

PROCÉDE DE FABRICATION D'UN EMPILEMENT POLYMERIQUE PLAN

[Domaine de l'invention]

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

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

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

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

[Art antérieur]

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

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

[0007] En particulier, le phénomène de démoillage d'un film polymère déposé à l'état liquide ou visqueux sur la surface d'une couche sous-jacente, elle-même à l'état solide ou liquide, est connu depuis longtemps. On entend par « polymère liquide ou 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. 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 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 calottes/gouttelettes sphériques laissant apparaître un angle de contact non nul avec la surface sous-jacente. Ce phénomène est illustré sur les Figures 1A à 1C. La Figure 1A représente plus particulièrement un substrat 10, solide, sur lequel est déposée une couche de polymère 20 à l'état liquide ou visqueux. Dans ce premier cas, le système d'empilement est dans une configuration « liquide/solide ». Après le dépôt d'une telle couche polymère 20, le phénomène de démouillage apparaît et le polymère 20 ne s'étale plus correctement à la surface du substrat 10, formant des calottes sphériques et résultant en un empilement dont la surface n'est pas plane. La Figure 1B représente un substrat 10 solide, sur lequel est déposée une première couche de polymère 20, cette première couche étant solidifiée au moment du dépôt d'une deuxième couche de polymère supérieure 30. Dans ce cas, la deuxième couche de polymère 30 à la surface supérieure, est déposée dans un état liquide ou visqueux sur la surface solide de la première couche de polymère 20. On dit que l'interface entre les deux couches de polymère est dans une configuration « liquide/solide ». Dans ce cas aussi, après un certain temps, il se produit un phénomène de démouillage et le polymère 30 ne s'étale pas correctement à la surface de la première couche polymère 20, formant des calottes sphériques et résultant en un empilement dont la surface n'est pas plane. Enfin, la Figure 1C représente un substrat 10 solide, sur lequel est déposée une première couche de polymère 20 à l'état liquide ou visqueux, elle-même recouverte d'une deuxième couche de polymère supérieure 30 à l'état liquide ou visqueux. Dans ce cas, l'interface entre les deux couches de polymère est dans une configuration « liquide/liquide ». Dans ce cas aussi, la deuxième couche supérieure 30 de polymère ne s'étale pas correctement à la surface de la première couche polymère 20, elle peut également optionnellement se solubiliser en partie dans la première couche polymère 20, entraînant un phénomène d'inter-diffusion à l'interface entre les deux couches. Cette couche 30 se déforme alors, entre autre sous l'effet combiné de la gravité, de sa densité propre, de son énergie de surface, du rapport de viscosité entre les matériaux des couches polymère 30 et 20 en présence, ainsi que sous l'effet des interactions de Van der Waals menant à l'amplification des ondes capillaires du système. Cette déformation conduit à l'obtention d'un

film 30 discontinu, comportant en outre des calottes sphériques, et déformant également la première couche polymère 20 sous-jacente. Il en résulte donc un empilement dont la surface n'est pas plane et dont l'interface entre les deux couches de polymère n'est pas nette.

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

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

dans laquelle γ_C représente l'énergie de surface de la couche sous-jacente, solide ou liquide, γ_L représente l'énergie de surface de la couche supérieure de polymère liquide et γ_{CL} représente l'énergie à l'interface entre les deux couches. On entend par énergie de surface (notée γ_x) d'un matériau « x » donné, l'énergie excédentaire à la surface du matériau par comparaison à celle du matériau pris en masse. Lorsque le matériau est sous forme liquide, son énergie de surface est équivalente à sa tension superficielle. Lorsque le coefficient d'étalement S est positif, alors le mouillage est total et le film liquide s'étale complètement sur la surface de la couche sous-jacente. Lorsque le coefficient d'étalement S est négatif, alors le mouillage est partiel, c'est-à-dire que le film ne s'étale pas complètement à la surface de la couche sous-jacente et on assiste au phénomène de démouillage si le système d'empilement initial est laissé libre d'évoluer.

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

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

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

couche polymère 20, dont la planéité initiale s'en trouve perturbée, avec l'apparition, dans le meilleur des cas, de trous dans le film ou la double couche de films polymère le rendant ainsi inutilisable pour les applications visées.

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

[0013] **Un premier problème** que la demanderesse a cherché à résoudre consiste donc à éviter l'apparition des phénomènes de démouillage dans les systèmes à empilement de polymères, dont au moins l'un des polymères est dans un état liquide/visqueux et ce, quels que soient les polymères du système et quelles que soient les applications visées.

[0014] **Un deuxième problème** que la demanderesse a cherché à résoudre consiste à éviter les phénomènes d'inter-diffusion aux interfaces, afin d'obtenir des interfaces nettes.

[0015] Dans le cadre particulier des applications dans le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, ou DSA, des copolymères à blocs, aptes à se nano-structurer à une température d'assemblage, sont utilisés en tant que masques de nano-lithographie. Pour cela, des systèmes d'empilement de matériaux liquides/visqueux sont également utilisés. Ces empilements comprennent un substrat solide, sur lequel est déposé au moins un film de copolymère à blocs, noté BCP par la suite. Ce film de copolymère à blocs BCP, destiné à former un masque de nano-lithographie, est nécessairement dans un état liquide/visqueux à la température d'assemblage, de manière à ce qu'il puisse s'auto-organiser en nano-domaines, du fait d'une ségrégation de phase entre les blocs. Le film de copolymère à blocs ainsi déposé à la surface du substrat est donc sujet aux phénomènes de démouillage lorsqu'il est porté à sa température d'assemblage.

[0016] De plus, pour l'application visée, un tel copolymère à blocs doit en outre présenter de préférence des nano-domaines orientés perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure du copolymère à blocs, afin de pouvoir ensuite retirer sélectivement un des blocs du copolymère à blocs, créer un film poreux avec le (ou les) bloc(s) résiduel(s) et transférer, par gravure, les motifs ainsi créés au substrat sous-jacent.

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

[0018] Dans cette optique, les possibilités pour le contrôle de l'affinité de l'interface dite « inférieure », située entre le substrat et le copolymère à blocs, sont bien connues et maîtrisées aujourd'hui. Il existe deux grandes techniques permettant de contrôler et guider l'orientation des blocs d'un copolymère à blocs sur un substrat : la graphoépitaxie et/ou la chimie-épitaxie.

- 5 La graphoépitaxie utilise une contrainte topologique pour forcer le copolymère à blocs à s'organiser dans un espace prédéfini et commensurable avec la périodicité du copolymère à blocs. Pour cela, la graphoépitaxie consiste à former des motifs primaires, appelés guides, à la surface du substrat. Ces guides, d'affinité chimique quelconque vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs, délimitent des zones à l'intérieur desquelles une couche de copolymère à blocs est déposée. Les guides permettent de contrôler l'organisation des blocs du copolymère à blocs pour former des motifs secondaires de plus haute résolution, à l'intérieur de ces zones. Classiquement, les guides sont formés par photolithographie. 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 tel que le PS-*b*-PMMA et décrite dans l'article de Mansky et al, *Science*, **1997**, 275,1458). La chimie-épitaxie utilise, quant à elle, un 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 chimie-épitaxiée à la surface du substrat est considérée comme étant neutre vis-à-vis du copolymère à blocs.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35

[0019] En revanche, le contrôle de l'interface dite « supérieure » du système, c'est-à-dire l'interface entre le copolymère à blocs et l'atmosphère environnante, reste aujourd'hui nettement moins bien maîtrisé. Parmi les différentes approches décrites dans l'art antérieur, une première solution prometteuse, décrite par Bates et al dans la publication intitulée

5 « Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10nm block copolymer domains », Science 2012, Vol.338, p.775 – 779 et dans le document US2013 280497, consiste à contrôler l'énergie de surface à l'interface supérieure d'un copolymère à blocs à nano-structurer, de type poly(triméthylsilystyrene-*b*-lactide), noté PTMSS-*b*-PLA, ou poly(styrène-*b*-triméthylsilystyrene-*b*-styrène), noté PS-*b*-PTMSS-*b*-PS, par l'introduction d'une couche

10 supérieure, encore dénommée « top coat » et notée TC par la suite, déposée à la surface du copolymère à blocs. Dans ce document, le top coat, polaire, est déposé par dépôt à la tournette (ou « spin coating » en terminologie anglo-saxonne) sur le film de copolymère à blocs à nano-structurer. Le top coat est soluble dans une solution aqueuse acide ou basique, qui permet son application sur la surface supérieure du copolymère à blocs, lequel est insoluble dans l'eau.

15 Dans l'exemple décrit, le top coat est soluble dans une solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium. Le top coat est un copolymère statistique ou alterné dont la composition comprend de l'anhydride maléique. En solution, l'ouverture de cycle de l'anhydride maléique permet au top coat de perdre de l'ammoniaque. Au moment de l'auto-organisation du copolymère à blocs à la température de recuit, le cycle de l'anhydride maléique du top coat se

20 referme, le top coat subit une transformation dans un état moins polaire et devient neutre par rapport au copolymère à blocs, permettant ainsi une orientation perpendiculaire des nano-domaines par rapport aux deux interfaces inférieure et supérieure. Le top coat est ensuite retiré par lavage dans une solution acide ou basique.

[0020] Dans de tels systèmes, à base d'empilements notés TC/BCP/substrat, le top coat

25 TC, appliqué par spin coating, présente un état liquide/visqueux. Le copolymère à blocs BCP est en outre nécessairement dans son état liquide/visqueux, afin de pouvoir s'auto-organiser à la température d'assemblage et créer les motifs souhaités. Or, de la même manière que pour tout empilement polymérique, l'application d'une telle couche de top coat TC, à l'état liquide ou visqueux, sur une couche de copolymère à blocs BCP elle-même à l'état liquide ou visqueux,

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

35 de défauts sévères sous forme de discontinuité du film de copolymère à blocs BCP, le rendant ainsi impropre à une utilisation par exemple en tant que masque de nano-lithographie pour

l'électronique. De plus, plus le film de polymère déposé est fin, c'est-à-dire au minimum une fois le rayon de gyration d'une chaîne moléculaire du polymère considéré, plus il aura tendance à être instable ou métastable, d'autant plus lorsque l'énergie de surface de la couche sous-jacente est différente de celle dudit polymère et que le système est laissé libre d'évoluer. Enfin, l'instabilité du film de polymère déposé sur la couche sous-jacente est en général d'autant plus importante que le couple « température de recuit/temps de recuit » est élevé.

[0021] Concernant la première solution décrite par Bates et al, juste après l'étape de dépôt de la couche de top coat TC par spin-coating, il reste du solvant piégé dans les chaînes de polymères, ainsi qu'une forme « ouverte maléate », moins rigide, du monomère. Ces deux paramètres impliquent, de fait, une plastification du matériau et donc une diminution notable de la température de transition vitreuse (T_g) du matériau avant le recuit thermique permettant le retour dudit matériau à la forme anhydride. De plus, la différence entre la température d'assemblage du copolymère à blocs BCP (qui est de 210°C pour le copolymère à blocs de PS-b-PTMSS-b-PS et de 170°C pour le copolymère à blocs de PTMSS-b-PLA) par rapport à la température de transition vitreuse de la couche de top coat TC (qui est respectivement de 214°C pour le top coat TC-PS déposé sur le copolymère à blocs de PS-b-PTMSS-b-PS et de 180°C pour le top coat TC-PLA déposé sur le copolymère à blocs de PTMSS-b-PLA) est trop faible pour pouvoir garantir l'absence de phénomène de démoillage. Enfin, la température d'assemblage ne permet pas non plus de garantir des cinétiques d'assemblage correctes pour la formation des motifs dans le cadre de l'application de DSA visée.

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

[0023] Les molécules, constitutives du top coat TC, doivent donc présenter une température de transition vitreuse T_g élevée, ainsi que de longues chaînes moléculaires, afin de limiter la solubilisation de la couche de top coat TC dans le copolymère à blocs BCP sous-jacent et d'éviter l'apparition d'un phénomène de démoillage. Ces deux paramètres sont particulièrement restrictifs en termes de synthèse. En effet, la couche de top coat TC doit présenter un degré de polymérisation suffisant pour que sa température de transition vitreuse T_g soit bien supérieure à la température d'assemblage du copolymère à blocs sous-jacent. De plus, le choix possible des co-monomères, permettant de faire varier l'énergie de surface intrinsèque de la couche de top coat TC afin que cette-dernière présente une énergie de surface neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, est limité. Enfin, dans leur

publication, Bates et al décrivent l'introduction de co-monomères pour rigidifier les chaînes. Ces co-monomères ajoutés sont des monomères plutôt carbonés, type norbornène, qui ne favorisent pas une solubilisation correcte dans des solvants polaires/protiques.

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

[0025] Parmi ces exigences supplémentaires à satisfaire, la couche de top coat TC doit être soluble dans un solvant, ou système de solvants, dans lequel le copolymère à blocs BCP lui-même n'est pas soluble, sous peine de re-dissoudre le copolymère à blocs au moment du dépôt de la couche de top coat, le dépôt d'une telle couche étant généralement effectué par la technique bien connue de spin coating. Un tel solvant est encore dénommé « solvant orthogonal au copolymère à blocs ». Il est également nécessaire que la couche de top-coat puisse être retirée aisément, par exemple par rinçage dans un solvant approprié, de préférence lui-même compatible avec les équipements standards de l'électronique. Dans la publication de Bates et al citée ci-dessus, les auteurs contournent ce point en utilisant, comme base principale de la chaîne polymérique constituant le top coat TC, un monomère (anhydride maléïque) dont la polarité change une fois en solution aqueuse basique (avec introduction de charges dans la chaîne par réaction acido-basique), puis revient à sa forme non chargée initiale une fois le matériau déposé puis recuit à haute température.

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

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

[0028] Dans une deuxième solution décrite dans le document de J. Zhang & al., *Nano Lett.*, **2016**, 16, 728-735, ainsi que dans les documents WO16193581 et WO16193582, un deuxième copolymère à blocs, BCP n°2, est utilisé en tant que couche de top-coat, « embarquée » avec

le premier copolymère à blocs BCP en solution. Le copolymère à blocs BCP n°2 comprend un bloc présentant une solubilité différente, par exemple un bloc fluoré, ainsi qu'une faible énergie de surface, autorisant ainsi naturellement la ségrégation du deuxième copolymère à blocs BCP n°2 à la surface du premier copolymère à blocs et un rinçage dans un solvant approprié, par exemple un solvant fluoré, une fois l'assemblage terminé. Au moins un des blocs du deuxième copolymère à blocs présente, à la température d'organisation, une énergie de surface neutre vis-à-vis de l'ensemble des blocs du premier film de copolymère à blocs à organiser perpendiculairement. Tout comme la première solution, cette solution est également propice à l'apparition de phénomènes de démouillage.

5 [0029] Dans une troisième solution, décrite par H. S. Suh & al., *Nature Nanotech.*, **2017**, 12, 575-581, les auteurs déposent la couche de top coat TC par la méthode iCVD (de l'acronyme anglais « *initiated Chemical Vapour Deposition* »), ce qui leur permet de s'affranchir du problème du solvant du top coat TC au moment du dépôt qui doit être « orthogonal » au copolymère à blocs BCP, c'est-à-dire non solvant du copolymère à blocs BCP. Toutefois, dans 15 ce cas, les surfaces à recouvrir nécessitent un équipement spécial (une chambre iCVD), et impliquent donc un temps de procédé plus important qu'avec un simple dépôt par spin-coating. De plus, les ratio de monomères différents à faire réagir, peuvent varier d'une chambre iCVD à une autre, si bien qu'il apparaît nécessaire de faire constamment des ajustements/corrections ainsi que des tests de contrôle qualité, afin de pouvoir utiliser un tel procédé dans le domaine 20 de l'électronique.

[0030] Les différentes solutions décrites ci-dessus pour la réalisation d'un empilement de couches polymères présentant une surface plane, avec des interfaces nettes entre les couches ne donnent pas entière satisfaction. En outre, lorsqu'un tel empilement est destiné à des applications DSA, et comprennent un film de copolymère à blocs à nano-structurer avec des 25 nano-domaines qui doivent être orientés parfaitement perpendiculairement aux interfaces, les solutions existantes restent généralement trop fastidieuses et complexes à mettre en œuvre et ne permettent pas de réduire de manière significative la défektivité liée au démouillage et à la non-parfaite perpendicularité des motifs du copolymère à blocs. Les solutions envisagées semblent en outre trop complexes pour pouvoir être compatibles avec des applications 30 industrielles.

[0031] Par conséquent, dans le cadre de l'utilisation d'empilements comprenant des copolymères à blocs BCP sous forme de films minces, destinés à être utilisés en tant que masques de nanolithographie, pour des applications en électronique organique, il est impératif de pouvoir contrôler non seulement que le film de copolymère à blocs BCP couvre bien toute 35 la surface préalablement neutralisée du substrat considéré sans démouiller de celle-ci, et que la couche top coat couvre bien toute la surface du copolymère à blocs sans démouiller, mais

aussi que la couche top coat déposée à l'interface supérieure ne présente pas d'affinité prépondérante avec l'un quelconque des blocs du copolymère à blocs, afin de garantir la perpendicularité des motifs par rapport aux interfaces.

[Problème technique]

5 [0032] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer un procédé de contrôle de la planéité d'un système d'empilement de polymères, ledit procédé permettant d'éviter l'apparition de phénomènes de démouillage des couches de polymère empilées, alors qu'au moins une des couches inférieures de l'empilement garde la possibilité d'être dans un état liquide-visqueux
10 selon la température, ainsi que de phénomènes de solubilisation entre les différentes couches et d'inter-diffusion aux interfaces, de manière à obtenir des empilements dont les couches sont parfaitement planes et dont les interfaces entre deux couches sont nettes. Le procédé doit en outre être simple à mettre en œuvre et permettre une exécution industrielle.

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

[Brève description de l'invention]

25 [0034] A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un empilement polymérique plan, ledit procédé consistant à déposer sur un substrat, une première couche de (co-)polymère non réticulé puis une deuxième couche de (co-)polymère, au moins l'une des couches (co-)polymères étant initialement dans un état liquide ou visqueux, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moment du dépôt de la couche supérieure sur la première couche, la
30 couche supérieure se présente sous la forme d'une composition pré-polymère, comprenant un ou plusieurs monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution, et en ce qu'une étape supplémentaire consiste à soumettre ladite couche supérieure à un traitement thermique apte à provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires au sein de ladite couche pré-polymère et permettre l'obtention d'une couche dite top coat
35 réticulée.

[0035] Ainsi, la couche top coat réticule rapidement pour former un réseau rigide, si bien qu'elle n'a pas le temps ni la possibilité physique de démouiller. La couche supérieure ainsi réticulée permet de solutionner plusieurs problèmes techniques différents exposés précédemment. En premier lieu, cette réticulation permet de supprimer le démouillage inhérent à la couche de top-coat, car les mouvements moléculaires de la couche de top coat sont très restreints une fois celle-ci entièrement réticulée. En deuxième lieu, cette réticulation de la couche supérieure permet également de supprimer les possibilités de démouillage typiques dits « liquide-liquide » du système, la couche de top-coat pouvant être considéré comme un solide, possiblement déformable, et non plus comme un fluide visqueux après réticulation et une fois le système porté à une température d'utilisation, supérieure à la température de transition vitreuse de la couche de polymère 20 sous-jacente. Troisièmement, la couche de top coat réticulée permet également de stabiliser la couche polymère sous-jacente de sorte qu'elle ne démouille pas de son substrat. Un autre point remarquable et non négligeable est que l'étape de la synthèse chimique du matériau de la couche top coat est facilitée car elle permet de s'affranchir des problèmes liés à la nécessité de synthétiser un matériau de masse moléculaire élevée, offrant donc un meilleur contrôle sur l'architecture finale du matériau (composition, masse, etc..) ainsi que des conditions opératoires de synthèse nettement moins drastiques (taux d'impuretés admissible, solvant...) que dans le cas de matériaux de masses moléculaires importantes. Enfin, l'utilisation de petites masses moléculaires pour la couche supérieure permet d'élargir la gamme de solvants orthogonaux possibles pour ce matériau. Il est en effet bien connu que des polymères de petites masses sont plus faciles à solubiliser que des polymères de même composition chimique présentant de grandes masses.

[0036] Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :

- le traitement thermique consiste à chauffer l'empilement dans une gamme de température comprise entre 0°C et 350°C, de préférence entre 10°C et 300°C et de manière davantage préférée entre 20 et 150°C, durant un temps de préférence inférieur à 15 minutes, de façon encore préférée inférieur à 10 minutes et de manière davantage préférée, inférieur à 5 minutes ;
- la composition pré-polymère est une composition formulée dans un solvant, ou utilisée sans solvant, et qui comprend au moins une entité chimique monomère, dimère, oligomère ou polymère, ou un mélange quelconque de ces différentes entités, de nature chimique en tout ou partie identique, et comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la réaction de réticulation sous l'effet d'un stimulus thermique ;

- la composition pré-polymère comprend en outre un catalyseur activable thermiquement, choisi parmi des générateurs de radicaux, ou des générateurs d'acide, ou encore des générateurs de base ;
- au moins une des entités chimiques de la composition pré-polymère présente au moins un atome de fluor et/ou de silicium et/ou de germanium, et/ou une chaîne carbonée aliphatique d'au moins deux atomes de carbone dans sa formule chimique ;
- la composition pré-polymère comprend en outre dans sa formulation : une entité chimique choisie parmi un anti-oxydant, une base ou un acide faible, apte à piéger ladite entité chimique capable d'amorcer la réaction de réticulation, et/ ou un ou plusieurs additifs permettant d'améliorer le mouillage et/ou l'adhésion, et/ou l'uniformité de la couche supérieure de top coat déposée sur la couche sous-jacente, et/ou un ou plusieurs additifs permettant d'absorber une ou plusieurs gammes de radiations lumineuses de longueur d'onde différentes, ou de modifier les propriétés de conductivité électrique du pré-polymère ;
- la réaction de réticulation est obtenue par voie radicalaire, ou par voie ionique (cationique ou anionique), ou résulte d'une réaction de condensation ou d'addition (par exemple, addition de Michael) entre deux dérivés comportant des fonctions chimiques compatibles entre elles ;
- lorsque la réticulation est conduite par voie radicalaire, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, est (sont) choisi(s) parmi des dérivés comportant des insaturations dans leur structure chimique, choisis parmi des dérivés de type acrylate ou méthacrylate ou vinyliques ;
- plus particulièrement, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont choisis parmi la liste non exhaustive des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrene, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumarique ou maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les systèmes thiol-ènes ;
- lorsque la réticulation est conduite par une voie radicalaire, la composition pré-polymère comprend en outre un catalyseur activable thermiquement, choisi parmi des dérivés 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 ;

- lorsque la réticulation est conduite par voie cationique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, ou éthers de vinyle, éthers cycliques, thiirane, thietanes, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléïque ;
 - lorsque la réticulation est conduite par voie cationique, la composition pré-polymère comprend en outre un catalyseur activable thermiquement, choisi parmi des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate, 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 ;
 - lorsque la réticulation résulte d'une condensation/addition, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère peuvent être choisis, de façon non exhaustive ou limitante pour l'invention, parmi les systèmes de combinaison entre un dérivé type thiol ou polythiol et un dérivé de type époxy, thiol/nitrile, thiol/vinyle, ou encore entre un dérivé de type silane ou organosilane ou halogénosilane et un dérivé hydroxy ou amino, ou encore entre un dérivé de type amine ou polyamine et un dérivé de type isocyanate, amine/epoxy, amine/aldéhyde, amine/cétone ;
 - lorsque la réticulation est conduite par voie anionique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, époxydes/oxiranes, acrylates, ou encore des dérivés d'isocyanates ou polyisocyanates ;
 - lorsque le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, la réaction de réticulation peut être spontanée à température ambiante et/ou être catalysée par l'humidité ambiante.
- [0037] Selon une première forme préférée de l'invention, la composition pré-polymère comprend un mélange de monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), où chaque entité comporte une ou plusieurs fonctions chimiques permettant d'assurer ladite réaction de réticulation, ainsi qu'un catalyseur de réaction et/ou un réactif multitopique/multifonctionnel permettant une réaction d'addition ou de condensation. Plus particulièrement, la composition pré-polymère comprend un mélange de monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), comprenant de préférence des fonctions

époxy/oxirane, et d'un catalyseur permettant de générer un acide et/ou d'un co-réactif permettant d'effectuer une réaction d'addition sur les fonctions epoxy.

[0038] Selon cette première forme préférée de l'invention :

- 5 - le catalyseur est choisi parmi l'un au moins des composés suivants : 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
10 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 ;
- 15 - le co-réactif, quant à lui, est choisi parmi l'un au moins des réactifs suivants : les thiols ou polythiols tels que le pentaerythritol-tetrakis(3mercaptopropionate) ; les imidazoles et dérivés imidazoliums ; les anhydrides d'acide, comme par exemple l'anhydride succinique ou encore l'anhydride maléïque ; les hydrazines ;
- 20 - le catalyseur et/ou le co-réactif est introduit dans la composition pré-polymère avec un taux massique inférieur ou égal à 80% du poids total sec de la composition.

[0039] Selon une deuxième forme préférée de l'invention :

- 25 - la composition pré-polymère comprend un mélange de un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) multifonctionnels, de type cyanoacrylates, aptes à engendrer une réaction de polymérisation/réticulation de façon spontanée à température ambiante ou modérée, en présence d'humidité ambiante ;
- les monomères de type cyanoacrylates sont choisis parmi l'un au moins des composés suivants : les cyanoacrylate d'alkyles, linéaires ou branchés, tels que cyanoacrylate de méthyle, le cyanoacrylate d'éthyle, le cyanoacrylate de butyle, ou le cyanoacrylate d'octyle, cyanoacrylate de neopentyl, cyanoacrylate d'octadecyl, ou encore le
30 cyanoacrylate de 2ethylphenyl, ou encore les cyanoacrylate d'alkylalkoxy, comme le cyanoacrylate de 2-ethoxyethyle, ou le cyanoacrylate de tetrahydrofurfuryl, ou le cyanoacrylate de trifluoropropyl, ou perfluororo alkyle cyanoacrylate.

[0040] Selon encore d'autres caractéristiques optionnelles du procédé de contrôle de la planéité d'un empilement polymérique :

- 35 - la température de réticulation de la couche de composition pré-polymère est inférieure à la température de transition vitreuse Tg de la première couche de polymère et la

température de transition vitreuse T_g la plus haute de la première couche de polymère est supérieure à 25°C ;

- la composition pré-polymère (pré-TC) comprend en outre un solvant choisi parmi des solvants ou mélanges de solvants dont les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ et/ou $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$, et avec $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$;
- plus particulièrement, le solvant est choisi parmi les solvants alcooliques comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2- propanol, l'hexafluoroisopropanol ; ou l'eau ; le diméthylsulfoxyde (DMSO) ; le diméthylformamide ; l'acétonitrile ; les diols tels que l'éthylène glycol ou le propylène glycol ; le diméthylacétamide, la gammabutyrolactone, le lactate d'éthyle ou un mélange de ceux-ci ;
- la première couche de polymère est dans un état solide lorsque l'empilement est porté à une température inférieure à sa température de transition vitreuse ou dans un état liquide-visqueux lorsque l'empilement est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse ou à sa température de transition vitreuse la plus haute ;
- la première couche de polymère est un copolymère à blocs apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs, le procédé comprend une étape de neutralisation de la surface du substrat sous-jacent (10) et, postérieurement à l'étape de réticulation de la couche supérieure (30) pour former une couche de top coat (TC) réticulée, le procédé comprend une étape de nano-structuration du copolymère à blocs de constitution de la première couche (20) par soumission de l'empilement obtenu à une température d'assemblage, ladite température d'assemblage étant inférieure à une température à laquelle le matériau de top coat se comporte comme un fluide viscoélastique, ladite température étant supérieure à la température de transition vitreuse dudit matériau de top coat et de préférence, ladite température d'assemblage étant inférieure à la température de transition vitreuse de la couche de top coat sous sa forme réticulée;
- l'étape préalable de neutralisation de la surface du substrat sous-jacent consiste à pré-dessiner des motifs à la surface 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 de la première couche de copolymère à blocs, lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs par une technique dite de chimie-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée ou pseudo-neutralisée ;
- le copolymère à blocs comprend du silicium dans un de ses blocs ;

- lorsque la composition pré-polymère comprend un mélange de un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) multifonctionnels, de type cyanoacrylates, la température de réticulation de la couche de composition pré-polymère est inférieure à la température de transition vitreuse Tg la plus haute de la couche de copolymère à blocs et le copolymère à blocs présente au moins un bloc dont au moins 40% de la composition présente une température de transition vitreuse supérieure à 25°C ;
 - la première couche de copolymère à blocs est déposée sur une épaisseur au moins égale à 1,5 fois l'épaisseur minimale du copolymère à blocs ;
 - la composition pré-polymère comprend un mélange de monomères et/ou dimères et/ou oligomères et/ou polymères portant tous les mêmes fonctions chimiques assurant la réticulation et portant chacun des groupements chimiques différents ;
 - la composition de la couche pré-polymère comprend en outre des plastifiants et /ou agents de mouillage, ajoutés en tant qu'additifs ;
 - la composition de la couche pré-polymère comprend en outre des co-monomères rigides choisis parmi des dérivés comportant soit un/des cycle(s) aromatique(s) dans leur structure, soit des structures aliphatiques mono ou multicycliques, et présentant une/des fonction(s) chimique(s) adaptée(s) à la réaction de réticulation visée ; et plus particulièrement des dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques, anthracéniques, acrylate ou méthacrylate d'adamantyl.
- 20 [0041] L'invention a en outre pour objet un procédé fabrication d'un masque de nano-lithographie par assemblage dirigé de copolymères à blocs, ledit procédé comprenant les étapes conformes au procédé qui vient d'être décrit ci-dessus et étant caractérisé en ce que après l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs constitutif de la première couche, une étape supplémentaire consiste à retirer la couche de top coat afin de laisser un film de
- 25 copolymère à blocs nanostructuré d'épaisseur minimale, puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.
- [0042] Selon d'autres caractéristiques optionnelles de ce procédé:
- lorsque le copolymère à blocs est déposé sur une épaisseur supérieure à l'épaisseur minimale, une surépaisseur dudit copolymère à blocs est retirée simultanément ou successivement au retrait de la couche top coat, afin de laisser un film de copolymère à blocs nano-structuré d'épaisseur minimale (e), puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie ;
 - la couche top coat et/ou la surépaisseur du copolymère à blocs et/ ou le(s) blocs du copolymère à blocs est/sont retirés pas gravure sèche ;

- les étapes de gravure de la couche top coat et/ou de la surépaisseur du copolymère à blocs et d'un ou plusieurs blocs du copolymère à blocs, sont réalisées de façon successive dans un même bâti de gravure, par gravure au plasma ;
- au moment de l'étape de réticulation de la couche top coat, l'empilement est soumis à un traitement thermique localisé, sur certaines zones de la couche top coat, afin de créer des zones réticulées de top coat présentant une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent et des zones non réticulées présentant une affinité non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent ;
- le traitement thermique localisé est réalisé au moyen d'un laser infra-rouge ou au moyen d'une irradiation lumineuse dite large-bande, où un ensemble de longueurs d'ondes est utilisé plutôt qu'une gamme restreinte dans le cas d'un rayonnement type laser, ou via un moyen mécanique tel qu'une pointe chauffante d'un microscope à force atomique, ou encore via un procédé type « roll-to-roll », où un rouleau nanostructuré chauffé est mis en contact avec la surface polymère par impression ;
- après la thermo-réticulation localisée de la couche top coat, l'empilement est rincé avec le solvant ayant permis le dépôt de la couche pré-polymère afin de retirer les zones non réticulées;
- un autre matériau pré-polymère, non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, est déposé dans les zones préalablement non traitées thermiquement et dépourvues de couche de top coat, puis ledit matériau pré-polymère non neutre est soumis à un traitement thermique localisé afin de le réticuler/polymériser aux endroits prédéfinis ;
- au moment de l'étape de recuit de l'empilement à la température d'assemblage du copolymère à blocs, il se forme des nano-domaines perpendiculaires aux interfaces dans des zones situées en regard des zones de la couche top coat neutre et réticulée, et des nano-domaines parallèles aux interfaces dans des zones du copolymère à blocs situées en regard des zones dépourvues de couche top coat neutre réticulée.

[0043] L'invention a enfin pour objet un empilement polymérique comprenant au moins deux couches de polymère empilées l'une sur l'autre, caractérisé en ce que la couche supérieure, dite top coat, déposée sur la première couche polymère est obtenue par réticulation in situ conformément au procédé décrit ci-dessus, ledit empilement étant destiné à être utilisé dans des applications choisies parmi la réalisation de revêtements pour l'aérospatial ou l'aéronautique ou l'automobile ou l'éolien, d'encres, de peintures, de membranes, d'implants biocompatibles, de matériaux d'emballage, ou encore de composants optiques, tels que des filtres optiques, ou des composants microélectroniques ou optoélectronique ou micro-fluidiques.

[0044] Plus particulièrement, cet empilement est destiné à des applications dans le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, la première couche polymère est un copolymère à blocs et les surfaces de la couche sur laquelle le copolymère à blocs est déposé et de la couche top coat présentent une énergie de surface neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs.

[0045] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

- les Figures 1A à 1C, déjà décrites, des schémas vus en coupe de différents empilements de polymères et leur évolution au cours du temps,
- la Figure 2, déjà décrite, un schéma vu en coupe d'un empilement de polymères selon l'invention, ne subissant aucun phénomène de démouillage ni d'inter-diffusion,
- la Figure 3, un schéma vu en coupe d'un empilement selon l'invention dédié à une application en nano-lithographie par auto-assemblage dirigé (DSA) pour la réalisation d'un masque de nano-lithographie,
- la Figure 4, l'évolution de l'épaisseur résiduelle d'un copolymère de PGFH réticulé par traitement thermique en fonction la température du recuit thermique,
- la Figure 5, des images obtenues par microscopie électronique à balayage, d'échantillons de copolymère à blocs autoorganisé, pour différentes compositions de top-coat PGFH utilisées, le top coat ayant été réticulé par soumission à un traitement thermique,
- la Figure 6, l'évolution de l'épaisseur résiduelle d'un copolymère de PGFH, préalablement réticulé par soumission à un traitement thermique, lorsqu'il est soumis à un plasma, en fonction des temps de plasma,
- la Figure 7, les principales étapes d'un traitement d'image pour en extraire les zones d'intérêt : **a)** image brute CDSEM (512x512 pixels, 13495nmx13495nm) ; **b)** image contrastée ; **c)** image seuillée (les zones blanches correspondent aux zones démouillées) ; **d)** extraction du contour et de l'aire correspondante de chaque zone blanche de l'image **c)**
- la Figure 8, l'impact de la réticulation de la couche de top-coat sur les différents démouillages possibles d'un empilement,
- la Figure 9, une image de l'assemblage d'un copolymère à blocs (BCP n°2) lamellaire, vue en coupe par préparation FIB-STEM, après réticulation thermique de la couche de top coat,
- la Figure 10, une image CDSEM en vue de dessus montrant l'assemblage perpendiculaire du copolymère à blocs (BCP n°2) de la Figure 9.

[Description détaillée de l'invention]

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

5 [0047] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0048] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère d'architecture pré-définie (bloc, gradient, statistique..).

10 [0049] On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes.

[0050] On entend par « copolymère statistique », un copolymère dans lequel la distribution des unités monomères le long de la chaîne suit une loi statistique, par exemple de type Bernoullien (ordre zéro de Markov) ou Markovien du premier ou du second ordre. Lorsque les unités de répétition sont réparties au hasard le long de la chaîne, les polymères ont été formés par un processus de Bernoulli et sont appelés copolymères aléatoires. Le terme copolymère aléatoire est souvent utilisé, même lorsque le processus statistique ayant prévalu lors de la synthèse du copolymère n'est pas connu.

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

20 [0052] On entend par « copolymère alterné », un copolymère comprenant au moins deux entités monomères qui sont distribuées en alternance le long des chaînes.

[0053] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant une ou plusieurs séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères distincts, les séquences polymères étant chimiquement différentes l'une de, ou des, autre(s) et étant liées entre elles par une liaison chimique (covalente, ionique, liaison hydrogène, ou de coordination). Ces séquences polymères sont encore dénommées blocs polymères. Ces blocs présentent un paramètre de ségrégation de phase (paramètre d'interaction de Flory-Huggins) tel que, si le degré de polymérisation de chaque bloc est supérieur à une valeur critique, ils ne sont pas miscibles entre eux et se séparent en nano-domaines.

30 [0054] Le terme « miscibilité » ci-dessus s'entend de la capacité de deux ou plusieurs composés à se mélanger totalement pour former une phase homogène ou « pseudo-homogène », c'est-à-dire sans symétrie cristalline ou quasi-cristalline apparente à courte ou longue distance. On peut déterminer le caractère miscible d'un mélange quand la somme des températures de transition vitreuse (T_g) du mélange est inférieure strictement à la somme des T_g des composés pris isolément.

35

- [0055] Dans la description, on parle aussi bien « d'auto-assemblage » que « d'auto-organisation » ou encore de « nano-structuration » pour décrire le phénomène bien connu de séparation de phase des copolymères à blocs, à une température d'assemblage encore dénommée température de recuit.
- 5 [0056] On entend par épaisseur minimale « e » d'un copolymère à blocs, l'épaisseur d'un film de copolymère à blocs servant de masque de nanolithographie, au-dessous de laquelle il n'est plus possible de transférer les motifs du film de copolymère à blocs dans le substrat sous-jacent avec un facteur de forme final satisfaisant. En général, pour les copolymères à blocs à paramètre de ségrégation de phase χ élevé, cette épaisseur minimale « e » est au moins égale
- 10 à la moitié de la période L_0 du copolymère à blocs.
- [0057] Le terme « film poreux » désigne un film de copolymère à blocs dans lequel un ou plusieurs nano-domaines ont été retirés, laissant des trous dont les formes correspondent aux formes des nano-domaines ayant été retirés et pouvant être sphériques, cylindriques, lamellaires ou hélicoïdaux.
- 15 [0058] On entend par surface « neutre » ou « pseudo-neutre », une surface qui, dans sa globalité, ne présente pas d'affinité préférentielle avec un des blocs d'un copolymère à blocs. Elle permet ainsi une répartition équitable ou « pseudo-équitable » des blocs du copolymère à blocs à la surface.
- [0059] La neutralisation de la surface d'un substrat permet l'obtention d'une telle surface
- 20 « neutre » ou « pseudo-neutre ».
- [0060] 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.
- 25 [0061] Lorsqu'on parle des énergies de surfaces ou plus précisément des tensions interfaciales d'un matériau et d'un bloc d'un copolymère à blocs donné, celles-ci sont comparées à une température donnée, et plus particulièrement à une température permettant l'auto-organisation du copolymère à blocs.
- [0062] On entend par « interface inférieure » d'un (co)polymère, l'interface en contact avec
- 30 une couche ou un substrat sous-jacent sur laquelle/lequel ledit (co)polymère est déposé. On note que, dans toute la suite de la description, lorsque le polymère en question est un copolymère à blocs à nano-structurer, destiné à servir de masque de nanolithographie, cette interface inférieure est neutralisée par une technique classique, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas, dans sa globalité, d'affinité préférentielle avec un des blocs du copolymère à blocs.
- 35 [0063] On entend par « interface supérieure » ou « surface supérieure » d'un (co)polymère, l'interface en contact avec une couche supérieure, dite top coat et notée TC,

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

[0064] On entend par « solvant orthogonal à un (co)polymère », un solvant non susceptible d'attaquer ou de dissoudre ledit (co)polymère.

[0065] 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, par opposition à « polymère solide », indéformable du fait de la mobilité négligeable de ses chaînes moléculaires.

[0066] Dans le cadre de cette invention, on considère un système d'empilement polymérique quelconque, c'est-à-dire un système comprenant au moins deux couches de polymères empilées l'une sur l'autre. Cet empilement peut être déposé sur un substrat solide de nature quelconque (oxyde, métal, semi-conducteur, polymère...) selon les applications auxquelles il est destiné. Les différentes interfaces d'un tel système peuvent présenter une configuration « liquide/solide » ou « liquide/liquide ». Ainsi, une couche de polymère supérieure, présentant un état liquide ou visqueux, est déposée sur une couche de polymère sous-jacente qui peut être dans un état solide ou liquide, selon les applications visées.

[0067] La Figure 2 illustre un tel empilement polymérique. Cet empilement est par exemple déposé sur un substrat 10 et comprend par exemple deux couches de polymère 20 et 30 empilées l'une sur l'autre. En fonction des applications visées, la première couche 20 peut être sans un état solide ou liquide/visqueux au moment du dépôt de la deuxième couche supérieure 30, dite top coat TC. La couche 30 de top coat TC est appliquée sur la surface de la couche 20 sous-jacente, par une technique de dépôt classique, par exemple par dépôt à la tournette ou « spin coating », et présente un état liquide/visqueux.

[0068] Le terme « planéité d'un empilement polymérique » au sens de l'invention, s'adresse à toutes les interfaces de l'empilement. Le procédé selon l'invention permet en effet de contrôler la planéité de l'interface entre le substrat 10 et la première couche 20, et/ou la planéité de l'interface entre la première couche 20 et la couche de top coat 30, et/ou la planéité de l'interface entre la couche de top coat 30 et l'air.

[0069] Pour éviter l'apparition d'un phénomène de démouillage de la couche 30 de top coat TC juste après son dépôt sur la couche 20 sous-jacente, et pour éviter un phénomène d'inter-diffusion à l'interface notamment dans le cas d'une configuration liquide /liquide de

l'interface, correspondant au cas représenté sur la Figure 1C, l'invention consiste avantageusement à déposer la couche supérieure 30 sous la forme d'une composition pré-polymère, notée pré-TC, comprenant un ou plusieurs monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s). Par souci de simplification, ces composés sont aussi
5 dénommés « molécules » ou « entités » dans la suite de la description. Cette composition pré-polymère pré-TC est de préférence appliquée par dépôt à la tournette ou « spin coating ». La couche de composition pré-polymère ainsi déposée est ensuite soumise à un traitement thermique afin de provoquer une réaction de réticulation in situ, au sein de la couche de pré-polymère pré-TC déposée et de générer la création d'un polymère TC de grande masse
10 moléculaire par l'intermédiaire de la réticulation des chaines moléculaires constitutives de la couche de composition pré-polymère déposée. Au cours de cette réaction, la taille initiale des chaines croît à mesure que la réaction se propage dans la couche, limitant ainsi fortement la solubilisation de la couche 30 de top coat TC réticulée dans la couche polymère 20 sous-jacente lorsque cette-dernière est dans un état liquide ou visqueux, et retardant d'autant plus
15 l'apparition d'un phénomène de démouillage.

[0070] De préférence, la composition pré-polymère est formulée dans un solvant orthogonal à la première couche 20 de polymère déjà présente sur le substrat, et comprend au moins : une entité chimique monomère, dimère, oligomère ou polymère, ou un mélange
20 quelconque de ces différentes entités, de nature chimique en tout ou partie identique, et comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la propagation de la réaction de réticulation sous l'effet d'un stimulus.

[0071] La composition pré-polymère peut, dans une variante de réalisation, être utilisée sans solvant.

[0072] Selon les entités chimiques monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou
25 polymère(s) de la composition pré-polymère, celle-ci peut en outre comprendre un catalyseur activable thermiquement. Dans ce cas, le catalyseur est choisi parmi des générateurs de radicaux, ou des générateurs d'acide, ou encore des générateurs de base.

[0073] Concernant le système pré-polymère / catalyseur, il convient de faire un compromis pour que la réaction de réticulation puisse avoir lieu à température suffisamment basse, sans
30 pour autant compromettre la stabilité du système au cours du temps lors de son stockage. Le système pré-polymère / catalyseur doit donc être suffisamment stable thermiquement pour pouvoir être stocké convenablement, à basse température si besoin, sans perdre ses propriétés de réticulation / polymérisation. Il doit en outre être suffisamment instable en
35 température pour permettre l'obtention d'une réaction de réticulation / polymérisation à basse température, de préférence de l'ordre de 100°C, durant quelques minutes. Enfin, le catalyseur doit également présenter une température d'évaporation en adéquation avec la température

de réticulation de la composition pré-polymère, afin d'éviter que le catalyseur ne s'évapore avant d'avoir eu la possibilité de réagir.

[0074] De manière préférentielle, dans le cadre de l'invention, au moins une des entités chimiques de la composition pré-polymère présente au moins un atome de fluor et/ou de silicium et/ou de germanium, et/ou une chaîne carbonée aliphatique d'au moins deux atomes de carbone dans sa formule chimique. De telles entités permettent d'améliorer la solubilité de la composition pré-polymère dans un solvant orthogonal à la couche polymère 20 sous-jacente et/ou de moduler efficacement l'énergie de surface de la couche de top coat TC si besoin, notamment pour des applications DSA, et/ou de faciliter le mouillage de la composition pré-polymère sur la couche de (co-)polymère 20 sous-jacente, et/ou de renforcer la tenue de la couche de top-coat TC vis-à-vis d'une étape ultérieure de gravure par plasma.

[0075] Optionnellement, cette composition pré-polymère peut comprendre en outre dans sa formulation :

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

[0076] Le traitement thermique permettant de provoquer la réaction de réticulation consiste à chauffer l'empilement dans une gamme de température comprise entre 0°C et 350°C, de préférence entre 10°C et 300°C et de manière davantage préférée entre 20 et 150°C, durant un temps de préférence inférieur à 15 minutes, de façon encore préférée inférieur à 10 minutes, et de manière davantage préférée inférieur à 5 minutes. De manière encore plus avantageuse, le traitement thermique est inférieur à 110°C pour 2 minutes de réaction.

[0077] La réaction de réticulation peut être obtenue par voie radicalaire, ou par voie ionique ou elle peut résulter d'une réaction de condensation ou d'addition (par exemple, addition de Michael) entre deux dérivés comportant des fonctions chimiques compatibles entre elles. Dans le cas où la réticulation résulte d'une réaction d'addition ou de condensation, la composition pré-polymère peut comprendre, en outre, un co-réactif multi-topique/multifonctionnel.

[0078] Lorsque la polymérisation est radicalaire, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, est (sont) choisi(s) parmi des dérivés comportant des insaturations dans leur structure chimique, choisis parmi des dérivés de type acrylate ou méthacrylate ou vinyliques. Plus particulièrement, le(s)

monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont choisis parmi la liste non exhaustive des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou 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.

5 [0079] Dans ce cas, le catalyseur activable thermiquement est choisi parmi des dérivés 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.

10 [0080] Lorsque la polymérisation est cationique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés comportant des fonctions chimiques de type époxy/oxirane, ou éthers de vinyle, éthers cycliques, thiirane, thietanes, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléique. Le catalyseur, quant à lui, peut être choisi parmi des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate, 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

15 20 les sels d'iodonium ou phosphonium, ou encore les sels d'imidazolium.

[0081] Lorsque la polymérisation/réticulation résulte d'une condensation/addition, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère peuvent être choisis, de façon non exhaustive ou limitante pour l'invention, parmi les systèmes de combinaison entre :

- 25 - un dérivé type thiol ou polythiol et un dérivé de type époxy, thiol/nitrile, thiol/vinyle, ou encore entre
- un dérivé de type silane ou organosilane ou halogénosilane et un dérivé hydroxy ou amino, ou encore entre
- 30 - un dérivé de type amine ou polyamine et un dérivé de type isocyanate, amine/époxy, amine/aldéhyde, amine/cétone.

[0082] Enfin, lorsque la polymérisation est anionique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, époxydes/oxiranes, acrylates, ou encore des dérivés d'isocyanates ou polyisocyanates.

35 [0083] Dans le cas particulier où le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type

cyanoacrylates d'alkyle, la réaction de réticulation peut être spontanée à température ambiante et/ou être catalysée par l'humidité ambiante

- [0084] Selon un premier mode de réalisation, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la composition pré-polymère pré-TC
5 comprennent de préférence des fonctions époxy/oxirane, réactives vis-à-vis de la température, en présence d'un catalyseur de réaction permettant de générer un acide et/ou un co-réactif apte à générer un réactif permettant d'effectuer une réaction d'addition sur les fonctions epoxy. Le rapport pré-polymère/ (catalyseur + additif) est de préférence au maximum de 1 :1 en masse.
- 10 [0085] Dans ce cas, les entités monomères et/ou oligomères et/ou polymères de la composition peuvent par exemple être choisies parmi des copolymères à base de chimie acrylate, présentant une architecture de monomères, tels qu'un copolymère statistique ou gradient de glycidylmethacrylate-co-trifluoroethylemethacrylate-co-hydroxyethylemethacrylate ou encore de glycidylmethacrylate-co-trifluoroethylemethacrylate-co-butylmethacrylate.
- 15 [0086] Selon ce premier mode de réalisation de l'invention le catalyseur est choisi parmi l'un au moins des composés suivants : 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, le trifluoroacétate d'ammonium ou le
20 trifluorométhane sulfonate d'ammonium, les sels de pyridinium comme le para-toluènesulfonate de pyridinium, 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
25 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.
- [0087] Le co-réactif, quant à lui, est choisi parmi l'un au moins des réactifs suivants : les thiols ou polythiols tels que le pentaerythritol-tetrakis(3mercaptopropionate) ; les imidazoles et dérivés imidazoliums ; les anhydrides d'acide, comme par exemple l'anhydride succinique ou
30 encore l'anhydride maléique ; les hydrazines.
- [0088] La plupart des systèmes thermodurcissables connus sont constitués d'un mélange de deux composés réagissant l'un avec l'autre à la température souhaitée, le mélange étant effectué juste avant emploi du fait de la réactivité élevée du système. Cependant, pour certaines applications, comme par exemple celles dédiées à l'électronique, dans lesquelles il
35 est nécessaire de doser précisément les constituants du mélange à chaque fois qu'ils sont déposés sur une couche sous-jacente, le fait de mélanger les deux composés juste avant

emploi apparait compliqué à mettre en œuvre pour réaliser la couche top coat d'un empilement polymérique. Par conséquent, les composés constitutifs de la composition pré-polymère, c'est-à-dire le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) et le catalyseur doivent pouvoir être mélangés en solution. La composition pré-polymère, dont la réaction de réticulation est activée par une montée en température, doit en outre être suffisamment stable dans le temps pour éviter tout problème de dégradation des propriétés chimiques.

[0089] Le solvant de la couche de pré-polymère est choisi de façon à être entièrement « orthogonal » au système polymérique de la couche sous-jacente afin d'éviter une possible re-dissolution de ce polymère dans le solvant de la couche pré-polymère lors de l'étape de dépôt (par spin-coating par exemple). Les solvants de chaque couche respective seront donc très dépendants de la nature chimique du matériau polymère déjà déposé sur le substrat. Ainsi, si le polymère déjà déposé est peu polaire/protique, son solvant étant sélectionné parmi les solvants peu polaires et/ou peu protiques, la couche pré-polymère pourra donc être solubilisée et déposée sur la première couche polymère à partir de solvants plutôt polaires et/ou protiques.

Inversement, si le polymère déjà déposé est plutôt polaire/protique, les solvants de la couche pré-polymère pourront être choisis parmi les solvants peu polaires et/ou peu protiques. Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, mais sans pour autant que cela soit restrictif compte tenu de ce qui a été exposé précédemment, la couche pré-polymère est déposée à partir de solvants/mélanges de solvants polaires et/ou protiques. De façon plus précise, les propriétés de polarité/proticité des différents solvants sont décrites suivant la nomenclature des paramètres de solubilité de Hansen (Hansen, Charles M. (2007) *Hansen solubility parameters: a user's handbook*, CRC Press, ISBN 0-8493-7248-8), où l'appellation « δ_d » représente les forces de dispersion entre molécules solvant/soluté, « δ_p » représente l'énergie des forces dipolaires entre molécules, et « δ_h » représente l'énergie des forces de liaisons hydrogènes possibles entre molécules, dont les valeurs sont tabulées à 25°C. Dans le cadre de l'invention, on définit par « polaire et/ou protique » un solvant/molécule ou mélange de solvants présentant un paramètre de polarité tel que $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ et/ou un paramètre de liaison hydrogène tel que $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$. De la même façon, un solvant/molécule ou mélange de solvants est défini par « peu polaire et/ou protique » lorsque les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que $\delta_p < 10 \text{ MPa}^{1/2}$ et/ou $\delta_h < 10 \text{ MPa}^{1/2}$, et de façon préférée $\delta_p \leq 8 \text{ MPa}^{1/2}$ et/ou un paramètre de liaison hydrogène tel que $\delta_h \leq 9 \text{ MPa}^{1/2}$.

[0090] Selon un mode de réalisation préféré mais non restrictif de l'invention, le solvant de la composition pré-polymère peut par exemple être choisi parmi des solvants polaires protiques et/ou polaires aprotiques tels que par exemple des alcools comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2- propanol, l'hexafluoroisopropanol ; ou l'eau ; le diméthylsulfoxyde (DMSO); le diméthylformamide ; l'acétonitrile ; les diols tels que l'éthylene glycol ou le

propylène glycol ; le diméthylacétamide, la gammabutyrolactone, le lactate d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.

[0091] D'une manière plus générale, dans le cadre d'un des modes de réalisation préférentiels mais non exhaustif de l'invention, les différents constituants de la couche pré-polymère sont solubles et stables dans des solvants dont les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ et/ou $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ comme définis précédemment, et avec le paramètre de dispersion $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$.

[0092] De préférence, la température T_r de réticulation est inférieure à la température de transition vitreuse T_g de la couche polymère 20 sous-jacente afin de garantir l'absence d'un phénomène de démouillage.

[0093] Toutefois, dans certains cas, la température de réticulation T_r peut être supérieure à la température de transition vitreuse T_g de la couche polymère 20 sous-jacente. Dans une telle situation, l'empilement de la couche polymère 20 et de la couche de composition pré-polymère 30 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 de la composition pré-polymère pour former la couche top coat TC réticulée et l'apparition d'un phénomène de démouillage de la couche de composition pré-polymère déposée. Afin de garantir l'absence complète de déformation de l'empilement, dû au démouillage de la couche de composition pré-polymère avant sa 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.

[0094] Pour cela, le catalyseur 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 T_r 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.

[0095] 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.

[0096] Si la réaction de réticulation résulte de réactions d'addition/condensation, un co-réactif peut être choisi parmi les thiols ou polythiols tels que le pentaerythritol-tetrakis(3mercaptopropionate) ; les imidazoles et dérivés imidazoliums ; les anhydrides d'acide, comme par exemple l'anhydride succinique ou encore l'anhydride maléïque ; les hydrazines. Un tel co-réactif permet également 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 pouvant être de préférence inférieure à 150°C.

[0097] Si la réaction de réticulation a lieu selon une réaction radicalaire, le catalyseur peut également être choisi parmi 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.

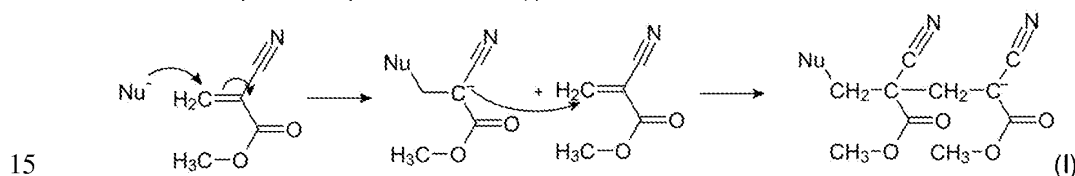
[0098] De préférence, le catalyseur ou le réactif/co-réactant (dans le cas de réticulation résultant de réactions d'addition/condensation) est introduit dans la composition pré-polymère avec un taux massique inférieur ou égal à 80% du poids total sec de la composition.

[0099] Dans un deuxième mode de réalisation, la composition pré-polymère pré-TC comprend un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) multifonctionnels, tels que des dérivés cyanoacrylates. Ces dérivés cyanoacrylates sont choisis parmi l'un au moins des composés suivants : les cyanoacrylate d'alkyles, linéaires ou branchés, tels que cyanoacrylate de méthyle, le cyanoacrylate d'éthyle, le cyanoacrylate de butyle, ou le cyanoacrylate d'octyle, cyanoacrylate de neopentyl, cyanoacrylate d'octadecyl, ou encore le cyanoacrylate de 2ethylphenyl, ou encore les cyanoacrylate d'alkylalkoxy, comme le cyanoacrylate de 2-ethoxyéthyle, ou le cyanoacrylate de tetrahydrofurfuryl, ou le cyanoacrylate de trifluoropropyl, ou perfluororo alkyle cyanoacrylate.

[0100] Dans ce cas, la présence d'un catalyseur au sein de la composition pré-polymère n'est pas nécessaire, puisque la réaction de polymérisation/réticulation de ces dérivés est spontanée à température ambiante (c'est-à-dire à une température comprise entre 15°C et

30°C). Pour permettre l'obtention d'une réaction spontanée, la température de réticulation T_r doit être inférieure à la température de transition vitreuse T_g de la couche polymère sous-jacente. De plus, la température de transition vitreuse la plus haute de la première couche polymère sous-jacente doit être elle-même supérieure à la température ambiante, c'est-à-dire supérieure à 25°C.

[0101] Selon ce mode de réalisation, le composé réactif (de type cyano-acrylate) se présente seul dans sa phase, ou en mélange avec un autre dérivé cyanoacrylate portant des substituants différents, et à l'état initial de monomère ou sous forme de mélange de monomères présentant les mêmes fonctions chimiques assurant la réticulation. La réaction de réticulation peut alors être simplement induite par l'humidité de l'atmosphère ambiante, selon le mécanisme représenté par la réaction (I) ci-dessous.



[0102] Une dispense d'eau ou d'alcool sur la couche de composition pré-polymère peut en outre être réalisée afin d'accélérer la réaction de réticulation.

[0103] Dans ce cas, la réaction de réticulation a alors lieu à température très modérée, typiquement comprise entre 5°C et 100°C et de préférence inférieure ou égale à 30°C. De plus, cette réaction de réticulation présente l'avantage d'être rapide, typiquement de quelques dizaines de secondes à quelques minutes et dans tous les cas inférieure à 5 minutes.

[0104] Les monomères de type cyanoacrylates peuvent être stockés sans dégradation durant un laps de temps correct, de quelques semaines à quelques mois, moyennant quelques précautions élémentaires, telles que par exemple un stockage sous atmosphère sèche / contrôlée, à faible température etc...

[0105] Le monomère ou mélange de monomères peut être dissout dans un solvant orthogonal à la couche polymère 20 sous-jacente qui peut par exemple être choisi parmi des solvants polaires protiques et/ou polaires aprotiques cités ci-dessus tels que par exemple des alcools comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2- propanol, l'hexafluoroisopropanol ; ou l'eau ; le diméthylsulfoxyde (DMSO); le diméthylformamide ; l'acétonitrile ; les diols tels que l'éthylene glycol ou le propylène glycol ; le diméthylacétamide, la gammabutyrolactone, le lactate d'éthyle ou un mélange de ceux-ci. De préférence, dans le cadre de ce deuxième mode de réalisation, le solvant est polaire aprotique.

[0106] Dans certains cas, lorsque le monomère ou mélange de monomères présente une faible viscosité à température ambiante, par exemple inférieure à 50 centipoises, alors il pourra être déposé pur sur la couche sous-jacente, c'est-à-dire sans solvant.

[0107] D'un point de vue pratique, la température de réticulation pourra être obtenue par exemple via une simple plaque chauffante, sans pour autant que ce seul exemple soit limitant pour la présente invention. Ainsi, dans un autre exemple, il est possible de chauffer la couche de composition pré-polymère au moyen d'un laser infra-rouge ou d'une lampe à spectre large bande dont les longueurs d'ondes sont localisées dans l'infra-rouge, telles que de 800 à 1500nm, par exemple.

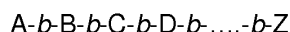
[0108] L'invention telle que décrite ci-dessus s'applique à n'importe quel type d'empilement polymérique. Parmi les applications diverses et variées de tels empilements, la demanderesse s'est plus particulièrement intéressée à la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, ou DSA. Cependant, l'invention ne se limite pas à cet exemple qui est donné à titre illustratif et aucunement limitatif. En effet, dans le cadre d'une telle application, la couche supérieure top coat TC doit en outre répondre à d'autres exigences supplémentaires, afin notamment de permettre aux nano-domaines du copolymère sous-jacent de s'orienter perpendiculairement aux interfaces.

[0109] La Figure 3 illustre un tel empilement polymérique dédié à une application dans le domaine de l'électronique organique. Cet empilement est déposé sur la surface d'un substrat 10. La surface du substrat est préalablement neutralisée ou pseudo-neutralisée par une technique classique. Pour cela, le substrat 10 comporte ou non des motifs, lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchainement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs (BCP), lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs (BCP) par une technique dite de chimie-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée. Un exemple particulier consiste à greffer une couche 11 d'un copolymère statistique comportant un ratio judicieusement choisi des mêmes monomères que ceux du copolymère à blocs BCP 20 déposé pardessus. La couche 11 du copolymère statistique permet d'équilibrer l'affinité initiale du substrat pour le copolymère à blocs BCP 20. La réaction de greffage peut être obtenue par un moyen quelconque thermique, photochimique ou encore par oxydo-réduction par exemple. Puis, une couche top coat TC 30 est déposée sur la couche de copolymère à blocs BCP 20. Cette couche TC 30 ne doit présenter aucune affinité préférentielle vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs 20 afin que les nano-domaines 21, 22 qui se créent au moment du recuit à la température d'assemblage T_{ass}, s'orientent perpendiculairement aux interfaces, tel qu'illustré sur la Figure 3. Le copolymère à blocs est nécessairement liquide/visqueux à la température d'assemblage, afin de pouvoir se nano-structurer. La couche 30 de top coat TC est également déposée sur le copolymère à blocs 20 dans un état liquide/visqueux. L'interface

entre les deux couches polymères est donc dans une configuration liquide/liquide propice aux phénomènes d'inter-diffusion et de démouillage.

[0110] En ce qui concerne la couche 20 de copolymère à blocs à nano-structurer, encore noté BCP, il comprend « n » blocs, n étant un nombre entier quelconque supérieur ou égal à

5 2. Le copolymère à blocs BCP est plus particulièrement défini par la formule générale suivante :



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

[0111] Chacun des blocs « i »... « j » du copolymère à blocs BCP à nano-structurer peut donc potentiellement s'écrire sous la forme : $i = a_i-co-b_i-co-...-co-z_i$, avec $i \neq ... \neq j$, en tout ou partie.

15 [0112] La fraction volumique de chaque entité $a_i...z_i$ peut aller de 1 à 99%, en unités de monomère, dans chacun des blocs i... j du copolymère à blocs BCP.

[0113] La fraction volumique de chacun des blocs i... j peut aller de 5 à 95% du copolymère à blocs BCP.

20 [0114] 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.

[0115] 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

30

[0116] La masse moléculaire du copolymère à blocs BCP peut aller de 1000 à 500000 g.mol⁻¹.

[0117] Le copolymère à blocs BCP peut présenter n'importe quel type d'architecture : linéaire, en étoile (tri- ou multi-bras), greffé, dendritique, peigne.

- 5 [0118] Chacun des blocs $i, \dots j$ d'un copolymère à blocs, présente une énergie de surface notée $\gamma_i, \dots \gamma_j$, qui lui est propre et qui est fonction de ses constituants chimiques, c'est-à-dire de la nature chimique des monomères ou co-monomères qui le composent. De même, chacun des matériaux constitutifs d'un substrat présentent leur propre valeur d'énergie de surface.

- 10 [0119] Chacun des blocs $i, \dots j$ du copolymère à blocs présente en outre un paramètre d'interaction de type Flory-Huggins, noté : χ_{ix} , lorsqu'il interagit avec un matériau « x » donné, qui peut être un gaz, un liquide, une surface solide, ou une autre phase de polymère par exemple, et une énergie inter-faciale notée « γ_{ix} », avec $\gamma_{ix} = \gamma_i - (\gamma_x \cos \theta_{ix})$, où θ_{ix} est l'angle de contact 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} .

- 15 [0120] Il existe une relation liant γ_i et le paramètre de solubilité d'Hildebrand δ_i d'un matériau i donné, tel que décrit dans le document Jia & al., *Journal of Macromolecular Science*, B, **2011**, 50, 1042. De fait, le paramètre d'interaction de Flory Huggins entre deux matériaux donnés i et x est indirectement lié aux énergies de surfaces γ_i et γ_x propres aux matériaux, on pourra par conséquent soit parler en termes d'énergies de surface, soit en termes de paramètre
- 20 d'interaction pour décrire le phénomène physique apparaissant à l'interface des matériaux.

[0121] 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.

- 25 [0122] De la même manière que décrite précédemment pour un empilement quelconque de polymères, la couche supérieure 30, qui est déposée sur la couche 20 de copolymère à blocs BCP, se présente sous la forme d'une composition pré-polymère, notée pré-TC, et comprend un ou plusieurs monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s). Grâce à l'activation thermique de la couche de composition pré-polymère ainsi déposée, une
- 30 réaction de réticulation des chaînes moléculaires constitutives de la couche de pré-polymère se met en place in situ, au sein de la couche de pré-polymère pré-TC déposée, et génère la création d'un polymère TC de grande masse moléculaire. Il se crée alors une unique chaîne de polymère extrêmement peu miscible avec le copolymère à blocs BCP sous-jacent, limitant ainsi fortement la solubilisation de la couche 30 top coat TC dans la couche 20 de copolymère
- 35 à blocs BCP sous-jacente et retardant d'autant plus l'apparition d'un phénomène de démouillage. Ainsi, la thermo-réticulation/thermo-polymérisation de la couche 30 de top coat

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

[0123] Une telle couche de top coat TC ainsi réticulée présente une énergie de surface, à la température permettant l'auto-assemblage du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent, comprise entre 10 et 50 mN/m, de préférence entre 20 et 45 mN/m et de manière davantage préférée entre 25 et 40 mN/m.

[0124] Néanmoins, la réaction de thermo-réticulation/thermo-polymérisation fait intervenir des espèces chimiques, tels que des carbanions, carbocations ou radicaux, qui sont plus réactives qu'une simple couche top coat non réticulable. Il est par conséquent possible, dans certains cas, que ces espèces chimiques puissent diffuser et possiblement dégrader le copolymère à blocs BCP 20. Une telle diffusion est toutefois très limitée, sur une épaisseur de quelques nanomètres au maximum et dans tous les cas inférieure à 10nm, du fait du caractère non-miscible des couches top coat TC 30 et de copolymère à blocs BCP 20. Du fait d'une telle diffusion, l'épaisseur effective de la couche de copolymère à blocs peut s'en trouver alors amoindrie. Pour compenser cette possible diffusion, le copolymère à blocs BCP 20 peut être déposé sur une épaisseur ($e + E$) plus importante, par exemple au moins égale à 1,5 fois l'épaisseur minimale e du copolymère à blocs. Dans ce cas, après la nano-structuration et au moment du retrait de la couche de top coat TC, la surépaisseur E de copolymère à blocs est également retirée pour ne conserver que la partie inférieure, d'épaisseur minimale e , du copolymère à blocs.

[0125] Quoiqu'il en soit, si elle a lieu, la diffusion étant limitée sur une épaisseur de quelques nanomètres au maximum, elle forme une couche intermédiaire comprenant un mélange intime des constituants du copolymère à blocs BCP 20 et de la couche de top coat TC 30. Cette couche intermédiaire présente alors une énergie de surface intermédiaire, comprise entre celle du top coat TC 30 pur et celle de la moyenne des énergies de surface des blocs du copolymère à blocs BCP 20, de sorte qu'elle ne présente pas d'affinité particulière avec l'un des blocs du copolymère à blocs BCP et permet donc d'orienter les nano-domaines du copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent perpendiculairement aux interfaces.

[0126] De manière avantageuse, le dépôt d'une couche de pré-polymère suivi de sa réticulation, permet de s'affranchir des problèmes liés à la nécessité de synthétiser un matériau de top coat de masse moléculaire élevée. Il suffit en effet de synthétiser des monomères, dimères, oligomères ou polymères dont les masses moléculaires sont bien plus raisonnables,

typiquement de l'ordre de un ordre de grandeur en moins, limitant ainsi les difficultés et les conditions opératoires propres à l'étape de synthèse chimique. La réticulation de la composition de pré-polymère permet ensuite de générer in situ ces masses moléculaires élevées.

[0127] Le fait de déposer une composition pré-polymère, comprenant des monomères, dimères, oligomères ou polymères de masse moléculaire bien moins élevée qu'un matériau de top coat non réticulé, permet en outre d'élargir la gamme possible de solvants pour le matériau de top coat TC, ces solvants devant être orthogonaux au copolymère à blocs BCP.

[0128] La plupart des systèmes thermodurcissables connus sont constitués d'un mélange de deux composés réagissant l'un avec l'autre à la température souhaitée, le mélange étant effectué juste avant emploi du fait de la réactivité élevée du système. Cependant, le fait de mélanger les deux composés juste avant emploi apparaît compliqué à mettre en œuvre pour réaliser une couche top coat d'un empilement polymérique dédié à la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé. En effet, dans un tel cas, il faudrait être en mesure de doser précisément les constituants du mélange, à chaque fois qu'ils sont déposés sur une couche de copolymère à blocs BCP sous-jacente, pour pouvoir garantir que la couche de top coat TC réticulée soit neutre vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs BCP et s'assurer ainsi que les nano-domaines du copolymère à blocs puissent s'orienter perpendiculairement aux interfaces au moment du recuit à la température d'assemblage. Or, lorsqu'un mélange de deux composés chimiques est en jeu, la neutralité de la couche de top coat TC réticulée peut dépendre du ratio entre les deux composés.

[0129] Par conséquent, les composés constitutifs de la composition pré-polymère doivent pouvoir être mélangés en solution. La composition pré-polymère, dont la réaction de réticulation est activée par une montée en température, doit en outre être suffisamment stable dans le temps pour éviter tout problème de dégradation des propriétés chimiques.

[0130] De la même manière que décrite ci-dessus et selon le premier mode de réalisation, la composition pré-polymère comprend un mélange de monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), possédant de préférence des fonctions époxy/oxirane, et d'un catalyseur de réaction et/ou d'un co-réactif, en solution.

[0131] Selon le premier mode de réalisation de l'invention les monomères/oligomères/polymères de la composition peuvent par exemple être choisis parmi des copolymères à base de chimie acrylate, présentant une architecture de monomères, tels qu'un copolymère statistique ou gradient glycidylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate-co-hydroxyethylmethacrylate ou encore glycidylmethacrylate-co-trifluoroethylmethacrylate-co-butylmethacrylate.

[0132] Le catalyseur est choisi parmi l'un au moins des composés suivants : 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, le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, les sels de pyridinium comme le para-toluènesulfonate de pyridinium,, ou l'acide ascorbique et ses dérivés, choisis parmi
- 5 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.
- 10 [0133] Le co-réactif, utilisé lorsque la réaction de réticulation/ résulte de réactions d'addition/condensation, est choisi parmi les thiols ou polythiols tels que le pentaerythritol-tetrakis(3mercaptopropionate) ; les imidazoles et dérivés imidazoliums ; les anhydrides d'acide, comme par exemple l'anhydride succinique ou encore l'anhydride maléïque ; les hydrazines.
- 15 [0134] Dans ce cas, l'énergie de surface totale du matériau de top coat TC réticulé/ sera modulée par la nature chimique du groupement qui s'additionne sur la fonction réactive. Ainsi, si on considère l'addition de tri-phényl amine (TPA) sur du glycidylméthacrylate (GMA), il faudra prendre en compte le couple GMA/TPA plutôt que GMA seul pour le calcul de l'énergie de surface.
- 20 [0135] Le solvant de la composition pré-polymère peut par exemple être choisi parmi des solvants polaires protiques tels que par exemple des alcools comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2- propanol, l'hexafluoroisopropanol ; ou l'eau ; le diméthylsulfoxyde (DMSO) ; le diméthylformamide ; l'acétonitrile ; les diols tels que l'éthylene glycol ou le propylène glycol ; le diméthylacétamide, la gammabutyrolactone, le lactate d'éthyle ou un
- 25 mélange de ceux-ci..
- [0136] Il convient également de s'assurer que le solvant de la composition pré-polymère est orthogonal au copolymère à blocs BCP 20 sur lequel la composition pré-polymère est déposée sous forme de couche, afin de ne pas re-dissoudre le copolymère à blocs au moment du dépôt.
- 30 [0137] Afin d'obtenir une couche 30 de top coat TC réticulée qui soit neutre vis-à-vis du copolymère à blocs 20 sous-jacent, c'est-à-dire qui ne présente pas d'affinité particulière vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs, la composition de pré-polymère pré-TC comprend de préférence des molécules (monomère(s), dimère(s), oligomère(s) ou polymère(s)) qui présentent les mêmes fonctions chimiques époxy/oxirane qui permettent
- 35 d'assurer la réticulation, mais des groupements chimiques différents afin de pouvoir moduler l'énergie de surface globale du matériau et d'obtenir une couche de top coat TC réticulée qui

soit neutre vis-à-vis des blocs de copolymère à blocs sous-jacent. Un exemple de ce type de matériau peut être obtenu par exemple à travers la réticulation d'un polymère statistique à partir de trois co-monomères, comme un poly(glycidyl-co-trifluoroéthylemethacrylate-co-hydroxyéthylemethacrylate), où les unités glycidyl assurent la réticulation intermoléculaires des chaines, et où le ratio trifluoroéthylemethacrylate (unité présentant une faible énergie de surface du fait de la présence des atomes de fluors) et hydroxyéthylemethacrylate (unité présentant une forte énergie de surface du fait de la présence de la fonction chimique hydroxy, et favorisant la solubilisation du matériau dans les solvants polaires protiques) permet de moduler l'énergie de surface recherchée.

[0138] De préférence, la température de réticulation T_r de la couche de composition pré-polymère pré-TC est très inférieure à la température de transition vitreuse du copolymère à blocs 20 BCP sous-jacent, elle-même inférieure à la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs BCP permettant de le nano-structurer en nano-domaines, pour une durée de réaction de quelques secondes à quelques minutes maximum, de préférence inférieure à 15minutes, de façon encore préférée inférieure à 10minutes, et de manière avantageuse inférieure à 5minutes, ceci afin de garantir un rendement de conversion de la couche de composition pré-polymère en couche polymère réticulée le plus important possible. Typiquement, mais de façon non limitante pour l'invention, de préférence la température de réticulation est comprise entre 0°C et 350°C, de façon encore préférée comprise entre 10°C et 300°C, et de manière avantageuse comprise entre 20°C et 150°C. De préférence, la température de transition vitreuse la plus haute du copolymère à blocs BCP est comprise entre 20°C et 350°C, et de façon préférée comprise entre 30°C et 150°C. De préférence la température d'assemblage du copolymère à blocs BCP est supérieure à 50°C et de façon préférée supérieure à 100°C.

[0139] Néanmoins, si la température de réticulation T_r de la couche de composition pré-polymère pré-TC est supérieure à la température de transition vitreuse T_g du copolymère à blocs 20 BCP sous-jacent, dans ce cas, la réticulation doit être « flash » afin de s'assurer de la réticulation totale de la couche et de l'absence de tout phénomène de démouillage. Pour cela, les catalyseurs ou co-réactifs de type polyamine, sels d'ammonium, ou acide ascorbique et ses dérivés ou phénol et les dérivés phénoliques cités ci-dessus, permettent d'obtenir des réticulations en quelques secondes.

[0140] Enfin, dans ce cas, la température de réticulation T_r de la couche de composition pré-polymère pré-TC peut être soit inférieure soit supérieure à la température d'assemblage T_{ass} du copolymère à blocs BCP sous-jacent. Lorsqu'elle est supérieure à la température d'assemblage, compte tenu de la réversibilité des transitions ordre/désordre ou ordre/ordre, un recuit d'assemblage ultérieurement à la réticulation de la couche de top coat TC, permet de ré-

assembler le copolymère à blocs BCP sous-jacent qui aura été possiblement désordonné lors de l'étape de réticulation.

[0141] Selon le deuxième mode de réalisation, la composition pré-polymère pré-TC comprend un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) multifonctionnels, tels que des dérivés cyanoacrylates. Dans ce cas, la présence d'un catalyseur au sein de la composition pré-polymère n'est pas nécessaire, car la réaction de polymérisation/réticulation est spontanée à température ambiante, et catalysée par l'humidité ambiante. Selon ce mode de réalisation, il faut que le copolymère à blocs sous-jacent soit solide à la température de réticulation de la couche de composition pré-polymère. Pour cela, la température de réticulation T_r de la couche de composition pré-polymère doit être inférieure à la température de transition vitreuse T_g la plus haute du copolymère à blocs BCP ($T_r < T_g^{\text{BCP}}$) et le copolymère à blocs doit présenter au moins un bloc dont au moins 40% de la composition présente une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante, c'est-à-dire supérieure à 25°C. Dans ce cas, le composé réactif, de type cyano-acrylate, se présente seul dans sa phase et à l'état initial de monomère ou sous forme de mélange de monomères présentant chacun les mêmes fonctions chimiques assurant la réticulation, mais chacun des monomères portant des groupements chimiques différents (tels que des groupements ester différents) afin d'assurer la modulation de l'énergie de surface globale du matériau et obtenir une couche de top coat TC réticulé neutre vis-à-vis du copolymère à blocs BCP sous-jacent. La réaction de réticulation peut alors être simplement induite par l'humidité de l'atmosphère ambiante, ou bien une dispense d'eau ou d'alcool sur la couche de composition pré-polymère peut être réalisée afin d'accélérer la réaction de réticulation.

[0142] Dans ce cas, la réaction de réticulation a alors lieu à température très modérée, typiquement comprise entre 15°C et 100°C et de préférence inférieure ou égale à 40°C. De plus, cette réaction de réticulation présente l'avantage d'être rapide, typiquement de quelques dizaines de secondes à quelques minutes et dans tous les cas inférieure à 5 minutes.

[0143] Dans le but de limiter encore plus un possible phénomène de démouillage de la couche top coat TC 30, la rigidité (mesurée par exemple à travers l'estimation du module d'Young du top-coat TC une fois réticulé ou polymérisé) et la température de transition vitreuse de la couche de top coat peuvent être renforcés par l'introduction, dans la composition de pré-polymère pré-TC, de co-monomères rigides choisis parmi des dérivés comportant soit un/des cycle(s) aromatique(s) dans leur structure, soit des structures aliphatiques mono ou multicycliques, et présentant une/des fonction(s) chimique(s) adaptée(s) à la réaction de réticulation visée. Plus particulièrement, ces co-monomères rigides sont choisis parmi des dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques, anthracéniques, acrylate ou méthacrylate d'adamantyl.

[0144] Toutefois, dans le cadre d'applications de nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, il convient de s'assurer que le top coat TC une fois formé, ne correspond pas à un réseau poreux ou multiphasiques, afin d'éviter d'éventuels problèmes d'inhomogénéités/démixions du top coat TC pour le copolymère à blocs BCP sous-jacent. A cet effet, la composition pré-

5 polymère pré-TC peut comprendre des plastifiants et/ou agents de mouillage en tant qu'additifs si besoin. Dans le cadre d'autres applications, telles que la fabrication de membranes ou d'implants biocompatibles par exemple, il peut au contraire être intéressant que le top coat TC une fois formé, corresponde à un tel réseau poreux ou multiphasique.

[0145] Afin de pouvoir fabriquer un masque de nano-lithographie par exemple, une fois la

10 couche top coat TC réticulée, l'empilement obtenu, présentant une interface BCP/TC nette et une surface parfaitement plane, est soumis à un recuit à une température d'assemblage T_{ass}, pendant une durée déterminée, de préférence inférieure à 10 minutes et de manière davantage préférée inférieure à 5 minutes, afin de provoquer la nano-structuration du copolymère à blocs. Les nano-domaines 21, 22 qui se forment s'orientent alors perpendiculairement aux interfaces

15 neutralisées du copolymère à blocs BCP.

[0146] Puis, une fois le copolymère à blocs organisé, la couche top coat TC peut être retirée.

[0147] Une manière de retirer la couche top coat TC réticulée consiste à utiliser la gravure sèche, tel que le plasma par exemple avec une chimie de gaz appropriée, telle qu'une base

20 d'oxygène majoritaire dans un mélange avec un gaz plutôt inerte tel que He, Ar, N₂ par exemple. Une telle gravure sèche est d'autant plus avantageuse et aisée à réaliser si le copolymère à blocs BCP 20 sous-jacent contient par exemple du Silicium dans un de ses blocs, agissant alors comme une couche d'arrêt de gravure.

[0148] Une telle gravure sèche peut aussi être intéressante dans le cas où le copolymère

25 à blocs BCP sous-jacent a été déposé avec une surépaisseur E et où non seulement la couche top coat TC doit être retirée mais aussi la surépaisseur E de copolymère à blocs. Dans ce cas, la chimie des gaz constitutifs du plasma devra être ajustée en fonction des matériaux à retirer afin de ne pas présenter une sélectivité particulière pour un bloc du copolymère à blocs BCP. La couche top coat TC et la surépaisseur E du copolymère à blocs BCP peuvent alors être

30 retirées de manière simultanée ou successive, dans un même bâti de gravure, par gravure plasma en ajustant la chimie des gaz en fonction des constituants de chacune des couches à retirer.

[0149] De la même manière, au moins un des blocs 21, 22 du copolymère à blocs BCP 20, est retiré de manière à former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.

35 Ce retrait du (des) blocs peut également être réalisé dans le même bâti de gravure sèche,

successivement au retrait de la couche top coat TC et de l'éventuelle surépaisseur E de copolymère à blocs.

[0150] Il est en outre possible de sélectionner des zones de la couche de pré-polymère destinées à être réticulées et d'autres zones destinées à rester à l'état de couche amorphe de pré-polymère. Dans ce cas, l'empilement substrat / BCP/ pré-TC est soumis à un recuit haute température 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 via un moyen mécanique tel qu'une pointe chauffante d'un microscope à force atomique, ou encore un procédé type « roll-to-roll », dans lequel un rouleau nano-structuré chauffé est mis en contact avec la surface de la couche de composition pré-polymère par impression. Ce traitement thermique localisé de certaines zones de la couche pré-polymère doit permettre une réticulation de type « flash ».

[0151] Dans le cadre de l'application du procédé selon l'invention à la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, les zones réticulées de top coat présentent une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, tandis que les zones de top coat non réticulées peuvent présenter une affinité préférentielle avec au moins l'un des blocs du copolymère à blocs sous-jacent. Il devient alors possible de définir des zones d'intérêt sur le même empilement, où la couche de pré-polymère préTC pourra être réticulée, par thermo-réticulation, et d'autres zones où la couche de pré-polymère préTC restera à l'état amorphe non réticulé. Dans ce cas, les motifs du copolymère à blocs BCP sous-jacent seront perpendiculaires aux interfaces dans des zones situées en regard des zones du top coat neutre ayant été chauffées et réticulées, alors qu'ils seront au contraire orientés parallèlement aux interfaces dans les autres zones, situées en regard des zones non chauffées et donc non réticulées. Les motifs orientés parallèlement aux interfaces ne peuvent alors pas être transférés dans le substrat sous-jacent lors d'étapes ultérieures de gravures.

[0152] Pour ce faire, le procédé suivant peut simplement être réalisé. La couche de pré-polymère pré-TC est déposée, puis des zones d'intérêt de cette couche sont chauffées localement, au moyen d'un laser infrarouge par exemple. La couche obtenue est alors rincée dans le solvant ayant servi à son dépôt par exemple, le solvant étant lui-même orthogonal au copolymère à blocs. Ce rinçage permet d'enlever les zones de composition pré-polymère n'ayant pas été chauffées et donc n'ayant pas réticulé. De manière optionnelle, un autre matériau pré-polymère, non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, peut être déposé dans les zones préalablement non traitées thermiquement et ayant été rincées, donc dépourvues de couche de top coat, puis ledit matériau pré-polymère non neutre est soumis à

un traitement thermique localisé afin de le réticuler/polymériser aux endroits prédéfinis. L'empilement est ensuite soumis à un recuit à la température d'assemblage afin que le copolymère à blocs se structure. Dans ce cas, les nano-domaines situés en regard des zones neutres réticulées de la couche top coat TC, sont orientés perpendiculairement aux interfaces, alors que les nano-domaines en regard des zones dépourvues de top coat neutre et réticulé sont orientés parallèlement aux interfaces.

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention :

Exemple 1 : copolymère à blocs utilisé

[0153] Les copolymères à bloc poly(1,1 diméthylsilacyclobutane)-*bloc*-polystyrène (« PDMSB-*b*-PS ») utilisés ont été synthétisés par polymérisation anionique séquentielle, tel que déjà reporté dans l'art antérieur (K. Aissou & al., *Small*, **2017**, 13, 1603777). Le copolymère à bloc n°1 plus particulièrement utilisé ici présente une masse moléculaire en nombre (Mn) de 17 000 g/mol, avec un indice de polydispersité de 1,09 mesuré par chromatographie d'exclusion stérique (SEC en anglais) avec des étalons polystyrène. La caractérisation montre une composition de 51% PS (en masse) et 49% PDMSB (en masse). Le copolymère à bloc n°2 plus particulièrement utilisé ici présente une masse moléculaire en nombre (Mn) de 14 000 g/mol, avec un indice de polydispersité de 1,07. La caractérisation montre une composition de 51% PS (en masse) et 49% PDMSB. La période du copolymère à bloc n°1 est mesurée à ~18nm, celle du n°2 est mesurée à ~14nm via une transformée de Fourier rapide (FFT) d'images prises par microscopie électronique à balayage (MEB), sur des films autoorganisés. Comme décrit dans la littérature citée, le bloc « PDMSB » contient du silicium dans sa composition.

Exemple 2 : synthèse des couches de passivation de surface et couches de top-coat

[0154] Les copolymères ou homopolymères utilisés dans le cadre de l'invention ont été synthétisés par des méthodes standard telles que la NMP (nitroxyde mediated polymerization, par exemple avec un amorceur tel que l'amorceur d'Arkema commercialisé sous la dénomination BlocBuilder®) ou radicalaire classique (avec un amorceur comme l'azobisisobutyronitrile), connues de l'homme du métier. Les masses molaires en nombre obtenues sont typiquement de l'ordre de Mn~5000-10000 g/mol. Le polymère utilisé comme sous-couche de neutralisation est un homopolymère de polyméthacrylate de 2-ethylhexyle. Le copolymère utilisé comme couche de top-coat présente une architecture de type copolymère de poly(méthacrylate de glycidyl-co-méthacrylate de trifluoroéthyle-co-méthacrylate d'hydroxyéthyle), noté par la suite en abrégé « PGFH », de compositions « GFH » variables, allant de 25/3/72 à 25/47/28, en compositions massiques. Sans autres spécifications explicitement mentionnées, les résultats obtenus étant équivalents pour les différentes

compositions mentionnées ci-dessus, seuls ceux concernant la composition 25/37/38 sont détaillés dans la suite.

Exemple 3 : Solvants pour copolymères top-coats

- [0155] Les différents copolymères synthétisés selon l'**exemple 2** de type PGFHs sont tous solubles entièrement dans des solvants alcooliques à hauteur de 10% massique ou moins, tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le PGME (éther méthylique du propylène glycol), ou encore le lactate d'éthyle, ainsi que dans des mélanges de ces mêmes solvants en proportions quelconques. Les copolymères à blocs décrits selon l'exemple n°1 ne sont pas solubles dans ces mêmes solvants ou leurs mélanges.
- 10 [0156] Les paramètres de solubilité de ces différents solvants sont disponibles dans la littérature (Hansen, Charles (2007). Hansen Solubility Parameters: A user's handbook, Second Edition. Boca Raton, Fla: CRC Press. ISBN 978-0-8493-7248-3.) , mais ils sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous pour des raisons pratiques :

Solvant	CAS n°	Paramètres de Hansen à 25°C ((MPa) ^{1/2})		
		δD	δP	δH
méthanol	67-56-1	15,1	12,3	22,3
éthanol	64-17-5	15,8	8,8	19,4
PGME	107-98-2	15,6	6,3	11,6
isopropanol	67-63-0	15,8	6,1	16,4
lactate d'éthyle	687-47-8	16	7,6	12,5

Tableau 1

- 15 [0157] Lorsque ces solvants sont utilisés pour solubiliser les copolymères PGFHs avec leurs additifs, les dépôts réalisés par spin-coating sur les copolymères à blocs n°1 ou n°2 (PDMSB-*b*-PS) présentent une excellente uniformité.

Exemple 4 : exemple de cinétique de réticulation thermique du top-coat

- [0158] Une solution de copolymère PGFH à 2% massique est réalisée dans l'éthanol absolu, ainsi qu'une solution à 2% massique de triflate d'ammonium (trifluorométhane sulfonate d'ammonium, « ATMS ») également dans l'éthanol absolu. Les deux solutions sont alors mélangées à raison de 90% de solution de PGFH pour 10% d'ATMS, en masse. La solution de mélange ainsi obtenue est alors dispensée sur un substrat de silicium (orientation cristallographique [100], avec une couche d'oxyde natif de ~2nm) à 2000 tour/minutes par spin-coating. On obtient un film homogène et uniforme d'épaisseur ~68nm. Le substrat est alors recuit à température variable durant deux minutes, puis le substrat est rincé dans un bain d'éthanol afin d'éliminer les molécules n'ayant pas réagi lors du traitement thermique, puis le film est séché sous flux d'azote, et l'épaisseur du film est mesurée par ellipsométrie. Les

résultats obtenus pour différentes températures de recuit sont reportés dans le tableau 2 ci-dessous et illustrés sur le graphique correspondant de la Figure 4. On note que pour référence, un film déposé issu d'une solution de PGFH à 1,8% dans l'éthanol pur (donc sans ATMS) présente une épaisseur maximale de ~2nm après rinçage ; de la même façon, un film de la solution de mélange non-recuit et non-rincé après dépôt présente une épaisseur maximale de ~68nm.

échantillon n°	température (°C)	épaisseur (nm)
1	80	33,15
2	100	64,7
3	120	68
4	140	67,4
5	160	66,4

Tableau 2 : épaisseur résiduelle mesurée suivant différentes températures de recuit

[0159] Suivant cet exemple, on constate que la quasi-totalité du film est conservée à partir de 100°C pour 2 minutes de réaction. On note que si l'on souhaite accélérer cette réaction (à épaisseur résiduelle constante et température constante, obtenir une réaction de moins de 2 minutes), il est possible d'augmenter la proportion d'ATMS par rapport à celle de PGFH.

[0160] On note que le même type de résultats peut être obtenu en remplaçant l'ATMS par un composé tel que du para-toluènesulfonate de pyridinium avec un ratio (8:2) PGFH/catalyseur.

Exemple 5 : auto-organisation de copolymère à blocs suivant l'invention- top-coat neutre réticulé

[0161] La procédure standard suivante est réalisée pour tous les échantillons de copolymères à blocs caractérisés par la suite en microscopie électronique à balayage.

[0162] Les homopolymères utilisés en tant que sous-couche sont dissous dans un bon solvant, tel que l'éther monométhyle de l'acétate du propylène glycol (PGMEA), à hauteur de 2% massique. Le copolymère à blocs est dissout dans un bon solvant tel que la méthyle isobutyle cétone (MIBK), à hauteur de 0,75% massique. Le copolymère de top-coat est dissout dans de l'éthanol absolu à hauteur de 1,8% massique, auxquels sont ajoutés 0,18% de triflate d'ammonium. Chaque solution est filtrée sur des filtres PTFE (polytétrafluoroéthylène) de porosité 200nm pour éliminer les particules et poussières potentielles. Les substrats de silicium sont taillés en échantillons de 3cm x 3cm à partir de galettes 200mm de silicium d'orientation cristallographique [100], puis utilisés tels quels.

[0163] La solution de sous-couche est dispensée par spin-coating sur le substrat de silicium à une vitesse de 700 tours/minute (rpm), pour obtenir un film de ~70nm d'épaisseur.

Le substrat est ensuite recuit à 200°C durant 75 secondes afin de réaliser le greffage des molécules sur ledit substrat, puis l'excédent de matériau non-greffé est simplement rincé dans un bain de solvant (PGMEA), et le solvant résiduel est soufflé sous jet d'azote. La solution de copolymère à bloc est par la suite dispensée par spin-coating à 2000rpm, afin d'obtenir un film de ~25nm d'épaisseur homogène. Optionnellement, un recuit sur plaque chauffante à 90°C durant 30 secondes est effectué de façon à évaporer le solvant résiduel. La solution de top-coat est alors dispensée sur la couche de copolymère à bloc par spin-coating à 2000rpm de façon à obtenir une épaisseur de ~60nm de top-coat. Le substrat est ensuite recuit à 90°C durant 3 minutes afin de promouvoir la réticulation du top-coat. Le copolymère à bloc est ensuite autoorganisé à une température de 220°C durant 5 minutes. L'échantillon est ensuite collé sur un wafer de silicium afin de subir une étape de gravure ultérieure, telle que détaillée dans l'**exemple 6** correspondant. Les différents échantillons sont par la suite analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) sur un CD-SEM H9300 de chez Hitachi ou MEB 5000 Hitachi. Les résultats obtenus sont reportés dans la Figure 5 qui représente les images MEB des échantillons du copolymère à blocs n°1 pour différentes compositions de top-coat PGFH utilisées, dont l'auto-organisation est perpendiculaire au substrat et dont la période est de l'ordre de 18nm. On note que le même type de résultats (film de copolymère à bloc lamellaire PDMSB-*b*-PS dont les motifs sont orientés entièrement perpendiculairement par rapport au substrat) est observé pour des épaisseurs plus faibles (de 0,5 à 1 fois la période du copolymère à blocs utilisé), ou plus importantes que celle reportée (plus de 4 fois la période du copolymère à blocs).

[0164] Suivant cet exemple, on constate que les domaines du copolymère à blocs PDMSB-*b*-PS lamellaire sont bien orientés perpendiculairement par rapport au substrat pour les différentes compositions étudiées de top-coat. En revanche, lorsqu'un copolymère ne comportant pas de méthacrylate de trifluoroéthyle est utilisé comme top-coat dans les mêmes conditions, c'est -à-dire par exemple un copolymère de composition « GFH » 25/0/75, une orientation mixte parallèle/perpendiculaire ou entièrement parallèle des motifs est obtenue. Enfin, comme décrit dans l'**exemple 7** ci-dessous, sous ces conditions de procédé (notamment le recuit d'auto-organisation), aucun démouillage n'est observé sur les films correspondants à la Figure 5.

Exemple 6 : Gravure/retrait de la couche de top coat par plasma

[0165] Les expériences de retrait/gravure sèche du film de top-coat ont été effectuées dans un réacteur DPS à plasma couplé par induction de chez Applied Materials, dont les parois sont constituées d'oxyde d'aluminium. Les échantillons sont collés physiquement sur un wafer de silicium de 200mm de diamètre avant d'être introduit dans la chambre du réacteur. Le

plasma est excité par induction via deux antennes radiofréquences à 13,56MHz avec une puissance d'alimentation allant jusqu'à 3kW pour améliorer l'uniformité du flux d'ion.

- [0166] Un plasma de chimie et conditions telles que CF_4 (50sccm), O_2 (70sccm), 10mT, 100W_{source}, 10W_{bias}, est effectué sur des films de copolymère PGFH d'épaisseur initiale ~130nm
- 5 avec des temps variables de plasma. Les films de PGFH sont préparés tels que décrit dans l'exemple 4 ci-dessus. La concentration des constituants est ajustée ici à 4% massique de façon à obtenir des films un peu plus épais que dans l'exemple 4 et ainsi avoir une meilleure précision sur la vitesse de gravure du film de PGFH ; le reste du procédé reste inchangé. Une fois le plasma effectué, les épaisseurs résiduelles des films sont mesurées par ellipsométrie.
- 10 Les résultats sont reportés dans le **Tableau 3** ci-dessous et illustrés sur le graphique de la **Figure 6**.

Durée (sec.)	Epaisseur résiduelle (nm)
7	95
10	79
13	64
16	52
20	32

Tableau 3 : épaisseurs résiduelles mesurées pour un film de PGFH ayant subi des temps de plasma différents

- [0167] Suivant cet exemple, le copolymère PGFH est donc gravé à une vitesse de
- 15 ~4,8nm.s⁻¹ sous ces conditions de plasma.

- [0168] Selon les échantillons préparés tels que l'exemple 5, ainsi que les données exposées ci-dessus, le top-coat d'épaisseur initiale ~60nm est donc retiré entièrement avec un temps de plasma de 13 secondes. Par la suite, de façon facultative, un plasma doux de chimie et conditions Ar (80sccm), O_2 (40sccm), 10mT, 200 W_{source}, 20 W_{bias}, effectué durant
- 20 10secondes, permet de retirer en partie la phase correspondant au PS du copolymère à blocs afin d'améliorer le contraste en imagerie MEB.

- [0169] On note que dans cet exemple, les chimies et conditions de plasma permettant de retirer le film de PGFH sont très arbitraires, et que par conséquent d'autres conditions équivalentes aisément établies par l'homme du métier permettraient tout aussi bien d'arriver
- 25 au même résultat.

Exemple 7 : effet de la réticulation sur les démouillages possibles de l'empilement copolymère à blocs/top-coat

- [0170] Les homopolymères utilisés en tant que sous couche sont dissous dans un bon solvant, tel que l'éther monométhyle de l'acétate du propylène glycol (PGMEA), à hauteur
- 30 de 2% massique. Le copolymère à blocs est dissout dans un bon solvant tel que la méthyle

isobutyle cétone (MIBK), à hauteur de 0,75% massique. Le copolymère de top-coat PGFH est dissout dans de l'éthanol absolu à hauteur de 1,8% massique, auxquels sont ajoutés 0,18% de triflate d'ammonium. Chaque solution est filtrée sur des filtres PTFE de porosité 200nm pour éliminer les particules et poussières potentielles. Les substrats de silicium sont taillés en échantillons de 3cm x 3cm à partir de galettes 200mm de silicium d'orientation cristallographique [100], puis utilisés tels quels.

[0171] La procédure suivante est réalisée pour les échantillons correspondant à un jeu expérimental donné et prédéterminé :

- Démouillage « solide/liquide » : (démouillage du copolymère à blocs sur sa sous-couche neutre) : référence n°1

[0172] La solution de sous-couche neutre est dispensée par spin-coating sur le substrat de silicium à une vitesse de 700 tours/minute (rpm), pour obtenir un film de ~70nm d'épaisseur. Le substrat est ensuite recuit à 200°C durant 75 secondes afin de réaliser le greffage des molécules sur ledit substrat, puis l'excédent de matériau non-greffé est simplement rincé dans un bain de solvant (PGMEA), et le solvant résiduel est soufflé sous jet d'azote. La solution de copolymère à bloc est par la suite dispensée par spin-coating à 2000rpm, afin d'obtenir un film homogène de ~25nm d'épaisseur. Le substrat est alors recuit sur une plaque chauffante à température variable de 90°C à 230°C durant 5minutes, par pas de 20°C (un seul échantillon est réalisé pour chacune de ces températures). Les échantillons sont alors soumis à un plasma de chimie et conditions douces telle que Ar (80sccm), O₂ (40sccm), 10mT, 100W_{source}, 10W_{bias}, durant 15 secondes afin de « geler » la structure obtenue et ainsi empêcher un fluage du polymère au cours du temps tout en améliorant les conditions d'imagerie MEB. Chaque échantillon ainsi obtenu est ensuite caractérisé par microscopie électronique à balayage (MEB), en effectuant une statistique de ~10 images à un grossissement typique de x5000 ou x10000 afin de pouvoir déterminer et quantifier le niveau de démouillage des films.

- Démouillage « solide/liquide/liquide » : (démouillage du système copolymère à blocs+Top coat, quand le top-coat n'est pas réticulé) : référence n°2

[0173] Le copolymère de top-coat PGFH est tout d'abord dissout dans l'éthanol absolu à hauteur de 2% massique, puis la solution obtenue est filtrée après dissolution, et sera utilisée telle quelle par la suite. La solution de sous-couche neutre est dispensée par spin-coating sur le substrat de silicium à une vitesse de 700 tours/minute (rpm), pour obtenir un film de ~70nm d'épaisseur. Le substrat est ensuite recuit à 200°C durant 75 secondes afin de réaliser le greffage des molécules sur ledit substrat, puis l'excédent de matériau non-greffé est simplement rincé dans un bain de solvant (PGMEA), et le solvant résiduel est soufflé sous jet d'azote. La solution de copolymère à blocs est par la suite dispensée par spin-coating à 2000rpm, afin d'obtenir un film homogène de ~25nm d'épaisseur. Le copolymère de top-coat

dans l'éthanol est alors dispensé sur le film de copolymère à blocs par spin-coating à 2000rpm de façon à obtenir un film de ~65nm d'épaisseur. Le substrat est alors recuit sur une plaque chauffante à 50°C à 210°C durant 5 minutes, par pas de 20°C (un seul échantillon est réalisé pour chacune de ces températures). Les échantillons sont alors soumis à un plasma de chimie et conditions douces telle que Ar (80sccm), O₂ (40sccm), 10mT, 100W_{source}, 10W_{bias}, durant 15 secondes afin de « geler » la structure obtenue et ainsi empêcher un fluage du polymère au cours du temps tout en améliorant les conditions d'imagerie MEB. Chaque échantillon ainsi obtenu est ensuite caractérisé par microscopie électronique à balayage, en effectuant une statistique de ~10 images à un grossissement typique de x5000 ou x10000 afin de pouvoir déterminer et quantifier le niveau de démouillage des films.

- Démouillage « solide/liquide/solide » : (démouillage du système copolymère à blocs+Top coat, quand le top-coat est réticulé) : approche proposée par l'invention
[0174] La solution de sous-couche neutre est dispensée par spin-coating sur le substrat de silicium à une vitesse de 700 tours/minute (rpm), pour obtenir un film de ~70nm d'épaisseur. Le substrat est ensuite recuit à 200°C durant 75 secondes afin de réaliser le greffage des molécules sur ledit substrat, puis l'excédent de matériau non-greffé est simplement rincé dans un bain de solvant (PGMEA), et le solvant résiduel est soufflé sous jet d'azote. La solution de copolymère à bloc est par la suite dispensée par spin-coating à 2000rpm, afin d'obtenir un film homogène de ~25nm d'épaisseur. Le copolymère de top-coat, en mélange à hauteur de 90/10 avec de l'ATMS, dans l'éthanol est alors dispensé sur le film de copolymère à blocs par spin-coating à 2000rpm de façon à obtenir un film de ~65nm d'épaisseur. Le substrat est alors recuit une première fois à 90°C durant 3 minutes sur une plaque chauffante pour promouvoir la réaction de réticulation du top-coat, puis un deuxième recuit est effectué à température variable, de 90°C à 230°C durant 5minutes, par pas de 20°C (un seul échantillon est réalisé pour chacune de ces températures). Les échantillons sont alors soumis à un plasma de chimie et conditions douces telle que Ar (80sccm), O₂ (40sccm), 10mT, 100W_{source}, 10W_{bias}, durant 15 secondes afin de « geler » la structure obtenue et ainsi empêcher un fluage du polymère au cours du temps tout en améliorant les conditions d'imagerie MEB. Chaque échantillon ainsi obtenu est ensuite caractérisé par microscopie électronique à balayage, en effectuant une statistique de ~10 images à un grossissement typique de x5000 ou x10000 afin de pouvoir déterminer et quantifier le niveau de démouillage des films.

[0175] Pour chaque jeu d'échantillon, les images sont traitées de façon identique avec le logiciel imageJ développé par les National Institutes of Health (<http://imagej.nih.gov>) bien que d'autres logiciels de traitement d'images puissent être également utilisés pour aboutir au même résultat, afin de déterminer l'aire correspondant aux zones démouillées du film et ainsi extraire un pourcentage de couverture du film sur le substrat pour chaque température de recuit

considérée. Le traitement des images est relativement simple, et effectué une par une, manuellement à défaut d'avoir un logiciel approprié. Ce traitement comprend les étapes suivantes :

- 1) les images sont tout d'abord calibrées en échelle (facultatif, car on pourrait mesurer un pourcentage de pixels car ici elles mesurent 512x512pixels),
 - 2) ajustement du contraste & niveau de gris si nécessaire,
 - 3) seuillage de l'image [les zones correspondants au démouillage apparaissent plus claires que celles où le/les polymères recouvrent le substrat, le seuillage correct permet de délimiter chaque zone précisément]. Si un seuillage n'est pas possible du fait d'un manque de contraste rendant imprécise la délimitation des zones, celles-ci sont tout d'abord coloriées artificiellement en noir, puis l'image est seuillée,
 - 4) extraction des contours des objets, estimation de l'aire occupée par les motifs démouillés versus l'aire totale de l'image et conversion en pourcentage de couverture du film.
- 15 [0176] Le traitement complet est résumé sur la **Figure7** qui représente les principales étapes du traitement d'image pour en extraire les zones d'intérêt : **a)** image brute CDSEM (512x512 pixels, 13495nm x 13495nm) ; **b)** image contrastée ; **c)** image seuillée (les zones blanches correspondent aux zones démouillées) ; **d)** extraction du contour et de l'aire correspondante de chaque zone blanche de l'image **c**).
- 20 [0177] Les données obtenues pour chaque série d'échantillons sont regroupées, puis tracées en fonction de la température de recuit appliquée, telles que sur le graphique de la **Figure 8** qui représente l'impact de la réticulation de la couche de top-coat sur les différents démouillages possibles du système.
- [0178] Selon cet exemple, il est évident que si le top-coat n'est pas réticulé (référence n°2), il induit une déformation de la couche de copolymère à blocs menant rapidement à un démouillage complet du copolymère à blocs sur la surface neutralisée. Le copolymère à blocs lui-même (référence n°1) tend à démouiller sur la couche de neutralisation correspondante à partir de 150°C lorsqu'aucun top-coat n'est présent. Cependant, même si plus stable vis-à-vis du démouillage que la référence n°2, ce film n'a aucune chance de produire des motifs orientés perpendiculairement au substrat. Enfin, on constate que ni le film de copolymère à blocs, ni le film de top-coat n'ont démouillé lorsque le top-coat a subi une étape de réticulation avant d'être soumis à haute température (« démouillage solide/liquide/solide »). Il est donc indéniable que le top-coat réticulé permet de contrôler, voire supprimer, les phénomènes de démouillage possibles de l'empilement. Par ailleurs, on peut noter que cette dernière configuration permet d'obtenir des motifs orientés perpendiculairement, comme décrit dans l'exemple 5.

Exemple 8 : planéités des interfaces

[0179] Les homopolymères utilisés en tant que sous couche sont dissous dans un bon solvant, tel que l'éther monométhyle de l'acétate du propylène glycol (PGMEA), à hauteur de 2% massique. Le copolymère à blocs n°2 est dissout dans un bon solvant tel que la méthyle isobutyle cétone (MIBK), à hauteur de 1,5% massique. Le copolymère de top-coat est dissout dans de l'éthanol absolu à hauteur de 1,8% massique, auxquels sont ajoutés 0,18% de triflate d'ammonium. Chaque solution est filtrée sur des filtres PTFE de porosité 200nm pour éliminer les particules et poussières potentielles. Les substrats de silicium sont taillés en échantillons de 3cm x 3cm à partir de galettes 200mm de silicium d'orientation cristallographique [100], puis utilisés tels quels.

[0180] La solution de sous-couche est dispensée par spin-coating sur le substrat de silicium à une vitesse de 700 tours/minute (rpm), pour obtenir un film de ~70nm d'épaisseur. Le substrat est ensuite recuit à 200°C durant 75 secondes afin de réaliser le greffage des molécules sur ledit substrat, puis l'excédent de matériau non-greffé est simplement rincé dans un bain de solvant (PGMEA), et le solvant résiduel est soufflé sous jet d'azote. La solution de copolymère à blocs est par la suite dispensée par spin-coating à 2000rpm, afin d'obtenir un film de ~50nm d'épaisseur homogène. Optionnellement, un recuit sur plaque chauffante à 90°C durant 30secondes est effectué de façon à évaporer le solvant résiduel. La solution de top-coat est alors dispensée sur la couche de copolymère à blocs par spin-coating à 2000rpm de façon à obtenir une épaisseur de ~60nm de top-coat. Le substrat est ensuite recuit à 90°C durant 3 minutes afin de promouvoir la réticulation du top-coat. Le copolymère à blocs est ensuite auto-organisé à une température de 160°C durant 5 minutes.

[0181] Pour l'analyse de l'échantillon en coupe par via une préparation FIB-STEM (*fast ion bombardement – scanning transmission electronic microscope*), le mode opératoire suivant est adopté : la préparation de la lame mince de l'échantillon ainsi que son analyse STEM sont effectuées sur un appareil Helios 450S. Une couche de platine de 100nm est tout d'abord déposée sur l'échantillon par évaporation pour éviter la détérioration des polymères. Une couche supplémentaire de 1µm est déposée sur l'échantillon dans l'enceinte STEM par un faisceau d'ion de haute énergie. Après un alignement minutieux de façon perpendiculaire par rapport à l'échantillon (vue en coupe), une fine lame de celui-ci est extraite via FIB, puis affinée progressivement jusqu'à obtenir une largeur d'approximativement 100nm. Une observation in-situ est alors réalisée en utilisant le détecteur STEM. Le résultat de l'analyse est présenté en **Figure 9** qui représente l'assemblage du copolymère à blocs n°2 lamellaire (référéncé « lam BCP » sur la Figure 9) vu en coupe par préparation FIB-STEM. La microscopie indique que les lamelles sont perpendiculaires au substrat de Si sur toute l'épaisseur du film (en gris foncé : lamelles de PDMSB ; en gris clair : lamelles de PS)..

[0182] Pour contrôler la perpendicularité des motifs de copolymère à blocs sur l'échantillon, le procédé de retrait du top-coat et de préparation pour imagerie CDSEM est identique à celui décrit dans l'exemple 5. Le résultat est présenté sur la **Figure 10** qui représente une image CDSEM en vue de dessus montrant l'assemblage perpendiculaire du copolymère à blocs n°2, de période ~14nm.

[0183] La **Figure 9** montre que la réticulation du matériau de top-coat permet de conserver une interface particulièrement nette entre le matériau de top-coat et le copolymère à blocs, tel que décrit dans le cadre de l'invention (pas de mélange observable entre les deux matériaux), ainsi qu'un film bien plan pour les deux matériaux. Accessoirement, la **Figure 9** démontre également que l'invention est particulièrement efficace à la fois pour générer des motifs (lamelles) parfaitement orientées dans la même direction dans toute l'épaisseur du film de copolymère à blocs, ainsi que pour générer des motifs de copolymère à blocs présentant un fort facteur de forme (lamelle de ~7nm de large sur ~45nm d'épaisseur, soit donc un facteur de forme de ~6,4).

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'un empilement polymérique plan, procédé consistant à déposer sur un substrat (10), une première couche (20) de (co-) polymère non réticulé puis une deuxième couche (30) de (co-)polymère, au moins l'une des couches (co-)polymères étant
5 initialement dans un état liquide ou visqueux, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'au moment du dépôt de la couche supérieure (30) sur la première couche (20), la couche supérieure se présente sous la forme d'une composition pré-polymère (pré-TC), comprenant au moins un monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) en solution, et en ce qu'une étape supplémentaire consiste à soumettre ladite couche supérieure (30) à un
10 traitement thermique apte à provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires au sein de ladite couche pré-polymère (30, pré-TC) et permettre l'obtention d'une couche dite top coat (TC) réticulée.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le traitement thermique consiste à chauffer l'empilement dans une gamme de température comprise entre 20 et 150°C, durant
15 un temps de préférence inférieur à 15 minutes, de façon encore préférée inférieur à 10 minutes, et de manière davantage préférée inférieur à 5 minutes.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) est une composition formulée dans un solvant, ou utilisée sans solvant, et qui comprend au moins une entité chimique monomère, dimère, oligomère ou polymère, ou un
20 mélange quelconque de ces différentes entités, de nature chimique en tout ou partie identique, et comportant chacune au moins une fonction chimique capable d'assurer la réaction de réticulation sous l'effet d'un stimulus thermique.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) comprend en outre un catalyseur activable thermiquement choisi parmi des
25 générateurs de radicaux, ou des générateurs d'acide, ou encore des générateurs de base.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'au moins une des entités chimiques de la composition pré-polymère présente au moins un atome de fluor et/ou de silicium et/ou de germanium, et/ou une chaîne carbonée aliphatique d'au moins deux atomes de carbone dans sa formule chimique.
- 30 6. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 5, caractérisé en ce que ladite composition pré-polymère (pré-TC) comprend en outre dans sa formulation :

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

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la réaction de réticulation est obtenue par voie radicalaire, ou par voie cationique ou anionique, ou résulte d'une réaction de condensation ou d'addition entre deux dérivés comportant des fonctions chimiques compatibles entre-elles.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lorsque la réticulation est conduite par voie radicalaire, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, est (sont) choisi(s) parmi des dérivés comportant des insaturations dans leur structure chimique, choisis parmi des dérivés de type acrylate ou méthacrylate ou vinyliques.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, est (sont) choisi(s) parmi des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrene, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumarique ou maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les systèmes thiol-ènes.

10. Procédé selon les revendications 1 à 9, caractérisé en ce que lorsque la polymérisation/réticulation est conduite par une voie radicalaire, la composition pré-polymère (pré-TC) comprend un catalyseur activable thermiquement, choisi parmi des dérivés 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.

11. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lorsque la réticulation est conduite par voie cationique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés comportant des

fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, ou éthers de vinyle, éthers cycliques, thiirane, thietanes, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléïque.

5 **12.** Procédé selon les revendications 1 à 7 et 11, caractérisé en ce que lorsque la réticulation est conduite par voie cationique, la composition pré-polymère (pré-TC) comprend un catalyseur activable thermiquement, choisi parmi des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate, 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, 10 ou encore des sels d'oniums, tels que les sels d'iodonium ou phosphonium, ou encore les sels d'imidazolium.

15 **13.** Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lorsque la réticulation résulte d'une condensation/addition, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère sont choisis parmi des systèmes de combinaison entre :

- un dérivé type thiol ou polythiol et un dérivé de type époxy, thiol/nitrile, thiol/vinyle ; ou encore entre
- un dérivé de type silane ou organosilane ou halogénosilane et un dérivé hydroxy ou amino ; ou encore entre
- 20 - un dérivé de type amine ou polyamine et un dérivé de type isocyanate, amine/epoxy, amine/aldéhyde, amine/cétone.

25 **14.** Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lorsque la réticulation est conduite par voie anionique, le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, époxides/oxiranes, acrylates, ou encore des dérivés d'isocyanates ou polyisocyanates.

30 **15.** Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que lorsque le(s) monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s) constitutif(s) de la couche pré-polymère, sont des dérivés de type cyanoacrylates d'alkyle, la réaction de réticulation peut être spontanée à température ambiante et/ou être catalysée par l'humidité ambiante.

16. Procédé selon la revendication 1 à 15, caractérisé en ce que la composition pré-polymère comprend un mélange de monomère(s) et/ou dimère(s) et/ou oligomère(s) et/ou polymère(s), comprenant de préférence des fonctions époxy/oxirane, et d'un catalyseur permettant de

générer un acide et/ou d'un co-réactif permettant de générer un réactif permettant d'effectuer une réaction d'addition sur les fonctions epoxy.

17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le catalyseur est choisi parmi l'un au moins des catalyseurs suivants : 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 le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, les sels de pyridinium comme le para-toluènesulfonate de pyridinium, 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.
18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le co-réactif est choisi parmi l'un au moins des réactifs suivants : les thiols ou polythiols tels que le pentaerythritol-tetrakis(3mercaptopropionate) ; les imidazoles et dérivés imidazoliums ; les anhydrides d'acide, comme par exemple l'anhydride succinique ou encore l'anhydride maléique ; les hydrazines.
19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que le catalyseur et /ou le co-réactif est introduit dans la composition pré-polymère avec un taux massique inférieur ou égal à 80% du poids total sec de la composition.
20. Procédé selon les revendications 1 et 15, caractérisé en ce que la composition pré-polymère comprend un mélange de un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) multifonctionnels, de type cyanoacrylates aptes à engendrer une réaction de réticulation de façon spontanée à température ambiante ou modérée, en présence d'humidité ambiante.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que les monomères de type cyanoacrylates sont choisis parmi l'un au moins des composés suivants : les cyanoacrylate d'alkyles, linéaires ou branchés, tels que cyanoacrylate de méthyle, le cyanoacrylate d'éthyle, le cyanoacrylate de butyle, ou le cyanoacrylate d'octyle, cyanoacrylate de neopentyl, cyanoacrylate d'octadecyl, ou encore le cyanoacrylate de 2ethylphenyl, ou encore les cyanoacrylate d'alkylalkoxy, comme le cyanoacrylate de 2-ethoxyethyle, ou le cyanoacrylate

de tetrahydrofurfuryl, ou le cyanoacrylate de trifluoropropyl, ou perfluororo alkyle cyanoacrylate.

22. Procédé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce que la température de réticulation de la couche de composition pré-polymère (pré-TC) est inférieure à la température de transition vitreuse T_g de la première couche de polymère (20) et en ce que la température de transition vitreuse T_g la plus haute de la première couche de polymère (20) est supérieure à 25°C.
23. Procédé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) comprend en outre un solvant choisi parmi des solvants ou mélanges de solvants dont les paramètres de solubilité de Hansen sont tels que $\delta_p \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$ et/ou $\delta_h \geq 10 \text{ MPa}^{1/2}$, et avec $\delta_d < 25 \text{ MPa}^{1/2}$.
24. Procédé selon la revendication 23, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi les solvants alcooliques comme le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le 1-methoxy-2- propanol, l'hexafluoroisopropanol ; ou l'eau ; le diméthylsulfoxyde (DMSO); le diméthylformamide ; l'acétonitrile ; les diols tels que l'éthylène glycol ou le propylène glycol ; le diméthylacétamide, la gammabutyrolactone, le lactate d'éthyle ou un mélange de ceux-ci.
25. Procédé selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce que la première couche de polymère (20) est dans un état solide lorsque l'empilement est porté à une température inférieure à sa température de transition vitreuse ou dans un état liquide-visqueux lorsque l'empilement est porté à une température supérieure à sa température de transition vitreuse ou à sa température de transition vitreuse la plus haute.
26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé en ce que la première couche de polymère (20) est un copolymère à blocs (BCP) apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, et en ce que préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs, le procédé comprend une étape de neutralisation de la surface du substrat sous-jacent (10), et en ce que, postérieurement à l'étape de réticulation de la couche supérieure (30) pour former une couche de top coat (TC) réticulée, le procédé comprend une étape de nano-structuration du copolymère à blocs de constitution de la première couche (20) par soumission de l'empilement obtenu à une température d'assemblage, ladite température d'assemblage étant inférieure à une température à laquelle le matériau de top coat (TC) se comporte comme un fluide viscoélastique, ladite température étant supérieure à la température de transition vitreuse dudit matériau de top coat et de préférence, ladite température

d'assemblage étant inférieure à la température de transition vitreuse de la couche (30) de top coat (TC) sous sa forme réticulée.

27. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que l'étape préalable de neutralisation de la surface du substrat (10) sous-jacent consiste à pré-dessiner des motifs à la surface du substrat, lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchaînement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt de la première couche (20) de copolymère à blocs (BCP), lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs (BCP) par une technique dite de chimie-épitaxie ou de graphoépitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques, pour obtenir une surface neutralisée ou pseudo-neutralisée.

28. Procédé selon la revendication 26 ou 27, caractérisé en ce que le copolymère à blocs comprend du silicium dans un de ses blocs.

29. Procédé selon la revendication 26, caractérisé en ce que lorsque la composition pré-polymère comprend un mélange de un ou plusieurs monomère(s) acrylique(s) multifonctionnels, de type cyanoacrylates, la température de réticulation de la couche de composition pré-polymère (pré-TC) est inférieure à la température de transition vitreuse T_g la plus haute de la couche (20) de copolymère à blocs (BCP) et le copolymère à blocs présente au moins un bloc dont au moins 40% de la composition présente une température de transition vitreuse supérieure à 25°C.

30. Procédé selon l'une des revendications 26 à 29, caractérisé en ce que la première couche (20) de copolymère à blocs (BCP) est déposée sur une épaisseur ($e+E$) au moins égale à 1,5 fois l'épaisseur minimale (e) du copolymère à blocs.

31. Procédé selon l'une des revendications 26 à 30, caractérisé en ce que la composition pré-polymère (pré-TC) comprend un mélange de monomères et/ou dimères et/ou oligomères et/ou polymères présentant les mêmes fonctions chimiques assurant la réticulation et portant chacun des groupements chimiques différents

32. Procédé selon l'une des revendications 26 à 31, caractérisé en ce que la composition de la couche pré-polymère comprend en outre des plastifiants et /ou agents de mouillage, ajoutés en tant qu'additifs.

33. Procédé selon l'une des revendications 1 à 32, caractérisé en ce que la composition de la couche pré-polymère comprend en outre des co-monomères rigides choisis parmi des

dérivés comportant soit un/des cycle(s) aromatique(s) dans leur structure, soit des structures aliphatiques mono ou multicycliques, et présentant une/des fonction(s) chimique(s) adaptée(s) à la réaction de réticulation visée ; et plus particulièrement des dérivés norbornène, acrylate ou méthacrylate d'isobornyl, dérivés styréniques, anthracéniques, acrylate ou méthacrylate d'adamantyl.

5
10
34. Procédé de fabrication d'un masque de nano-lithographie par assemblage dirigé de copolymères à blocs, ledit procédé comprenant les étapes conformes aux revendications 26 à 33 et étant caractérisé en ce que après l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs constitutif de la première couche (20), une étape supplémentaire consiste à retirer la couche de top coat (TC) afin de laisser un film de copolymère à blocs nanostructuré d'épaisseur minimale (e), puis au moins un des blocs (21, 22) dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.

15
20
35. Procédé selon les revendications 30 et 34, caractérisé en ce que lorsque le copolymère à blocs est déposé sur une épaisseur supérieure à l'épaisseur minimale (e), une surépaisseur (E) dudit copolymère à blocs est retirée simultanément ou successivement au retrait de la couche top coat (30, TC), afin de laisser un film de copolymère à blocs nano-structuré d'épaisseur minimale (e), puis au moins un des blocs dudit copolymère à blocs, orientés perpendiculairement aux interfaces, est retiré afin de former un film poreux apte à servir de masque de nano-lithographie.

36. Procédé selon l'une des revendications 34 à 35, caractérisé en ce que la couche top coat (30, TC) et/ou la surépaisseur (E) du copolymère à blocs et/ ou le(s) blocs (21, 22) du copolymère à blocs est/sont retirés par gravure sèche.

25
37. Procédé selon la revendication 36, caractérisé en ce que les étapes de gravure de la couche top coat (30, TC) et/ou de la surépaisseur (E) du copolymère à blocs (20, BCP) et d'un ou plusieurs blocs (21, 22) du copolymère à blocs, sont réalisées de façon successive dans un même bâti de gravure, par gravure au plasma.

30
38. Procédé selon l'une des revendications 1 à 37, caractérisé en ce qu'au moment de l'étape de réticulation de la couche top coat (30, TC), l'empilement est soumis à un traitement thermique localisé, sur certaines zones de la couche top coat, afin de créer des zones réticulées de top coat (TC) présentant une affinité neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent et des zones non réticulées (pré-TC) présentant une affinité non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent.

39. Procédé selon la revendication 38, caractérisé en ce que le traitement thermique localisé est réalisé au moyen d'un laser infra-rouge ou au moyen d'une irradiation lumineuse dite large-bande, ou via un moyen mécanique tel qu'une pointe chauffante d'un microscope à force atomique, ou encore via un procédé type « roll-to-roll » où un rouleau nanostructuré chauffé est mis en contact avec la surface polymère par impression.

40. Procédé selon l'une des revendications 38 à 39, caractérisé en ce qu'après la thermodurcissement localisée de la couche top coat (30, TC), l'empilement est rincé avec le solvant ayant permis le dépôt de la couche pré-polymère (pré-TC) afin de retirer les zones non durcies.

41. Procédé selon les revendications 38 et 40, caractérisé en ce qu'un autre matériau pré-polymère, non neutre vis-à-vis du copolymère à blocs sous-jacent, est déposé dans les zones préalablement non traitées thermiquement et dépourvues de couche de top coat, puis ledit matériau pré-polymère non neutre est soumis à un traitement thermique localisé afin de le durcir/polymériser aux endroits prédéfinis.

42. Procédé selon les revendications 26 et 38 à 41, caractérisé en ce qu'au moment de l'étape de recuit de l'empilement à la température d'assemblage (T_{ass}) du copolymère à blocs (BCP), il se forme des nano-domaines (20, 21 ; 41, 42) perpendiculaires aux interfaces dans des zones situées en regard des zones de la couche top coat (TC) neutre durcie, et des nano-domaines parallèles aux interfaces dans des zones du copolymère à blocs situées en regard des zones dépourvues de couche top coat neutre durcie.

43. Empilement polymérique comprenant au moins deux couches de polymère (20, 30) empilées l'une sur l'autre, caractérisé en ce que la couche supérieure (30), dite top coat (TC), déposée sur la première couche polymère (20) est obtenue par durcissement in situ conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 42, ledit empilement étant destiné à être utilisé dans des applications choisies parmi la réalisation de revêtements pour l'aérospatial ou l'aéronautique ou l'automobile ou l'éolien, d'encre, de peintures, de membranes, d'implants biocompatibles, de matériaux d'emballage, ou encore de composants optiques, tels que des filtres optiques par exemple, ou des composants microélectroniques ou optoélectronique ou de composants de micro-fluidiques.