

Revendications

1. Procédé de lithographie par auto-assemblage dirigé, ledit procédé comprenant une étape de dépôt d'un film de copolymère à blocs sur une couche neutre (20) vis-à-vis de
5 chacun des blocs du copolymère à blocs, ledit film de copolymère à blocs étant destiné à être utilisé en tant que masque de lithographie, ledit procédé de lithographie étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- déposer ladite couche neutre (20) directement sur une surface d'un substrat (10), ladite couche neutre (20) étant une couche de type carbonée (n-SOC) ou fluoro-carbonée et
10 déposée sur une épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur dudit film (40) de copolymère à blocs,
 - réticuler en tout ou partie ladite couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée,
 - déposer ledit film de copolymère à blocs sur ladite couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et réticulée (30), ledit copolymère à blocs comprenant au moins un bloc silylé,
 - 15 - soumettre l'empilement de couches ainsi créé à une température d'assemblage afin de nano-structurer ledit copolymère à blocs,
 - retirer (G1) au moins un des nano-domaines (41,42) dudit film (40) de copolymère à blocs nano-structuré, afin de créer un motif destiné à être transféré par gravure(s) (G2) dans la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée puis (G3, G4) dans l'épaisseur du
20 substrat (10) sous-jacent.
2. Procédé de lithographie selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée comprend des groupements réactifs de type époxy et/ou des insaturations dans sa chaîne polymérique soit directement dans le corps de la chaîne polymérique elle-même, soit en tant que groupe pendant dans celle-ci.
- 25 3. Procédé de lithographie selon la revendication 2, caractérisé en ce que le taux minimal de groupements réactifs de type époxy et/ou d'insaturations dans la chaîne polymérique de la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée est compris entre 5 % et 90 %, de préférence entre 10 % et 70 % et de manière davantage préférée entre 20 % et 35 % massique.
- 30 4. Procédé de lithographie selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée comprend en outre un agent de réticulation latent 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, ou encore des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate d'ammonium, le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, les sels de pyridinium comme le para-toluènesulfonate de pyridinium, les acides phosphoriques ou sulfuriques ou sulfoniques, ou encore des sels d'oniums tels que les sels d'iodonium ou phosphonium, ou encore les sels d'imidazolium, ou des acides photo-générés ou des bases photo-générées.
- 5
5. Procédé de lithographie selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée présente en tout ou partie une
- 10 structure chimique de type acrylate ou méthacrylate à base de co-monomères choisi parmi les monomères (méth)acryliques tels que les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de tertibutyle, seuls ou en mélange d'au moins deux des comonomères
- 15 précités.
6. Procédé de lithographie selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée comprend des groupements hydroxy favorisant sa solubilité dans des solvants polaires choisi parmi au moins l'un des solvants ou mélange de solvants suivants : MIBK, méthanol, isopropanol, PGME,
- 20 éthanol, PGMEA, lactate d'éthyle, cyclohexanone, cyclopentanone, anisole, acétate d'alkyles, acétate de n-butyle, acétate d'iso-amyle.
7. Procédé de lithographie selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée comprend au moins trois co-monomères de type (méth)acrylate de glycidyle (G), (méth)acrylate d'hydroxyalkyle (H) et (méth)acrylate de fluoroalkyle (F) et en ce que la proportion de chaque monomère G,
- 25 H, F est comprise entre 10 et 90 % massique, la somme des 3 monomères étant égale à 100%.
8. Procédé de lithographie selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le procédé peut comprendre une étape de dépôt d'une troisième couche (TC) sur
- 30 une surface du copolymère à blocs, et en ce que, préalablement à l'étape de nanostructuration du film de copolymère à blocs, cette troisième couche est réticulée en tout ou partie.

9. Procédé de lithographie selon la revendication 8, caractérisé en ce que la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée (n-SOC) peut présenter une structure chimique identique à celle de ladite troisième couche (TC).
- 5 10. Procédé de lithographie selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que la troisième couche (TC) comprend un agent de réticulation latent choisi parmi : des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate d'ammonium, le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, ou encore des sels d'oniums tels que les sels d'iodonium ou de sulfonium, comme le triflate de triphenylsulfonium, ou de phosphonium, ou les sels d'imidazolium, ou encore un acide photo-généré (PAG) ou
- 10 une base photo-générée (PBG).
11. Procédé de lithographie selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de réticulation de la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée (n-SOC) et/ou de la troisième couche (TC) est réalisée par irradiation lumineuse, exposition à
- 15 une thermalisation propre, à un processus électrochimique, par plasma, par bombardement ionique, par faisceau d'électron, par contrainte mécanique, par exposition à une espèce chimique ou une combinaison quelconque de ces techniques susmentionnées.
- 20 12. Procédé de lithographie selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'étape de réticulation de la couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée est réalisée par exposition à une thermalisation, à une température comprise entre 0 °C et 450 °C, de préférence comprise entre 100 et 300°C et de manière davantage préférée entre 200 et 250°C pendant une durée inférieure ou égale à 15 minutes, de préférence inférieure ou égale à 2 minutes.
- 25 13. Procédé de lithographie selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'un motif peut être dessiné dans la couche neutre (20), par exposition à un rayonnement lumineux ou à un faisceau d'électrons.
14. Procédé de lithographie selon l'une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'un motif peut être dessiné dans la troisième couche (TC), par exposition à un rayonnement
- 30 lumineux ou à un faisceau d'électrons.
15. Procédé de lithographie selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce que lorsque le motif est dessiné par exposition à un rayonnement lumineux, au moins la

couche neutre (20) carbonée ou fluoro-carbonée et le copolymère à blocs présentent des propriétés anti-reflet.

- 5 16. Procédé de lithographie selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisé en ce lorsque le motif est dessiné par exposition à un rayonnement lumineux, une couche inférieure anti-reflet (BARC) est dispensée sur le substrat, préalablement au dépôt de ladite sous-couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée.
- 10 17. Procédé de lithographie selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de dépôt de la couche neutre (20) directement sur une surface d'un substrat (10) comprend un contact direct entre ladite couche neutre (20) et le substrat (10).
- 15 18. Procédé de lithographie selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape de dépôt du film de copolymère à blocs sur la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et réticulée (30) comprend un contact direct entre ladite couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et réticulée (30) et le film (40) de copolymère à blocs.
19. Procédé de lithographie selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit procédé de lithographie ne comprend pas l'utilisation de couche intermédiaire de type Si-ARC/SOG, SOC, et couche neutre.
- 20 20. Empilement de lithographie obtenu par auto-assemblage dirigé, ledit empilement comprenant un substrat (10) à la surface duquel est déposé une couche neutre, ladite couche neutre étant recouverte par un film (40) de copolymère à blocs destiné à servir de masque de nano-lithographie et ladite couche neutre étant neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs,
- 25 ledit empilement étant caractérisé en ce que la couche neutre est en contact direct avec le substrat sous-jacent (10), et en ce que la couche neutre est une couche de type carbonée (n-SOC) ou fluoro-carbonée, réticulée en tout ou partie et présente une épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur dudit film (40) de copolymère à blocs,
- 30 ledit film de copolymère à bloc comprenant au moins un bloc silylé, et étant en contact direct avec ladite couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée réticulée (30), et ledit film de copolymère à bloc ayant été nano-structuré par exemple par un traitement à une température d'assemblage et se présentant sous un film discontinu, afin de créer un motif apte à être transféré par gravure(s) dans la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée puis dans l'épaisseur du substrat (10) sous-jacent.

21. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 19, dans la fabrication de masques de nano-lithographie destinés à permettre la gravure de motifs à des profondeurs comprises entre 10 nm et 400 nm.