrastée, c'est-à-dire présentant des zones primaires et secondaires dont l'énergie de surface est opposée, le copolymère à blocs sous-jacent se nanostructure, à sa température d'assemblage, de sorte que ses nano-domaines s'orientent différemment selon qu'ils sont situés sous les zones primaires ou sous les zones secondaires, d'affinités opposées les unes par rapport aux autres.

[0103] La Figure 2 schématise les différentes voies possibles de réticulation du prépolymère pour l'obtention d'un matériau apte à former une couche de contraste.

[0104] Ainsi, par exemple, un premier agent de réticulation Ac1 initie la réticulation, dans les zones primaires, par réaction avec un premier groupement fonctionnel réticulable référencé GR ou GR1 sur les voies 1 à 6. Le deuxième agent de réticulation Ac2, chimiquement différent du premier agent Ac1, peut initier la réaction de réticulation, dans les zones secondaires, par réaction avec un groupement fonctionnel réticulable identique GR au premier GR, comme cela est illustré sur les voies 1, 2 et 3 ou par réaction avec un autre groupement fonctionnel réticulable GR2 différent du premier GR1, comme cela est illustré sur les voies 4, 5 et 6.

[0105] Un des deux agents de réticulation, par exemple l'agent référencé Ac1 sur la Figure 2, peut en outre réagir avec au moins un monomère fonctionnel MFx de la chaîne polymérique, comme illustré sur les voies 3, 4 et 6. Une telle réaction permet d'augmenter le contraste entre les zones primaires et secondaires réticulées.

5 [0106] Les co-monomères fonctionnels MFx aptes à réagir avec un agent de réticulation Ac1, suivant la voie choisie, pourront être choisis en fonction du type d'agent de réticulation Ac1 sélectionné. Par exemple, si l'agent de réticulation Ac1 est un PAG, on pourra choisir le MF réactif parmi les (méth)acrylates avec un bon groupe partant/nucléofuge comme substituant de la fonction ester, tel qu'un tertibutyle, mésylate, ou tosylate par exemple, pour l'hydrolyse
10 directe catalysée acide de la fonction ester ; ou encore le substituant de la fonction ester pourra être une chaîne alkyle fonctionnalisée par un groupement carbonate organique, le carbonate étant alors clivé par le PAG.

[0107] Plus particulièrement, dans le cas de la voie 1 telle que schématisée sur la Figure 2, où les deux agents de réticulation Ac1 et Ac2 réagissent avec un groupement fonctionnel
15 réticulable identique GR de la chaîne polymérique, le contraste obtenu repose uniquement sur la différence de structure chimique finale obtenue dans les zones primaires et secondaires réticulées respectivement à l'aide du premier Ac1 et du deuxième Ac2 agent de réticulation. Cette voie apparaît comme étant la plus simple à mettre en œuvre. Cependant, selon les agents de réticulation Ac1, Ac2 utilisés, le contraste obtenu peut être faible car seule la différence de
20 chimie des agents de réticulation Ac1 et Ac2 permet d'obtenir un contraste d'affinité avec le copolymère à blocs sous-jacent. Or, un contraste faible ne permet pas toujours l'obtention d'une affinité suffisante pour avoir une orientation parallèle des nano-domaines du copolymère à blocs sous-jacent ou d'une neutralité suffisante pour avoir une orientation perpendiculaire des nano-domaines du copolymère à blocs sous-jacent. Lorsque la double réticulation est
25 effectuée par cette voie 1, le choix des agents de réticulation Ac1, Ac2 est donc important pour permettre l'obtention d'un contraste suffisant pour permettre une orientation perpendiculaire ou parallèle des domaines des différentes zones du copolymère à blocs sous-jacent. Dans ce cas, on peut utiliser par exemple un PAG et un ThCa. Un recuit post exposition (PEB) consécutif à l'exposition des zones primaires, suite à l'activation du PAG, permettant la propagation des
30 acides générés faisant également office d'activateur du ThCa, mène donc à un procédé très simple en termes d'étapes et d'utilisation, les étapes consistant en une irradiation localisée, un recuit post exposition, puis un recuit à la température d'assemblage du copolymère à blocs pour qu'il se nanostructure et que ses nano-domaines s'orientent différemment selon les zones neutres ou affines de la couche de contraste sus-jacente.

35 [0108] Concernant la voie 2, celle-ci diffère de la voie 1 par le fait que le premier agent de réticulation Ac1 est porté par la chaîne polymérique du prépolymère. Les voies 5 et 6

schématisent le cas où les deux agents de réticulation Ac1 et Ac2 sont portés par la chaîne polymérique. De préférence, lorsqu'un seul des agents de réticulation est porté par la chaîne polymérique, il s'agit de préférence de l'agent Ac1 permettant de générer les zones primaires réticulées à l'issue de la première stimulation, afin d'éviter un problème de démixion éventuel entre l'agent de réticulation et le polymère, au moment de la réticulation.

[0109] La voie 3 diffère de la voie 1 par le fait que l'un des agents de réticulation Ac1, en plus de réagir avec un groupement fonctionnel réticulable GR, réagit également avec un monomère fonctionnel MFx de la chaîne polymérique. Une telle réaction supplémentaire permet d'augmenter significativement le contraste chimique entre les zones primaires et secondaires réticulées, et donc le contraste d'affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent.

[0110] La voie 4 diffère de la voie 3 par le fait que chaque agent de réticulation Ac1 et Ac2 réagit avec un groupement fonctionnel réticulable GR1, GR2 différent, si bien que le contraste obtenu entre les zones primaires et secondaires réticulées est encore amélioré. La voie 5 diffère des voies précédentes par le fait que les deux agents de réticulation Ac1 et Ac2 sont portés par la chaîne polymérique et que chaque agent réagit avec un groupement fonctionnel réticulable différent, respectivement GR1 et GR2.

[0111] La voie 6 diffère de la voie 5 par le fait que l'un des agents de réticulation Ac1, en plus de réagir avec un groupement fonctionnel réticulable GR1, différent du groupement réticulable GR2 avec lequel réagit le deuxième agent de réticulation Ac2, réagit également avec un monomère fonctionnel MFx de la chaîne polymérique. La voie 6 permet donc d'augmenter encore le contraste chimique entre les zones primaires et secondaires réticulées.

[0112] Les voies préférées seront principalement les voies 3, 4 et 6 qui permettent d'obtenir les meilleurs contrastes.

[0113] Les proportions en agents de réticulation sont également importantes pour l'obtention d'une différence d'énergie de surface significative entre les zones primaires et secondaires, pour permettre l'obtention de zones, dans le copolymère à blocs sous-jacent, présentant des nano-domaines orientés perpendiculairement ou parallèlement aux interfaces. De préférence, chaque agent de réticulation Ac1, Ac2 est présent dans la composition prépolymère avec une teneur inférieure ou égale à 30% de la masse totale de ladite composition prépolymère.

[0114] Selon une variante de réalisation, la sous-couche de neutralisation de la surface du substrat peut en outre comprendre, dans sa composition, soit un acide photo-généré (PAG), soit une base photogénérée (PBG), soit un générateur de radicaux de type PI, directement intégré dans les chaînes polymères du matériau constitutif de la sous-couche, ou bien ajouté comme additif au matériau. Dans ce cas, on veillera à choisir un copolymère à blocs n'absorbant pas le rayonnement lumineux utilisé pour effectuer la première stimulation. Ainsi,

au moment de la première stimulation localisée de la couche prépolymère, on irradie en même temps la sous-couche. Cette variante permet alors de créer également un contraste d'affinité dans la sous-couche et d'augmenter les possibilités d'organisation des nano-domaines du copolymère à blocs.

5 **Exemples**

Exemple 1 :

[0115] Cet exemple consiste à structurer un matériau d'interface par double réticulation d'une couche de composition prépolymère déposée sur un film de copolymère à blocs. La composition prépolymère correspond à celle de la voie 1 de la Figure 2, la première stimulation est effectuée sous irradiation UV et la deuxième réticulation est effectuée par voie thermique.

[0116] Les substrats utilisés sont des échantillons de silicium de grade « monitor », orienté sur la face cristallographique [1, 0, 0], de 3cmx3cm. Ils sont clivés à partir d'un substrat de 200 mm de diamètre, puis les échantillons obtenus sont passés sous flux d'azote pour évacuer les poussières dues au clivage.

[0117] Une sous-couche est dispensée sur le substrat par spin-coating à 2000 rpm (tours/min) pour avoir un film de l'ordre de 40nm d'épaisseur, puis elle est chauffée à 240°C durant deux minutes afin d'être réticulée. Le film résiduel peut être rincé avec du PGMEA (acétate d'éther méthylique de propylène glycol) afin d'éliminer les chaînes non réticulées. La sous-couche utilisée comprend un copolymère de poly(méthacrylate de glycidyl-co-méthacrylate de trifluoroéthyle-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle) (abrégé « PGFH » par la suite), en solution dans de la méthyl-isobutyl-cétone (MIBK) à hauteur de 2% massique, puis mélangés avec un catalyseur thermique tel que du triflate d'ammonium (en solution dans MIBK à 2%) à hauteur de 9/1 en masse, permettant de réticuler la sous-couche par voie thermique. Une telle couche ainsi déposée puis réticulée présente une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs destiné à être déposé sur sa surface.

[0118] Le copolymère à blocs utilisé est un PDMSB-*b*-PS (poly(diméthylsilacyclobutane)-*b*-poly(styrène)) lamellaire de période $L_0=18\text{nm}$. Il a été synthétisé par polymérisation anionique séquentielle, tel que déjà reporté dans l'art antérieur (K. Aissou et al., Small, 2017, 13, 1603777). Le copolymère à blocs présente une masse moléculaire en nombre (M_n) de 17 000 g/mol, avec un indice de polydispersité de 1,09. La caractérisation montre une composition de 51% PS (en masse) et 49% PDMSB. Le BCP est dissout dans de la méthyl-isobutyl-cétone (MIBK) à hauteur de 0,9% massique, puis filtré pour éliminer les particules supérieures à 200 nm de diamètre. Le BCP est dispensé sur le substrat préalablement neutralisé par spin coating à 2000 rpm pour obtenir un film de l'ordre de 30nm d'épaisseur, puis l'empilement obtenu est chauffé à 60°C durant 1 minute pour évacuer le solvant résiduel du film de BCP.

- [0119] Le prépolymère utilisé présente une architecture de type copolymère de poly(méthacrylate de glycidyl-co-méthacrylate de trifluoroéthyle-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle) (abrégé « PGFH » par la suite) de compositions « GFH » variables, allant de 25/0/75 à 25/47/28, en compositions massiques. Le prépolymère est solubilisé dans une solution alcoolique, soit d'éthanol pur, soit un mélange éthanol-PGME (éther méthylique du propylène glycol) dont les proportions sont comprises entre 20/80 et 5/95, à hauteur de 2% massique.
- [0120] Un premier agent de réticulation de type PAG, tel que le 4-Thiophenyl phenyl diphenyl sulfonium triflate, en solution dans l'éthanol absolu, ainsi qu'un deuxième agent de réticulation de type catalyseur thermique ThCa, tel que du triflate d'ammonium, également en solution dans l'éthanol, à hauteur de 2% massique sont utilisés. Les différentes solutions de prépolymère et d'agent de réticulation sont filtrées pour éliminer les particules, puis mélangées pour obtenir une composition prépolymère avec les proportions prépolymère/PAG/ThCa à hauteur de 9/2/1 en masse.
- [0121] La solution de composition prépolymère ainsi obtenue est ensuite dispensée sur le film de BCP par spin-coating à 2000 rpm pour obtenir un film de l'ordre de 45 nm d'épaisseur.
- [0122] L'empilement ainsi créé est alors insolé par un rayonnement UV, à une longueur d'onde de 365 nm, à travers un masque de photolithographie, à une dose de l'ordre de 300mJ/cm², pour créer une première portion, comprenant des zones primaires recevant le rayonnement UV et réticulant, et une deuxième portion, comprenant des zones secondaires vierges de cette insolation.
- [0123] L'empilement est ensuite chauffé à 90°C durant 3 minutes, afin de faire diffuser les acides photo-générés dans la couche prépolymère et d'activer le deuxième agent de réticulation ThCa dans la deuxième portion non insolée. Ainsi, les zones secondaires de la deuxième portion réticulent par voie thermique.
- [0124] On obtient alors une couche de contraste réticulée à l'interface supérieure du copolymère à blocs, comprenant des zones primaires et des zones secondaires présentant des affinités opposées les unes par rapport aux autres, vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent.
- [0125] L'empilement est ensuite soumis à un recuit thermique à une température de 260°C durant 5 minutes afin d'assembler le copolymère à blocs. Les nano-domaines du copolymère à blocs s'orientent alors perpendiculairement ou parallèlement aux interfaces selon s'ils se situent respectivement sous une zone neutre ou sous une zone affine de la couche de contraste.

[0126] Le matériau d'interface supérieur doublement réticulé et formant une couche de contraste est alors retiré par gravure plasma, avec un plasma à base d'oxygène, en une seule étape de gravure.

Exemple 2 :

5 [0127] Les mêmes étapes que pour l'exemple 1 sont réalisées. Cet exemple diffère de l'exemple 1 uniquement par la composition du prépolymère utilisé qui est un copolymère d'architecture poly(méthacrylate de glycidyl-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle-co-acrylate de tertiobutyle) de composition 20/40/40.

10 [0128] Les différentes zones de chaque échantillon de copolymère à blocs BCP nanostructuré des exemples 1 et 2 sont caractérisées par imagerie CD-SEM, pour déterminer l'orientation des lamelles du BCP en fonction des zones de la couche de contraste ayant subi la première ou la deuxième stimulation. Les échantillons ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un CD-SEM H9300 de chez Hitachi. Les résultats obtenus sont reportés dans les Figures 3A et 3B qui représentent des images MEB de deux zones
15 respectivement réticulées par voie UV et par voie thermique du copolymère à blocs nanostructuré à l'issue du procédé de structuration du matériau d'interface de l'exemple 1 (Figure 3A) et du copolymère à blocs nanostructuré à l'issue du procédé de structuration du matériau d'interface de l'exemple 2 (Figure 3B).

[0129] Il apparaît que selon la composition prépolymère, la couche de contraste comprend
20 une zone d'affinité neutre qui peut correspondre à celle ayant subi la première stimulation par rayonnement UV ou bien à celle ayant subi la deuxième réticulation par voie thermique.

[0130] La Figure 3A illustre les photos obtenues pour le copolymère à blocs de l'exemple 1, nanostructuré après la double réticulation de la couche de contraste de l'exemple 1. Dans ce premier cas, les nano-domaines sont perpendiculaires aux interfaces dans les zones situées
25 sous les zones primaires de la couche de contraste, ayant subi la première stimulation UV, tandis qu'ils sont parallèles aux interfaces dans les zones situées sous les zones secondaires de la couche de contraste, obtenues à l'issue de la réticulation par voie thermique. Au contraire, sur la Figure 3B, le copolymère à blocs de l'exemple 2 présente des nano-domaines perpendiculaires aux interfaces dans les zones situées sous les zones secondaires de la
30 couche de contraste, c'est-à-dire sous les zones ayant subi la deuxième réticulation par voie thermique, tandis que les nano-domaines sont parallèles aux interfaces dans les zones situées sous les zones primaires de la couche de contraste, ayant subi la première stimulation par rayonnement UV.

[0131] Ces photos démontrent que selon la composition prépolymère, l'énergie de surface
35 des zones primaires et secondaires de la couche de contraste obtenue après la double réticulation peut varier.

[0132] Les exemples ci-dessus démontrent donc que l'on peut obtenir un matériau d'interface unique présentant une dualité de comportement, neutre ou affiné, vis-à-vis du copolymère à blocs BCP sous-jacent suivant le procédé de réticulation suivi et la composition prépolymère utilisée. Grâce à l'invention, il devient possible de contrôler à volonté l'orientation des nano-domaines du copolymère à blocs BCP, tout en limitant considérablement les phénomènes de démouillage de celui-ci et en simplifiant le procédé de retrait du matériau d'interface de type top coat.