

Procédé de préparation de surfaces

L'invention concerne un nouveau procédé de préparation de surface utilisant une combinaison d'au moins deux
5 polymères, distincts ou non, greffés de façon hiérarchique ou multiple sur une surface.

L'invention concerne également l'utilisation de ce nouveau procédé de préparation, en particulier dans les
10 applications de contrôle de l'énergie de surface d'un support. L'invention peut permettre de structurer un polymère à blocs avec un minimum de défauts.

En raison de leur capacité à se nanostructurer,
15 l'utilisation des copolymères à blocs dans les domaines de l'électronique ou de l'optoélectronique est maintenant bien connue. Cela est en particulier illustré dans l'article de Cheng et al (ACS nano, Vol. 4, N° 8, 4815-4823, 2010). Il est en particulier possible de structurer l'arrangement des
20 blocs constituant les copolymères à des échelles inférieures à 50 nm.

La structuration recherchée (par exemple, génération des domaines perpendiculaires à la surface) nécessite cependant
25 la préparation du support sur lequel le copolymère à blocs est déposé en vue de contrôler l'énergie de surface. Parmi les possibilités connues, on dépose sur le support un polymère, plus particulièrement un polymère statistique dont les monomères peuvent être identiques en tout ou
30 partie à ceux utilisés dans le copolymère à blocs que l'on veut déposer.

En outre, si l'on souhaite éviter par exemple la diffusion du polymère, il est préférable de greffer et/ou de réticuler le polymère sur la surface, par l'utilisation de fonctionnalités chimiques adéquates. On entend par greffage
5 la formation d'une liaison par exemple covalente entre le support et le polymère. Par réticulation on entend la présence de plusieurs liaisons entre les chaînes de polymères.

Lorsque le même polymère est utilisé de façon séquentielle,
10 on désigne le greffage comme multiple. Il s'agit en fait de répéter plusieurs fois le greffage (dépôt, recuit et rinçage solvant) du polymère. Lorsque des polymères de masse moléculaire et/ou de composition différentes sont appliqués, on désigne alors le greffage comme hiérarchique.
15 Dans ce dernier cas, l'application des polymères peut se faire de façon simultanée ou successive.

Art antérieur :

Parmi les différentes possibilités utilisées pour orienter
20 la morphologie d'un copolymère à blocs sur une surface, on dépose préalablement sur la surface une couche d'un polymère statistique PMMA/PS.

Mansky et al. dans Science, vol 275 pages 1458-1460 (7 mars 1997) ont montré qu'un polymère statistique Poly
25 (méthacrylate de méthyle co styrène) (PMMA/PS) fonctionnalisé par une fonction hydroxy en bout de chaîne permet un bon greffage du polymère à la surface. Les auteurs attribuent la faculté de greffage de ces polymères à la présence du groupement terminal hydroxy provenant de
30 l'amorceur, ce qui constitue un mécanisme de greffage par condensation peu performant de part la température et les temps nécessaires, typiquement 24 à 48 h, à 140°C dans cette publication.

A une certaine fraction molaire des monomères méthacrylate de méthyle et styrène (MMA et STY), les énergies d'interface d'un polymère statistique avec le PS et respectivement le PMMA sont rigoureusement les mêmes (Mansky et al., *Macromolecules* 1997, 30, 6810-6813). Cette situation se présente dans le cas d'un support silicium présentant une fine couche d'oxyde à la surface. Dans ce cas, cela peut présenter un inconvénient car la composition idéale du polymère statistique doit exactement présenter cette fraction pour que les énergies des interfaces avec le PS et avec le PMMA soient les mêmes. Lorsque la composition du polymère statistique change, les auteurs ont montré qu'un copolymère diblocs PS-PMMA déposé sur le polymère statistique peut présenter des morphologies qui dépendent de la composition du polymère statistique. On peut donc changer la morphologie du copolymère diblocs en cas de dérive de la fraction MMA/STY du polymère statistique.

Plus récemment certains auteurs (Han et al., *Macromolecules*, 2008, 9090-9097, Ji et al *Macromolecules*, 2008, 9098-9103, Insik In et al., *Langmuir* 2006, 22, 7855-7860) ont montré qu'on pouvait avantageusement améliorer le greffage du polymère statistique sur la surface en introduisant, non plus en bout de chaîne, mais au sein même du polymère statistique plusieurs fonctionnalités telles que hydroxy ou époxy. Dans ce cas le polymère est greffé par plusieurs fonctions sur la surface (cas des hydroxy) et en plus réticulé à la surface (cas des epoxy).

Si les approches préalablement décrites dans la littérature autorisent certains contrôles de l'orientation d'un copolymère à blocs sur une surface traitée par un polymère statistique, il apparaît souvent de nombreux défauts de

morphologie du copolymère à bloc déposé, préjudiciables aux applications industrielles notamment dans les domaines de l'électronique.

- 5 La demanderesse a maintenant découvert que les greffages hiérarchiques ou multiples d'au moins deux polymères de composition équivalente ou non et de masses moléculaire différente ou non sur une surface, autorise une orientation d'un copolymère à bloc ultérieurement déposé avec un
10 minimum de défauts, comparé au greffage d'une seule couche de polymère. La demanderesse a constaté que l'épaisseur des couches n'évolue pas lors des greffages hiérarchiques ou multiples ce qui garantit une constance des paramètres lithographiques jusqu'à l'application du copolymère à
15 blocs.

- Un autre avantage de l'invention concerne l'ajustement de l'énergie de surface. Lorsqu'un seul polymère est utilisé, tel que décrit dans l'art antérieur, il correspond à une énergie de surface donnée après dépôt, permettant le dépôt
20 ultérieur d'un copolymère à bloc de même énergie de surface. Or il n'est pas toujours facile d'avoir exactement la même énergie de surface entre le polymère servant à préparer la surface et le copolymère à bloc devant se structurer. Avec la présente invention, on peut modifier
25 l'énergie de surface du premier polymère déposé sur la surface à l'aide d'un deuxième polymère de composition différente ce qui permet un réglage fin de l'énergie de surface et donc une meilleure égalisation des énergies de surface entre les polymères servant à préparer la surface
30 et le copolymère à bloc devant se structurer.

Si Nealey et al (J. Vac. Sci. Technol. B 27(6), 2009) décrit l'application de deux polymères de façon successive (un polystyrène puis un PMMA), cette application vise à

ajuster les énergies de surface, sans considérer une conséquence sur les défauts de structuration d'un copolymère à blocs déposé ultérieurement sur la surface traitée.

- 5 De même, T.Vu et Al dans *Macromolecules*, **2011**, 44 (15), pp 6121-6127 considèrent la possibilité de faire une deuxième étape de greffage, sans considérer une conséquence sur les défauts de structuration d'un copolymère à blocs déposé ultérieurement sur la surface traitée.

10

Résumé de l'invention :

- La présente invention concerne un procédé de préparation de surface choisie parmi le silicium, le silicium présentant une couche d'oxyde natif ou thermique, le germanium, le platine, le tungstène, l'or, les nitrures de titane, les graphènes, le BARC (bottom anti reflecting coating) ou tout autre couche anti-reflective utilisée en lithographie, utilisant n polymères, distincts ou non, n étant un nombre entier supérieur ou égal à 2 comprenant les n étapes successives suivantes :
- 15
- 20

- mise en contact d'une solution ou dispersion du polymère i (i prenant les valeurs entières successives de 1 à n) avec la surface à traiter puis évaporation du solvant de solubilisation ou de dispersion ayant servi pour la mise en contact du polymère i avec la surface à traiter, suivi d'une étape permettant le greffage du polymère (traitement thermique, photochimique ...).
- 25

- répétition de l'étape précédente avec le polymère $j=i+1$ sur la surface traitée par le polymère i de l'étape précédente.
- 30

Description détaillée.

Le nombre optimum d'étapes de greffage n est dépendant de la masse moléculaire des polymères utilisés pour le greffage. Pour les masses moléculaires en poids inférieures à 10000 g/mole, n est un nombre entier supérieur à 1, de préférence compris entre 2 et 4, bornes comprises. Plus particulièrement n est égal à 3 et de façon encore préférée, n est égal à 2.

Pour les masses moléculaires en poids supérieures à 10000 g/mole, n est un nombre entier supérieur à 1, de préférence compris entre 3 et 7, bornes comprises. Plus particulièrement n est entre 3 et 6, bornes comprises et de façon encore préférée, n est compris entre 4 et 5, bornes comprises.

15

Selon un premier mode préféré de l'invention, le greffage se fait de façon multiple. Selon un deuxième mode préféré de l'invention, le greffage se fait de façon hiérarchique. Selon une alternative de l'invention, le greffage est effectué de façon simultanée avec des polymères dont la masse moléculaire en poids présente une différence supérieure ou égale à 20 % pris deux à deux.

La nanostructuration d'un copolymère à bloc d'une surface traité par le procédé de l'invention peut prendre les formes telles que cylindriques (symétrie hexagonale (symétrie de réseau *hexagonal primitif* « $6mm$ ») selon la notation de Hermann-mauguin, ou tétragonale/quadratique (symétrie de réseau *tétragonal primitif* « $4mm$ »)), sphérique (symétrie hexagonale (symétrie de réseau *hexagonal primitif* « $6mm$ » ou « $6/mmm$ »)), ou tétragonale/quadratique (symétrie de réseau *tétragonal primitif* « $4mm$ »), ou cubique (symétrie de réseau « $m\frac{1}{2}m$ »)), lamellaires, ou gyroïde. De préférence, la forme

préférée que prends la nanostructuration est du type cylindrique hexagonal.

Le procédé d'auto-assemblage des copolymères à bloc sur une surface traitée selon l'invention est gouverné par des lois thermodynamiques. Lorsque l'auto-assemblage conduit à une morphologie de type cylindrique, chaque cylindre est entouré de 6 cylindres voisins équidistants s'il n'y a pas de défaut. Plusieurs types de défauts peuvent ainsi être identifiés. Le premier type est basé sur l'évaluation du nombre de voisin autour d'un cylindre que constitue l'arrangement du copolymère à bloc. Si cinq ou sept cylindres entourent le cylindre considéré, on considérera qu'il y a un défaut. Le deuxième type de défaut considère la distance moyenne entre les cylindres entourant le cylindre considéré. [W.Li, F.Qiu, Y.Yang, and A.C.Shi, *Macromolecules* 43, 2644 (2010) ; K. Aissou, T. Baron, M. Kogelschatz, and A. Pascale, *Macromol.* 40, 5054 (2007) ; R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Matter.* 13, 1152 (2003); R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, *Adv. Matter.* 13, 1152 (2003)]. Lorsque cette distance moyenne entre deux voisins est supérieure à deux % de la distance moyenne entre deux voisins, on considérera qu'il y a un défaut. Pour déterminer ces deux types de défauts, on utilise classiquement les constructions de Voronoï et les triangulations de Delaunay associées. Après binarisation de l'image, le centre de chaque cylindre est identifié. La triangulation de Delaunay permet ensuite d'identifier le nombre de voisins de premier ordre et de calculer la distance moyenne entre deux voisins. On peut ainsi déterminer le nombre de défauts.

Cette méthode de comptage est décrite dans l'article de Tiron et al. (J. Vac. Sci. Technol. B 29(6), 1071-1023, 2011.

5

Par polymère, on entend les homopolymères, les copolymères statistiques, à blocs ou à gradient, à peigne de masse moléculaire en poids mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) supérieure à 500 g par mole et

10 constitués d'au moins un monomère.

Les polymères utilisés dans le procédé de l'invention peuvent être obtenus par n'importe quelle voie parmi lesquelles on peut citer la polycondensation, la polymérisation par ouverture de cycle, la polymérisation

15 anionique, cationique ou radicalaire cette dernière pouvant être contrôlée ou non. Lorsque les polymères sont préparés par polymérisation ou télomérisation radicalaire, celle-ci peut être contrôlée par toute technique connue telle que NMP ("Nitroxide Mediated Polymerization"), RAFT

20 ("Reversible Addition and Fragmentation Transfer"), ATRP ("Atom Transfer Radical Polymerization"), INIFERTER ("Initiator-Transfer-Termination"), RITP ("Reverse Iodine Transfer Polymerization"), ITP ("Iodine Transfer Polymerization").

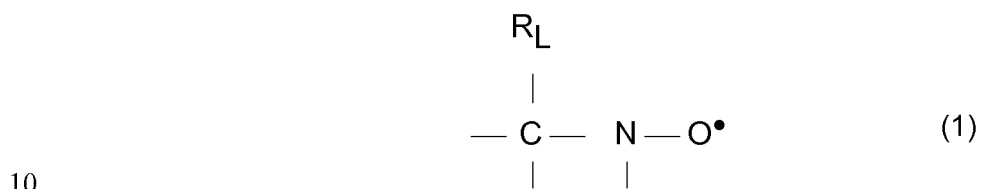
25

De préférence les polymères utilisés dans l'invention sont des copolymères statistiques, c'est-à-dire qu'ils contiennent au moins deux monomères distincts.

30 On privilégiera les procédés de polymérisation ne faisant pas intervenir de métaux. De préférence les polymères sont préparés par polymérisation radicalaire, et plus particulièrement par polymérisation radicalaire contrôlée,

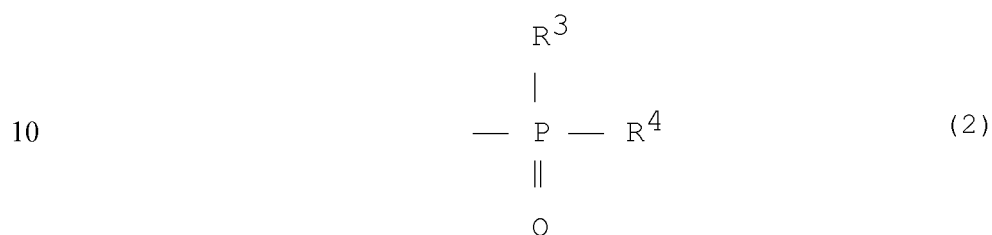
encore plus particulièrement par polymérisation contrôlée par les nitroxydes.

Plus particulièrement les nitroxides issus des alcoxyamines
5 dérivées du radical libre stable (1) sont préférées.



Dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15,0342 g/mole. Le radical R_L peut être un
15 atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tel qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester $-COOR$ ou un groupement alcoyle $-OR$, ou un groupement phosphonate $-PO(OR)_2$, dès lors qu'il présente
20 une masse molaire supérieure à 15,0342. Le radical R_L , monovalent, est dit en position β par rapport à l'atome d'azote du radical nitroxyde. Les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un
25 atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aryle-alkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Il n'est pas exclu que l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) soient reliés entre eux par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à
30 former un cycle. De préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents. De

préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30 g/mole. Le radical R_L peut par exemple avoir une masse molaire comprise entre 40 et 450 g/mole. A titre d'exemple, le radical R_L peut être un radical
 5 comprenant un groupement phosphoryle, ledit radical R_L pouvant être représenté par la formule :



dans laquelle R^3 et R^4 , pouvant être identiques ou
 15 différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxy, aryloxy, aryle, aralkyloxy, perfluoroalkyle, aralkyle, et peuvent comprendre de 1 à 20 atomes de carbone. R^3 et/ou R^4 peuvent également être un atome d'halogène comme un atome de chlore ou de brome ou de
 20 fluor ou d'iode. Le radical R_L peut également comprendre au moins un cycle aromatique comme pour le radical phényle ou le radical naphtyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

25

Plus particulièrement les alcoxyamines dérivées des radicaux stables suivants sont préférées :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl
 30 nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,

- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 5 - N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

10

Outre leur énergie de liaison, les alkoxyamines utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée doivent permettre un bon contrôle de l'enchaînement des monomères. Ainsi elles ne permettent pas toutes un bon contrôle de certains

15 monomères. Par exemples les alkoxyamines dérivées du TEMPO ne permettent de contrôler qu'un nombre limité de monomères, il en va de même pour les alkoxyamines dérivées du 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO). En revanche d'autres alkoxyamines dérivées des

20 nitroxydes répondant à la formule (1), particulièrement celles dérivées des nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus particulièrement celles dérivées du N-tert-iobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde permettent d'élargir à un grand nombre de

25 monomère la polymérisation radicalaire contrôlée de ces monomères.

En outre la température d'ouverture des alkoxyamines influe également sur le facteur économique. L'utilisation de basses températures sera préférée pour minimiser les

30 difficultés industrielles. On préférera donc les alkoxyamines dérivées des nitroxydes répondant à la formule (1), particulièrement celles dérivées des nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus particulièrement celles dérivées du N-tert-iobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-

diméthyl propyl nitroxyde à celles dérivées du TEMPO ou 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azaheptane-3-nitroxyde (TIPNO).

- 5 On entend par polymère à gradient un polymère d'au moins deux monomères obtenu généralement par polymérisation vivante ou pseudo vivante. Grâce à ces modes de polymérisation, les chaînes polymères croissent simultanément et donc incorporent à chaque instant les
- 10 mêmes ratios de co-monomères. La distribution dans les chaînes polymères des co-monomères dépend donc de l'évolution, pendant la synthèse, des concentrations relatives des co-monomères. On se rapportera aux publications suivantes pour une description théorique des
- 15 polymères à gradient : T. Pakula & al., Macromol. Theory Simul. 5, 987-1006 (1996) ; A. Aksimetiev & al. J. of Chem. Physics 111, n°5 ; M. Janco J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. (2000), 38(15), 2767-2778 ; M. Zaremski, & al Macromolecules (2000), 33(12), 4365-4372 ; K. Matyjaszewski
- 20 & al. J. Phys. Org. Chem. (2000), 13(12), 775-786 ; Gray Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.) (2001), 42(2), 337-338 ; K. Matyjaszewski Chem. Rev. (Washington, D. C.) (2001), 101(9), 2921-2990.
- 25 Concernant les monomères qui peuvent être utilisés dans la composition des polymères, on peut citer:

Au moins un monomère vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique ou (méth)acrylique. Ce monomère est

30 choisi plus particulièrement parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l'alpha-méthylstyrène, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les

acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle
5 tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-
10 polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les acrylates de
15 glycidyle, de dicyclopentenyl oxyéthyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle (MAM), de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de phényle ou de
20 naphtyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de
25 méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de
30 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates

phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-
5 imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de méthacrylamido-propyltriméthyle ammonium
10 (MAPTAC), les méthacrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la
15 vinylpyrrolidinone, les (alcoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène,
20 les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinylidénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

25 De préférence les polymères sont constitués des monomères parmi lesquels on peut citer le styrène, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de glycidyle (GMA), le méthacrylate de 2- hydroxy éthyle (HEMA), l'acrylate de méthyle ou d'éthyle. Le styrène est présent de préférence
30 dans les polymères dans des quantités molaires allant de 40 à 100 % et encore plus préférentiellement de 60 à 85 %.

Selon une première forme préférée de l'invention, les polymères statistiques présentent une masse moléculaire en poids M_w , mesurée par SEC avec des étalons polystyrène inférieure à 20000 g par mole, et plus particulièrement inférieure à 10000 g/mole. La dispersité du premier polymère, rapport des masses moléculaires moyennes en poids au masses moléculaires moyennes en nombre est inférieure à 5, plus particulièrement inférieure à 2, et de façon préférée inférieure à 1,5. Selon un premier aspect de l'invention, les polymères ont une masse moléculaire en poids inférieure à 10000g/mole. Selon un deuxième aspect de l'invention les polymères ont une masse moléculaire en poids supérieure à 10000 g/mole

Lorsque plus de deux polymères sont utilisés on les appellera polymère i , polymère $i+1$, et ils sont choisis de la façon suivante :

Pour les greffages hiérarchiques, les masses moléculaires en poids M_w sont choisies de telle sorte que la masse moléculaire en poids M_w du polymère $i+1$ est inférieure à la masse moléculaire en poids M_w du polymère i .

Pour les greffages multiples, les masses moléculaires en poids M_w des copolymères seront équivalentes.

25

Selon une forme préférée de l'invention, les polymères statistiques de l'invention sont préparés avec l'acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl 2,2diméthylpropyl) aminoxy] propionique (Blocbuilder MA[®] - Arkema), le styrène et le méthacrylate de méthyle.

30

Concernant le procédé de préparation de surface utilisant les polymères de l'invention, il est applicable sur le

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

10 Selon une forme préférée de l'invention, les polymères à blocs déposés sur les surfaces traitées par le procédé de l'invention sont de préférence des polymères diblocs ou des polymères triblocs.

15 Le procédé de l'invention consiste à déposer de préférence les polymères préalablement dissouts ou dispersés dans un solvant adéquat selon des techniques connues de l'homme de métier comme par exemple la technique dite « spin coating », « docteur Blade » « knife system », « slot die
20 system » mais tout autre technique peut être utilisée telle qu'un dépôt à sec, c'est-à-dire sans passer par une dissolution préalable.

Le procédé de l'invention visera à former une couche greffée de polymère(s) typiquement inférieure à 10nm et de
25 préférence inférieure à 5 nm. Lorsque le procédé de l'invention est utilisé pour préparer des surfaces en vue d'un dépôt de polymère à blocs, les polymères seront de préférence des polymères statistiques et les énergies d'interaction avec les blocs du ou des copolymères à blocs
30 ultérieurement déposé seront équivalentes à celle de la multitude de couches de polymères déposés ou du mélange de polymères déposés.

Selon un mode préféré de l'invention, les polymères sont greffés de façon séquentielle, c'est-à-dire les uns après les autres, mais on n'exclue pas de les greffer de façon combinée, c'est-à-dire que l'on greffe un mélange des
5 polymères.

Le procédé de l'invention peut être utilisé pour contrôler la structuration de copolymères à bloc sur une surface, améliorer l'aptitude à l'impression d'encre ou de peinture, la mouillabilité, la résistance aux intempéries
10 ou au vieillissement, l'adhésion, la biocompatibilité, la prévention de la migration des encres, la prévention des dépôts de protéines, de salissures ou des moisissures. De préférence le procédé est utilisé pour contrôler la structuration d'un copolymère à blocs.

15

Exemple 1 : préparation d'une alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy à partir de l'alcoxyamine commerciale BlocBuilder[®]MA :

Dans un ballon de 1L purgé à l'azote, on introduit :

- 20
- 226,17 g de BlocBuilder[®]MA (1 équivalent)
 - 68,9 g d'acrylate de 2-hydroxyethyle (1 équivalent)
 - 548 g d'isopropanol

Le mélange réactionnel est chauffé à reflux (80°C) pendant 4h puis l'isopropanol est évaporé sous vide. On obtient 297
25 g d'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy sous la forme d'une huile jaune très visqueuse.

Exemple 2 :

30 Protocole expérimental de préparation de polymères Polystyrène / Polyméthacrylate de méthyle, à partir de l'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy préparée selon l'exemple 1.

Dans un réacteur en acier inoxydable équipé d'un agitateur mécanique et d'une double enveloppe, sont introduits le toluène, ainsi que les monomères tels que le styrène (S),
5 le méthacrylate de méthyle (MMA), et l'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy. Les ratios massiques entre les différents monomères styrène (S) et méthacrylate de méthyle (MMA), sont décrits dans le tableau 1. La charge massique de toluène est fixée à 30% par rapport au milieu
10 réactionnel. Le mélange réactionnel est agité et dégazé par un bullage d'azote à température ambiante pendant 30 minutes.

La température du milieu réactionnel est alors portée à 115°C. Le temps $t=0$ est déclenché à température ambiante.
15 La température est maintenue à 115°C tout le long de la polymérisation jusqu'à atteindre une conversion des monomères de l'ordre de 70%. Des prélèvements sont réalisés à intervalles réguliers afin de déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec).

20 Lorsque la conversion de 70% est atteinte, le milieu réactionnel est refroidi à 60°C et le solvant et monomères résiduels sont évaporés sous vide. Après évaporation, la méthyléthylcétone est additionnée au milieu réactionnel en quantité telle que l'on réalise une solution de polymère de
25 l'ordre de 25% massique.

Cette solution de polymère est alors introduite goutte à goutte dans un bécher contenant un non-solvant (l'heptane), de manière à faire précipiter le polymère. Le ratio
massique entre solvant et non-solvant
30 (méthyléthylcétone/heptane) est de l'ordre de 1/10. Le polymère précipité est récupéré sous la forme d'une poudre blanche après filtration et séchage.

Polymères	Etat initial de réaction		Caractéristiques du polymère				
	Composition massique initiale des monomères S/MMA	Ratio massique d'alcoxyamine par rapport aux monomères S et MMA	%PS ^(a)	Mp ^(a)	Mn ^(a)	Mw ^(a)	Ip ^(a)
A	74/26	0,03	70%	15 210	12 060	15 760	1,3
B	74/26/0/0	0,07	73%	8 380	7 120	8 960	1,3

Tableau 1

- 5 (a) Déterminées par chromatographie d'exclusion stérique. Les polymères sont solubilisés à 1g/l dans du THF stabilisé au BHT. L'étalonnage est effectué grâce à des étalons de polystyrène monodisperses. La double détection par indice de réfraction et UV à 254nm permet de déterminer le
- 10 pourcentage de polystyrène dans le polymère.

Exemple 3 :

- Outre les polymères décrits dans l'exemple 2 Le copolymère
- 15 à bloc PS-b-PMMA (PS 46.1 kg.mol⁻¹, PMMA 21 kg.mol⁻¹, PDI = 1.09) a été acheté chez Polymer Source Inc. (Dorval, Québec) et utilisé sans purification ultérieure.

Greffage sur SiO₂ :

- 20 Les plaques de silicium (orientation cristallographique {100}) sont découpées manuellement en pièces de 3x4 cm et nettoyées par traitement piranha (H₂SO₄/H₂O₂ 2:1 (v:v)) durant 15 minutes, puis rincées à l'eau dé-ionisée, et séchées sous flux d'azote juste avant fonctionnalisation.
- 25 La suite de la procédure est celle décrite par Mansky *et al.* (*Science*, 1997, 1458), avec une seule modification (le recuit se fait sous atmosphère ambiante et non pas sous

vide). Les polymères statistiques sont dissous dans du toluène afin d'obtenir des solutions à 1.5% en masse. Une solution de PS-r-PMMA est dispensée à la main sur un wafer fraîchement nettoyé, puis étalée par spin-coating à 700 rpm
5 afin d'obtenir un film d'environ 90nm d'épaisseur. Le substrat est alors simplement déposé sur une plaque chauffante, préalablement portée à la température voulue, sous atmosphère ambiante durant un temps variable. Le substrat est alors lavé par sonication dans plusieurs bains
10 de toluène durant quelques minutes afin d'éliminer le polymère non-greffé de la surface, puis séché sous flux d'azote.

Caractérisations :

- 15 Les mesures d'épaisseur de film ont été effectuées sur un ellipsomètre Prometrix UV1280. Les images obtenues par microscopie électronique à balayage ont été effectuées sur un CD-SEM H9300 de chez Hitachi.
- 20 Concernant la mesure de nombre de défaut une méthodologie a été développée. Ainsi, des échantillons sont préalablement structurés avec des réseaux de lignes/espaces par lithographie « conventionnelle » (par exemple e-Beam, en utilisant une résine type HSQ). La hauteur des motifs de
25 résine est h_0 , la largeur des lignes est L et celle des tranchées est S , comme décrit dans la figure 1. Sur ces échantillons le polymère statistique est ensuite greffé comme décrit précédemment, et le copolymère à bloc structuré par recuit. La hauteur du film de copolymère h
30 est supérieure à h_0 , hauteur de la tranchée. Il est à noter que h peut être inférieur à h_0 , mais de façon préférée, dans le procédé de l'invention h est supérieur à h_0 . La phase PMMA est ensuite retirée préférentiellement par

rapport à la phase PS et les surfaces sont imagées en utilisant le CD-SEM. Les images ainsi obtenues sont ensuite traitées en utilisant l'algorithme décrit plus haut, basé sur les constructions de Voronoï, en prenant en compte à la fois le calcul du nombre de voisins et de distance moyenne entre les voisins. Le minimum de défaut correspond à une double condition de commensurabilité $L = na_0$, et $S = Na_0$, où n et N sont des entiers, et $a_0 = \sqrt{3}/2L_0$, où L_0 est la période intrinsèque du copolymère à bloc.

10

Protocoles expérimentaux :

- Le procédé d'auto-assemblage, la hauteur des motifs lithographiés et l'épaisseur du copolymère à bloc sont constant à travers tous les échantillons réalisés, seul le greffage du/des copolymère(s) statistique(s) A et B diffère.
- Sur les histogrammes et les graphiques tracés, chaque point est une moyenne réalisée sur 10 photos prises aléatoirement sur la zone considérée. Chaque photo mesure une zone de l'échantillon de 1350 x 1350 nm.
- Pour les graphiques traitant des expériences d'ellipsométrie, chaque point est une moyenne réalisée à partir de 7 mesures différentes.

20

25

Afin de faciliter la lecture, la nomenclature suivante est utilisée:

30

- « A1 » = copolymère statistique « A », greffé durant le temps « t 1 »

- « A1A1 »= copolymère statistique « A » greffé deux fois successivement durant le temps « t 1 »
 - « A1A1A1 »= copolymère statistique « A » greffé trois fois successivement durant le temps « t 1 »
- 5 - « A1B1 » = greffage du copolymère statistique « A » durant le temps « t 1 », suivi du greffage du copolymère statistique « B » durant le temps « t 1 »

Les temps suivants sont utilisés, sauf mention spéciale

- 10 - Temps « t 1 » = 15 minutes
- Temps « t 2 » = 30 minutes
 - Temps « t 3 » = 5 minutes

La température utilisée pour le greffage est de 240°C.

- 15 Les mesures suivantes (tableau 2 et figure 2) du nombre de défauts ont été effectuées sur un rectangle de 1350x1350 nm :

Tableau 2	nombre de défauts	écart type
A1	159	37
A 24h	100	21
A1A1	153	40
A3	143	25
A3A3	124	18
A3A3A3	124	21
A3A3A3A3	114	19
B1	133	64
B2	492	75
B3	106	39
B1B1	318	60
B3B3	66	34
B3B3B3	68	36
B3B3B3B3	112	32
B3B3B3B3B3	164	59
A1B1	68	22
B1A1	98	44
B3A3	132	20
A3B3	146	34
A3A3B3B3	62	42

On constate que les meilleurs résultats se situent autour
 5 de 65 défauts et correspondent :

-Au greffage hiérarchique (A1B1)

-Au greffage multiple avec le polymère de plus basse masse
 moléculaire (B3B3, B3B3B3)

-Au greffage combiné multiple et hiérarchique (A3A3B3B3).

10 En outre, on observe un optimum du nombre de greffage qui
 se situe au delà de 4 pour le polymère A de plus forte
 masse (figure 3) et entre 2 et 3 (figures 4) pour le
 polymère B de plus basse masse.

On note bien que lors des greffages hiérarchiques, il est
 15 préférable que le premier polymère greffé ait une masse
 moléculaire plus importante que le deuxième polymère greffé
 (A1B1 comparé à B1A1).

Par ailleurs lorsque que le paramètre S de la figure 1 varie de 182 à 190 nm l'optimum du nombre de couches greffées se situe toujours autour de 3 (figure 5) :

5 Enfin, la demanderesse a constaté que l'épaisseur des couches n'augmente pas lors des greffages hiérarchiques ou multiples ce qui garantit une constance des paramètres lithographiques jusqu'à l'application du copolymère à blocs, les paramètres h_0 , L et S de la figure 1 restent
10 constant lors des greffages multiples et hiérarchiques. Ceci est vérifié en mesurant l'épaisseur de polymère résiduelle résultant des greffages successifs (figure 6) : cette épaisseur reste de l'ordre d'une couche monomoléculaire de polymère, même lorsque plusieurs étapes
15 de greffage sont réalisées. On constate même que l'épaisseur a tendance à légèrement diminuer.

20

25

30

REVENDICATIONS

1 Procédé de préparation de surface choisie parmi le
silicium, le silicium présentant une couche d'oxyde natif
5 ou thermique, le germanium, le platine, le tungstène, l'or,
les nitrures de titane, les graphènes, le BARC (bottom anti
reflecting coating) ou tout autre couche anti-reflective
utilisée en lithographie, utilisant n copolymères
statistiques préparés par polymérisation radicalaire
10 contrôlée, distincts ou non, n étant un nombre entier
supérieur ou égal à 2 comprenant les n étapes successives
suivantes:

-mise en contact d'une solution ou dispersion du
polymère i (i prenant les valeurs entières successives de 1
15 à n) avec la surface à traiter puis évaporation du solvant
de solubilisation ou de dispersion ayant servi pour la mise
en contact du polymère i avec la surface à traiter, suivi
d'une étape permettant le greffage chimique sur la surface
(traitement thermique, photochimique...)

20 -répétition de l'étape précédente avec le polymère
j=i+1 sur la surface traitée par le polymère i de l'étape
précédente.

Et suit du dépôt d'un copolymère à bloc sur la surface
ainsi traitée.

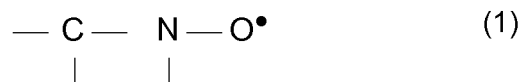
25

2 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la masse
moléculaire en poids des polymères est inférieure à 10000
g/mole.

30 3 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la masse
moléculaire en poids des polymères est supérieure à 10000
g/mole.

- 4 Procédé selon la revendication 2 dans lequel n est compris entre 2 et 4 bornes incluses
- 5 Procédé selon la revendication 3 dans lequel n compris entre 3 et 7 bornes comprises
- 6 Procédé selon la revendication 4 dans lequel n est égal à 3.
- 10 7 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le greffage est effectué de façon hiérarchique.
- 8 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la masse moléculaire en poids du polymère i+1 est inférieure à celle du polymère i.
- 15 9 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le greffage est effectué de façon multiple.
- 20 10 Procédé selon la revendication 1 dans lequel le greffage est effectué de façon simultanée avec des polymères dont la masse moléculaire en poids présente une différence supérieure ou égale à 20 % pris deux à deux.
- 25 11 Procédé selon la revendication 1 dans lequel les polymères sont préparés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.
- 12 Procédé selon la revendication 11 dans lequel les nitroxydes répondent à la formule suivante :
- 30





5 dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15,0342.

13 Procédé selon la revendication 12 dans lequel les nitroxydes suivants sont préférés :

10

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 15 - N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- 20 - N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 25 - 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

14 Procédé selon la revendication 11 dans lequel le nitroxyde est le N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde.

30

15 Procédé selon la revendication 1 dans lequel les monomères constituant les copolymères statistiques sont le styrène et le méthacrylate de méthyle.

16 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la surface est le silicium présentant une couche d'oxyde natif.

17 Procédé selon la revendication 1 dans lequel La hauteur
5 du film de copolymère h est supérieure à h_0 , hauteur de la tranchée.

18 Procédé selon la revendication 1 dans lequel la nano
structuration du copolymère à bloc observée sur la surface
10 traitée est du type cylindrique hexagonal.

19 Utilisation du procédé selon une quelconque des
revendications 1 à 19 pour contrôler la structuration de
copolymères à bloc, améliorer l'aptitude à l'impression
15 d'encres ou de peinture, la mouillabilité, la résistance
aux intempéries ou au vieillissement, l'adhésion, la
biocompatibilité, la prévention de la migration des encres,
la prévention des dépôts de protéines, de salissures ou des
moisissures.

20

25