

REVENDICATIONS

1. Procédé de structuration d'un matériau d'interface (TC) déposé sur un film de copolymère à blocs (BCP), ledit procédé étant caractérisé en ce que qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5 - déposer, sur ledit film de copolymère à blocs, une couche de composition prépolymère comprenant d'une part, une pluralité de monomères fonctionnels (MF1, MF2, ... MFx) et au moins un groupement fonctionnel réticulable (GR) au sein de sa chaîne polymérique et d'autre part, deux agents de réticulation (Ac1, Ac2) chimiquement différents, chaque agent étant apte à initier la réticulation dudit prépolymère en réponse à une stimulation qui lui est propre,
- 10 - soumettre l'empilement ainsi créé à une première stimulation localisée sur des premières zones, ladite première stimulation étant choisie parmi un rayonnement lumineux, un bombardement ionique, une stimulation thermique, un plasma ou un processus électrochimique, de manière à provoquer une réaction de réticulation des chaînes
- 15 moléculaires dudit prépolymère par action dudit premier agent de réticulation (Ac1) dans lesdites premières zones soumises à ladite première stimulation, lesdites premières zones réticulées obtenues présentant une première affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent,
- 20 - soumettre l'empilement à une deuxième stimulation, choisie parmi un rayonnement lumineux, un bombardement ionique, une stimulation thermique, un plasma ou un processus électrochimique, de manière à provoquer une réaction de réticulation des chaînes moléculaires dudit prépolymère par action dudit deuxième agent de réticulation (Ac2) dans des zones secondaires, non réticulées à l'issue de la première stimulation, lesdites zones secondaires réticulées obtenues, adjacentes aux premières zones,
- 25 présentant une deuxième affinité vis-à-vis des blocs du copolymère à blocs sous-jacent, la deuxième affinité étant opposée à la première affinité.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le premier agent de réticulation (Ac1) initie la réticulation par réaction avec un premier groupement fonctionnel réticulable (GR, GR1) de la chaîne polymérique tandis que le deuxième agent de réticulation (Ac2) initie la réticulation par réaction avec un groupement fonctionnel réticulable (GR, GR2) identique ou différent du premier.
- 30 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'un des deux agents de réticulation (Ac1, Ac2) réagit en outre avec au moins un monomère fonctionnel (MF) de la chaîne polymérique.
- 35

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'un et/ou l'autre des agents de réticulation (Ac1, Ac2) est (sont) porté(s) par la chaîne polymérique dudit prépolymère.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les monomères fonctionnels (MF) de la chaîne polymérique dudit prépolymère, sont des dérivés d'acrylates ou de di- ou tri-acrylates ou multi-acrylates, de méthacrylate, ou multi-méthacrylates, ou de polyglycidyl ou vinyliques, des fluoroacrylates ou fluorométhacrylates, fluorures de vinyle ou fluorostyrène, acrylate ou méthacrylate d'alkyle, acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, acrylate ou méthacrylate d'alkylsilyl, les esters/acides insaturés tels que les acides fumarique ou maléique, les carbamates et carbonates vinyliques, les éthers allyliques, et les systèmes thiol-ènes.
6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le(s) groupement(s) fonctionnel(s) réticulable(s) (GR, GR1, GR2) de la chaîne polymérique dudit prépolymère, est (sont) un (des) dérivé(s) comportant des fonctions chimiques de type epoxy/oxirane, oxétane, thiirane ou éthers de vinyle, éthers cycliques, trioxane, vinyliques, lactones, lactames, carbonates, thiocarbonates, anhydride maléique, ou des (méth)acrylates substitués par une chaîne carbonée comportant une ou plusieurs insaturations.
7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les agents de réticulation (Ac1, Ac2) sont choisis parmi :
- des acides photo-générés (PAG) à partir d'un sel choisi parmi des sels d'oniums, tels que les sels d'iodonium, de sulfonium, de pyrridinium, d'alkoxyppyridinium, de phosphonium, d'oxonium, ou de diazonium ;
 - des bases photo-générées (PBG) à partir de dérivés choisis parmi les carbamates, les acyloximes, les sels d'ammonium, les sulfonamides, les formamides, les amineimides, les α -aminocétones, les amidines ;
 - des catalyseurs activables thermiquement (ThCa) choisis parmi des dérivés chimiques permettant de générer un proton acide activé thermiquement, tels que les sels d'ammonium comme le triflate d'ammonium, le trifluoroacétate d'ammonium ou le trifluorométhane sulfonate d'ammonium, 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, les amines ou polyamines, telles que le diéthylène triamine (DTA), l'isophorone diamine (IPD), la 4,4'-diaminodiphénylsulfone (DDS), l'hexaméthylène diamine (HMDA), le dicyandiamide (cyanoguanidine), ou l'acide ascorbique et ses dérivés, choisis parmi l'ascorbate de sodium ou de magnésium ou l'ascorbylphosphate de sodium, de magnésium ou d'ammonium, ainsi

- que les différents isomères (diastéréoisomères, énantiomères) possibles de l'acide ascorbique ; l'acide urique ; le phénol, les polyphénols et les dérivés phénoliques comme l'hydroquinone, le resorcinol, la 2,4-pentanedione, le malonaldéhyde (propanedial), le tartronaldéhyde (2-hydroxypropanedial), la furanone et de façon plus générale les
- 5 réductones ;
- des initiateurs thermiques de radicaux (TRI) choisis parmi des dérivés de type peroxydes organiques, ou encore des dérivés comportant une fonction chimique de type azo, tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN), ou encore des dérivés de type halogénures d'alkyles ;
 - des photo-initiateurs de radicaux (PI) choisis parmi des dérivés d'acétophénone, de
- 10 benzophénone, de peroxydes organiques, de phosphines, de xanthones, de thioxanthones, de quinones, d' α -hydroxycétones ou de diazonaphtoquinone, d' α -aminocétones, de benzile, de benzoïne.
8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que chaque
- 15 agent de réticulation (Ac1, Ac2) est présent dans la composition prépolymère avec une teneur inférieure ou égale à 30% de la masse totale de ladite composition prépolymère.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite première stimulation localisée est réalisée à travers un masque de lithographie.
10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la deuxième
- 20 stimulation localisée est réalisée à travers un masque de lithographie.
11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que lorsque la première stimulation et la deuxième stimulation sont de nature identique, une activation sélective de chaque agent d'activation (Ac1, Ac2) se fait par sélection d'un paramétrage de stimulation différent.
- 25 12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'une étape préalable consiste à déposer le copolymère à blocs, apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, sur une surface d'un substrat sous-jacent préalablement neutralisée, ladite neutralisation du substrat sous-jacent étant obtenue par dépôt et réticulation d'une sous-
- 30 couche neutre de type carbonée ou fluoro-carbonée, d'épaisseur supérieure à 1,5 fois l'épaisseur du film de copolymère à blocs.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'une étape préalable consiste à déposer le copolymère à blocs, apte à se nano-structurer à une température d'assemblage, sur une surface d'un substrat (10) sous-jacent préalablement neutralisée,

ladite neutralisation du substrat (10) sous-jacent étant obtenue par dépôt et greffage d'une sous-couche de copolymère statistique neutre sur le substrat.

5 **14.** Procédé selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que la sous-couche neutre comprend soit un acide photo-généré (PAG), soit une base photo-générée (PBG), soit un générateur de radicaux de type Photo-initiateur (PI), directement intégré dans les chaînes polymères du matériau de sous-couche ou ajouté comme additif au matériau.

10 **15.** Procédé selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'une autre étape préalable consiste à pré-dessiner des motifs, sur la surface préalablement neutralisée du substrat, lesdits motifs étant pré-dessinés par une étape ou un enchaînement d'étapes de lithographie de nature quelconque préalablement à l'étape de dépôt dudit film de copolymère à blocs (BCP), lesdits motifs étant destinés à guider l'organisation dudit copolymère à blocs (BCP) par une technique dite de chemo-épitaxie ou de grapho-épitaxie, ou encore une combinaison de ces deux techniques.

15 **16.** Composition prépolymère destinée à être réticulée et à former une couche de contraste, ladite composition étant caractérisée en ce qu'elle comprend d'une part, un prépolymère comprenant une pluralité de monomères fonctionnels (MF1, MF2, ... MFx) et au moins un groupement fonctionnel réticulable (GR) au sein de sa chaîne polymérique et d'autre part, deux agents de réticulation (Ac1, Ac2) chimiquement différents, chaque agent étant apte à initier la réticulation dudit prépolymère en réponse à une stimulation qui lui est propre.

20 **17.** Composition prépolymère selon la revendication 16, caractérisée en ce que l'un des agents de réticulation (Ac1), est capable de réagir avec au moins un groupement fonctionnel réticulable (GR) et avec un monomère fonctionnel (MFx) de la chaîne polymérique.

25 **18.** Composition prépolymère selon la revendication 16, caractérisée en ce que chaque agent de réticulation (Ac1, Ac2) réagit avec un groupement fonctionnel réticulable (GR1, GR2) différent.

19. Composition prépolymère selon la revendication 16, caractérisée en ce que les deux agents de réticulation (Ac1, Ac2) sont portés par la chaîne polymérique et que chaque agent réagit avec un groupement fonctionnel réticulable différent (GR1, GR2).

30 **20.** Composition prépolymère selon la revendication 19, caractérisée en ce que l'un des agents de réticulation (Ac1), en plus de réagir avec un groupement fonctionnel réticulable (GR1), différent du groupement réticulable (GR2) avec lequel réagit le deuxième agent de

réticulation (Ac2), réagit également avec un monomère fonctionnel (MFx) de la chaîne polymérique.

- 5 **21.** Couche de contraste obtenue par double réticulation d'une composition prépolymère selon l'une des revendications 16 à 20, ladite couche de contraste formant un matériau d'interface supérieure, de type top coat, déposé sur un film de copolymère à blocs.
- 22.** Couche de contraste obtenue par double réticulation d'une composition prépolymère selon l'une des revendications 16 à 20, ladite couche de contraste formant une sous-couche déposée à l'interface entre un substrat et un film de copolymère à blocs.
- 10 **23.** Couche de contraste obtenue par double réticulation d'une composition prépolymère selon l'une des revendications 16 à 20, ladite couche de contraste formant des motifs, réalisés sur une surface préalablement neutralisée d'un substrat par une technique de grapho-épitaxie et destinés à guider l'organisation d'un copolymère à blocs (BCP).