

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale
WO 2012/163702 A1

(43) Date de la publication internationale
6 décembre 2012 (06.12.2012)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 21/027 (2006.01) *B81C 1/00* (2006.01)
B82Y 10/00 (2011.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2012/059295

(22) Date de dépôt international :
18 mai 2012 (18.05.2012)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1154675 27 mai 2011 (27.05.2011) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : **COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES** [FR/FR]; 25 Rue Leblanc, Bâtiment le Ponant D, F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **TIRON, Ra-
luca** [RO/FR]; 3709 Route de Clémencières, F-38950
Saint-Martin Le Vinoux (FR). **GAUGIRAN, Stéphanie**
[FR/FR]; 93 Avenue Jean Perrot, F-38100 Grenoble (FR).
CHEVALIER, Xavier [FR/FR]; 1 Boulevard Joseph Val-

lier, F-38100 Grenoble (FR). **TEDESCO, Serge** [FR/FR];
60 Chemin Saint-Bruno, F-38700 Corenc (FR).

(74) Mandataires : **LEBKIRI, Alexandre** et al.; 87 Rue Tait-
bout, F-75009 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

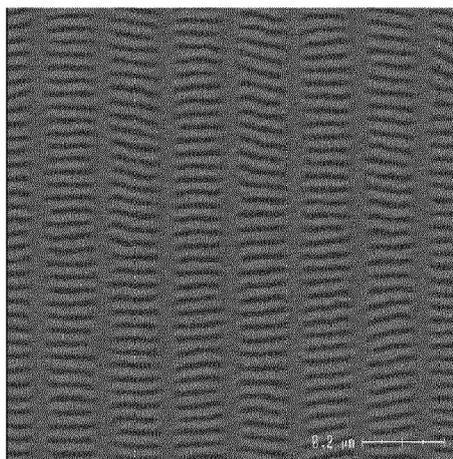
(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : METHOD FOR MAKING PATTERNS ON THE SURFACE OF A SUBSTRATE USING BLOCK COPOLYMERS

(54) Titre : PROCEDE DE REALISATION DE MOTIFS A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT UTILISANT DES COPOLY-
MERES A BLOC

Fig. 9



(57) Abstract : The invention relates to a method for making patterns on the surface of a substrate by graphoepitaxy, comprising the following steps: a step of depositing a layer of resin on the surface of the substrate; a step of making patterns in the resin on the surface of a substrate; a step of curing the patterns in the resin by producing a layer of amorphous carbon on the surface of the patterns in the resin; a step of depositing a layer of statistical copolymer after the step of curing the patterns in the resin; a step of grafting the layer of statistical copolymer onto the patterns in the resin by annealing; and a step of depositing a layer of a block copolymer into the spaces defined by the patterns in the resin after the step of curing the patterns and the grafting of the layer of statistical copolymer.

(57) Abrégé :

[Suite sur la page suivante]



WO 2012/163702 A1

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

L'invention concerne un procédé de réalisation de motifs à la surface d'un substrat par graphoépitaxie comportant les étapes suivantes : - une étape de dépôt d'une couche de résine à la surface du substrat; - une étape de réalisation de motifs en résine à la surface d'un substrat; - une étape de durcissement des motifs en résine par création d'une couche de carbone amorphe à la surface des motifs en résine; - une étape de dépôt d'une couche de copolymère statistique après l'étape de durcissement des motifs en résine; - une étape de greffage de la couche de copolymère statistique sur les motifs en résine par recuit; - une étape de dépôt d'une couche d'un copolymère à bloc dans les espaces définis par les motifs en résine après l'étape de durcissement des motifs et le greffage de la couche de copolymère statistique.

PROCEDE DE REALISATION DE MOTIFS A LA SURFACE D'UN SUBSTRAT UTILISANT DES COPOLYMERES A BLOC

DOMAINE TECHNIQUE

- 5 La présente invention concerne un procédé de réalisation de motifs à la surface d'un substrat utilisant des copolymères à bloc afin de générer des motifs de très hautes résolution et densité. L'invention concerne plus particulièrement un procédé de graphoépitaxie utilisant des copolymères à bloc.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEUR

- 10 Les besoins de procédés pour réaliser des objets présentant des motifs nanométriques ont fortement augmenté ces dix dernières années, et ce en raison de la tendance à la miniaturisation des composants.

Initialement, les motifs étaient réalisés par lithographie optique. Dans ce procédé de réalisation, la résolution est proportionnelle à la longueur d'onde et inversement proportionnelle à l'ouverture numérique, de sorte que la résolution obtenue par ce
15 procédé est limitée.

Afin d'obtenir de meilleures résolutions, des nouveaux procédés de réalisation de motifs ont été développés comme le « double patterning », la lithographie extrême UV, la lithographie par électrons ou la graphoépitaxie qui utilise les copolymères à
20 bloc.

Les copolymères à bloc sont des polymères dans lesquels on a deux unités de répétition : un monomère A et un monomère B, le monomère A formant une chaîne, le monomère B formant une chaîne, ces deux chaînes étant liées entre elles par une liaison covalente. Lorsque l'on donne suffisamment de mobilité aux chaînes, par
25 exemple en chauffant ces copolymères à bloc, la chaîne A et la chaîne B ont tendance à se séparer en phases et à se réorganiser sous conformations spécifiques, et qui dépendent notamment du ratio entre le monomère A et le monomère B. En fonction de ce ratio, on peut par exemple avoir des sphères de A dans une matrice de B, ou bien des cylindres de A dans une matrice de B, ou encore

des lamelles de A et des lamelles de B intercalées. Les copolymères à bloc ont donc la propriété de former des motifs qui peuvent être contrôlés grâce au ratio de monomères A et B.

En outre, la périodicité des motifs formés par les copolymères à bloc est directement
5 reliée à la masse molaire des copolymères à bloc, de sorte qu'en contrôlant cette masse molaire, on peut contrôler la résolution des motifs qu'ils forment.

Récemment, ces propriétés des copolymères à bloc ont donc été utilisées dans le cadre de procédés de graphoépitaxie de façon à réaliser des motifs de très haute résolution, par exemple de l'ordre de la dizaine de nanomètres.

10 Les procédés de graphoépitaxie de l'art antérieur consistent généralement à réaliser des motifs primaires à la surface d'un substrat, ces motifs primaires définissant des zones à l'intérieur desquelles les copolymères à bloc vont être déposés pour former des motifs secondaires de meilleure résolution à l'intérieur de ces zones.

Les copolymères à bloc sont généralement déposés par dépôt à la tournette (ou
15 « spin coating » selon l'appellation anglo-saxonne) ; par conséquent, les motifs primaires doivent résister au solvant auquel sont mélangés les copolymères à bloc.

En outre, suite au dépôt des copolymères à bloc, ces derniers sont recuits de façon à ce qu'ils se réorganisent et forment les motifs voulus. Par conséquent, les motifs primaires doivent également présenter une excellente tenue en température.

20 Un tel procédé est par exemple décrit dans le document « « Ultralarge-area block copolymer lithography via soft graphoepitaxy » (JEONG et al.).

Afin d'assurer aux motifs primaires une bonne tenue en température et au solvant, le document « Graphoepitaxial assembly of symmetric block copolymers on weakly preferential substrates » (Han et al. - Advanced Materials – 2010, 22, 4325-4329)
25 propose de réaliser des motifs en résine par lithographie optique, puis de transférer ces motifs en résine dans un substrat rigide, par exemple en silicium. Ainsi, les motifs réalisés dans le substrat rigide résistent à la fois au solvant et à la température. Toutefois, l'étape de transfert des motifs en résine dans le substrat rigide complexifie le procédé de graphoépitaxie.

Une autre solution pour avoir des motifs primaires qui résistent à la fois au solvant et à la température est présentée dans la publication de Cheng et al, ACS Nano, Vol. 4, NO. 8, 4815-4823, IBM Almaden Research Center, qui propose de réaliser des motifs en résine par lithographie optique, puis de traiter ces motifs en résine de façon
5 à les durcir en déposant une couche protectrice (également appelée « top coat ») sur les motifs en résine. Toutefois, cette étape de dépôt d'une couche protectrice complexifie également le procédé de graphoépitaxie et augmente son coût.

Dans tous les procédés mentionnés ci-dessus, les domaines de copolymère à bloc obtenus sont orientés parallèlement au motif de résine (i.e. dans le sens de la grande
10 longueur du motif de résine).

EXPOSE DE L'INVENTION

L'invention vise à remédier aux inconvénients de l'état de la technique en proposant un procédé de graphoépitaxie simplifié permettant notamment d'obtenir des
15 géométries différentes de domaines par rapport aux domaines orientés parallèlement au motif de résine, par exemple des domaines perpendiculaires aux flancs des motifs (i.e. dans le sens de la petite longueur du motif de résine) ou perpendiculaires au substrat.

Pour ce faire, est proposé selon un premier aspect de l'invention, un procédé de
20 réalisation de motifs à la surface d'un substrat par graphoépitaxie comportant les étapes suivantes :

- une étape de dépôt d'une couche de résine à la surface du substrat;
- une étape de réalisation de motifs en résine à la surface d'un substrat ;
- une étape de durcissement des motifs en résine par création d'une
25 couche de carbone amorphe à la surface des motifs en résine ;
- une étape de dépôt d'une couche de copolymère statistique après l'étape de durcissement des motifs en résine ;
- une étape de greffage de la couche de copolymère statistique sur les motifs en résine par recuit ;

- une étape de dépôt d'une couche d'un copolymère à bloc dans les espaces définis par les motifs en résine après l'étape de durcissement des motifs et le greffage de la couche de copolymère statistique.

Le copolymère statistique permet de neutraliser la surface sur laquelle sera déposé le copolymère à bloc, c'est-à-dire que les énergies d'interaction de chaque bloc du copolymère à bloc avec le substrat seront les mêmes. La neutralisation de surface favorise notamment la disposition des domaines du copolymère à bloc perpendiculairement à la surface sur laquelle celui-ci sera déposé. Le copolymère statistique est de préférence composé des mêmes monomères que ceux qui composent le copolymère à bloc.

L'étape de dépôt de la couche de copolymère statistique a lieu après l'étape de durcissement du motif en résine. En effet, le fait de créer une couche de carbone amorphe sur le motif en résine permet de greffer plus facilement la couche de copolymère statistique sur le motif en résine, ce qui n'était pas le cas avec les procédés de l'art antérieur. On peut ainsi réaliser de nouvelles géométries de motifs avec le copolymère à bloc, par exemple en favorisant la disposition des domaines perpendiculaires aux flancs des motifs en résine motifs (i.e. dans le sens de la petite longueur du motif de résine) quand on utilise un copolymère à bloc lamellaire, ce qui n'était pas le cas avec les procédés de l'art antérieur. On peut également obtenir des cylindres organisés et perpendiculaires au substrat en utilisant des copolymères à bloc cylindrique.

Le procédé selon l'invention permet par ailleurs de durcir le motif en résine grâce à une étape de création de carbone amorphe (encore appelé graphite, ces deux expressions étant indifféremment employés dans la suite du document) à la surface du motif en résine. Le motif en résine devient dès lors résistant à des températures allant jusqu'à 350 °C. En outre, le fait de créer du carbone amorphe à la surface du motif en résine le rend résistant au solvant. Le motif en résine n'a donc plus besoin d'être transféré dans un masque dur. Le copolymère amorphe peut alors être déposé par dépôt à la tournette sans que le solvant utilisé ne détériore le motif en résine. En outre, le motif en résine n'est plus détérioré par les recuits. Cette couche de graphite

à une épaisseur de quelques nanomètres, typiquement comprise entre 1 et 5 nm, par exemple de 3 nm.

5 Le procédé selon l'invention peut également comporter une ou plusieurs des caractéristiques ci-après prises individuellement ou selon toutes les combinaisons techniquement possibles.

Selon différents modes de réalisation, l'étape de durcissement du motif en résine peut être :

- 10 – une étape de traitement du motif en résine par un plasma; ce plasma peut être un plasma argon Ar, Hélium He, dihydrogène H₂. Ce plasma est de préférence un plasma acide bromhydrique HBr. En effet, la création de la couche de carbone amorphe avec un plasma HBr est très rapide, et la couche de carbone amorphe ainsi créée est suffisamment épaisse pour que le motif en résine soit résistant aux solvants et aux recuits.
- 15 – une étape de bombardement du motif en résine avec des ions tels que des ions argon ou hélium.

Selon un mode de réalisation, le motif en résine est réalisé par lithographie optique de la couche de résine.

20 Avantageusement, le procédé comporte en outre une étape de dépôt d'une couche anti-réfléctive préalablement à l'étape de réalisation du motif en résine. Cette couche anti-réfléctive permet d'éviter les interférences destructives lors de la lithographie optique. Lorsque le motif en résine est soumis à un plasma HBr ou à un bombardement d'ions hélium ou argon, la couche antiréfléctive est également
25 soumise à ce plasma HBr ou à ce bombardement d'ions hélium ou argon, de sorte que sa surface est également graphétisée. Ainsi, il est alors possible de greffer le copolymère statistique également à la surface de la couche antiréfléctive.

Avantageusement, le procédé comporte, suite à l'étape de dépôt de la couche de copolymère à bloc, une étape de réorganisation de la couche de copolymère à bloc

par recuit. Cette étape permet de créer des motifs de très bonne résolution à partir du copolymère à bloc.

Avantageusement, le procédé comporte en outre, suite à l'étape de réorganisation de la couche de copolymère à bloc, une étape d'élimination d'une des phases de la
5 couche de copolymère à bloc réorganisée par exemple par traitement plasma oxygène ou encore par traitement avec de l'acide acétique.

BREVES DESCRIPTION DES FIGURES

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la lecture de la description détaillée qui suit, en référence aux figures annexées, qui illustrent :

- 10 - Les figures 1 à 10, un procédé selon un premier mode de réalisation de l'invention.

Pour plus de clarté, les éléments identiques ou similaires sont repérés par des signes de références identiques sur l'ensemble des figures.

15 DESCRIPTION DETAILLEE D'AU MOINS UN MODE DE REALISATION

Un procédé de réalisation d'un motif à la surface d'un substrat 1 par graphoépitaxie selon un mode de réalisation de l'invention va maintenant être décrit en référence aux figures.

Le procédé comporte tout d'abord une étape 101 de dépôt d'une couche
20 antiréfléctive 2 à la surface du substrat 1. Cette couche antiréfléctive 2 est de préférence déposée par dépôt à la tournette. Cette couche antiréfléctive 2 est par exemple une couche BARC («Bottom Anti-Reflective Coating »), une couche DARC (« Dielectric Anti-Reflective Coating »), une couche SiARC (« Silicon layer containing an Anti-Reflective Coating »), ou un empilement de ces dernières couches. Après le
25 dépôt, la couche est recuite afin de la réticuler.

Le procédé comporte une étape 102 de dépôt d'une couche de résine 3 à la surface de la couche antiréfléctive 2. Cette couche de résine 3 est également déposée par dépôt à la tournette.

Le procédé comporte ensuite une étape 103 de lithographie de la couche de résine 3 de façon à réaliser des motifs de résine 4.

Le procédé comporte ensuite une étape 104 de durcissement des motifs en résine 4 par création d'une couche de carbone amorphe 5 à la surface des motifs en résine 4.

5 Selon un premier mode de réalisation, cette étape 104 de durcissement des motifs en résine 4 par création d'une couche de carbone amorphe 5 à la surface des motifs en résine peut être réalisée en plaçant les motifs en résine 4 dans un appareil de gravure par plasma. Ce plasma est de préférence un plasma HBr (acide bromhydrique). Cette étape de gravure des motifs en résine par plasma HBr est de
10 préférence réalisée sous une pression comprise entre 1-100mT et une température comprise entre 40°C et 100°C. Le débit de gaz HBr bombardé sur les motifs en résine est de préférence compris entre 50 et 500 sccm (1sccm=1cm³/min). L'appareil de gravure utilisé présente de préférence une puissance comprise entre 100 et 1500 W. Le plasma est réalisé pendant une durée typiquement comprise entre 30 et 100
15 secondes, par exemple 60 secondes. L'homme du métier saura adapter ces conditions pour obtenir une couche de graphite d'épaisseur suffisante typiquement comprise entre 1 et 5 nanomètres.

Selon un deuxième mode de réalisation, cette étape 104 de durcissement des motifs en résine 4 par création d'une couche de carbone amorphe 5 à la surface des motifs
20 en résine peut être réalisée en bombardant des ions hélium ou argon sur les motifs en résine 4. Dans ce cas, les motifs en résine 4 sont soumis à des traitements d'implantation ionique utilisant des espèces ioniques tels que l'He ou l'Ar, avec une énergie entre 1 et 5 eV, et pour des vides de l'ordre de 5 e-7 à 5 e-6 torr. La dose implantée sera adaptée par l'homme du métier, à l'aide des logiciels de simulation
25 disponibles (par exemple le logiciel SRIM), pour obtenir un profil d'implantation permettant l'obtention en surface d'une couche de graphite de l'épaisseur requise.

Dans les deux cas, cette étape de durcissement des motifs en résine par création d'une couche de carbone amorphe 5 à la surface des motifs en résine 4 permet aux motifs en résine 4 de résister à la fois aux solvants utilisés pour le dépôt à la
30 tournette et aux recuits allant jusqu'à 350°C. En outre, lors de cette étape, du carbone amorphe est créé à la surface des motifs en résine, mais également à la

surface de la couche antiréfléctive 2, et plus généralement à la surface de toute couche en matière organique, ce qui permet de solidifier ces couches, mais également de favoriser le greffage ultérieur d'une couche de copolymère statistique, comme on va le voir dans la suite.

- 5 Le procédé comporte ensuite une étape de greffage 105 d'une couche de copolymère statistique 6.

Dans le cas présent, cette couche de copolymère statistique 6 est une couche de PS-r-PMMA qui comprend 70% en volume de PS, ou polystyrène, et 30% de PMMA, polyméthacrylate de méthyle.

- 10 Cette couche de copolymère statistique 6 est d'abord étalée par dépôt à la tournette en diluant le copolymère statistique dans un solvant adapté, du toluène par exemple. Plus précisément, on mélange de préférence 1.5% en masse de PS-r-PMMA dans du toluène.

- 15 La couche de copolymère statistique 6 est ensuite greffée thermiquement par recuit, dans le cas présent à 180 °C pendant 48 heures sous atmosphère inerte.

L'échantillon est ensuite rincé dans du toluène.

Une monocouche de copolymère statistique 6 est ainsi greffée sur la résine durcie, sans que l'étape de greffage de cette monocouche n'ait endommagé les motifs en résine.

- 20 En outre, le greffage de la couche de copolymère statistique est favorisé par la présence de la couche de carbone amorphe.

Ainsi, dans le cas présent, la monocouche de copolymère statistique 6 est greffée non seulement sur les flancs 7 des motifs en résine 4, mais également sur la couche antiréfléctive 2, entre deux motifs en résine 4 successifs et sur les motifs en résine 4.

- 25 Cette couche de copolymère statistique 6 permet de neutraliser les surfaces sur lesquelles elle est déposée de façon à favoriser la disposition perpendiculaire des domaines qui seront créés par la suite.

Le procédé comporte ensuite une étape 106 de dépôt d'un copolymère à bloc 9 dans les espaces définis par les motifs en résine 4 ainsi que sur les motifs en résine 4. Le copolymère à bloc 9 est de préférence composé des mêmes monomères que le copolymère statistique qui a été déposé précédemment.

- 5 Dans le cas présent, le copolymère à bloc 9 utilisé est un copolymère à bloc PS-b-PMMA lamellaire contenant respectivement 50% en volume de polystyrène PS et 50% en volume de polyméthacrylate de méthyle ou PMMA.

Ce copolymère à bloc 9 est étalé par dépôt à la tournette, en utilisant par exemple une solution 1.5% massique de copolymère à bloc dilué dans du toluène. Le
10 copolymère à bloc est chauffé à 240 °C pendant 10 minutes. Le copolymère à bloc se réorganise alors, notamment en fonction du ratio entre le monomère polystyrène et le monomère polyméthacrylate de méthyle. Ainsi, on obtient des lamelles de polystyrène et des lamelles de polyméthacrylate de méthyle. On notera que le copolymère à bloc se réorganise aussi bien dans les espaces entre les motifs de
15 résine 4 que sur les motifs de résine 4.

Le procédé comporte ensuite une étape 107 d'élimination d'une des phases de la couche de copolymère à bloc réorganisé 10, ici de la phase de polyméthacrylate de méthyle. Pour cela, on plonge la couche de copolymère à bloc réorganisé 10 dans de l'acide acétique concentré à 99% pendant 10 minutes.

- 20 On obtient ainsi des motifs en polystyrène, représentés sur la figure 9, de très haute résolution puisque la résolution des motifs obtenus est du même ordre de grandeur que la longueur des chaînes de monomères du copolymère à bloc utilisé. Les motifs ainsi obtenus sont ensuite utilisés pour graver le substrat au travers des ouvertures laissées entre les motifs ; au niveau des ouvertures situées au-dessus des motifs de
25 résine, ces ouvertures débouchent dans la résine et le substrat n'est donc pas gravé à ce niveau (i.e. au-dessus des motifs de résine). On élimine ensuite le copolymère à bloc réorganisé et la résine pour ne conserver que le substrat gravé au niveau des espaces entre les plots de résine.

En outre, l'orientation de ces motifs dépend de la couche de copolymère statistique
30 et de l'endroit où cette couche a été déposée. Ainsi, sur la figure 9, on a obtenu des motifs qui s'étendent transversalement entre deux motifs de résine, car la couche de

copolymère statistique avait été déposée également sur les flancs des motifs en résine.

Au lieu d'obtenir des lamelles grâce au copolymère à bloc, comme représenté sur la figure 9, on pourrait obtenir d'autres motifs. Ainsi, si lors de l'étape 106 de dépôt d'un copolymère à bloc, on utilise un copolymère à bloc PS-b-PMMA cylindrique contenant respectivement 70% en volume de polystyrène PS et 30% en volume de polyméthacrylate de méthyle ou PMMA, au lieu de copolymère lamellaire, on obtiendra suite à l'étape 107 des cylindres perpendiculaires au substrat, comme représenté sur la figure 10. Dans ce cas, on obtient un arrangement régulier de cylindres sur toute la surface du substrat. Une fois effectuée la gravure du substrat au-travers des espaces entre les cylindres, on obtient un arrangement régulier de trous dans le substrat. Il convient ici de noter que l'absence de copolymère statistique sur toute la surface (notamment sur les motifs de résine ou sur les flancs) entraînerait une rupture de l'arrangement régulier au niveau des flancs des motifs de résine de sorte qu'après gravure, on obtiendrait un arrangement régulier dans les zones entre chaque motif de résine mais pas d'une zone à l'autre : la présence de copolymère statistique sur toute la surface rendue possible grâce à la création préalable d'une couche de carbone amorphe est donc avantageuse pour l'obtention d'un arrangement réguliers de motifs transférés par gravure dans le substrat.

20

Naturellement, l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation décrits en référence aux figures et des variantes pourraient être envisagées sans sortir du cadre de l'invention. Ainsi, l'invention n'est pas limitée aux copolymères à bloc donnés à titre d'exemple, ni aux copolymères statistiques cités.

REVENDICATIONS

1. Procédé de réalisation de motifs à la surface d'un substrat par graphoépitaxie comportant les étapes suivantes :

- 5 – une étape (102) de dépôt d'une couche de résine (3) à la surface du substrat (1) ;
- une étape (103) de réalisation de motifs en résine (4) à la surface d'un substrat (1) ;
- une étape (104) de durcissement des motifs en résine (4) par création
10 d'une couche de carbone amorphe (5) à la surface des motifs en résine (4) ;
- une étape (106) de dépôt d'une couche de copolymère statistique (6) après l'étape (104) de durcissement des motifs en résine ;
- une étape de greffage de la couche de copolymère statistique (6) sur
15 les motifs en résine par recuit ;
- une étape (9) de dépôt d'une couche d'un copolymère à bloc (9) dans les espaces définis par les motifs (4) en résine après l'étape de durcissement des motifs (4) et le greffage de la couche de copolymère statistique (6).

20

2. Procédé selon la revendication précédente, dans lequel l'étape (104) de durcissement des motifs en résine (4) est une étape de traitement des motifs en résine (4) par un plasma gazeux tel qu'un plasma HBr.

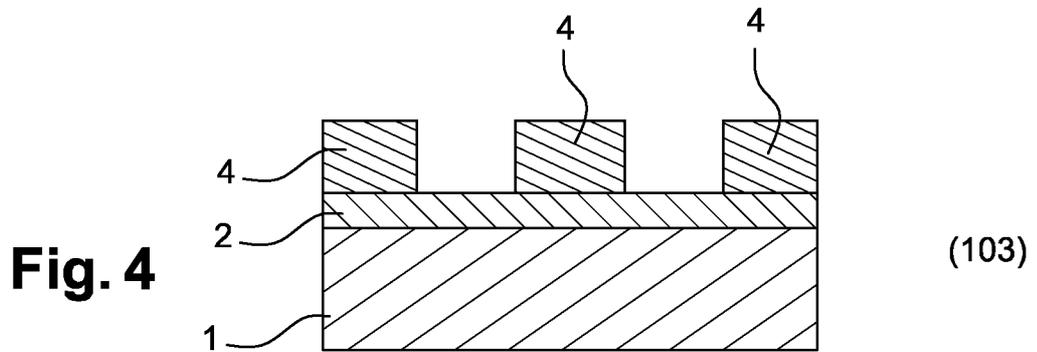
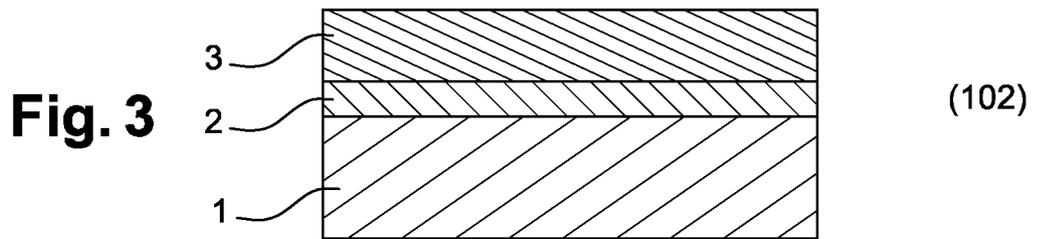
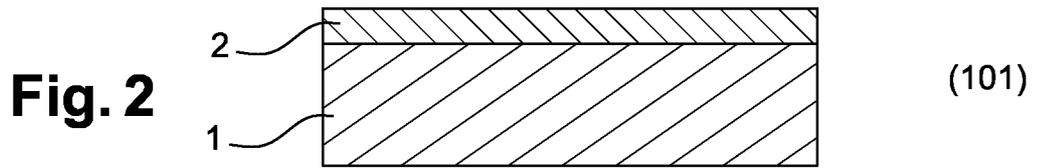
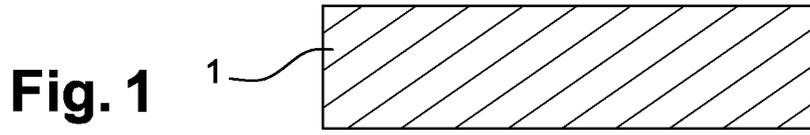
25

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (104) de durcissement des motifs en résine est une étape de bombardement des motifs en résine (4) avec des ions tels que des ions Hélium ou Argon.

30

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, dans lequel les motifs en résine (4) sont réalisés par lithographie optique de la couche de résine (3).

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, comportant en outre une étape de dépôt d'une couche antiréfléctive (2) à la surface du substrat (1).
- 5 6. Procédé selon l'une des revendications précédentes comportant en outre, suite à l'étape de dépôt de la couche de copolymère à bloc (9), une étape (107) de réorganisation de la couche de copolymère à bloc (9) par recuit.
- 10 7. Procédé selon la revendication précédente, comportant en outre, suite à l'étape (107) de réorganisation de la couche de copolymère à bloc, une étape d'élimination d'une des phases de la couche de copolymère à bloc réorganisée (10).
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère statistique est composé des mêmes monomères que ceux qui composent le copolymère à bloc.
- 20 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le copolymère à bloc est un copolymère à bloc lamellaire.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que le copolymère à bloc est un copolymère à bloc cylindrique.



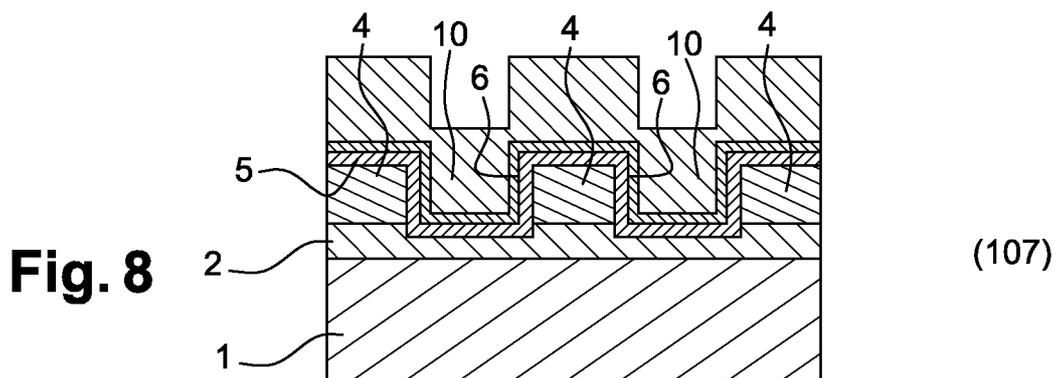
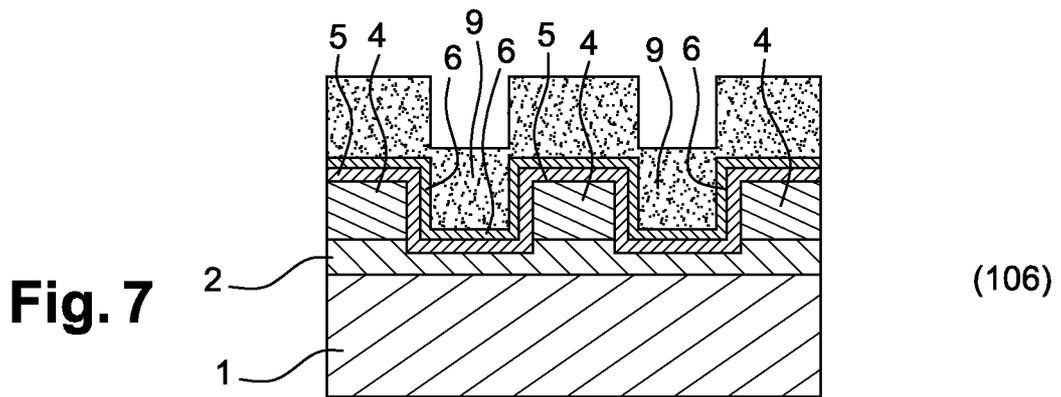
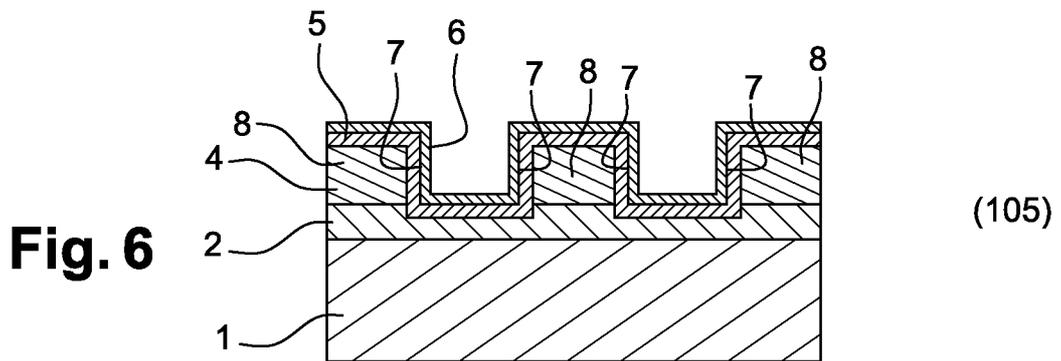
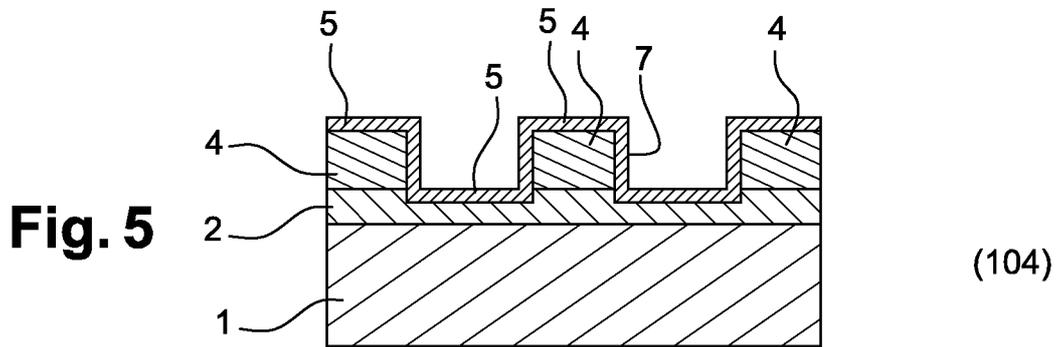


Fig. 9

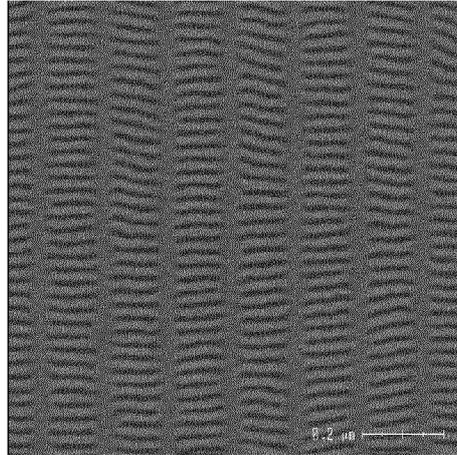
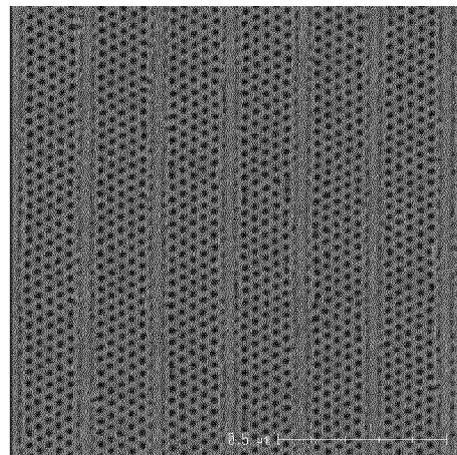


Fig. 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L21/027 B82Y10/00 B81C1/00
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G03F B81B H01L B82Y B81C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SEONG-JUN JEONG ET AL: "Ultralarge-area block copolymer lithography via soft graphoepitaxy", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 16, 1 January 2011 (2011-01-01), page 5856, XP055007234, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c0jm04248j the whole document	1-10
A	US 2010/093172 A1 (KIM HYOUNG-HEE [KR] ET AL) 15 April 2010 (2010-04-15) abstract page 2, paragraph 17 - page 4, paragraph 52 figures 1A-1H	1-10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 13 June 2012	Date of mailing of the international search report 19/06/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Ekoué, Adamah

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2012/059295

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KIM HO-CHEOL ET AL: "Surface patterns from block copolymer self-assembly", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS /AIP, MELVILLE, NY., US, vol. 26, no. 6, 30 October 2008 (2008-10-30), pages 1369-1382, XP012114029, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/1.3000056 page 1377, left-hand column, paragraph 2 - page 1377, right-hand column, paragraph 1</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>XIAO SHUAIGANG ET AL: "Graphoepitaxial cylindrical block copolymer nanodomains evaluated as bit patterned media template", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 25, no. 6, 6 December 2007 (2007-12-06), pages 1953-1957, XP012105397, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.2801860 page 1954, left-hand column, paragraph 2</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>WELANDER ADAM ET AL: "Impact of trench width roughness on the graphoepitaxial assembly of block copolymers", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 26, no. 6, 1 December 2008 (2008-12-01), pages 2484-2488, XP012114498, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.2987963 page 2485, left-hand column, paragraph 1 figure 1</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>P. MANSKY: "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes", SCIENCE, vol. 275, no. 5305, 7 March 1997 (1997-03-07), pages 1458-1460, XP55017500, ISSN: 0036-8075, DOI: 10.1126/science.275.5305.1458 abstract page 1458, left-hand column, paragraph 1 page 1458, right-hand column, paragraph 2 page 1459, left-hand column, paragraph 1-3</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/059295

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>JOY Y. CHENG ET AL: "Simple and Versatile Methods To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Polarity-Switched Photoresist", ACS NANO, vol. 4, no. 8, 24 August 2010 (2010-08-24), pages 4815-4823, XP055007223, ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/nn100686v abstract page 4816, right-hand column, paragraph 2 - page 4819, paragraph 2 figure 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10
A	<p>WO 2009/094282 A1 (IBM [US]; DALTON TIMOTHY [US]; DORIS BRUCE B [US]; KIM HO-CHEOL [US];) 30 July 2009 (2009-07-30) abstract page 8, paragraphs 35,38 figures 2A-4B</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/059295

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2010093172	A1	15-04-2010	CN 101814421 A
			JP 2010093264 A
			KR 20100040218 A
			US 2010093172 A1

WO 2009094282	A1	30-07-2009	EP 2235743 A1
			JP 2011523376 A
			KR 20100109937 A
			TW 200935499 A
			US 2012129357 A1
			WO 2009094282 A1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2012/059295

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L21/027 B82Y10/00 B81C1/00 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) G03F B81B H01L B82Y B81C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, INSPEC				
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	SEONG-JUN JEONG ET AL: "Ultralarge-area block copolymer lithography via soft graphoepitaxy", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 16, 1 janvier 2011 (2011-01-01), page 5856, XP055007234, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c0jm04248j le document en entier	1-10		
A	----- US 2010/093172 A1 (KIM HYOUNG-HEE [KR] ET AL) 15 avril 2010 (2010-04-15) abrégé page 2, alinéa 17 - page 4, alinéa 52 figures 1A-1H ----- -/--	1-10		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%; border: none;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <p style="text-align: center;">13 juin 2012</p>	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <p style="text-align: center;">19/06/2012</p>			
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">Ekoué, Adamah</p>			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>KIM HO-CHEOL ET AL: "Surface patterns from block copolymer self-assembly", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART A, AVS /AIP, MELVILLE, NY., US, vol. 26, no. 6, 30 octobre 2008 (2008-10-30), pages 1369-1382, XP012114029, ISSN: 0734-2101, DOI: 10.1116/1.3000056 page 1377, colonne de gauche, alinéa 2 - page 1377, colonne de droite, alinéa 1</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>XIAO SHUAIGANG ET AL: "Graphoepitaxial cylindrical block copolymer nanodomains evaluated as bit patterned media template", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 25, no. 6, 6 décembre 2007 (2007-12-06), pages 1953-1957, XP012105397, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.2801860 page 1954, colonne de gauche, alinéa 2</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>WELANDER ADAM ET AL: "Impact of trench width roughness on the graphoepitaxial assembly of block copolymers", JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, AVS / AIP, MELVILLE, NEW YORK, NY, US, vol. 26, no. 6, 1 décembre 2008 (2008-12-01), pages 2484-2488, XP012114498, ISSN: 1071-1023, DOI: 10.1116/1.2987963 page 2485, colonne de gauche, alinéa 1 figure 1</p> <p>-----</p>	1-10
A	<p>P. MANSKY: "Controlling Polymer-Surface Interactions with Random Copolymer Brushes", SCIENCE, vol. 275, no. 5305, 7 mars 1997 (1997-03-07), pages 1458-1460, XP55017500, ISSN: 0036-8075, DOI: 10.1126/science.275.5305.1458 abrégé page 1458, colonne de gauche, alinéa 1 page 1458, colonne de droite, alinéa 2 page 1459, colonne de gauche, alinéa 1-3</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-10

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>JOY Y. CHENG ET AL: "Simple and Versatile Methods To Integrate Directed Self-Assembly with Optical Lithography Using a Polarity-Switched Photoresist", ACS NANO, vol. 4, no. 8, 24 août 2010 (2010-08-24), pages 4815-4823, XP055007223, ISSN: 1936-0851, DOI: 10.1021/nn100686v abrégé page 4816, colonne de droite, alinéa 2 - page 4819, alinéa 2 figure 3</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10
A	<p>WO 2009/094282 A1 (IBM [US]; DALTON TIMOTHY [US]; DORIS BRUCE B [US]; KIM HO-CHEOL [US];) 30 juillet 2009 (2009-07-30) abrégé page 8, alinéas 35,38 figures 2A-4B</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2012/059295

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication	
US 2010093172	A1	15-04-2010	CN 101814421 A	25-08-2010
			JP 2010093264 A	22-04-2010
			KR 20100040218 A	19-04-2010
			US 2010093172 A1	15-04-2010

WO 2009094282	A1	30-07-2009	EP 2235743 A1	06-10-2010
			JP 2011523376 A	11-08-2011
			KR 20100109937 A	11-10-2010
			TW 200935499 A	16-08-2009
			US 2012129357 A1	24-05-2012
			WO 2009094282 A1	30-07-2009
