

PROCEDE DE NANOSTRUCTURATION D'UN FILM DE COPOLYMERE A BLOCS
A PARTIR D'UN COPOLYMERE A BLOCS NON STRUCTURE A BASE DE
STYRENE ET DE METHACRYLATE DE METHYLE, ET FILM DE COPOLYMERE A
BLOCS NANOSTRUCTURE.

5 [Domaine de l'invention]

[0001] La présente invention concerne le domaine des copolymères à blocs nano-structurés présentant des nano-domaines orientés selon une direction particulière.

[0002] Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un film de copolymère à blocs à base de styrène et de méthacrylate de méthyle présentant une ségrégation
10 de phase élevée et des nano-domaines de petite taille, de l'ordre du nanomètre à quelques nanomètres. L'invention se rapporte en outre à un procédé de nanostructuration d'un film de copolymère à blocs à partir d'un copolymère à blocs de base non structuré à une température déterminée.

15 [Art antérieur]

[0003] Le développement des nanotechnologies a permis de miniaturiser constamment les produits du domaine de la microélectronique et les systèmes micro-électro mécaniques (MEMS) notamment. Aujourd'hui, les techniques de lithographie classiques ne permettent plus de répondre à ces besoins constants de
20 miniaturisation, car elles ne permettent pas de réaliser des structures avec des dimensions inférieures à 60nm.

[0004] Il a donc fallu adapter les techniques de lithographie et créer des masques de gravure qui permettent de créer des motifs de plus en plus petits avec une grande résolution. Avec les copolymères à blocs il est possible de structurer l'arrangement
25 des blocs constitutifs des copolymères, par ségrégation de phase entre les blocs formant ainsi des nano-domaines, à des échelles inférieures à 50nm. Du fait de cette capacité à se nano-structurer, l'utilisation des copolymères à blocs dans les domaines de l'électronique ou de l'optoélectronique est maintenant bien connue.

[0005] Parmi les masques étudiés pour réaliser la nano-lithographie, les films de
30 copolymères à blocs, notamment à base de Polystyrène-*b*-Poly(méthacrylate de méthyle), noté ci-après PS-*b*-PMMA, apparaissent comme des solutions très prometteuses car ils permettent de créer des motifs avec une bonne résolution. Pour pouvoir utiliser un tel film de copolymère à blocs comme masque de gravure, un bloc

du copolymère doit être sélectivement retiré pour créer un film poreux du bloc résiduel, dont les motifs peuvent être ultérieurement transférés par gravure à une couche sous-jacente. Concernant le film de PS-*b*-PMMA, le PMMA (Poly(méthacrylate de méthyle)), est usuellement retiré de manière sélective pour
5 créer un masque de PS (Polystyrène) résiduel.

[0006] Pour créer de tels masques, les nano-domaines doivent être orientés perpendiculairement à la surface de la couche sous-jacente. Une telle structuration des domaines nécessite des conditions particulières telles que la préparation de la surface de la couche sous-jacente, mais aussi la composition du copolymère à blocs.

10 [0007] Les ratios entre les blocs permettent de contrôler la forme des nano-domaines (arrangement sous forme de lamelles, cylindres, sphères..) et la masse moléculaire de chaque bloc permet de contrôler la dimension et l'espacement des blocs, c'est - à - dire la période du copolymère à blocs. Un autre facteur très important est le facteur de ségrégation de phase, encore dénommé paramètre d'interaction de
15 Flory-Huggins et noté « χ ». Ce paramètre permet en effet de contrôler la taille des nano-domaines. Plus particulièrement, il définit la tendance des blocs du copolymère à blocs à se séparer en nano-domaines. Ainsi, le produit χN , du degré de polymérisation N , et du paramètre de Flory-Huggins χ , donne une indication sur la compatibilité de deux blocs et s'ils peuvent se séparer. Par exemple, un copolymère
20 dibloc de composition strictement symétrique se sépare en micro-domaines si le produit χN est supérieur à 10,49. Si ce produit χN est inférieur à 10,49, les blocs se mélangent et la séparation de phase n'est pas observée à la température d'observation.

[0008] Du fait des besoins constants de miniaturisation, on cherche à accroître ce
25 degré de séparation de phase, afin de réaliser des masques de nano-lithographie permettant d'obtenir de très grandes résolutions, typiquement inférieures à 20nm, et de préférence inférieures à 10nm, tout en conservant certaines propriétés de base du copolymère à blocs, telles que la température de transition vitreuse T_g élevée, la bonne tenue en température du copolymère à blocs, ou une dépolymérisation du
30 PMMA sous traitement UV lorsque le copolymère à blocs est un PS-*b*-PMMA, etc...

[0009] Dans Macromolecules, 2008, 41, 9948, Y. Zhao et al ont estimé le paramètre de Flory-Huggins pour un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA. Le paramètre de Flory-Huggins χ obéit à la relation suivante : $\chi = a + b/T$, où les valeurs a

et b sont des valeurs spécifiques constantes dépendantes de la nature des blocs du copolymère et T est la température du traitement thermique appliqué au copolymère à blocs pour lui permettre de s'organiser, c'est-à-dire pour obtenir une séparation de phase des domaines, une orientation des domaines et une réduction du nombre de défauts. Plus particulièrement, les valeurs a et b représentent respectivement les contributions entropique et enthalpique. Ainsi, pour un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA, le facteur de ségrégation de phase obéit à la relation suivante : $\chi = 0,0282 + 4,46/T$. Par conséquent, même si ce copolymère à blocs permet de générer des tailles de domaines légèrement inférieures à 10nm, il ne permet pas de descendre beaucoup plus bas en termes de taille de domaines, du fait de la faible valeur de son paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ .

[0010] Cette faible valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins limite donc l'intérêt des copolymères à blocs à base de PS et PMMA, pour la réalisation de structures à très grandes résolutions.

[0011] Pour contourner ce problème, M.D. Rodwogin et al, ACS Nano, 2010, 4, 725, ont démontré que l'on peut changer la nature chimique des blocs du copolymère à blocs afin d'accroître très fortement le paramètre de Flory-Huggins χ et d'obtenir une morphologie souhaitée avec une très haute résolution, c'est-à-dire dont la taille des nano-domaines est inférieure à 10nm. Ces résultats ont notamment été démontré pour un copolymère triblocs de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA (poly(acide lactique) –*bloc*-poly(diméthylsiloxane)-*bloc*- poly(acide lactique)).

[0012] H. Takahashi et al, Macromolecules, 2012, 45, 6253, ont étudié l'influence du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ sur les cinétiques d'assemblage du copolymère et de diminution des défauts dans le copolymère. Ils ont notamment démontré que lorsque ce paramètre χ devient trop important, on assiste généralement à un ralentissement important de la cinétique d'assemblage, de la cinétique de ségrégation de phases entraînant également un ralentissement de la cinétique de diminution des défauts au moment de l'organisation des domaines.

[0013] Un autre problème, rapporté par S. Ji & al., ACS Nano, 2012, 6, 5440, se pose également lorsque l'on considère les cinétiques d'organisation des copolymères à blocs contenant une pluralité de blocs tous chimiquement différents les uns des autres. En effet, les cinétiques de diffusion des chaînes de polymère, et par là également, les cinétiques d'organisation et de diminution des défauts au sein de la

structure auto-assemblée, dépendent des paramètres de ségrégation χ entre chacun des différents blocs. En outre, ces cinétiques sont également ralenties à cause de la nature multi-blocs du copolymère, car les chaînes de polymère présentent alors des degrés de liberté moindres pour s'organiser par rapport à un copolymère à blocs comportant moins de blocs.

[0014] Les brevets US 8304493 et US 8450418 décrivent un procédé pour modifier des copolymères à blocs de base, dont le paramètre d'interaction χ est élevé, ainsi que des copolymères à blocs modifiés. Ces copolymères à blocs sont modifiés pour réduire la valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ , de manière telle que le copolymère à blocs puisse se structurer en nano-domaines de petites tailles avec une cinétique moins lente. Plus particulièrement, ces documents cherchent à diminuer le paramètre de Flory-Huggins χ d'un copolymère à blocs de PS-*b*-PDMS (polystyrène -*b*/oc- poly(diméthylsiloxane)) dont les nano-domaines sont orientés parallèlement à la surface sur laquelle ils sont déposés. Les cinétiques d'assemblage des copolymères à blocs décrits dans ces documents restent cependant encore très lentes puisqu'elles peuvent durer quelques heures, typiquement jusqu'à 4 heures.

[0015] Le document WO 2013/019679 décrit la possibilité de modifier au moins un des blocs d'un copolymère à bloc de base. La modification de l'un au moins des blocs du copolymère à blocs influe sur les énergies de surface et interfaciales des nanodomains et implique une modification de la morphologie et de l'orientation des nanodomains dans le copolymère à blocs. Ce document reste silencieux quant aux cinétiques d'organisation du copolymère à blocs modifié et ne cherche pas à modifier la valeur du paramètre d'interaction χ pour permettre une nano-structuration d'un copolymère à blocs non structuré à une température donnée.

[0016] Du fait que les copolymères à blocs PS-*b*-PMMA permettent déjà d'atteindre des dimensions voisines de 10nm, la demanderesse a cherché une solution pour modifier ce type de copolymère à blocs afin qu'il se nano-structure en nano-domaines de plus petite taille tout en conservant sa cinétique d'organisation très rapide.

[0017] Plus particulièrement, la demanderesse a cherché une solution pour modifier un tel copolymère à blocs non structuré à une température donnée, de par sa valeur de χN inférieure à 10, de manière à augmenter le paramètre de Flory-

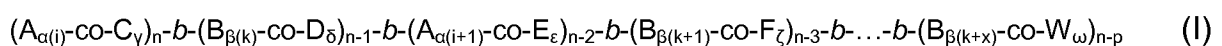
Huggins χ et à accéder à une structuration des nano-domaines sans pour autant pénaliser la cinétique d'organisation des blocs du copolymère qui doit être rapide, c'est - à - dire de l'ordre de quelques minutes.

[Problème technique]

5 [0018] L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients de l'art antérieur. L'invention vise notamment à proposer un procédé de nano-structuration, en nano-domaines de tailles inférieure à 10nm, d'un film de copolymère à blocs, à partir d'un copolymère à blocs de base non structuré à une température déterminée et dont au moins un bloc comprend du styrène et au moins un autre bloc
10 comprend du méthacrylate de méthyle. Pour cela, le copolymère à blocs est modifié de manière à ce que le produit χN soit supérieur ou égal à 7 et de préférence supérieur ou égal à 10 pour permettre une bonne ségrégation de phases entre les nano-domaines et l'obtention d'une résolution de l'ordre du nanomètre. Le procédé de nano-structuration doit en outre permettre une organisation très rapide du copolymère
15 à blocs avec des cinétiques d'organisation de l'ordre de quelques minutes. De préférence, pour l'obtention d'une cinétique d'organisation de l'ordre de quelques minutes, le produit χN doit en outre être inférieur ou égal à 500, et de préférence inférieur ou égal à 200. L'invention vise également à proposer un film de copolymère à blocs nano-structuré en nano-domaines de tailles inférieures à 10nm à une
20 température déterminée, obtenu à partir d'un copolymère à bloc de base non structuré à ladite température déterminée et dont au moins un bloc comprend du styrène et au moins un autre bloc comprend du méthacrylate de méthyle, ledit copolymère étant modifié afin de se nano-structurer en nano-domaines avec une cinétique d'organisation des blocs rapide.

25 [Brève description de l'invention]

[0019] De manière surprenante, il a été découvert qu'un film de copolymère à blocs nano-structuré en nano-domaines à une température déterminée, obtenu à partir d'un copolymère à blocs de base non structuré à ladite température déterminée et dont au moins un bloc comprend du styrène et au moins un autre bloc comprend
30 du méthacrylate de méthyle, ledit film de copolymère à blocs étant caractérisé en ce qu'il se présente sous la formule chimique modifiée suivante :



dans laquelle :

« n » représente le nombre de blocs du copolymère à blocs,

« A » représente le styrène et « B » représente le méthacrylate de méthyle, ou inversement,

« C », « D », « E », « F », ..., « W » représentent respectivement un co-monomère, ou un mélange de co-monomères, introduit dans chacun des blocs du copolymère à blocs, le co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de styrène étant différent du co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de méthacrylate de méthyle,

les indices α_i et β_k représentent les nombres d'unités de monomères styrène ou méthacrylate de méthyle présents dans chaque bloc du copolymère à blocs, et sont tous indépendants les uns des autres,

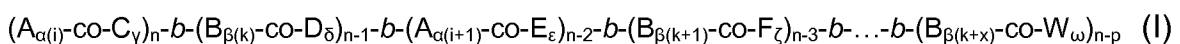
les indices γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω représentent les nombres d'unités de co-monomères dans un bloc donné, et sont tous indépendants les uns des autres,

les indices α_i , β_k , γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω étant tous supérieurs ou égaux à 1,

permet d'obtenir une valeur χN dans la gamme désirée et permet l'obtention de nano-domaines de petites tailles, typiquement inférieures à 10nm, tout en conservant des cinétiques d'organisation et de réduction des défauts qui soient convenables et du même ordre de grandeur que les cinétiques d'organisation d'un copolymère à blocs de base, c'est-à-dire non modifié, PS-*b*-PMMA, typiquement de l'ordre de quelques minutes à quelques dizaines de minutes.

[0020] L'invention se rapporte en outre à un procédé de nano-structuration en nano-domaines, d'un film de copolymère à blocs à partir d'un copolymère à blocs de base non structuré à une température déterminée et dont au moins un bloc comprend du styrène et au moins un autre bloc comprend du méthacrylate de méthyle, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- synthèse dudit copolymère à blocs en incorporant, dans chacun des blocs dudit copolymère à blocs de base, au moins un co-monomère, ledit copolymère à bloc répondant alors à la formule modifiée (I) suivante:



dans laquelle :

« n » représente le nombre de blocs du copolymère à blocs,

« A » représente le styrène et « B » représente le méthacrylate de méthyle, ou inversement,

« C », « D », « E », « F », ..., « W » » représentent respectivement des co-monomères, ou des mélanges de co-monomères, introduits dans chacun des blocs du copolymère à blocs, le co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de styrène étant différent du co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de méthacrylate de méthyle,

les indices α_i et β_k représentent les nombres d'unités de monomères styrène ou méthacrylate de méthyle présents dans chaque bloc du copolymère à blocs, et sont tous indépendants les uns des autres,

les indices γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω représentent les nombres d'unités de co-monomères dans un bloc donné, et sont tous indépendants les uns des autres, les indices α_i , β_k , γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω étant tous supérieurs ou égaux à 1,

- application d'une solution dudit copolymère à blocs sous forme d'un film sur une surface,

- évaporation du solvant de la solution et recuit à ladite température déterminée.

[0021] L'invention se rapporte enfin à un masque de nano-lithographie obtenu à partir d'un film dudit copolymère à blocs décrit ci-dessus, déposé sur une surface à graver conformément au procédé ci-dessus, ledit film de copolymère comprenant des nano-domaines orientés perpendiculairement à la surface à graver.

[0022] D'autres particularités et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées, qui représentent :

- la Figure 1, un schéma d'un exemple d'installation de polymérisation pouvant être utilisée,
- la Figure 2, une photo, prise au microscope électronique à balayage, d'un échantillon d'un film de copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA modifié et nano-structuré conformément à l'invention.

[Description détaillée de l'invention]

[0023] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0024] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

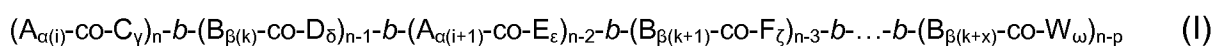
[0025] On entend par « bloc copolymère » ou « bloc », un copolymère regroupant plusieurs unités monomères de plusieurs types.

[0026] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant au moins deux blocs copolymères tels que définit ci-dessus, les deux blocs copolymères étant différents l'un de l'autre et présentant un paramètre de ségrégation de phase tel qu'ils ne sont pas miscibles et se séparent en nano-domaines.

[0027] Le terme « miscibilité » utilisé ci-dessus s'entend de la capacité de deux composés à se mélanger totalement pour former une phase homogène.

[0028] Le principe de l'invention consiste à modifier le squelette chimique d'un copolymère à blocs de base PS-*b*-PMMA, tout en gardant des motifs styrène et méthacrylate de méthyle dans chaque bloc, par introduction de co-monomères lors de la réaction de polymérisation de chaque bloc. Cette introduction de co-monomères dans chacun des blocs permet de moduler graduellement le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ d'un copolymère à blocs à base de PS et de PMMA, en fonction de l'ampleur de la modification du squelette. Ainsi, grâce à une telle modification, il devient possible d'augmenter le produit χN de sorte qu'il devienne supérieur à 10, afin de permettre une nano-structuration du copolymère à blocs en nano-domaines, dont la taille est inférieure à 10nm, et de préférence de 1 à quelques nanomètres, tout en conservant des cinétiques d'organisation très rapides, de l'ordre d'une à quelques minutes.

[0029] Pour cela, le copolymère à blocs répond à la formule chimique suivante :



dans laquelle :

« n » représente le nombre de blocs du copolymère à blocs,

« A » représente le styrène et « B » représente le méthacrylate de méthyle, ou inversement,

« C », « D », « E », « F », ..., « W » sont les co-monomères respectifs introduits dans chacun des blocs du copolymère à blocs. Le co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de styrène est différent du co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de méthacrylate de méthyle.

[0030] Les indices αi et βk représentent les nombres d'unités de monomères styrène ou méthacrylate de méthyle présents dans chaque bloc du copolymère à

blocs, et sont tous indépendants les uns des autres. De même, les indices γ , δ , ε , ζ , ..., et ω représentent les nombres d'unités de co-monomères dans un bloc donné, et sont également tous indépendants les uns des autres.

[0031] Par ailleurs, tous les indices de la formule (I), représentant le nombre d'unités de chaque monomère dans les blocs, doivent satisfaire simultanément les relations suivantes : $\alpha(i) \geq 1$, $\alpha(i+1) \geq 1$, ..., $\alpha(i+x) \geq 1$, $\beta(k) \geq 1$, $\beta(k+1) \geq 1$, ..., $\beta(k+x) \geq 1$, $\gamma \geq 1$, $\delta \geq 1$, $\varepsilon \geq 1$, $\zeta \geq 1$, ..., et $\omega \geq 1$. Le fait d'avoir tous ces indices supérieurs ou égaux à 1 permet de moduler le plus finement possible le paramètre de ségrégation de phase χ du copolymère à blocs. De préférence, ces indices sont en outre tous inférieurs ou égaux à 5000.

[0032] Le nombre n de blocs du copolymère à blocs est de préférence inférieur ou égal à 7 et, de façon encore plus préférée $2 \leq n \leq 3$.

[0033] Etant donné les problèmes engendrés lorsqu'un polymère présente un paramètre χ trop élevé, entraînant notamment un ralentissement des cinétiques d'organisation et de réduction de défauts, le produit χN du copolymère à blocs modifié, obéissant à la formule (I) précédente, doit être suffisamment important pour obtenir une ségrégation de phase optimum et des nano-domaines de taille inférieure à 10nm, mais pas trop élevé pour ne pas entraîner des problèmes de cinétique d'organisation et de réduction de défauts. Dans le produit χN , N représente le degré total de polymérisation du copolymère à blocs ($N = \sum \alpha_i + \sum \beta_k + \gamma + \delta + \varepsilon + \zeta + \dots + \omega$). Ainsi, pour obtenir une organisation rapide du copolymère à bloc et une taille des nano-domaines inférieure à 10nm, le produit χN doit de préférence être compris dans la gamme de valeurs suivantes : $7 \leq \chi N \leq 500$, et de façon encore plus préférée $10 \leq \chi N \leq 200$. Du fait de la définition physique du paramètre d'interaction $\chi = (a+b/T)$, où « a » et « b » représentent une contribution entropique et enthalpique respectivement, et T la température (en degrés Kelvin), cela revient à écrire que le copolymère à blocs doit de manière préférentielle satisfaire la relation $10 \leq N(a+b/T) \leq 200$. T représente la température d'organisation du copolymère à blocs, c'est-à-dire la température de recuit à laquelle on obtient une séparation de phase entre les différents blocs, une orientation des nano-domaines obtenus et une réduction du nombre de défauts. De préférence, cette température T est comprise dans un intervalle de température $293^\circ\text{K} \leq T \leq 673^\circ\text{K}$.

[0034] Dans la présente invention, même si on ne se limite pas au nombre de blocs du copolymère à blocs, on considérera surtout la synthèse de copolymères tri-blocs ou di-blocs, et de préférence de copolymères di-blocs. Dans le cas d'un copolymère à blocs comportant un nombre impair de blocs, les deux blocs aux
5 extrémités du copolymère à blocs pourront comporter au choix soit du styrène, soit du méthacrylate de méthyle.

[0035] Un tel copolymère à blocs à base de PS et de PMMA, dont le squelette chimique est modifié par l'introduction de co-monomères dans chacun des blocs, permet de générer des motifs de petites tailles, de l'ordre du nanomètre à quelques
10 nanomètres, de conserver les propriétés liées à la chimie du copolymère à blocs de base, c'est-à-dire une Température de transition vitreuse Tg élevée, une bonne tenue en température et une dépolymérisation des blocs contenant le PMMA sous UV, etc... tout en pouvant ajouter de nouvelles propriétés au copolymère à blocs modifié, comme par exemple, une meilleure résistance du masque obtenu vis-à-vis du
15 transfert dans le substrat, une meilleure sensibilité d'un ou plusieurs blocs face à un rayonnement donné, ou encore des propriétés de luminescence ou de transport d'électrons/trous....

[0036] Le copolymère à blocs comprend donc au moins un bloc copolymère formé à partir d'un monomère styrène et d'un ou plusieurs autres co-monomères différents
20 du styrène et au moins un autre bloc copolymère formé à partir d'un monomère de méthacrylate de méthyle MMA et d'un ou plusieurs autres co-monomères différents du méthacrylate de méthyle. Les co-monomères de chacun des blocs peuvent présenter un arrangement de type statistique ou gradient.

[0037] La synthèse de copolymères à blocs peut être une synthèse séquentielle.
25 Dans ce cas, que ce soit en polymérisation radicalaire, cationique ou anionique, on synthétise d'abord un premier bloc avec un premier mélange de monomères, puis dans un deuxième temps, on introduit les monomères des autres blocs. Dans le cas d'une polymérisation radicalaire, il est possible d'obtenir un copolymère à blocs en introduisant l'ensemble des monomères de façon concomitante, en batch ou en
30 continu, à condition de respecter des rapports de réactivité suffisamment élevés entre chaque monomère.

[0038] Dans le copolymère à blocs modifié répondant à la formule (I), l'enchaînement des différents blocs copolymères peut adopter soit une structure

linéaire, via une synthèse effectuée de façon séquencée par exemple, soit une structure en étoile, lorsque la synthèse est effectuée à partir d'un amorceur multifonctionnel par exemple. L'obtention de ce copolymère à blocs modifié peut également être envisagée par greffage des différents blocs pré-synthétisés entre-eux, par l'intermédiaire des extrémités réactives.

[0039] La réaction de copolymérisation de chaque bloc peut être effectuée par les techniques habituelles, c'est-à-dire polymérisation radicalaire contrôlée, polymérisation anionique ou polymérisation par ouverture de cycle etc.... En outre, il est possible d'envisager la copolymérisation d'un bloc copolymère donné par une technique donnée, tandis que la copolymérisation d'un autre bloc copolymère est effectuée par une autre technique. Lorsque les blocs copolymères ne sont pas polymérisables par la même technique de polymérisation, deux cas sont alors envisageables. Dans un premier cas, on synthétise un premier bloc fonctionnalisé qui, sous l'action d'un amorceur, peut amorcer la polymérisation d'un deuxième bloc. Dans un deuxième cas, on synthétise séparément chaque bloc fonctionnalisé par la technique de polymérisation qui lui convient, leurs fonctions en bout de chaîne réagissent ensuite entre elles afin d'attacher les blocs ensemble.

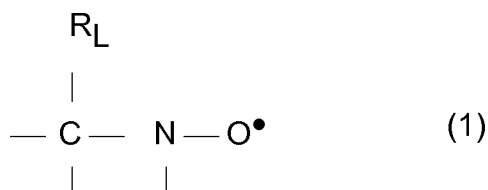
[0040] Les symboles « C », « D », « E », « F », ..., « W » peuvent représenter chacun soit des entités chimiques pures, c'est-à-dire un seul composé chimique copolymérisé par bloc, soit représenter un ensemble de co-monomères dans un bloc donné. Dans ce cas, le bloc copolymère (A α (i)-co-Cy) $_n$ par exemple, définit alors soit du styrène, soit du méthacrylate de méthyle en tant qu'entité « A », copolymérisé avec « C », où « C » est soit un seul co-monomère, soit un ensemble de co-monomères, dont le nombre est quelconque.

[0041] Les co-monomères peuvent être choisis dans une liste usuelle de co-monomères, de sorte que le χ_N du copolymère à blocs obtenu soit compris dans la gamme souhaitée. Pour cela on peut s'aider d'abaques permettant de connaître la relation entre la composition et le χ_N , afin de modifier la composition et la teneur en co-monomère incorporé dans chaque bloc.

[0042] Lorsque le procédé de polymérisation est conduit par une voie radicalaire contrôlée, toute technique de polymérisation radicalaire contrôlée pourra être utilisée, que ce soit la NMP ("Nitroxide Mediated Polymerization"), RAFT ("Reversible Addition and Fragmentation Transfer"), ATRP ("Atom Transfer Radical Polymerization"),

INIFERTER ("Initiator-Transfer-Termination"), RITP ("Reverse Iodine Transfer Polymerization"), ITP ("Iodine Transfer Polymerization). De préférence le procédé de polymérisation par une voie radicalaire contrôlée sera effectué par la NMP.

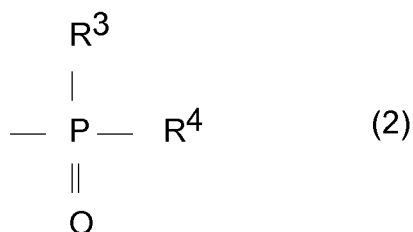
[0043] Plus particulièrement les nitroxides issus des alcoxyamines dérivées du radical libre stable (1) sont préférées.



dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15,0342 g/mole.

Le radical R_L peut être un 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 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 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 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 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 différents, peuvent être choisis parmi les radicaux alkyle, cycloalkyle, alkoxyle, 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 fluor ou d'iode. Le radical R_L peut également comprendre au moins un cycle aromatique comme pour le radical phényle ou le radical naphthyle, ce dernier pouvant être substitué, par exemple par un radical alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

[0044] 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 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,
- 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.

[0045] De façon préférée, les alcoxyamines dérivées du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl-propyl nitroxyde seront utilisées.

[0046] Le(s) co-monomère(s) incorporé(s) dans un bloc à base de styrène est (sont) avantageusement différent(s) du (des) co-monomère(s) incorporé(s) dans un autre bloc à base de méthacrylate de méthyle.

[0047] Les co-monomères constitutifs de chacun des blocs copolymères à base respectivement de styrène et de méthacrylate de méthyle seront choisis parmi les monomères suivants : monomère vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique, (méth)acrylique ou cyclique. Ces monomères sont choisis 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 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-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 glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, 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 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 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 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'hydroxy-éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-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 (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 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, le 1, 1-

diphényléthylène, l'hexène et le 1-octène, les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinyldénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinyldène, ou leurs mélanges, les monomères cycliques parmi lesquels on peut citer les lactones telle l'e-caprolactone, les lactides, glycolides, les carbonates cycliques tel le triméthylènegarbonate, les siloxanes tel l'octaméthylcyclotetrasiloxane, les éthers cycliques tel le trioxane, les amides cycliques telle l'e-caprolactame, les acétals cycliques tel le 1,3-dioxolane, les phosphazènes tel l'hexachlorocyclotriphosphazène, les N-carboxyanhydrides, les esters cycliques phosphorés tels les cyclophosphorinanes, les cyclophospholanes, les oxazolines, le cas échéants protégés pour être compatible avec les procédés de polymérisation.

[0048] Lors de la polymérisation radicalaire contrôlée, le temps de séjour dans le réacteur de polymérisation influe sur la valeur du paramètre de Flory-Huggins χ du copolymère à blocs final. En effet, du fait des réactivités différentes des co-monomères à incorporer dans les blocs copolymères, ils ne s'intègrent pas tous à la même vitesse dans la chaîne. Par conséquent, selon le temps de séjour, les proportions relatives des différents co-monomères dans les blocs copolymères seront différentes et donc la valeur du paramètre χ du copolymère à blocs final varie également. En général, en polymérisation radicalaire, on cherche à obtenir des taux de conversion de l'ordre de 50-70%. Par conséquent, on fixe un temps de séjour maximum dans le réacteur de polymérisation, correspondant à ces taux de conversion. Ainsi, pour obtenir un taux de conversion de 50 à 70%, on modifie le ratio de départ des co-monomères à polymériser. Pour cela, on peut s'aider d'abaques permettant de connaître la relation entre le ratio de départ de co-monomères à polymériser et le degré de conversion d'une part, et entre la composition du copolymère à blocs et le χ_N d'autre part.

[0049] Lorsque le procédé de polymérisation est conduit par une voie anionique, qui est la voie préférée utilisée dans l'invention, on pourra considérer tout mécanisme de polymérisation anionique, que ce soit la polymérisation anionique ligandée ou encore la polymérisation anionique par ouverture de cycle.

[0050] Dans le cadre préféré de l'invention on utilisera un procédé de polymérisation anionique dans un solvant apolaire, et de préférence le toluène, tel que décrit dans le brevet EP0749987, et mettant en jeu un micro-mélangeur. De

manière générale, les co-monomères incorporés dans chaque bloc copolymère doivent présenter un pKa tel qu'il doit être voisin de celui de l'espèce propageante. Plus particulièrement, la différence de pKa entre l'espèce propageante et le co-monomère incorporé doit être inférieure ou égale à 12, de préférence inférieure ou égale à 10 et, de manière encore plus préférée inférieure ou égale à 5.

[0051] Les co-monomères constitutifs du bloc copolymère à base de styrène seront choisis parmi les monomères suivants : les monomères vinylique, vinyldénique, diénique, oléfinique, allylique, (méth)acrylique ou cyclique. Ces monomères sont choisis plus particulièrement parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l' α -méthylstyrène, les styrènes silylés, les monomères acryliques tels 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'étheralkyle 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-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 glycidyle, de dicyclopentenyl oxyéthyle, 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 naphthyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de 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 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'hydroxy-éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-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 (MAPTAC), les méthacrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyethyle, l'acide
5 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 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, le 1, 1-
10 diphényléthylène, l'hexène et le 1-octène, les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères vinyldénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinyldène, les monomères cycliques parmi lesquels on peut citer les lactones telle l'e-caprolactone, les lactides, glycolides, les carbonates cycliques tel le triméthylèneglycolcarbonate, les siloxanes tel
15 l'octaméthylcyclotetrasiloxane, les éthers cycliques tel le trioxane, les amides cycliques telle l'e-caprolactame, les acétals cycliques tel le 1,3-dioxolane, les phosphazènes tel l'hexachlorocyclotriphosphazène, les N-carboxyanhydrides, les esters cycliques phosphorés tels les cyclophosphorinanes, les cyclophospholanes, les oxazolines, le cas échéants protégés pour être compatible avec les procédés de polymérisation, les
20 méthacrylates globulaires tels que les méthacrylates d'isobornyle, isobornyle halogénés, méthacrylate d'alkyle halogénés, méthacrylate de naphtyle, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

[0052] Les co-monomères constitutifs du bloc copolymère à base de méthacrylate de méthyle seront choisis parmi les monomères précédemment cités pour le bloc à
25 base de styrène, en excluant la possibilité d'utiliser le même co-monomère pour le bloc à base de styrène et le bloc à base de méthacrylate de méthyle.

[0053] Les proportions relatives, en unité monomères, de chaque co-monomère ou de mélange de co-monomères dans chaque bloc copolymère à base respectivement de styrène et de méthacrylate de méthyle, sont alors comprises entre
30 1 % à 99 %, et de préférence comprises entre 5 % et 49 %, bornes comprises, par rapport au co-monomère de chaque bloc, respectivement le styrène et le méthacrylate de méthyle.

[0054] En outre, les co-monomères « C », « D », « E », « F », ..., « W » introduits dans chaque bloc peuvent être tous chimiquement et/ou structurellement différents. Cela signifie qu'un co-monomère « E » par exemple, introduit dans un bloc copolymère à base de styrène, peut être chimiquement identique à un co-monomère « F » introduit dans un autre bloc copolymère à base de méthacrylate de méthyle, tout en lui étant structurellement différent, c'est-à-dire présentant un autre agencement dans l'espace. Ce peut par exemple être un monomère se présentant sous la forme d'un isomère dans un bloc et sous la forme d'un autre isomère dans l'autre bloc. Ainsi par exemple, le copolymère à bloc pourra comprendre un cis-1,4polybutadiène dans le bloc copolymère à base de styrène et un trans-1,4polybutadiène dans le bloc copolymère à base de méthacrylate de méthyle. Dans un autre exemple, le monomère peut être un monomère chiral et être présent dans un bloc copolymère sous forme d'un énantiomère et dans un autre bloc copolymère sous forme de l'autre énantiomère. Enfin, le monomère ajouté dans les différents blocs copolymères peut entraîner l'obtention d'une tacticité différente dans les différents blocs copolymères.

[0055] Tous les indices α_i du copolymère à blocs sont indépendants les uns des autres, de même pour tous les β_k . Cela signifie que chaque bloc peut contenir un nombre quelconque de monomères styrène ou méthacrylate de méthyle.

[0056] De même, les indices γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω représentent les nombres d'unités de co-monomères, ou ensemble de co-monomères, dans un bloc donné, et sont également tous indépendants les uns des autres. Par conséquent, par exemple pour le bloc copolymère « $(A\alpha(i)\text{-co-}C\gamma)_n$ », la somme $\alpha_i + \gamma$ est donc égale au degré de polymérisation de ce bloc du copolymère à blocs.

[0057] Plus le nombre d'unités de co-monomère incorporé est important dans les blocs, plus le χ sera modifié de façon conséquente par rapport à celui d'un PS-*b*-PMMA dont les blocs sont purs, car on se rapproche alors de plus en plus du χ d'un copolymère à blocs constitué des seuls co-monomères.

[0058] La fraction volumique de chaque bloc copolymère par rapport au volume total du copolymère à bloc pourra varier individuellement de préférence de 5 à 95%, et de façon encore plus préférée de 15 à 85%.

[0059] La fraction volumique de chaque bloc du copolymère à blocs est mesurée de la manière décrite ci-après. Au sein d'un copolymère à blocs dans lequel au moins

l'un des blocs comporte plusieurs co-monomères, il est possible de mesurer, par RMN du proton, la fraction molaire de chaque monomère dans l'ensemble du copolymère, puis de remonter à la fraction massique en utilisant la masse molaire de chaque unité monomère. Pour obtenir les fractions massiques de chaque bloc, il suffit
5 alors d'additionner les fractions massiques des co-monomères constitutifs du bloc. La fraction volumique de chaque bloc peut ensuite être déterminée à partir de la fraction massique de chaque bloc et de la densité du polymère formant le bloc. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir la densité des polymères dont les monomères sont copolymérisés. Dans ce cas, on détermine la fraction volumique d'un bloc à
10 partir de sa fraction massique et de la densité du composé majoritaire en masse du bloc.

[0060] Prenons l'exemple d'un P(S-co-DPE)-b-PMMA. Il est possible de déterminer la fraction molaire de chaque monomère dans l'ensemble du copolymère, par RMN du proton en intégrant les protons aromatiques du styrène et les protons de
15 la fonction -OCH₃ du méthacrylate de méthyle. En utilisant les masses molaires de chaque unité monomère (arrondies par exemple à 104g/mol pour le styrène et 100g/mol pour le méthacrylate de méthyle) il est alors possible de calculer la fraction massique de chaque bloc. Ainsi, dans l'exemple, le copolymère comprend 60% massique d'unités monomères styrène, 10% massique d'unités monomères DPE, et
20 30% massique d'unités monomères MMA. Les pourcentages massiques du styrène et de la DPE sont alors ajoutés pour déterminer le pourcentage massique du premier bloc. Dans l'exemple le copolymère à blocs comprend donc 70% massique du 1^{er} bloc P(S-co-DPE) et 30% massique du 2^{ème} bloc PMMA. Pour déterminer la fraction volumique du 1^{er} bloc, on assimile alors la densité du P(S-co-DPE) à celle du PS qui
25 est le composé majoritaire en masse dans le bloc. Les densités du PS et du PMMA sont connues et indiquées par exemple dans la 4^{ème} édition du *Polymer Handbook*, (1.05 pour le PS et 1.19 pour le PMMA).

[0061] De plus, la masse moléculaire M de chaque bloc copolymère est de préférence comprise entre 500 et 200000, bornes comprises, et l'indice de dispersité
30 PDI est de préférence inférieur ou égal à 2, et de manière encore plus préférée il est compris entre 1,02 et 1,7 (bornes comprises).

[0062] En polymérisation anionique, la polarité et la température sont des paramètres qui peuvent influencer la réactivité des monomères. Il faut donc maîtriser

ces paramètres pour atteindre des conversions de 100% des monomères, obtenir les proportions relatives de chaque monomère introduites initialement et ainsi contrôler la valeur du paramètre X.

[0063] La température et la polarité du solvant seront donc choisies et fixées en fonction des co-monomères à incorporer et de la valeur finale de χ souhaitée pour le copolymère à blocs.

[0064] Un tel copolymère à blocs, dont les blocs ont une structure chimique modifiée par l'incorporation de co-monomères peut être utilisé dans différents procédés applicatifs tels que la lithographie, pour réaliser des masques de lithographie notamment, la fabrication de membranes, la fonctionnalisation et le revêtement de surfaces, la fabrication d'encres et de composites, la nano-structuration de surfaces, la fabrication de transistors, diodes, ou points mémoires organiques par exemple.

[0065] L'invention concerne aussi un procédé de nano-structuration, en nano-domaines de taille inférieure à 10nm, d'un film de copolymère à blocs à partir d'un copolymère à blocs de base, à base de PS-PMMA, non structuré à une température donnée. Un tel procédé permet de contrôler la ségrégation de phase (χN) entre les blocs copolymère de ce copolymère à blocs dont la structure chimique est modifiée. Pour cela, suite à la synthèse du copolymère à blocs, celui-ci est appliqué en solution sur une surface, pour former un film. Le solvant de la solution est ensuite évaporé et le film est soumis à un traitement thermique. Ce traitement thermique, ou recuit, permet au copolymère à blocs de s'organiser correctement, c'est-à-dire d'obtenir notamment une séparation de phases entre les nano-domaines, une orientation des domaines et une réduction du nombre de défauts. De préférence, la température T de ce traitement thermique est telle que $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$. Le film de copolymère à blocs obtenu présente une structuration ordonnée pour un degré de polymérisation total donné, alors qu'un film de PS-*b*-PMMA non modifié chimiquement ne présente pas de structuration ordonnée pour le même degré de polymérisation.

[0066] De manière avantageuse, un tel copolymère à blocs modifié, avec une valeur de χN supérieure à 10 permet de se nano-structurer avec une cinétique d'organisation du même ordre de grandeur que celle du copolymère à blocs de base (PS-*b*-PMMA), c'est - à - dire une cinétique de l'ordre de quelques minutes. De préférence, la cinétique d'organisation est inférieure ou égale à 5 minutes, et de manière encore plus préférée elle est inférieure ou égale à 2 minutes.

[0067] L'invention concerne en outre un masque de nano-lithographie obtenu à partir du copolymère à blocs modifié, déposé sur une surface à graver conformément au procédé de nano-structuration. Le film ainsi déposé sur la surface comprend des nano-domaines orientés perpendiculairement à la surface à graver.

5 [0068] Dans le cas de la lithographie, la structuration recherchée, par exemple la génération de nano-domaines perpendiculaires à la surface, nécessite cependant la préparation de la surface sur laquelle la solution de copolymère est déposée en vue de contrôler l'énergie de surface. Parmi les possibilités connues, on dépose sur la surface un copolymère statistique dont les monomères peuvent être identiques en
10 tout ou partie à ceux utilisés dans le copolymère à blocs que l'on veut déposer. Dans un article pionnier Mansky et al. (Science, vol 275 pages 1458-1460, 1997) décrit bien cette technologie, maintenant bien connue de l'homme du métier.

[0069] Parmi les surfaces privilégiées on peut citer les surfaces constituées de silicium, le silicium présentant une couche d'oxyde natif ou thermique, le germanium,
15 le platine, le tungstène, l'or, les nitrures de titane, les graphènes, le BARC (bottom anti reflecting coating) ou toute autre couche anti-reflective utilisée en lithographie.

[0070] Une fois la surface préparée, une solution du copolymère à blocs modifié selon l'invention est déposée puis le solvant est évaporé selon des techniques connues de l'homme de métier comme par exemple la technique dite « spin
20 coating », « docteur Blade » « knife system », « slot die system » mais tout autre technique peut être utilisée telle qu'un dépôt à sec, c'est-à-dire sans passer par une dissolution préalable.

[0071] On effectue par la suite un traitement thermique qui permet au copolymère à blocs de s'organiser correctement, c'est-à-dire d'obtenir notamment une séparation
25 de phase entre les nano-domaines, une orientation des domaines, une réduction du nombre de défauts. De préférence, la température T de ce traitement thermique est telle que $293^{\circ}\text{K} \leq T \leq 673^{\circ}\text{K}$, et la cinétique d'organisation est inférieure ou égale à 5 minutes, de préférence inférieure ou égale à 2 minutes. Cette étape de recuit, permettant la nano-structuration du film de copolymère à blocs, peut être effectuée
30 sous atmosphère de solvant, ou par voie thermique, ou par une combinaison de ces deux méthodes.

[0072] Un copolymère à blocs modifié, répondant à la formule (I) permet donc d'obtenir un assemblage des blocs perpendiculairement à la surface sur laquelle il est

déposé, avec une ségrégation de phases importante, permettant l'obtention de nano-domaines de petites tailles, de l'ordre du nanomètre à quelques nanomètres, et ceci avec des cinétiques d'organisation rapides. Un tel copolymère à blocs permet donc un meilleur contrôle du procédé de lithographie dont la résolution est élevée et compatible avec les exigences actuelles en termes de dimensions de composants.

[0073] Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention :

[0074] **Exemple 1: synthèse d'un copolymère di-blocs P(styrène-co-1,1-diphényl éthylène)-b-P(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de 2-(diméthyl amino) éthyle)) (P(S-co-DPE)-b-P(MMA-co-MADAME)) :**

[0075] L'installation de la polymérisation utilisée est représentée de façon schématique en Figure 1. Une solution du système macroamorçant est préparée dans une capacité C1 et une solution des monomères dans une capacité C2. Le flux de la capacité C2 est adressé à un échangeur E pour être amené à la température initiale de polymérisation. Les deux flux sont ensuite adressés à un mélangeur M, qui dans cet exemple est un mélangeur statistique, comme décrit dans les demandes de brevet EP0749987, EP0749987 et EP0524054 puis au réacteur de polymérisation R qui est un réacteur tubulaire usuel. Le produit est réceptionné dans une capacité C3 qui est ensuite transféré dans une capacité C4 pour y être précipité.

[0076] Dans la capacité C1, on prépare une solution à 27.5.% massique dans le toluène à 45 °C du bloc P(s-co-DPE) afin que celui-ci soit un système macroamorceur permettant d'amorcer par la suite le deuxième bloc P(MMA-co-MADAME). Pour cela, on ajoute sous atmosphère inerte de diazote, une solution de toluène, 133 mL de s-butyllithium à 1.5M dans l'hexane auxquels sont ajoutés 4kg d'un mélange de styrène/1,1-diphényléthylène à 90/10 massique. Après 2h de polymérisation à 45°C, la température de la capacité C1 est abaissée à -20°C et une solution de méthoxyéthanolate de lithium ainsi que 72.1g de 1,1-diphényléthylène dans du toluène sont ajoutés de façon à obtenir un rapport molaire de 1/6 entre le poly(styryl-co-1,1-diphényléthyl)CH₂C(Ph)₂Li et le CH₃OCH₂CH₂OLi. La solution de toluène est de 23.2% massique. On obtient alors le système macroamorçant [poly(styryl-co-1,1-diphényléthyl)CH₂C(Ph)₂Li]/[CH₃OCH₂CH₂OLi]₆. Ces synthèses sont également décrites dans les demandes de brevet EP0749987 et EP0524054.

[0077] Dans la capacité C2, on stocke à -15 °C une solution composée de MMA/MADAME (70/30 massique) préalablement passée sur tamis moléculaire d'alumine, à 6.2% massique dans le toluène.

[0078] Le flux de la solution du système macroamorceur est réglé à 60 kg/h. Le flux de la solution de MMA/MADAME de la capacité C2 est adressé à un échangeur pour que la température y soit abaissée à -20 °C et le flux de la solution de MMA/MADAME est réglé à 56 kg/h. Les deux flux sont ensuite mélangés dans le mélangeur statistique puis récupérés dans une capacité C3 où le copolymère est désactivé par l'ajout d'une solution de méthanol.

[0079] La conversion déterminée par mesure du taux de solide est supérieure à 99%.

[0080] Le contenu de la capacité C3 est ensuite précipité au goutte à goutte dans une capacité C4 sous agitation contenant de l'heptane. Le rapport volumique entre le contenu de la capacité C3 et celui de C4 est de 1/7. A la fin de l'addition de la solution de la capacité C3, l'agitation est arrêtée et le copolymère sédimente. Il est ensuite récupéré par élimination du surnageant et filtration.

[0081] Après séchage, les caractéristiques du copolymère sont les suivantes :

[0082] $M_n = 29.1 \text{ kg/mol}$

[0083] $M_w/M_n = 1.2$

[0084] Ratio massique P(S-co-DPE)/P(MMA-co MADAME) = 69.8/30.2

[0085]

[0086] Exemple 2 : procédé de nano-structuration d'un film de copolymère à blocs modifié à base de PS-*b*-PMMA :

[0087] Un substrat de silicium est découpé manuellement en morceaux de 3x3cm, puis les morceaux sont nettoyés par un traitement conventionnel (solution piranha, plasma d'oxygène...). Un copolymère statistique de PS-*r*-PMMA, préalablement dissout dans de l'acétate d'éther monométhyle de propylène glycol (PGMEA) à hauteur de 2% massique, est alors déposé sur le substrat à fonctionnaliser par spin-coating, ou toute autre technique de dépôt connue de l'homme du métier, de manière à former un film de polymère d'environ 60 à 80nm d'épaisseur. Le substrat est alors recuit à 230°C durant 5 à 10 minutes de manière à greffer les chaînes de polymère sur la surface.

[0088] Le substrat est par la suite rincé abondamment dans du PGMEA de façon à éliminer les chaînes de polymère non greffées excédentaires, puis le substrat fonctionnalisé est séché sous flux d'azote.

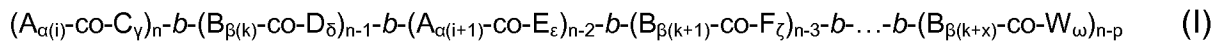
[0089] Le polymère à blocs de PS-*b*-PMMA modifié, tel que synthétisé et décrit ci-dessus, est dissout dans du PGMEA à hauteur de 1 à 2% massique suivant l'épaisseur de film visée, et est déposé sur la surface par spin-coating de manière à former un film d'épaisseur désirée. A titre d'exemple, une solution à 1,5% massique pourra donner un film de copolymère à blocs d'environ 45 à 50 nm d'épaisseur, lorsqu'elle est déposée sur la surface par la technique de spin-coating à 2000
10 tours/minute. Le film ainsi formé est alors recuit à 160°C durant 5 minutes pour permettre la nano-structuration des blocs en nano-domaines.

[0090] On note que dans cet exemple, un substrat de silicium a été utilisé. On pourra bien évidemment transposer cette méthode sans aucune modification majeure à tout autre substrat d'intérêt pour l'électronique décrit dans la demande de brevet n°
15 FR 2974094.

[0091] La photographie représentée sur la Figure 2, obtenue par microscopie électronique à balayage, illustre un film de copolymère à blocs nano-structuré selon le procédé qui vient d'être décrit. Ce film de copolymère à blocs comprend des blocs cylindriques, de période 20 à 21nm, où les cylindres sont orientés de façon
20 perpendiculaire au substrat. La période représente la distance minimale entre 2 blocs à base de styrène, ou de méthacrylate de méthyle, séparés par un bloc à base de méthacrylate de méthyle, ou de styrène, et réciproquement. Par conséquent, le film de copolymère à blocs obtenu se nano-structure rapidement, pendant une durée inférieure ou égale à 5 minutes, en nano-domaines de tailles inférieures à 10nm.

REVENDEICATIONS

1. Film de copolymère à blocs nano-structuré en nano-domaines à une température déterminée, obtenu à partir d'un copolymère à blocs de base non structuré à ladite température déterminée et dont au moins un bloc comprend du styrène et au moins un autre bloc comprend du méthacrylate de méthyle, ledit film de copolymère à blocs étant caractérisé en ce qu'il se présente sous la formule chimique modifiée suivante :



dans laquelle :

« n » représente le nombre de blocs du copolymère à blocs,

« A » représente le styrène et « B » représente le méthacrylate de méthyle, ou inversement,

« C », « D », « E », « F », ..., « W » représentent respectivement un co-monomère, ou un mélange de co-monomères, introduit dans chacun des blocs du copolymère à blocs, le co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de styrène étant différent du co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de méthacrylate de méthyle,

les indices α_i et β_k représentent les nombres d'unités de monomères styrène ou méthacrylate de méthyle présents dans chaque bloc du copolymère à blocs, et sont

tous indépendants les uns des autres,

les indices γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω représentent les nombres d'unités de co-monomères dans un bloc donné, et sont tous indépendants les uns des autres,

les indices α_i , β_k , γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω étant tous supérieurs ou égaux à 1.

2. Film de copolymère à blocs selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits co-monomères, ou mélanges de co-monomères, incorporés dans chacun des blocs sont tous chimiquement et/ou structurellement différents les uns des autres.

3. Film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le nombre n de blocs est de préférence tel que $n \leq 7$, et de façon encore plus préférée $2 \leq n \leq 3$.

4. Film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les indices α_i , β_k , γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω sont en outre inférieurs ou égaux à 5000.

5. Film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les proportions relatives, en unités de monomères, de chaque co-monomère,

ou mélange de co-monomères, incorporé dans chaque bloc sont comprises entre 1 et 99%, de préférence entre 5 et 49% par rapport au co-monomère avec lequel il copolymérise.

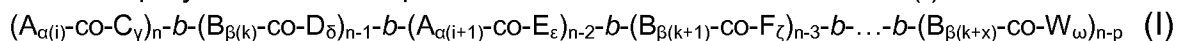
5 **6.** Film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les masses moléculaires de chaque bloc sont comprises entre 500 et 200000 avec un indice de dispersité compris inférieur ou égal à 2, et de préférence compris entre 1,02 et 1,70.

10 **7.** Film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la fraction volumique de chaque bloc par rapport au volume total du copolymère à bloc varie de 5 à 95% et de préférence de 15 à 85%.

8. Film de copolymère à bloc selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les co-monomères de chacun des blocs copolymères présentent un arrangement de type statistique ou gradient.

15 **9.** Procédé de nanostructuration en nano-domaines, d'un film de copolymère à blocs à partir d'un copolymère à blocs de base non structuré à une température déterminée et dont au moins un bloc comprend du styrène et au moins un autre bloc comprend du méthacrylate de méthyle, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

20 - synthèse dudit copolymère à blocs en incorporant, dans chacun des blocs dudit copolymère à blocs de base, au moins un co-monomère, ledit copolymère à bloc répondant alors à la formule modifiée (I) suivante:



dans laquelle :

« n » représente le nombre de blocs du copolymère à blocs,

25 « A » représente le styrène et « B » représente le méthacrylate de méthyle, ou inversement,

30 « C », « D », « E », « F », ..., « W » représentent respectivement des co-monomères, ou des mélanges de co-monomères, introduits dans chacun des blocs du copolymère à blocs, le co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de styrène étant différent du co-monomère, ou mélange de co-monomères, introduit dans un bloc à base de méthacrylate de méthyle,

les indices α_i et β_k représentent les nombres d'unités de monomères styrène ou méthacrylate de méthyle présents dans chaque bloc du copolymère à blocs, et sont tous indépendants les uns des autres,

les indices γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω représentent les nombres d'unités de co-monomères dans un bloc donné, et sont tous indépendants les uns des autres, les indices α_i , β_k , γ , δ , ϵ , ζ ..., et ω étant tous supérieurs ou égaux à 1,

- application d'une solution dudit copolymère à blocs sous forme d'un film sur une surface,
- évaporation du solvant de la solution et recuit à ladite température déterminée.

10 **10.** Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la synthèse est effectuée par polymérisation radicalaire contrôlée.

11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la synthèse est effectuée par polymérisation anionique.

15 **12.** Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que la différence de pKa entre l'espèce propageante d'un bloc copolymère à synthétiser et le co-monomère, ou mélange de co-monomères incorporé, est inférieure ou égale à 12 et de préférence inférieure ou égale à 10.

20 **13.** Procédé selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que l'étape de recuit permet une nano-structuration du film de copolymère à blocs déposé sur ladite surface et est effectuée à une température T comprise entre 293°K et 673°K.

14. Procédé selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que l'étape de recuit permettant la nano-structuration du film de copolymère à blocs est effectuée sous atmosphère de solvant ou par voie thermique, ou par une combinaison de ces deux méthodes.

25 **15.** Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce qu'au moment de l'étape de recuit, les blocs copolymères s'organisent en nano-domaines avec une cinétique inférieure ou égale à 5 minutes, de préférence inférieure ou égale à 2 minutes.

30 **16.** Procédé selon l'une des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que le co-monomère ou le mélange de co-monomères incorporé dans chacun des blocs

copolymères est incorporé avec des proportions relatives, en unités monomères, comprises entre 1% et 99%, et de préférence comprises entre 5 % et 49 % par rapport au co-monomère avec lequel il copolymérise pour former un bloc copolymère.

- 5 **17.** Masque de nano-lithographie obtenu à partir du film de copolymère à blocs selon l'une des revendications 1 à 8, déposé sur une surface à graver conformément au procédé selon l'une des revendications 9 à 16, ledit film de copolymère comprenant des nano-domaines orientés perpendiculairement à la surface à graver.