

PROCEDE DE LITHOGRAPHIE PAR AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE

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

L'invention concerne plus particulièrement un procédé de lithographie par auto-assemblage dirigé, ledit procédé comprenant un film de copolymère à blocs en tant que masque de lithographie pour la création de plusieurs motifs.

[Art antérieur]

10 Les copolymères à blocs constituent depuis les années 1960 un champ de recherche très vaste pour le développement de nouveaux matériaux. Il est possible de moduler et contrôler leurs propriétés par la nature chimique des blocs et leur architecture pour l'application visée. Pour des paramètres macromoléculaires (M_n , I_p , f , χ , N) spécifiques, les copolymères à blocs sont capables de s'auto-assembler et former des structures dont les dimensions caractéristiques (10
15 -100 nm) constituent aujourd'hui un enjeu majeur dans le domaine de la microélectronique et des systèmes micro-électro-mécaniques (MEMS).

Typiquement, en microélectronique par exemple, un procédé de lithographie est mis en œuvre afin de pouvoir graver un substrat à travers un masque de lithographie et créer un motif en creux destiné à la réalisation d'un circuit électronique. Pour pouvoir effectuer une telle
20 lithographie, un empilement de couches de matériaux aux propriétés prédéterminées est nécessaire, afin de transférer très sélectivement le motif à travers les différentes couches, généralement par gravure plasma avec des chimies de gaz distinctes, et d'obtenir un motif dans le substrat avec un facteur de forme final conséquent, présentant typiquement un ratio hauteur/largeur H/L supérieur ou égal à 1.

25 Généralement, en lithographie, l'empilement standard comprend, tel qu'illustré à la **figure 1**, une résine de lithographie 1, une couche de résine silylée 2, c'est-à-dire chargée en silicium et présentant des propriétés optiques d'anti-réflexion d'une longueur d'onde donnée (par exemple à une longueur d'onde de 193 nm, si l'exposition de la résine de lithographie est effectuée à 193 nm), notamment une couche SiARC (acronyme anglais pour « Silicon Anti-Reflective
30 Coating ») ou SOG (acronyme anglais pour « Spin-on-Glass »), une couche 3 plus épaisse de résine carbonée SOC (acronyme anglais pour « Spin On Carbon ») et un substrat 4.

De façon tout à fait classique, la résine de lithographie est tout d'abord structurée A, en y dessinant le motif d'intérêt par une méthode quelconque telle que la photo-lithographie UV (irradiation à 193 nm pour une source courante avec des résolutions avancées), puis ce motif est transféré B dans la couche sous-jacente SiARC/SOG via une chimie de plasma fluorée (telle que CF₄, SF₆ etc...). Ce motif silylé est alors lui-même transféré C dans la couche épaisse de résine carbonée SOC via une chimie à base d'oxygène (ou autre que fluorée) puis, ce dernier motif est transféré D dans le substrat par gravure plasma avec une chimie des gaz fluorée.

Ainsi, des empilements successifs de matériaux de constitution atomiques particulière permettent de transférer très sélectivement le motif dans les différentes couches par gravure plasma avec des chimies de gaz bien distinctes, permettant de graver un substrat en profondeur.

Dans le cadre particulier des applications dans le domaine de la nano-lithographie par auto-assemblage dirigé, ou DSA (acronyme anglais pour « Directed Self-Assembly »), des copolymères à blocs, aptes à se nano-structurer à une température d'assemblage, sont utilisés en tant que masques de nano-lithographie. Les copolymères à blocs, une fois nano-structurés, permettent d'obtenir des motifs, pour la création de masques de nano-lithographie, avec une périodicité inférieure à 20 nm, qu'il est difficile d'atteindre avec les techniques de lithographies conventionnelles. En outre, l'obtention d'un copolymère à blocs auto-assemblé avec une périodicité inférieure à 10 nm est rendue possible grâce à l'utilisation de copolymères à blocs dont les blocs présentent une forte incompatibilité, c'est-à-dire avec un paramètre d'interaction de Flory-Huggins, χ , élevé. Ce paramètre élevé se traduit par une différence des propriétés physico-chimiques entre les blocs et notamment d'énergie de surface. Dans le cas de la phase lamellaire notamment, cette grande différence d'énergie de surface favorise l'orientation des domaines parallèlement à la surface du substrat. Or, pour pouvoir servir de masque de nano-lithographie, un tel copolymère à blocs doit présenter des nano-domaines orientés perpendiculairement aux interfaces inférieure et supérieure du copolymère à blocs, afin de pouvoir ensuite retirer sélectivement un des nano-domaines du copolymère à blocs, créer un film poreux avec le (ou les) nano-domaine(s) résiduel(s) et transférer, par gravure, les motifs ainsi créés dans le substrat sous-jacent. Toutefois, cette condition de perpendicularité des motifs est remplie seulement si chacune des interfaces inférieure (substrat / copolymère à blocs) et supérieure (copolymère à blocs / atmosphère ambiante) est « neutre » par rapport à chacun des blocs dudit copolymère à blocs, noté BCP par la suite, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'affinité prépondérante de l'interface considérée pour au moins un des blocs constituant le copolymère à blocs BCP.

Dans ces conditions, l'empilement standard, dans le cadre d'une lithographie par DSA, pour créer un motif sur une grande profondeur, ledit motif présentant une profondeur typiquement supérieure à 20 nm, dans l'épaisseur d'un substrat, ladite épaisseur du substrat étant typiquement d'épaisseur de l'ordre de la centaine de micromètres, voire de plusieurs centaines de micromètres, avec un facteur de forme conséquent, typiquement supérieur à 1, sans entraîner son écroulement, comprend au minimum : un copolymère à blocs, une sous-couche neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs, une couche SiARC ou SOG, une couche SOC et le substrat. Les couches Si-ARC/SOG sont importantes dans les procédés de lithographie en microélectronique car elles permettent de transférer dans le substrat des motifs avec des facteurs de formes importants et à des profondeurs non accessibles autrement. Le SiARC est un matériau de composition proche d'un oxyde riche en silicium. Dans ce cas, cela lui confère des propriétés optiques anti-réflexive qui limitent les réflexions multiples des faisceaux lumineux à son interface avec le BCP, ce qui minimise l'apparition d'images rémanentes qui impactent en particulier la rugosité des motifs finaux.

Toutes ces couches empilées (BCP, couche neutre, Si-ARC/SOG, SOC) sont utilisées pour graver profondément un substrat, mais nécessitent une forte consommation des ressources. En effet, le nombre d'étapes est important, les matériaux utilisés sont nombreux, ce qui impacte le coût et le temps de production, tout ceci entraînant des coûts de production élevés.

De plus, l'utilisation de copolymère à blocs nécessite une parfaite maîtrise des interfaces pour permettre une orientation des motifs perpendiculairement aux interfaces, afin de les transférer dans le substrat. Un tel empilement représente un coût en ressources et en temps non négligeable pour le fabricant de puces électroniques particulièrement lorsque les rendements exigent un volume important (150 à 200 wafers par heure). Par conséquent, une réduction du volume de ces couches et des étapes associées (dispense par spin-coating, recuit thermique, rinçage etc...) apparaît nécessaire pour optimiser les rendements.

Il apparaît donc nécessaire d'optimiser les empilements utilisables en DSA afin de maximiser les rendements de production, sans impacter les propriétés finales de l'empilement, tout en favorisant un facteur de forme optimum.

Ainsi, pour des applications particulières, il peut être intéressant de pouvoir graver des substrats épais, de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres, à de grande profondeurs typiquement supérieures ou égales à 20 nm. Il existe donc un besoin de limiter le nombre de couches de l'empilement utilisé ainsi que le nombre d'étapes dans les procédés de lithographie par DSA, afin de limiter les coûts et les temps de production.

[Problème technique]

L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer un procédé de lithographie par auto-assemblage dirigé, ledit procédé étant rapide et simple à mettre en œuvre, avec un nombre réduit d'étapes, et permettant de maîtriser les coûts de production. Le procédé doit également permettre de pouvoir transférer des motifs dans des substrats à de grandes profondeurs sans que ces motifs ne s'écroulent et ne deviennent inutilisables.

[Brève description de l'invention]

A cet effet, l'invention porte sur un 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 vis-à-vis de 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 directement sur une surface d'un substrat, ladite couche neutre étant une couche de type carbonée (n-SOC) ou fluoro-carbonée et déposée sur une épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur du film 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, ledit copolymère à blocs comprenant au moins un bloc silylé,
- soumettre l'empilement de couches ainsi créé à une température d'assemblage afin de nano-structurer ledit copolymère à blocs,
- retirer au moins un des nano-domaines dudit film de copolymère à blocs nano-structuré, afin de créer un motif destiné à être transféré par gravure(s) dans la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée puis dans l'épaisseur du substrat sous-jacent.

Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :

- la couche neutre 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 pendent dans celle-ci ;
- 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 d'avantage préférée entre 20 % et 35 % massique ;
- la couche neutre 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 - la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée présente, en tout ou partie, une 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 dicyclopentenyl oxyéthyle, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de
- 10 tertibutyle, seuls ou en mélange d'au moins deux des comonomères précités ;
- 15 - la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée comprend des groupements hydroxy favorisant sa solubilité dans des solvants polaires choisis parmi au moins l'un des solvants suivants, pris seuls ou en mélange : MIBK, méthanol, isopropanol, PGME, éthanol, PGMEA, lactate d'éthyle, cyclohexanone, cyclopentanone, anisole, acétate d'alkyles, acétate de n-
- 20 butyle, acétate d'iso-amyle ;
- la couche neutre 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 la proportion de chaque monomère G, H, F est comprise entre 10 et 90 % massique, la somme des 3 monomères étant égale à 100% ;
- 25 - il peut comprendre une étape de dépôt d'une troisième couche sur une surface du copolymère à blocs et, préalablement à l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs, cette troisième couche est réticulée en tout ou partie ;
- l'étape de réticulation de la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et/ou de la troisième couche est réalisée par irradiation lumineuse, exposition à une thermalisation propre, à un processus électrochimique, par plasma, par bombardement ionique, par faisceau d'électrons,
- 30 par contrainte mécanique, par exposition à une espèce chimique ou une combinaison quelconque de ces techniques susmentionnées ;
- l'étape de réticulation de la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée est réalisée par exposition à une thermalisation, à une température comprise entre 0°C et 450°C, de
- 35 préférence entre 100°C 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 ;

- un motif peut être dessiné dans la troisième couche et/ou dans la couche neutre, par exposition à un rayonnement lumineux ou à un faisceau d'électrons ou encore par toute méthode connue de l'homme du métier ;

- 5 - lorsque le motif est dessiné par exposition à un rayonnement lumineux, au moins la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et le copolymère à blocs présentent des propriétés anti-reflet ;

- 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

- 10 couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée ;

- la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée peut présenter une structure chimique identique à celle de ladite troisième couche ;.

- la troisième couche comprend un agent de réticulation latent choisi parmi : des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels

- 15 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 une base photo-générée (PBG).

- 20 Selon un autre aspect, l'invention porte sur un empilement de lithographie obtenu par auto-assemblage dirigé, ledit empilement comprenant un substrat à la surface duquel est déposé une couche neutre, ladite couche neutre étant recouverte par un film 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, ledit empilement étant caractérisé en ce que la
- 25 couche neutre est en contact direct avec le substrat sous-jacent, 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 de copolymère à blocs, 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, ledit film de copolymère à bloc
- 30 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 sous-jacent.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description

35 suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées :

La figure 1 représente un schéma d'un procédé selon l'art antérieur.

La figure 2 représente un schéma d'un procédé selon l'invention.

Les figures 3A, 3B, 3C représentent des photos vues de dessus et en coupe d'un empilement de couches utilisé dans le procédé selon l'invention.

5

[Description de l'invention]

Dans la suite de la description, par « **polymères** » on entend soit un copolymère (de type statistique, à gradient, à blocs, alterné), soit un homopolymère.

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

Le terme « **polymérisation** » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère d'architecture prédéfinie (bloc, gradient, statistique...).

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

20 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.

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

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

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
5 entre eux et se séparent en nano-domaines.

Le terme « **miscibilité** » ci-dessus s'entend de la capacité de deux ou plusieurs composés à se mélanger totalement pour former une phase homogène ou « pseudo-homogène », 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
10 transition vitreuse (T_g) du mélange est inférieure strictement à la somme des T_g des composés pris isolément.

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
15 température de recuit.

Le terme « **film poreux** » désigne un film de copolymère à blocs dans lequel un ou plusieurs nano-domaines ont été retirés, laissant des trous dont les formes correspondent aux formes des nano-domaines ayant été retirés et pouvant être sphériques, cylindriques, lamellaires ou hélicoïdaux.

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

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

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.

30 Lorsque le matériau est sous forme liquide, son énergie de surface est équivalente à sa tension superficielle.

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.

- 5 On entend par « **interface inférieure** » d'un copolymère à blocs, l'interface en contact avec une couche ou un substrat sous-jacent sur laquelle/lequel ledit copolymère à blocs est déposé. On note que cette interface inférieure est neutralisée par une technique classique, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas, dans sa globalité, d'affinité préférentielle avec un des blocs du copolymère à blocs.
- 10 On entend par « **interface supérieure** » ou « surface supérieure » d'un copolymère à blocs, l'interface en contact avec une couche supérieure, dite top coat et notée TC, appliquée à la surface dudit copolymère à blocs. On note que la couche supérieure de top coat TC, tout comme la couche sous-jacente, ne présente de préférence aucune affinité préférentielle avec l'un des blocs du copolymère à blocs afin que les nano-domaines du copolymère à blocs puissent
- 15 s'orienter perpendiculairement aux interfaces au moment du recuit d'assemblage.

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

- 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
- 20 caoutchoutique, une capacité de déformation accrue du fait de la possibilité donnée à ses chaînes moléculaires de se mouvoir librement. Les phénomènes hydrodynamiques à l'origine du démouillage apparaissent tant que le matériau n'est pas dans un état solide, c'est-à-dire indéformable du fait de la mobilité négligeable de ses chaînes moléculaires.

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

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

- 30 On entend par « **insaturation** » dans une chaîne polymérique, au moins un carbone hybridé « sp » ou « sp² ».

En procédé de lithographie et particulièrement en lithographie par DSA, graver un motif dans un substrat à des profondeurs importantes sans entraîner son écroulement est particulièrement mal maîtrisé voire non pratiqué. En outre, les procédés de lithographie appliqués en DSA comprennent une consommation en ressources (nombre de couches, empilement, temps, nombre d'étapes) importante.

La demanderesse a développé un procédé de lithographie par DSA tel qu'illustré en figure 2.

Le procédé de lithographie par auto-assemblage dirigé selon l'invention utilise un film de copolymère à blocs en tant que masque de lithographie.

Le procédé selon l'invention consiste à déposer directement sur la surface d'un substrat 10, une couche 20, neutre vis-à-vis de chacun des blocs de copolymère à blocs qui sera déposé ultérieurement sur ladite couche neutre. La couche neutre est une couche de type carbonée ou fluoro-carbonée (nommée n-SOC par la suite). La couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée est déposée sur une épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur du film de copolymère à blocs. La couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée, une fois déposée sur le substrat, est réticulée en tout ou partie. L'empilement peut alors être optionnellement rincé, par exemple avec le même solvant que celui permettant d'effectuer le dépôt de la couche neutre, en vue d'éliminer les zones possiblement indésirables du film. Le film de copolymère à blocs est ensuite déposé sur la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et réticulée. De manière avantageuse, le copolymère à blocs comprend au moins un bloc silylé. Selon une forme non essentielle mais préférée de l'invention, un top-coat peut ensuite être déposé sur la couche de BCP, de façon à neutraliser l'interface supérieure du film de BCP, et réticulé en tout ou partie. Par la suite, l'empilement de couches ainsi créé est chauffé à une température d'assemblage afin de nano-structurer ledit copolymère à blocs. Une étape ultérieure consiste ensuite à retirer au moins un des nano-domaines du film de copolymère à blocs nano-structuré, afin de créer un motif destiné à être transféré par gravure(s) dans l'épaisseur du substrat sous-jacent.

La première étape du procédé selon l'invention consiste donc à déposer une couche neutre 20 directement sur la surface d'un substrat 10.

Le substrat 10 peut être solide, de nature minérale, organique ou métallique. De manière avantageuse, mais non exhaustive, le matériau constitutif du substrat peut être choisi parmi : du silicium ou un oxyde de silicium, un oxyde d'aluminium, un nitroxyde de titane, un oxyde d'hafnium, ou encore un matériau polymère tel que du polyméthylsiloxane PDMS, du polycarbonate, ou encore du polyéthylène haute densité, ou encore du polyimide par exemple. Dans un exemple particulier, le matériau constitutif du substrat peut comprendre du Silicium ou de la silice.

La couche neutre 20 est déposée directement sur le substrat 10 et est elle-même recouverte par un copolymère à blocs silylé. Ainsi, l'empilement classique, comprenant un substrat, une couche SOC, et une couche Si-ARC/SOG, sur lequel la couche neutre puis la couche de copolymère à blocs sont déposées n'est pas nécessaire. Autrement dit, la couche neutre et le substrat sont en contact.

La couche neutre 20 présente une énergie de surface neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs BCP destiné à être déposé sur sa surface, c'est-à-dire qu'elle ne présente pas d'affinité préférentielle pour un des blocs du BCP. Ceci permet aux domaines du copolymère à blocs BCP de s'orienter de façon perpendiculaire à l'interface inférieure de la couche de BCP lors d'une étape ultérieure de nano-structuration du BCP.

De plus, la couche neutre 20 peut comprendre un groupement fluoré, afin d'ajuster l'énergie de surface de la couche pour permettre l'obtention d'une neutralité vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs.

De manière avantageuse la couche neutre 20 selon l'invention est une couche de type carbonée SOC (de l'acronyme anglais « Spin-on-Carbon ») ou fluoro-carbonée.

La couche neutre 20 carbonée ou fluoro-carbonée (notée par la suite n-SOC) présente avantageusement une structure chimique en tout ou partie de type acrylate ou méthacrylate à base de co-monomères choisis parmi les monomères (méth)acryliques tels que les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenyl oxyéthyle, les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de tertibutyle, seuls ou en mélange d'au moins deux des comonomères précités.

La couche n-SOC peut comprendre au moins trois co-monomères de type (méth)acrylate de glycidyle (noté G), (méth)acrylate d'hydroxyalkyle (noté H) et (méth)acrylate de fluoroalkyle (noté F) la proportion de chaque monomère G, H, F est comprise entre 10 et 90 % massique, la somme des 3 monomères étant égale à 100%.

La couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée n-SOC est déposée sur une épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur du film de copolymère à blocs ultérieurement déposé sur sa surface. De manière avantageuse, le BCP destiné à être déposé sur la couche neutre comprend au moins un bloc silylé.

La couche n-SOC 20 peut être déposée par toutes techniques connues dans le domaine. De préférence, la couche n-SOC est déposée sur le substrat par spin-coating, à partir d'une solution de PGME-éthanol (Propylene glycol methyl éther- éthanol), ou de PGMEA (acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol), ou de MIBK (méthylisobutylcétone) par exemple. Pour cela, la couche n-SOC comprend de préférence des groupements hydroxy, favorisant sa

solubilité dans des solvants polaires choisi parmi au moins l'un des solvants ou mélange de solvant suivants : MIBK, méthanol, isopropanol, PGME, éthanol, PGMEA, lactate d'éthyle, cyclohexanone, cyclopentanone, anisole, acétate d'alkyles acétate de n-butyle, acétate d'iso-
5 amyle, et favorisant le mouillage du film de copolymère sur le substrat. Ces groupements hydroxy peuvent par exemple provenir d'un co-monomère de (méth)acrylate d'hydroxyalkyle.

Une fois la couche n-SOC déposée sur le substrat, celle-ci est réticulée, en tout ou partie. La couche n-SOC réticulée 30, est un matériau polymère dont la matrice carbonée est durcie par réticulation de ses chaînes. Un de ses objectifs est de permettre l'obtention d'un réseau tridimensionnel rigide et de favoriser la tenue mécanique de la couche. Le fait de réticuler la
10 couche neutre n-SOC préalablement au dépôt du copolymère à blocs permet en outre d'éviter que la couche n-SOC ne se re-dissolve dans le solvant du copolymère à blocs BCP lors du dépôt de ce-dernier.

La réticulation est de préférence réalisée par exposition à une thermalisation, à une température comprise entre 0°C et 450°C, de préférence entre 100°C et 300°C, et de manière davantage
15 préférée entre 200°C et 250°C pendant une durée inférieure ou égale à 15 minutes, de préférence inférieure ou égale à 2 minutes.

De préférence, la couche n-SOC 20 comprend des groupements réactifs de type époxy et/ou des insaturations dans sa chaîne polymérique, par exemple soit directement dans le corps de la chaîne polymérique elle-même, soit en tant que groupe pendant dans celle-ci, permettant sa
20 réticulation par ouverture des groupements réactifs et/ou des insaturations afin de créer un réseau tridimensionnel dense. Le module de Young se trouve maximisé en modulant le taux de groupements réactifs et/ ou d'insaturations au sein de la chaîne polymérique. En effet, plus le système est réticulé, moins celui-ci aura tendance à bouger et à s'écrouler lorsqu'on souhaite obtenir des facteurs de formes importants. Pour cela, le taux de groupements réactifs de type
25 époxy et/ou d'insaturations est de préférence compris entre 5 % et 90 %, de préférence entre 10 % et 70 %, et de manière davantage préférée entre 20 % et 35 % massique par rapport à la masse totale du copolymère constitutif de la couche n-SOC.

Le(s) groupement(s) époxy peuvent provenir, par exemple, d'un co-monomère de type (méth)acrylate de glycidyle.

30 En outre, au moment de cette étape de réticulation, les groupements hydroxy de la couche neutre n-SOC participent à une réaction de greffage de la couche neutre n-SOC 30 sur le substrat 10. En effet, au moment de la réticulation, la couche n-SOC réticulée peut se greffer sur le substrat grâce à ses groupements hydroxy-OH, qui forment alors des liaisons covalentes avec le substrat. Les groupements hydroxy-OH peuvent provenir par exemple d'un co-
35 monomère de type (méth)acrylate d'hydroxyalkyle.

Ce greffage complémentaire de la couche n-SOC réticulée 30 sur le substrat 10, grâce à la formation de liaisons covalentes avec le substrat, permet avantageusement d'éviter ou de retarder tout phénomène de démouillage.

La couche neutre peut optionnellement comprendre 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. Un tel agent de réticulation permet de catalyser la réaction de réticulation sous des conditions opératoires spécifiques (température, rayonnement, contrainte mécanique...) tout en garantissant l'absence de réaction en dehors desdites conditions, et donc la stabilité et/ou durée de vie du système non-réticulé.

Typiquement, avec l'agent de réticulation latent, la réaction de réticulation peut être initiée à une température inférieure d'au moins 20°C par rapport à la température de réticulation du copolymère constitutif de la couche n-SOC, pris seul, et de façon préférée inférieure de 30°C, sur une durée typiquement inférieure ou égale à 15 minutes et de façon préférée inférieure ou égale à 2 minutes.

Alternativement, la réticulation peut être réalisée par irradiation lumineuse, par processus électrochimique, par plasma, par bombardement ionique, par faisceau d'électrons, par contrainte mécanique, par exposition à une espèce chimique ou une combinaison quelconque de ces techniques susmentionnées.

Lorsque la réticulation est réalisée par irradiation lumineuse, l'agent de réticulation latent pourra être un acide photo-généré (PAG) ou une base photo-générée (PBG) par exemple ou encore un PAG assisté d'un photo-initiateur.

Selon une autre variante de l'invention, une étape de réticulation de la couche neutre 20 carbonée ou fluoro-carbonée peut consister à initier une réticulation localisée, afin de définir des zones d'intérêt de la couche n-SOC, par lithographie UV, ou encore faisceau d'électrons par exemple, etc.... Dans ce cas également, un agent de réticulation latent pourra être choisi parmi un PAG ou une PBG sensible à la longueur d'onde choisie pour créer un motif par lithographie.

Dans le cadre d'une irradiation lumineuse, il peut être judicieux de prévoir un agent / matériau anti-reflet sous la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée n-SOC, telle qu'une couche inférieure anti-reflet BARC (de l'acronyme anglais « Bottom Anti-Reflecting Coating ») par

- exemple, ou de prévoir l'incorporation d'un agent anti-reflet dans le matériau de constitution de la couche carbonée ou fluoro-carbonée n-SOC, lui conférant des propriétés anti-reflet. En effet, il est préférable d'éviter tout rebond de la lumière, afin de ne pas créer d'inhomogénéités dans les couches. Ainsi, la couche n-SOC peut comprendre un agent et/ou matériau anti-reflet pour
- 5 éviter que la couche n-SOC ne réfléchisse la lumière lors de l'irradiation lumineuse. Avantageusement, l'agent anti-reflet absorbe le rayonnement incident à une longueur d'onde déterminée. Un tel agent pourra par exemple être choisi parmi les sulfones, les oligo-polystyrènes, les composés présentant un cycle aromatique, ou encore des nanoparticules inorganiques telles que les oxydes de titane.
- 10 Cette propriété anti-reflet peut également être obtenue en déposant la couche n-SOC sur une épaisseur supérieure ou égale à 1,5 fois l'épaisseur de la couche de BCP, et judicieusement choisie pour permettre une absorption du rayonnement incident à une longueur d'onde déterminée, afin d'éviter tout rebond de la lumière. Ainsi, une épaisseur judicieusement choisie de la couche n-SOC permet également de présenter des propriétés anti-reflet.
- 15 Une étape ultérieure de rinçage permet ensuite d'enlever les chaînes non réticulées avant le dépôt du film de copolymère à blocs.
- Le rinçage est effectué de préférence à partir d'un solvant ou mélange de solvants polaire(s), choisi parmi l'un au moins des solvants suivants : PGME-éthanol (propylène glycol méthyl éther-éthanol), PGMEA (Propylène glycol méthyl éther acetate), ou MIBK
- 20 (méthylisobutylcétone), méthanol, éthanol, isopropanol, lactate d'éthyle, cyclohexanone, anisole, acétate d'alkyles, acétate de n-butyle, acétate d'iso-amyle.
- De préférence, le rinçage est effectué à partir de MIBK, ou PGMEA pur.
- Une fois la couche n-SOC réticulée 30, un film de copolymère à blocs 40 est déposé sur la surface de la couche neutre carbonée ou fluoro-carbonée et réticulée. Le copolymère à blocs
- 25 comprend au moins un bloc silylé, de sorte qu'il remplace avantageusement la couche Si-ARC/SOG d'un empilement classique dédié à la lithographie.
- Avantageusement, la couche 40 de BCP est déposée directement sur la sous couche neutre carbonée n-SOC réticulée 30. En effet, la couche n-SOC est directement neutre vis-à-vis de la couche BCP.
- 30 En ce qui concerne le copolymère à blocs BCP à nano-structurer, celui-ci comprend « n » blocs, n étant un nombre entier quelconque supérieur ou égal à 2. Le copolymère à blocs BCP est plus particulièrement défini par la formule générale suivante :
- [Chem 1]
- A-b-B-b-C-b-D-b-....-b-Z**

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

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

La fraction volumique de chaque entité $a_i\text{-}\dots\text{-}z_i$ peut aller de 1 à 99%, en unités de monomère, dans chacun des blocs i... j du copolymère à blocs BCP.

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

On définit la fraction volumique comme étant le volume d'une entité par rapport à celui d'un bloc, ou le volume d'un bloc par rapport à celui du copolymère à blocs.

La fraction volumique de chaque entité d'un bloc d'un copolymère, ou de chaque bloc d'un
15 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
20 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.
25 Dans ce cas, on détermine la fraction volumique d'une entité ou d'un bloc à partir de sa fraction massique et de la densité du composé majoritaire en masse de l'entité ou du bloc.

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

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

30 Chacun des blocs i, ... j d'un copolymère à blocs, présente une énergie de surface notée $\gamma_i\text{-}\dots\text{-}\gamma_j$, 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.

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 interfaciale notée « γ_{ix} », avec $\gamma_{ix} = \gamma_i(\gamma_x \cos \theta_{ix})$, où θ_{ix} est l'angle de contact, non nul, entre les matériaux i et x , avec le matériau x formant une goutte sur le matériau i . Le paramètre d'interaction entre deux blocs i et j du copolymère à blocs est donc noté χ_{ij} .

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

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.

Le copolymère à blocs BCP, en solution dans un solvant polaire, est déposé par une technique classique telle que par exemple par dépôt à la tournette ou « spin-coating ». Le film de copolymère à blocs présente une épaisseur inférieure ou égale à 1,5 fois l'épaisseur de la sous-couche neutre n-SOC sous-jacente réticulée.

Le BCP est directement déposé sur la couche neutre n-SOC réticulée 30.

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

De façon préférentielle, mais non limitante pour l'invention, le copolymère à blocs utilisé est dit « high- χ » (présente un paramètre de Flory-Huggins élevé), c'est-à-dire qu'il doit avoir un paramètre plus important que celui du système dit « PS-*b*-PMMA » à la température d'assemblage considérée, tel que défini par Y. Zhao, E. Sivaniah and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 2008, 41 (24), pp 9948–9951 (Détermination du paramètre de Flory-Huggins entre styrène (« S ») et MMA (« M ») : $\chi_{SM} = 0,0282 + (4,46/T)$). De préférence, le BCP peut présenter un produit χN supérieur ou égal à 10,49.

Une fois le copolymère à blocs déposé, l'empilement de couches ainsi créé est soumis à un recuit thermique, à une température d'assemblage, pendant une durée inférieure ou égale à 10

minutes, de préférence inférieure ou égale à 5 minutes, afin de nano-structurer le copolymère à blocs. Le copolymère à blocs s'auto-assemble en nano-domaines 41, 42, qui s'orientent alors perpendiculairement à l'interface inférieure, neutralisée, du copolymère à blocs BCP.

5 En outre, le recuit d'assemblage du copolymère à blocs à la température d'assemblage, permet avantageusement de renforcer le greffage de la sous-couche neutre 30 sur le substrat 10.

Lorsque la couche 40 de BCP est assemblée et présente les nano-domaines structurés 41, 42, une étape ultérieure consiste à retirer au moins un des nano-domaines 41, 42 du film de copolymère à blocs, afin de créer un motif destiné à être transféré par gravure(s) dans l'épaisseur du substrat sous-jacent. Par exemple, comme illustré sur la figure 2, les nano-
10 domaines 42 sont retirés du film de copolymère.

Une manière de graver consiste à utiliser une gravure sèche telle que la gravure par plasma par exemple avec une chimie des gaz appropriée. La chimie des gaz constitutifs du plasma peut être ajustée en fonction des matériaux à retirer.

15 La gravure des différentes couches peut être réalisée de manière successive ou simultanée, dans un même bâti de gravure ou dans plusieurs bûts de gravure, par gravure plasma en ajustant la chimie des gaz en fonction des constituants de chacune des couches à retirer. Le bâti de gravure peut par exemple être un réacteur à couplage inductif ICP (« Inductively Coupled Plasmas ») ou un réacteur à couplage capacitif CCP (« Capacitively Coupled Plasmas »).

20 Une première gravure G1 consiste à retirer au moins un nano-domaine 42 du film de copolymère à blocs. Selon le nano-domaine à retirer, la chimie des gaz pourra être différente. A titre d'exemple, dans le cas du copolymère à blocs silylé selon l'invention, une chimie de gaz du plasma pour l'étape de gravure peut être basée sur O_2 / N_2 / HBr / Ar / CO / CO_2 seuls ou en combinaison auquel un gaz diluant tel que He ou Ar peut être ajouté. De préférence, mais de
25 façon non-limitante pour l'invention, la chimie des gaz ou mélange de gaz de l'étape de retrait d'un des nano-domaines ne doit pas endommager de façon notable les couches sous-jacentes.

En outre, dans un système d'empilement comprenant plusieurs couches, la résistance à la gravure de chaque couche, pour la création de motifs, est une difficulté à laquelle il est nécessaire de pallier. En effet, une gravure trop rapide de la couche n-SOC réticulée par
30 exemple, peut entraîner un mauvais contrôle des dimensions finales des motifs. Ainsi, un compromis doit être trouvé pour maîtriser la vitesse de gravure de cette couche. Avantagusement, grâce aux groupements fluor de la couche n-SOC, provenant du comonomère de type (méth)acrylate de fluoroalkyle, la couche n-SOC réticulée résiste

convenablement à une gravure G2 par plasma sous oxygène. Ainsi, la couche n-SOC réticulée n'est pas gravée trop rapidement sous O₂, les groupements fluor permettant de ralentir la gravure par O₂. Ceci permet d'obtenir des motifs homogènes avec un facteur de forme optimisé.

La gravure G2 de la couche n-SOC réticulée est de préférence réalisée par une chimie de plasma à base d'O₂, pendant une durée de l'ordre de quelques secondes à 1 minute.

Enfin, le substrat par exemple silicium est gravé G3 par plasma selon une chimie halogénée (SF₆, CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, CF₄, HBr, Cl₂). Les motifs sont alors transférés dans le substrat qui est gravé à des profondeurs comprises entre 10 nm et 400 nm.

Une dernière gravure G4 (étape dite de « stripping ») consiste à retirer les couches résiduelles de n-SOC et de copolymère à blocs BCP afin de ne garder que le substrat gravé. Cette gravure G4 peut également être une gravure sèche et se dérouler dans le même bâti de gravure ou dans plusieurs bâti de gravure avec une chimie des gaz appropriée.

On applique ce procédé en DSA pour obtenir des facteurs de formes intéressants et optimisés.

En outre, il n'est plus nécessaire d'utiliser un grand nombre de couches intermédiaires de type Si-ARC/SOG, SOC et couche neutre.

Ainsi, le procédé selon l'invention permet de minimiser le nombre d'étapes et de ressources tout en permettant de graver un substrat profondément, sur une épaisseur typiquement supérieure ou égale à 15 nm avec un facteur de forme important et supérieur ou égal à 1.

Dans une variante, préalablement à l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs BCP, le procédé peut comprendre une étape de dépôt d'une troisième couche de type top-coat (nommée TC) sur la surface supérieure du copolymère à blocs. Cette troisième couche, neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs, est alors réticulée et/ou soumise à un recuit post-exposition (PEB), en tout ou partie, par soumission en tout ou partie à un recuit à une température inférieure à la température d'assemblage du copolymère à blocs, avant l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs. Ce recuit peut être un recuit dit de « post-dispense », noté PAB (de l'acronyme anglais « Post Apply Bake ») et réalisé juste après le dépôt d'une couche de polymère en vue d'évaporer le solvant résiduel du film correspondant, et/ou un recuit dit de « post-exposition » ou PEB (de l'acronyme anglais « Post-Exposure Bake ») et réalisé juste après exposition de la couche comprenant un matériau sensible (par exemple un matériau photosensible ou électrosensible) en vue de propager, dans ladite couche du matériau sensible, la diffusion des acides/bases libérés lors de l'exposition. Typiquement, la réticulation et/ou le PEB de la couche de top coat est réalisée à une température de l'ordre

de 90°C pendant une durée de l'ordre de 3 minutes. Cette couche peut optionnellement comprendre un agent de réticulation latent thermique, de type triflate d'ammonium par exemple, de type PAG tels que par exemple les sels d'onium, sulfonium, iodonium, comme par exemple du triflate de triphenylsulfonium. Le copolymère à blocs est ensuite nano-structuré à sa température d'assemblage, puis la couche de top coat TC est entièrement retirée par gravure au plasma avec une chimie des gaz de type Ar/O₂ avant le retrait d'un des nano-domaines du copolymère à blocs. Une telle couche de top coat TC déposée à la surface supérieure du copolymère à blocs est avantageusement neutre vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère à blocs, et permet de s'assurer que les nano-domaines du copolymère à blocs s'orientent parfaitement perpendiculairement aux deux interfaces inférieure et supérieure au moment de l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs.

Un motif peut être dessiné dans la couche de top-coat et/ou la sous-couche soit directement par une étape de lithographie standard, telle qu'une exposition à un rayonnement lumineux de longueur d'onde spécifique ou à un faisceau d'électrons localisé par exemple ; soit par dépôt d'une couche supplémentaire de résine de lithographie standard sur la couche de top-coat après sa réticulation, puis création du motif dans ladite couche de résine par lithographie standard. Dans les deux cas, il conviendra de s'assurer que l'empilement de matériaux (au minimum sous-couche et BCP) correspondant présente des propriétés anti-reflet pour la longueur d'onde choisie dans le cas d'une étape de lithographie optique. Si besoin, une couche inférieure anti-reflet BARC (de l'acronyme anglais « Bottom Anti-Reflecting Coating ») peut être dispensée à cet effet avant d'empiler les couches de matériaux suivants.

Exemple de réalisation :

Selon un exemple illustratif de la présente invention mais non limitatif le copolymère à blocs BCP utilisé est de type PDMSB-*b*-PS (poly(diméthylsilacyclobutane)-*bloc*-polystyrène).

Dans le cas particulier présenté ici, un top-coat est utilisé. En outre, pour des raisons de simplifications, le TC et la n-SOC présentent la même structure chimique, la proportion de comonomères pouvant varier. Toutefois ceci n'est pas obligatoire. En effet, il est possible d'utiliser des copolymères chimiquement inéquivalents.

Dans cet exemple illustratif, la couche n-SOC est une couche de copolymère de poly(méthacrylate de glycidyl-*co*-méthacrylate d'hydroxyéthyle-*co*-méthacrylate de trifluoroéthyle) (notée en abrégé PGFH par la suite).

La couche n-SOC comprend des groupements époxy à un taux minimal de 20 à 25% massique par rapport à la masse totale du copolymère constitutif de la couche n-SOC.

Un mélange n-SOC/agent latent en solution dans du PGME-ethanol, ou PGMEA ou MIBK est dispensé par spin-coating, sur une épaisseur de l'ordre de 60 nm, sur un substrat de silicium.

L'agent de réticulation latent thermique est par exemple le triflate d'ammonium, introduit à hauteur de moins de 30 % de la masse solide n-SOC finale, et de façon préférée moins de 11 % de celle-ci.

La couche n-SOC ainsi déposée est réticulée à 240°C durant 2 minutes, puis rincée par simple spin-coating de MIBK pure. Le copolymère à blocs BCP, en solution dans de la MIBK à 1% massique, est dispensé par spin-coating sur une épaisseur de l'ordre de 30 nm sur la couche n-SOC réticulée.

Dans cet exemple, un matériau de top coat en solution dans de l'éthanol absolu, avec son agent latent de réticulation, tel que du triflate d'ammonium par exemple, est dispensé sur une épaisseur de l'ordre de 60 nm sur la couche de BCP. Le top-coat est réticulé à 90°C durant 3 minutes.

La couche de BCP est ensuite nano-structurée à 240°C durant 5 minutes.

Le top-coat est alors retiré par gravure plasma avec une chimie des gaz Ar/O₂ pour pouvoir imager le film de BCP par microscopie électronique à balayage.

Les résultats sont présentés dans la figure 3.

La figure 3A représente une photo prise au microscope électronique à balayage, en vue de dessus, de l'assemblage du BCP.

Pour l'analyse de l'échantillon en coupe, via une préparation FIB-STEM (fast ion bombardement – scanning transmission electron microscopy), 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 100 nm est tout d'abord déposée sur l'échantillon par évaporation pour éviter la détérioration des polymères. Une couche supplémentaire de 1 µm 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 100 nm. Une observation in situ est alors réalisée en STEM. Le résultat de l'analyse est présenté en Figure 3B qui représente une vue en coupe, par préparation FIB-STEM, de l'empilement TC/ BCP/ n-SOC, dont le copolymère à blocs lamellaires est auto-assemblé. La microscopie indique que les lamelles du BCP sont perpendiculaires à la couche n-SOC et au substrat de Si, sur toute l'épaisseur du film (en gris foncé : lamelles de PDMSB ; en gris clair : lamelles de PS).

La figure 3C représente une photo prise au microscope électronique à balayage, vue en coupe d'un empilement BCP/n-SOC après retrait de la phase PS du BCP.

Ces photos démontrent qu'il est possible d'obtenir un copolymère à blocs dont les nano-domaines sont orientés perpendiculairement aux interfaces, sur une couche carbonée épaisse et réticulée, et déposée directement sur la surface d'un substrat.