

Procédé permettant la création de structures nanométriques
par l'auto-assemblage de copolymères à blocs

L'invention concerne un procédé permettant la création de
5 structures nanométriques par l'auto-assemblage de
copolymères à blocs dont au moins un des blocs est
cristallisable ou présente au moins une phase cristal
liquide.

10 L'invention concerne aussi l'utilisation de ces matériaux
dans les domaines de la lithographie (masques de
lithographie), le stockage de l'information mais également
la confection de membranes poreuses ou comme support de
catalyseur. L'invention concerne aussi les masques de
15 copolymères à blocs obtenus selon le procédé de l'invention.

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

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

copolymères à blocs dans les domaines de l'électronique ou de l'optoélectronique est maintenant bien connue.

Parmi les masques étudiés pour réaliser de la nanolithographie, les films de copolymères à blocs, notamment à base de Polystyrène-Poly(méthacrylate de méthyle), noté ci-après PS-b-PMMA, apparaissent comme des solutions très prometteuses car ils permettent de créer des motifs avec une forte résolution. Pour pouvoir utiliser un tel film de copolymère à blocs comme masque de gravure, un bloc du copolymère doit être sélectivement retiré pour créer un film poreux du bloc résiduel, dont les motifs peuvent être ultérieurement transférés par gravure à une couche sous-jacente. Concernant le film de PS-b-PMMA, le bloc minoritaire, c'est-à-dire le PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)), est retiré de manière sélective pour créer un masque de PS (Polystyrène) résiduel.

Pour créer de tels masques, les nano-domaines doivent être orientés perpendiculairement à la surface de la couche sous-jacente. Une telle structuration des domaines nécessite des conditions particulières telles que la préparation de la surface de la couche sous-jacente, mais aussi la composition du copolymère à blocs.

Les ratios entre les blocs permettent de contrôler la forme des nano-domaines et la masse moléculaire de chaque bloc permet de contrôler la dimension des blocs. Un autre facteur très important est le facteur de ségrégation de phase, encore dénommé paramètre d'interaction de Flory-Huggins et noté « χ ». Ce paramètre permet en effet de contrôler la taille des nano-domaines. Plus particulièrement, il définit la tendance des blocs du copolymère à blocs à se séparer en nano-domaines. Ainsi, le produit χN du degré de polymérisation, N , et du paramètre de Flory-Huggins χ , donne une indication sur la

compatibilité de deux blocs et s'ils peuvent se séparer. Par exemple, un copolymère di-bloc de composition symétrique se sépare en micro-domaines si le produit χN est supérieur à 10. Si ce produit χN est inférieur à 10, les
5 blocs se mélangent et la séparation de phase n'est pas observée.

Du fait des besoins constants de miniaturisation, on cherche à accroître ce degré de séparation de phase, afin de réaliser des masques de nano-lithographie permettant
10 d'obtenir de très grandes résolutions, typiquement inférieures à 20nm, et de préférence inférieures à 10nm.

Dans Macromolecules, 2008, 41, 9948, Y. Zhao et al ont estimé le paramètre de Flory-Huggins pour un copolymère à blocs de PS-b-PMMA. Le paramètre de Flory-Huggins χ obéit à
15 la relation suivante : $\chi = a+b/T$, où les valeurs a et b sont des valeurs spécifiques constantes dépendantes de la nature des blocs du copolymère et T est la température du traitement thermique appliqué au copolymère à blocs pour lui permettre de s'organiser, c'est-à-dire pour obtenir une
20 séparation de phase des domaines, une orientation des domaines et une réduction du nombre de défauts. Plus particulièrement, les valeurs a et b représentent respectivement les contributions entropique et enthalpique. Ainsi, pour un copolymère à blocs de PS-b-PMMA, le facteur
25 de ségrégation de phase obéit à la relation suivante : $\chi = 0,0282 + 4,46/T$. Par conséquent, même si ce copolymère à blocs permet de générer des tailles de domaines légèrement inférieures à 20 nm, il ne permet pas de descendre beaucoup plus bas en termes de taille de domaines, du fait de la
30 faible valeur de son paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ .

Cette faible valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins limite donc l'intérêt des copolymères à blocs à

base de PS et PMMA, pour la réalisation de structures à très grandes résolutions.

Pour contourner ce problème, M.D. Rodwogin et al, ACS Nano, 2010, 4, 725, ont démontré que l'on peut changer la nature chimique des deux blocs du copolymère à blocs afin d'accroître très fortement le paramètre de Flory-Huggins χ et d'obtenir une morphologie souhaitée avec une très haute résolution, c'est-à-dire dont la taille des nano-domaines est inférieure à 20nm. Ces résultats ont notamment été démontré pour un copolymère triblocs de PLA-b-PDMS-b-PLA (acide polylactique - polydiméthylsiloxane- acide polylactique).

H. Takahashi et al, Macromolecules, 2012, 45, 6253, ont étudié l'influence du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ sur les cinétiques d'assemblage du copolymère et de diminution des défauts dans le copolymère. Ils ont notamment démontré que lorsque ce paramètre χ devient trop important, on assiste généralement à un ralentissement important de la cinétique d'assemblage, de la cinétique de ségrégation de phase entraînant également un ralentissement de la cinétique de diminution des défauts au moment de l'organisation des domaines.

Un autre problème, rapporté par S. Ji & al., ACS Nano, 2012, 6, 5440, se pose également lorsque l'on considère les cinétiques d'organisation des copolymères à blocs contenant une pluralité de blocs tous chimiquement différents les uns des autres. En effet, les cinétiques de diffusion des chaînes de polymère, et par là également, les cinétiques d'organisation et de diminution des défauts au sein de la structure auto-assemblée, dépendent des paramètres de ségrégation χ entre chacun des différents blocs. En outre, ces cinétiques sont également ralenties à cause de la nature multi-bloc du copolymère, car les chaînes de

polymère présentent alors des degrés de liberté moindres pour s'organiser par rapport à un copolymère à blocs comportant moins de blocs.

Les brevets US 8304493 et US 8450418 décrivent un procédé
5 pour modifier des copolymères à blocs, ainsi que des copolymères à blocs modifiés. Ces copolymères à blocs modifiés présentent une valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ modifiée, de manière telle que le copolymère à blocs présente des nano-domaines de petites
10 tailles.

Du fait que les copolymères à blocs PS-b-PMMA permettent déjà d'atteindre des dimensions de l'ordre de 20nm, la demanderesse a cherché une solution pour modifier ce type de copolymère à blocs afin d'obtenir un bon compromis sur
15 le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ , la vitesse et la température d'auto-assemblage.

De manière surprenante, il a été découvert qu'un copolymère à blocs, dont au moins un des blocs est cristallisable ou
20 présentant au moins une phase cristal liquide, présente les avantages suivants lorsqu'il est déposé sur une surface :

-Une cinétique d'auto-assemblage rapide (comprise entre 1 et 20 minutes) pour de faibles masses moléculaires
25 conduisant à des tailles de domaines bien inférieurs à 10 nm, et ce à de basses températures (entre 333 et 603 K et de préférence entre 373K et 603 K).

-l'orientation des domaines lors de l'auto-assemblage de
30 tels copolymères à bloc ne nécessite pas de préparation du support (pas de couche de neutralisation), l'orientation des domaines étant gouvernée par l'épaisseur du film de copolymère à blocs déposé.

Ainsi ces matériaux montrent un très grand intérêt pour les applications en nano-lithographie pour la réalisation de masques de gravure de très faibles dimensions et présentant un bon contraste à la gravure ainsi que la réalisation de
5 membranes poreuse ou encore comme support de catalyseur.

Résumé de l'invention :

L'invention concerne un procédé d'assemblage nano-structuré
10 utilisant une composition comprenant un copolymère à blocs dont au moins un des blocs est cristallisable ou présente au moins une phase cristal liquide et comprenant les étapes suivantes :

- 15 -Mise en solution du copolymère à blocs dans un solvant.
-Dépôt de cette solution sur une surface.
-Recuit.

Description détaillée :

20

Par surface on entend une surface qui peut être plane ou non plane.

Par recuit, on entend une étape de chauffage à une certaine
25 température permettant l'évaporation du solvant quand il est présent, et autorisant l'établissement de la nano-structuration recherchée en un temps donné (auto-assemblage). Par recuit, on entend également l'établissement de la nano-structuration du film de
30 copolymère à bloc lorsque ledit film est soumis à une atmosphère contrôlée de vapeurs de solvant(s), ces vapeurs donnant aux chaînes de polymère suffisamment de mobilité pour s'organiser par elles-mêmes sur la surface. Par recuit,

on entend également une quelconque combinaison des deux méthodes pré-citées.

Tout copolymère à blocs, quelle que soit sa morphologie associée, pourra être utilisé dans le cadre de l'invention, qu'il s'agisse de copolymère di-blocs, tri-blocs linéaire ou en étoile, multi-blocs linéaires, en peigne ou en étoile, à condition qu'au moins des blocs du copolymère à blocs est cristallisable ou présente au moins une phase cristal liquide. De préférence, il s'agit de copolymères di-blocs ou tri-blocs, et de façon encore préférée de copolymères di-blocs.

Ils pourront être synthétisés par toutes techniques connue de l'homme du métier parmi lesquelles on peut citer la polycondensation, la polymérisation par ouverture de cycle, la polymérisation anionique, cationique ou radicalaire ces techniques pouvant être contrôlées ou non. Lorsque les copolymères sont préparés par polymérisation radicalaire, celles-ci pourront être contrôlées par toute technique connue telle que NMP ("Nitroxide Mediated Polymerization"), RAFT ("Reversible Addition and Fragmentation Transfer"), ATRP ("Atom Transfer Radical Polymerization"), INIFERTER ("Initiator-Transfer-Termination"), RITP ("Reverse Iodine Transfer Polymerization"), ITP ("Iodine Transfer Polymerization").

Par bloc cristallisable ou présentant au moins une phase cristal liquide, on entend un bloc présentant au moins une température de transition mesurable par analyse enthalpique différentielle, que ce soit une transition cristal->smectique, smectique->nématique, nématique->isotrope, ou cristal->liquide isotrope.

Le copolymère à blocs présentant un bloc cristal liquide peut être un copolymère à blocs présentant un bloc soit lyotrope, soit thermotrope.

- 5 Le copolymère à blocs présentant un bloc cristallisable peut être copolymère à blocs présentant un bloc cristallin ou semi cristallin.

- 10 Les blocs cristallisable ou présentant au moins une phase cristal liquide peuvent être de tout type mais de préférence ils seront choisis de telle sorte que le paramètre de Flory-Huggins χ du copolymère à bloc soit compris entre 0.01 et 100 et de préférence entre 0.04 et 25.

- 15 Les blocs qui ne sont pas cristallisable ou ne présentant pas de phase cristal liquide sont constitués des monomères suivants : au moins un monomère vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique ou (méth)acrylique ou cycliques. Ces monomères sont choisis plus particulièrement
- 20 parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène, les monomères acryliques tels les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les
- 25 acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de
- 30 méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates fluorés, les

acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle tels que le méthacrylate
5 de méthyle (MAM), de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de phényle ou de naphthyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les
10 méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les
15 méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxy-
20 éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide ou les
25 méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamido-propyltriméthyle ammonium (MAPTAC), les méthacrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-
30 polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alcoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les

- monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène, les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, les monomères
- 5 vinylidénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, les monomères cycliques parmi lesquels on peut citer les lactones telle l'e-caprolactone, les lactides, glycolides, les carbonates cycliques tel le triméthylènegarbonate, les siloxanes tel
- 10 l'octaméthylcyclotetrasiloxane, les éthers cycliques tel le trioxane, les amides cycliques telle l'e-caprolactame, les acétals cycliques tel le 1,3-dioxolane, les phosphazènes tel l'hexachlorocyclotriphosphazène, les N-carboxyanhydrides, les esters cycliques phosphorés tels les
- 15 cyclophosphorinanes, les cyclophospholanes, les oxazolines, le cas échéants protégés pour être compatible avec les procédés de polymérisation anionique, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.
- 20 De préférence les blocs non cristallisable ou ne présentant pas de phase cristal liquide comprennent du méthacrylate de méthyle dans des proportions massiques supérieures à 50% et de façon préférée supérieures à 80 % et de façon encore préférée supérieures à 95 %.
- 25 Une fois le copolymère à bloc synthétisé, il est dissout dans un solvant adéquat puis déposé sur une surface selon des techniques connues de l'homme de métier comme par exemple la technique dite « spin coating », « docteur
- 30 Blade » « knife system », « slot die system » mais tout autre technique peut être utilisée telle qu'un dépôt à sec, c'est-à-dire sans passer par une dissolution préalable. On obtient ainsi des films d'épaisseur inférieure à 100 nm.

Parmi les surface privilégiées, on citera le silicium, le silicium présentant une couche d'oxyde natif ou thermique, le silicium hydrogéné ou halogéné, le germanium, le germanium hydrogéné ou halogéné, le platine et oxyde de platine, le tungstène et oxydes, l'or, les nitrures de titane, les graphènes. De préférence la surface est minérale et plus préférentiellement du silicium. De manière encore plus préférentielle, la surface est du silicium présentant une couche d'oxyde natif ou thermique.

10

On notera que dans le cadre de la présente invention, même si on ne l'exclue pas, il n'est pas nécessaire d'effectuer une étape de neutralisation (comme c'est le cas généralement dans l'art antérieur) par l'utilisation de copolymère statistique convenablement choisi. Cela présente un avantage considérable car cette étape de neutralisation est pénalisante (synthèse du copolymère statistique de composition particulière, dépôt sur la surface). L'orientation du copolymère à bloc est définie par l'épaisseur du film de copolymère à blocs déposé. Elle est obtenue dans des temps relativement courts, compris entre 1 et 20 minutes bornes compris et de préférence compris entre 1 et 5 minutes et à des températures comprises entre 333 et 603 K et de préférence entre 373K et 603 K et de façon encore préférentielle entre 373 et 403 K.

Le procédé de l'invention s'applique avantageusement au domaine de la nano-lithographie utilisant des masques de copolymères à blocs, ou plus généralement dans le domaine de la nano-structuration de surfaces pour l'électronique.

Le procédé de l'invention permet également la fabrication de membranes poreuses ou de supports de catalyseurs pour

lesquels un des domaines du copolymère à blocs est dégradé afin d'obtenir une structure poreuse.

5 Exemple 1 :

Synthèse de Poly (1,1-diméthyl-silacyclobutane)-bloc-PMMA (PDMSB-b-PMMA) .

La synthèse est opérée par polymérisation anionique
10 séquentielle dans un mélange 50/50 vol/vol THF/heptane à -50°C avec l'amorceur butyl lithium secondaire (sec-BuLi). Une telle synthèse est bien connue de l'homme du métier. Un premier bloc est préparé selon un protocole décrit par Yamaoka et coll., *Macromolecules*, 1995, 28, 7029-7031.

15 Le bloc suivant est construit de la même manière en additionnant séquentiellement le MMA, avec une étape d'addition de 1,1- diphényl éthylène pour permettre le contrôle de la réactivité du centre actif.

20 Typiquement, dans un ballon de 250 ml sec flammé équipé d'un agitateur magnétique, on introduit du chlorure de lithium (85mg), 20 ml de THF et 20ml d'heptane. La solution est refroidie à -50°C. On introduit ensuite 0,00025 mole de sec-BuLi, suivi d'une addition de 0.01 mole de 1,1
25 diméthylsilacyclobutane. Le mélange réactionnel est agité 1 h puis on ajoute 0.2 ml de 1,1- diphényl éthylène. On rajoute 30 minutes après 0,0043 mole de méthacrylate de méthyle et le mélange réactionnel est maintenu sous agitation durant 1h. On termine la réaction par un ajout de
30 méthanol dégazé à - 50°C. Puis on concentre par évaporation le milieu réactionnel, suivi d'une précipitation au méthanol. Le produit est ensuite récupéré par filtration et séché à l'étuve à 35°C durant une nuit.

Exemples 2.

Synthèse de Poly(1-butyl-1-methylsilacyclobutane)-*b*-Poly(méthacrylate de méthyle).

- 5 Ce copolymère est préparé selon le protocole de l'exemple 1 en faisant varier les quantités de réactifs et en utilisant le 1-butyl-1-méthyl silacyclobutane (BMSB).

- 10 Les masses moléculaires et les dispersités correspondant au rapport entre masse moléculaire en poids (M_w) et masse moléculaire en nombre (M_n), sont obtenus par SEC (Size exclusion Chromatography), en utilisant 2 colonnes en série AGILENT 3 μ m ResiPore, en milieu THF stabilisé au BHT à un débit de 1mL/min à 40°C avec des échantillons concentrés à 15 1g/L, avec un étalonnage préalable avec des échantillons calibrés de polystyrène en utilisant un pack préparé Easical PS-2.

Les résultats sont donnés au tableau 1 :

20 Tableau 1

copolymère	Exemple	M_n SEC (g/mol)	sec BuLi	mole DMSB ou BMSB	mole MMA	Composition polysilétane/PMMA (%) massique)	Dispersité M_w/M_n
PDMSB49-<i>b</i>-PMMA17	1 (invention)	6600	0.00025	0.01	0.0043	74/26	1.08
PBMSB-<i>b</i>-PMMA	2 (comparatif)	7150	0.00025	0.0067	0.01	63/37	1.10

- 25 Les films des exemples 1 et 2 ont été préparés par spin coating à partir de solution à 1,5% en poids dans le toluène et l'épaisseur du film a été contrôlée en faisant varier la vitesse de spin-coating (de 1500 à 3000 rpm, typiquement inférieure à 100 nm. La promotion de l'auto-assemblage inhérent à la ségrégation de phases entre les 30 blocs du copolymère a été obtenue par des recuits courts (5 min) sur plaque chauffante à 453 K.

Alors que le copolymère de l'exemple 1 présente une transition de phase nettement visible par DSC (figure 1), le copolymère de l'exemple 2 ne présente pas de transition, se comportant de façon amorphe (figure 2).

5

Le copolymère 1 présente un auto assemblage visible en figure 3, alors que le copolymère 2 ne présente aucun auto-assemblage (figure 4).

10 La figure 1 est une DSC du copolymère 1 lors d'un cycle chauffage-refroidissement- chauffage sous azote à 10°C/min. Les données présentées représentent le refroidissement et le deuxième chauffage.

15 La figure 2 est une DSC du copolymère 2 lors d'un cycle chauffage-refroidissement- chauffage sous azote à 10°C/min. Les données présentées représentent le refroidissement et le deuxième chauffage.

20 La figure 3 est un photo prise en microscopie AFM d'un auto-assemblage en film mince d'épaisseur inférieure à 100 nm du copolymère à blocs de l'exemple 1 présentant des cylindres orientés perpendiculairement au substrat. Échelle 100 nm.

25

La figure 4 est une photo prise en microscopie AFM et montre l'absence d'auto assemblage du copolymère de l'exemple 6 en film mince d'épaisseur inférieure à 100 nm, les lignes sont les guides servant à la promotion de

30 l'autoassemblage en graphoépitaxie. Échelle 100 nm.

Revendications

1 Procédé d'assemblage nano-structuré utilisant une composition comprenant un copolymère à blocs dont au moins
5 un des blocs est cristallisable ou présente au moins une phase cristal liquide et comprenant les étapes suivantes :

-Mise en solution du copolymère à blocs dans un solvant.

-Dépôt de cette solution sur une surface.

10 -Recuit.

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le copolymère à bloc est un copolymère di-blocs.

15 3 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le copolymère à blocs présente un bloc cristallisable.

4 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le bloc présentant une phase cristal liquide est lyotrope.

20

5 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le bloc présentant une phase cristal liquide est thermotrope.

6 Procédé selon la revendication 1 dans lequel
25 l'orientation du copolymère à blocs est effectuée durant un temps compris entre 1 et 20 minutes bornes comprises.

7 Procédé selon la revendication 1 dans lequel
l'orientation du copolymère à blocs est effectuée à une
30 température comprise entre 333 et 603K.

8 Procédé selon la revendication 1 dans lequel
l'orientation du copolymère à blocs est effectuée sous

atmosphère contrôlée comportant des vapeurs de solvant, ou une combinaison atmosphère de solvant/température.

9 Utilisation du procédé selon une des revendications 1 à 8
5 dans le domaine de la lithographie ou plus généralement dans le domaine de la nano-structuration de surfaces pour l'électronique.

10 Masque de copolymères à blocs obtenus selon le procédé
10 d'une des revendications 1 à 8.

15

20

25

30