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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
18 juin 2020 (18.06.2020)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2020/120916 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08F 8/44 (2006.01) *B81C 1/00* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *G03F 7/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/053050

(22) Date de dépôt international :
12 décembre 2019 (12.12.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1872790 12 décembre 2018 (12.12.2018) FR

(71) Déposants : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR] ; 420, Rue d' Estienne d' Orves, 92700 Colombes (FR). **UNIVERSITE GRENOBLE ALPES** [FR/FR] ; 621 Avenue Centrale, 38400 Saint Martin D'heres (FR).

(72) Inventeurs : **CHEVALIER, Xavier** ; 1, Boulevard Joseph Vallier, 38100 Grenoble (FR). **ROYAL, Guy** ; 105 rue des Combettes, 73800 Cruet (FR).

(74) Mandataire : **A.P.I. CONSEIL** ; Immeuble Newton, 4 rue Jules Ferry, 64000 Pau (FR).

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

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

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

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING A BLOCK COPOLYMER CONTAINING METAL IONS

(54) **Titre :** PROCEDE DE FABRICATION D'UN COPOLYMERE A BLOCS CONTENANT DES IONS METALLIQUES

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for producing a block copolymer in which at least one of the blocks contains at least one metal ion, the method being characterised in that it consists in: - synthesising a block copolymer, at least one of the blocks of the block copolymer being an acrylic or methacrylic block comprising, in whole or in part, acrylate or methacrylate monomers or co-monomers, - introducing, into a solution of the previously synthesised block copolymer, a metal salt allowing the complexing of the metal cation contained in the metal salt by the functional groups of the polymer chains of the (meth)acrylic block, - carrying out thermalisation of the block copolymer at an assembly temperature in order to cause phase-separation of the nano-domains and nano-structuring of the block copolymer.

(57) **Abrégé :** L'invention porte sur un procédé de fabrication d'un copolymère à blocs dont au moins un des blocs contient au moins un ion métallique, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à : - synthétiser un copolymère à blocs, au moins un des blocs dudit copolymère à blocs étant 5 un bloc acrylique ou méthacrylique, comprenant en tout ou partie des monomères ou co- monomères de type acrylate ou méthacrylate, - introduire, dans une solution dudit copolymère à blocs préalablement synthétisé, un sel métallique permettant une complexation du cation métallique contenu dans ledit sel métallique par les groupements fonctionnels des chaines polymères dudit bloc 10 (méth)acrylique, - effectuer une thermalisation dudit copolymère à blocs à une température d'assemblage pour provoquer une séparation de phase des nano-domaines et nano-structurer ledit copolymère à blocs.

WO 2020/120916 A1

DESCRIPTION

TITRE : PROCEDE DE FABRICATION D'UN COPOLYMERE A BLOCS CONTENANT DES IONS METALLIQUES

[Domaine de l'invention]

L'invention porte sur le domaine des copolymères à blocs.

Plus particulièrement, l'invention concerne un procédé de fabrication d'un copolymère à blocs contenant des ions métalliques.

[Art Antérieur]

Les copolymères à blocs sont bien connus aujourd'hui et sont utilisés dans des applications diverses telles que la nano-lithographie par autoassemblage dirigé, encore appelée DSA (de l'acronyme anglais «Directed Self-Assembly ») où ils sont utilisés en tant que masques de nano-lithographie, ou encore dans les applications optiques ou optoélectroniques.

Dans le domaine de la nano-lithographie, il est maintenant bien connu que les copolymères à blocs classiques tels que les copolymères à blocs de Polystyrène-*b*-Poly(méthacrylate de méthyle) par exemple, noté ci-après PS-*b*-PMMA, ne permettent pas d'obtenir des motifs avec des résolutions inférieures à 10nm. Or, du fait des besoins constants de miniaturisation, on cherche à accroitre le degré de séparation de phase des copolymères à blocs, afin de réaliser des masques de nano-lithographie permettant d'obtenir de très grandes résolutions. La recherche actuelle se concentre donc sur l'élaboration de copolymères à blocs présentant un paramètre de ségrégation de phase, encore dénommé paramètre d'interaction de Flory-Huggins et noté « χ », qui soit suffisamment élevé pour permettre une ségrégation de phase importante des blocs du copolymère à blocs et l'obtention de résolutions inférieures à 10 nm.

Outre le problème de la ségrégation de phases, les copolymères à blocs doivent également répondre à certaines contraintes en vue de certaines applications. Ainsi, dans le cadre de l'utilisation d'un copolymère à blocs en tant que masque de nano-lithographie par exemple, au moins un des domaines du copolymère à blocs autoorganisé doit pouvoir résister efficacement à une étape de gravure sèche, par plasma, pour pouvoir transférer les motifs du copolymère à blocs dans un substrat sous-jacent avec une résolution optimum. Or, les copolymères entièrement carbonés ne résistent pas à une telle gravure. Par conséquent, il a fallu trouver des copolymères plus résistants. A cet effet, des études ont été menées pour

introduire un hétéroatome, par exemple un silicium, dans un bloc de copolymère sous forme de fonctions chimiques telles que des fonctions silane, siloxane, alkoxysilane. Un tel hétéroatome, introduit dans l'architecture d'un copolymère à blocs, est plus résistant vis -à-vis d'un plasma d'oxygène par exemple. Cependant, lorsque le substrat sous-jacent est en silicium ou en silice par exemple, alors il est difficile d'obtenir une bonne sélectivité du plasma entre le substrat et le masque, si bien que le masque est difficilement préservé et le facteur de forme du motif transféré dans le substrat sous-jacent est alors faible.

Un autre problème réside dans la synthèse d'un tel copolymère à blocs silylé car l'hétéroatome de silicium est très réactif et sa réactivité est aléatoire vis-à-vis de la réaction de polymérisation, si bien qu'il est très difficile d'obtenir un copolymère à blocs silylé d'architecture désirée. En effet, le fait d'introduire un ou plusieurs hétéroatomes dans un monomère avant l'étape de polymérisation dudit monomère, rend la synthèse du bloc correspondant sujette aux effets électroniques de l'hétéroatome, tels que les effets inductifs ou les effets mésomères qui peuvent stabiliser ou déstabiliser les centres réactionnels, de sorte que le rendement de synthèse d'un tel bloc est très aléatoire. De plus, la stabilité de la structure finale n'est pas non plus garantie. Ainsi, dans le cas du silicium par exemple, les groupements types alkoxysilanes ou silanes sont hydrolysables. Enfin, les précurseurs chimiques adéquats pour une telle synthèse ne sont pas toujours disponibles sur le marché, ou tout au moins leur coût de revient n'est pas suffisamment faible pour être intéressant à utiliser à l'échelle industrielle. La synthèse, à l'échelle industrielle, de dérivés polymériques contenant des hétéroatomes peut donc s'avérer contraignante.

Alternativement à ces différents problèmes techniques, d'un point de vue « auto-organisation de copolymère à blocs », il est bien connu que les copolymères à blocs contenant des groupements silylés présentent généralement une énergie de surface plus faible que leurs homologues non-silylés, du fait de la présence du silicium. Cette faible énergie de surface présente en général l'inconvénient de favoriser non seulement le démouillage d'un film mince dudit copolymère à blocs au cours du recuit d'auto-organisation et donc de rendre inutilisable le film initialement créé, mais également d'amoindrir la qualité du dépôt du film de copolymère à blocs par exemple via l'utilisation de solvants apolaires trop volatils pour solubiliser et déposer correctement le copolymère à blocs. Une solution à ce problème consisterait à utiliser des hétéroatomes, permettant de relâcher cette faible énergie de surface par rapport à un bloc silylé, par exemple via l'introduction de charges électrostatiques au sein d'un bloc du copolymère à blocs considéré.

Une solution particulièrement intéressante aux différents problèmes techniques mentionnés ci-dessus réside dans l'utilisation d'un ou plusieurs hétéroatome(s) métallique(s) pour remplacer le silicium dans la chaine polymérique. L'avantage d'une telle solution réside dans le fait que les complexes métalliques sont en général très peu volatils et les sous-espèces métalliques, potentiellement générées lors de l'étape de gravure dans le substrat, ne seront donc pas ou difficilement éliminées, rendant ainsi le bloc du copolymère à blocs, contenant ces hétéroatomes, très résistant au plasma.

Néanmoins, l'introduction de métaux dans un copolymère à blocs destiné à des applications en électronique est risquée, car une diffusion des métaux dans le substrat semi-conducteur sous-jacent engendre alors la création de porteurs de charges électroniques qui font perdre les propriétés semi-conductrices du dispositif électronique réalisé. Tous les métaux ne sont cependant pas équivalents et certains, comme l'aluminium, le titane, le tungstène ou le hafnium sont très bien tolérés dans des dispositifs actuels, leur diffusion dans le substrat sous-jacent étant empêchée par l'insertion d'une couche-barrière intermédiaire. Au contraire, des métaux comme le fer ou l'or sont très mal contrôlés et sont donc à éviter dans des applications dédiées à l'électronique.

Il existe, dans l'art antérieur, quelques solutions utilisant des copolymères à blocs inorganiques à paramètre de Flory-Huggins χ élevé, contenant des cations métalliques et permettant d'obtenir un motif final via l'insertion d'espèces métalliques dans la structure autoorganisée.

Les copolymères à blocs comprenant un bloc de type ferrocène ou ferrocényl-silane sont de loin les plus étudiés actuellement. Le ferrocenyl-silane présente l'avantage d'être stable lors de la synthèse, car les cyclopentadiényls ne sont pas décomplexés du cation au cours de la synthèse, et le monomère contenant le groupement ferrocène peut donc être polymérisé directement par voie anionique, ou par ouverture de cycle par exemple. Le document intitulé « Large area ordering at Room temperature in thin films of Poly(isoprene-block-ferrocenylsilane)s for nanofabrication", M. Roerdink, Chem. Mater, 2005, 17, 1275 – 1278, décrit la synthèse d'un copolymère à blocs de PI-*b*-PFDMS (Poly(isoprene-*bloc*-ferrocenyldimethylsilane) ou de PS-*b*-PFDMS (Poly(styrène-*bloc*-ferrocenyldimethylsilane) dans lequel on introduit des unités substituées de ferrocénylsilane qui permettent d'éviter la cristallisation du PFDMS au moment du recuit par vapeurs de solvant, de sorte que le copolymère s'assemble pour former des sphères de PFS (polyferrocenylsilane) bien ordonnées. Le document intitulé « Square arrays of holes and dots patterned from a linear

ABC triblock Terpolymer", H.K;Choi & al, ACS Nano, 2012, 6, 8342 – 8348, décrit que la séparation de phase d'un copolymère à blocs de PI-*b*-PS-*b*-PFS (Polyisoprene-*bloc*-polystyrène-*bloc*-polyferrocénylsilane) et la morphologie des nanodomaines varie avec la pression de vapeur du chloroforme durant le recuit sous atmosphère de solvant. Une telle auto-organisation de copolymères à blocs, sous atmosphère de solvants, n'est cependant pas la voie préférée du fait de la toxicité des solvants utilisés. De plus, les composés obtenus sont à base de fer, donc particulièrement rédhibitoires pour des applications logiques dans le cadre de la réalisation de motifs destinés à l'électronique.

D'autres solutions consistent à effectuer une complexation de cation dans un bloc de copolymère à blocs, préalablement à l'étape de nano-structuration du copolymère à blocs. Ainsi, dans la publication intitulée « Influence of Ionic Complexes on phase behavior of Ps-b-PMMA copolymers », Macromolecules, 2008, 41, 963 - 969, J.-Y. Wang & al ont rapporté que la création de complexes Li- PMMA ou Cu-PMMA, via une coordination de cations Li^+ ou Cu^{2+} avec les groupements carbonyles du PMMA permet d'augmenter le paramètre χ de ségrégation de phase par rapport au copolymère à blocs initial de PS-*b*-PMMA et d'observer une transition de phase de sphérique vers cylindrique en fonction de la quantité d'ions métalliques incorporés dans le copolymère à blocs par complexation. Dans la publication intitulée « Lamellae Orientation in Block copolymer films with ionic complexes », Langmuir, 2008,24, 3545 – 3550, J.-Y. Wang & al ont en outre rapporté qu'en modulant la quantité de complexes ionique Li-PMMA dans un film de copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA, il est possible de contrôler l'orientation des microdomaines lamellaires depuis un arrangement aléatoire vers une orientation parallèle ou perpendiculaire à la surface du film. Ainsi, ils ont démontré que les films de copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA comprenant une forte concentration en complexes Li-PMMA mènent à une orientation des microdomaines lamellaires perpendiculairement aux interfaces quelle que soit l'épaisseur du film. Cependant, les auteurs reconnaissent que la force d'interaction entre le groupement carbonyle et le cation est faible, si bien que la complexation de cation n'est pas très efficace et le complexe obtenu est peu stable. De ce fait, l'interaction métal-ligand est plutôt réservée à des cations gros et peu chargés tels que Li^+, Cu^{2+}, Ca^{2+} ou Pb^{2+} par exemple. De plus, le cation Cu^{2+} est peu approprié pour des applications dans le domaine de l'électronique, car il diffuse fortement dans les substrats. Les contre-ions chlorures, utilisés par exemple dans les sels LiCl, sont également à proscrire si le complexe est peu stable, car il y a alors des possibilités de dégagement d'acide chlorhydrique toxique et corrosif. Les auteurs de ces publications restent en outre totalement silencieux sur les propriétés de gravure des copolymères à blocs complexés ainsi formés.

Le document intitulé « Salt complexation in block copolymer thin films », S.H. Kim & al, Macromolecules, 2006, 39, 8473 – 8479 décrit la complexation de Li^+ ou Au^{3+} ou Co^{2+} dans un bloc de Polyoxyde d'éthylène (POE) d'un copolymère à blocs de PS-*b*-PEO (Poly(styrène-*bloc*-oxyde d'étylène)). Le document intitulé « Macroscopic 10-terabit-per square- inch arrays from block copolymers with lateral order", S. Park & al, Sience, 2009, 323, 1030 – 1033, décrit lui aussi la complexation du cation Au^{3+} dans le bloc PEO d'un copolymère à blocs de PS-*b*-PEO. Ces deux documents démontrent que la complexation génère une modification du paramètre de ségrégation de phase χ, en général une augmentation, permettant l'organisation du film de copolymère à blocs sur de larges surfaces via un recuit sous vapeurs de solvants. Or, il est préférable d'éviter une structuration du copolymère à blocs par des vapeurs de solvants, du fait de la toxicité de ces solvants. Ces publications restent en outre silencieuses sur les propriétés de gravure des copolymères à blocs complexés ainsi formés. Enfin, si on dépose un tel film de copolymère à bloc complexé avec de l'or sur un substrat de silicium, l'or est connu pour diffuser dans le silicium et il détruit alors les propriétés semi-conductrices d'un tel substrat en Silicium. Par conséquent, il n'est pas envisageable d'utiliser de l'or pour complexer un copolymère à blocs destiné à être déposé sur un substrat de silicium et à être utilisé pour des applications en électronique. De plus, les oxydes d'éthylène ne sont pas de très bons complexant, si bien que les complexes obtenus ne sont pas très stables. Enfin, la polymérisation de l'oxyde d'éthylène pour obtenir le bloc PEO nécessite des précautions particulières de sécurité, contraignantes à l'échelle industrielle.

La publication intitulée « Swelling and shrinkage of lamellar domain of conformationally restricted block copolymers by metal chloride", D. H. Lee & al, Macromolecules, 2006, 39, 2027 – 2030, rapporte quant – à elle, la complexation de l'ion Cd^{2+} dans un bloc de Poly(2-vinylpyridine) (P2VP) ou Poly(4-vinylpyridine) (P4VP) d'un copolymère à blocs de PS-*b*-P2VP (Poly (styrène-*bloc*-(2-vinylpyridine)) ou de PS-*b*-P4VP Poly (styrène-*bloc*-(4-vinylpyridine)). Ce document met en évidence que la période du copolymère à blocs est grandement affectée par le type de coordination avec le cation Cd^{2+}. Ainsi, pour le copolymère à blocs de PS-*b*-P4VP complexé, la période décroit à mesure que le taux de charge du bloc P4VP par le cation métallique augmente. Au contraire, la période du copolymère à blocs de PS-*b*-P2VP complexé augmente avec le taux de charge du bloc P2VP par le cation métallique. La raison de la différence de comportement de la période entre les deux copolymères à blocs réside dans les différents types de coordination entre le sel $CdCl_2$ et les atomes d'azote du bloc correspondant P4VP ou P2VP. Pour le copolymère de PS-*b*-P2VP, les coordinations du sel de $CdCl_2$ avec les atomes d'azote du bloc P2VP

sont des coordinations intramoléculaires, tandis que pour le copolymère à blocs de PS-*b*-P4VP, les coordinations du sel de $CdCl_2$ avec les atomes d'azote du bloc P4VP sont intermoléculaires. Quoiqu'il en soit, l'ion Cd^{2+} est à éviter car il est toxique. De plus, il est peu résistant à la gravure par plasma. Cette solution ne peut donc pas être envisagée avec des technologies basée sur le silicium, telles que celles utilisées dans le domaine de l'électronique par exemple.

D'autres solutions encore consistent à procéder à la nano-structuration d'un copolymère à blocs organique, puis à effectuer une insertion de cation dans une phase du copolymère à blocs. L'avantage de cette approche est d'utiliser un copolymère à blocs bien connu et son assemblage, puis de rajouter un cation dans un des domaines de chimie appropriée une fois l'auto-assemblage du copolymère à blocs réalisé. L'inconvénient majeur est le rajout d'une ou plusieurs étapes de durées parfois longues, de quelques dizaines de minutes à quelques heures, au procédé, de sorte que le procédé est peu compatible avec des applications industrielles. Ainsi, les documents J. Chai & al, ACS Nano, 2008, 2, 489 – 501 et J. Chai & al, Nat. Nanotechnol., 2007, 2, 500 - 506, décrivent une insertion par l'intermédiaire d'un sel métallique en solution. Traditionnellement, ce sont plutôt des copolymères à blocs comme PS-*b*-P2VP ou PS-*b*-P4VP qui sont utilisés pour cette approche, la pyridine étant un bon complexant de différents cations métalliques. Le sel métallique est en solution, le substrat avec le film de copolymère à blocs autoassemblé est immergé dans la solution, puis il est retiré une fois la réaction de complexation terminée, et enfin un plasma est effectué pour figer la structuration obtenue. Même si les structures métalliques obtenues sont très intéressantes, et résistantes à la gravure plasma à base d'O_2, les temps d'expositions aux solutions de sels métalliques sont beaucoup trop longs pour être mis en œuvre de manière industrielle.

Le document Q. Peng & al, Adv. Matters, 2010, 22, 5129 – 5133, quant à lui, décrit une insertion en phase gazeuse. Pour cela, un cation métallique est infiltré par ALD (acronyme anglais de « Atomic layer deposition ») sélectivement dans un seul des blocs du copolymère à blocs préalablement autoassemblé. L'infiltration d'alumine dans un copolymère à blocs de type PS-*b*-PMMA est par exemple reportée, ainsi que la résistance à une gravure plasma de chimie O_2 du motif inorganique obtenu. L'avantage de cette solution réside dans le fait qu'elle permet de conserver les propriétés d'assemblage du copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA obtenu par voie thermique. L'inconvénient majeur de cette solution réside dans le temps particulièrement long requis pour chaque cycle d'infiltration effectué. Dans l'exemple décrit, chaque cycle dure en moyenne 300 secondes et il faut environ 10 cycles. Par

conséquent, une telle solution n'est pas envisageable pour des productions industrielles de copolymères à blocs complexés. De plus, les précurseurs inorganiques utilisés dans cette solution, tels que $Al(CH_3)_3$, $TiCl_4$ ou $Zn(C_2H_5)_2$ sont instables et/ou inflammables et/ou toxiques.

Il résulte des solutions connues pour fabriquer des copolymères à blocs contenant des cations métalliques que soit, les complexes formés sont faibles et peu stables et utilisent des cations métalliques inappropriés pour des applications dans le domaine de l'électronique et/ou peu résistant à une gravure par plasma, ou bien les procédés de synthèse sont trop longs pour pouvoir être reproduits de manière industrielle. De plus, la plupart des solutions connues utilisent un recuit sous atmosphère de solvant pour autoorganiser le copolymère à blocs, ce qui représente un inconvénient du fait de la toxicité des solvants utilisés. La structuration du copolymère à blocs doit donc de préférence se faire par voie thermique.

[Problème technique]

L'invention a donc pour but de remédier à au moins un des inconvénients précités de l'art antérieur.

L'invention vise notamment à proposer une solution simple et efficace pour fabriquer un copolymère à blocs contenant au moins un hétéroatome sous forme d'ions métalliques, qui soit stable, uniforme, dont la nano-structuration peut être effectuée par voie thermique, présentant un paramètre de ségrégation de phase élevé, et apte à être utilisé dans des applications dans le domaine de l'électronique. Le bloc du copolymère à blocs contenant l'ion métallique doit en outre être résistant à la gravure sèche. Enfin, le procédé de fabrication d'un tel copolymère à blocs doit être rapide à mettre en œuvre pour être compatible avec les procédés industriels.

[Brève description de l'invention]

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un copolymère à blocs dont au moins un des blocs contient au moins un ion métallique, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à :

- synthétiser un copolymère à blocs, au moins un des blocs dudit copolymère à blocs étant un bloc acrylique ou méthacrylique, comprenant en tout ou partie des monomères ou co-monomères de type acrylate ou méthacrylate,
- introduire, dans une solution dudit copolymère à blocs préalablement synthétisé, un sel métallique permettant une complexation du cation métallique contenu dans ledit sel métallique par les groupements fonctionnels des chaines polymères dudit bloc (méth)acrylique,
- chauffer ledit copolymère à blocs à une température d'assemblage pour provoquer une séparation de phase des nano-domaines et nano-structurer ledit copolymère à blocs.

Ainsi, les groupements fonctionnels du bloc (méth)acrylique permettent une complexation forte des cations métalliques, de sorte que le complexe obtenu est stable. Cette stabilité du complexe permet en outre de diminuer grandement la probabilité de diffusion du cation métallique dans un substrat sous-jacent.

Selon d'autres caractéristiques optionnelles de ce procédé :
- les monomères ou co-monomères constitutifs du bloc acrylique ou méthacrylique, sont de préférence de type acide acrylique (AA) ou acide méthacrylique (AMA) ;
- le cation métallique présente un degré d'oxydation supérieur ou égal à 2 et est choisi parmi au moins l'un des cations des blocs s, p, d et f de la classification périodique de Mendeleïev ;
- le cation métallique est choisi parmi au moins l'un des cations suivants : Al^{3+}, Ti^{2+}, Ti^{+4}, Zr^{4+}, Co^{2+}, Hf^{4+} ;
- le contre-ion du sel métallique est choisi parmi : les triflates, les hexafluorophosphates, les tétrafluoroborates, les tétraphénylborates, des anions hydrophiles comme des halogénures, des hydroxy ou des nitrates, ou encore des anions lipophiles comme des acétates ou des acetylacetonates ;
- le copolymère à blocs comprend en outre au moins un bloc présentant en tout ou partie des monomères ou co-monomères carbonés de type oléfiniques ou styréniques ;
- la synthèse du copolymère à blocs est conduite par voie anionique ;
- la stœchiométrie métal / ligand lors de la réaction de complexation, est comprise entre 1/1 et 1/8 ;
- le copolymère à blocs est un copolymère tri-blocs et comprend au moins deux cations de nature différente complexés par au moins deux blocs chimiquement différents, dont un bloc est un bloc (méth)acrylique ;
- le bloc (méth)acrylique permet la complexation d'au moins deux cations métalliques

de nature différentes ;
- la synthèse du copolymère à blocs se fait par polymérisation contrôlée.

L'invention a en outre pour objet une utilisation du procédé ci-dessus dans la fabrication de masques de nano-lithographie destinés à permettre la gravure de motifs, la fabrication de céramiques dédiées à l'électronique, la fabrication de membranes, la catalyse, la fabrication de moyens de stockage d'information comme des mémoires magnétiques, la fabrication de batteries ou encore la fabrication de dispositifs photovoltaïques, de lentilles, de couches anti-réflectives, de guides d'onde, de métamatériaux ou de dispositifs plasmoniques.

D'autres particularités et avantages de l'invention apparaitront à la lecture de la description suivante faite à titre d'exemple illustratif et non limitatif.

[Description détaillée de l'invention]

Dans la suite de la description, on entend par « monomère », une molécule qui peut subir une polymérisation.

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

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

On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant au moins deux blocs copolymères tels que définis 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.

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

Le procédé de fabrication d'un copolymère à blocs contenant des ions métalliques selon l'invention, consiste dans un premier temps à synthétiser le copolymère à blocs, puis à complexer un cation métallique donné dans au moins une des phases du copolymère à blocs, et enfin à effectuer une thermalisation du copolymère à blocs, par chauffage à la température d'assemblage du copolymère à blocs, afin de promouvoir la nano-structuration par séparation de phase.

La température d'assemblage dépend du copolymère à blocs utilisé. En général, elle est supérieure à 100°C. De préférence, elle est supérieure à 150°C, et de façon encore préférée, elle est supérieure à 200°C, tout en étant inférieure à une éventuelle température de dégradation dudit copolymère à blocs.

Un tel procédé est simple à mettre en œuvre car il ne nécessite pas de développer une méthode de synthèse adaptée pour un monomère contenant un centre métallique. Le fait de complexer un cation métallique dans une phase d'un copolymère à blocs déjà synthétisé permet de synthétiser le copolymère de façon industrielle et d'obtenir un copolymère à blocs stable.

De manière avantageuse, un des blocs du copolymère à blocs est un bloc acrylique ou méthacrylique, encore dénommé bloc(méth)acrylique, comprenant en tout ou partie des monomères ou co-monomères de type acrylate ou méthacrylate. De préférence, les monomères ou co-monomères de type acrylate ou méthacrylate sont assimilables à l'acide acrylique ou l'acide méthacrylique ou à leur base conjuguée respective et permettent l'obtention d'un bloc de type Poly(acide acrylique), noté PAA, ou d'un bloc de type Poly(acide méthacrylique), noté PAMA.

La méthode de synthèse du copolymère à blocs importe peu, tant que la structure finale d'au moins un des blocs correspond à l'une des entités choisies parmi le Poly(acide acrylique) (PAA), le Poly(acide méthacrylique) (PAMA), ou leurs sels respectifs, comme le Poly(acrylate d'ammonium) par exemple, soit seul dans sa phase, c'est-à-dire homopolymérisé, soit en tant que co-monomère dans un bloc contenant plusieurs monomères chimiquement différents. Ainsi, la synthèse du copolymère à blocs peut se faire par polymérisation contrôlée ou par polycondensation d'oligomères. La synthèse par polymérisation contrôlée peut être réalisée par voie anionique, ou par voie radicalaire contrôlée par exemple, que ce soit la NMP (« Nitroxide Mediated Polymerization ») ou encore la RAFT (« Reversible Addition and Fragmentation Transfer »). Le bloc (ou co-monomère) Poly(acide acrylique) PAA ou Poly(acide méthacrylique) PAMA désiré peut ne pas être synthétisé directement à partir du monomère correspondant à cause du proton acide, mais être obtenu indirectement par hydrolyse d'esters acryliques ou méthacryliques présentant de bons groupes partants, comme par exemple par hydrolyse du Poly(triméthylsilyl acrylate) ou du Poly(terbutyl acrylate).

La méthode de synthèse du copolymère à blocs destiné à être modifié par complexation, doit cependant être appropriée à une application industrielle. C'est la raison pour laquelle le

copolymère à blocs est de préférence synthétisé par la voie anionique qui permet une synthèse industrielle, sur de gros volumes, d'un copolymère à blocs bien défini, avec un faible indice de polydispersité, de préférence inférieur ou égal à 1,25, et donc ultimement une meilleure homogénéité des motifs après assemblage.

Les acides carboxyliques, ou leurs bases conjuguées carboxylates correspondantes, permettent une complexation forte des cations métalliques par effet chélate, stabilisant ainsi d'autant mieux le cation métallique inséré. De même, les atomes d'oxygènes de l'acide carboxylique ou du carboxylate permettent de favoriser la complexation et la stabilisation de cations de faible rayon ionique et de degré d'oxydation important, c'est-à-dire supérieur ou égal à 2+. Cette structure est donc particulièrement bien adaptée à la complexation de cations métalliques d'intérêt pour l'électronique, tels que Al^{3+}, Ti^{2+}, Ti^{+4}, Zr^{+4}, Co^{2+}, Hf^{+4}. En outre, plus la complexation est forte, plus elle permet de diminuer la probabilité de diffusion du cation dans le substrat sous-jacent, puisqu'il faudra alors rompre les liaisons métal-ligand pour qu'une telle diffusion puisse prendre place. Une complexation forte permet aussi de limiter la formation d'oxydes.

Dans le cas d'un copolymère à blocs di-blocs, la structure chimique de l'autre bloc importe peu. Néanmoins, on la choisit de préférence de façon qu'elle n'interfère pas, ou peu, avec la complexation du cation métallique par l'autre bloc. Par conséquent, la chimie du deuxième bloc est de préférence plutôt carbonée et choisie de type polyoléfinique ou polystyrénique. Ainsi, le copolymère à blocs pourra par exemple être choisi parmi les copolymères suivants : PS-*b*-PAA (Poly(styrène-*bloc*-acide acrylique)), PS-*b*-PAMA, PB-*b*-PAA (Poly(butadiène-*bloc*-acide acrylique)), PB-*b*-PAMA, PI-*b*-PAA (Poly(isoprène-*bloc*-acide acrylique)), PI-*b*-PAMA, sans que cette liste soit exhaustive.

Dans le cas d'un copolymère à blocs tri-blocs, qu'il soit d'architecture linéaire, en étoile, ou autre, il est possible de complexer sélectivement des cations métalliques différents dans au moins deux blocs chimiquement différents, en jouant sur la structure chimique des blocs et la nature des cations métalliques, si le coefficient de partage des cations dans le copolymère à blocs final le permet. On peut par exemple choisir un bloc présentant un environnement plutôt azoté pour complexer le cation Ni^{2+}, et un bloc présentant un environnement plutôt oxygéné pour complexer le cation Al^{3+} ; ou encore, un bloc silylé et un autre bloc contenant un autre métal.

Selon une autre variante de l'invention, on peut également envisager la complexation d'au moins deux cations métalliques différents dans le même bloc Poly(acide acrylique) (PAA)

ou Poly(acide méthacyrlique) (PAMA). Dans ce cas, on joue sur la nature des cations et/ou sur la nature des contre-ions, ainsi que sur la nature des ligands neutres éventuels des cations.

Le copolymère à blocs ainsi synthétisé, comprenant un bloc (méth)acrylique, complexe préférentiellement des cations métalliques des blocs s, p, d et f du tableau périodique de Mendeleïev. De préférence, ce sont des cations présentant un intérêt en électronique ou en lithographie, et leur diffusion dans le substrat sous-jacent est contrôlée par des techniques classiques utilisées en électronique. Ainsi, des cations tels que Al^{3+}, Ti^{2+}, Ti^{+4}, Zr^{+4}, Co^{2+}, Hf^{+4} sont particulièrement intéressants dans le cadre de l'invention, pour des applications dans le domaine de l'électronique. D'autres cations métalliques, tels que par exemple le Fe^{n+}, Ni^{n+}, Co^{n+}, Pt^{n+}, peuvent en outre être envisagés pour d'autres applications hors du domaines de l'électronique, telles que par exemple le domaine du stockage d'informations avec la réalisation de mémoires magnétiques par exemple.

Le(s) contre-ion(s) du ou des sel(s) métallique(s) initial(aux) permet(tent) de contrôler différents paramètres, comme la solubilité dudit sel dans un solvant de complexation donné. Il permet également de contrôler l'efficacité de la réaction de complexation selon que le contre-ion est une espèce coordinante ou non. Ainsi, si le contre-ion est très peu coordinant, la réaction de complexation sera d'autant plus rapide. Par conséquent, les contre-ions peu coordinants sont préférés comme par exemple les triflates, les hexafluorophosphates, les tétrafluoroborates, les tétraphénylborates, ou bien des anions hydrophiles comme les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, ou les hydroxy ou les nitrates, ou encore des anions lipophiles comme les acétates ou les acetylacetonates. Le choix du contre-ion permet en outre de moduler le paramètre χ de Flory-Huggins du copolymère à blocs final, par exemple via la présence de charges partielles dans le complexe, créant des interactions de Coulomb, ou encore via la nature chimique des atomes constituant ledit contre-ion. Le contre-ion permet également de contrôler la solubilité du copolymère à blocs complexé dans un solvant donné, de moduler la lipophilie et la mouillabilité du copolymère à blocs complexé. Enfin, le contre-ion, s'il est incorporé dans le copolymère à blocs, permet en outre de modifier l'indice optique du copolymère à blocs, ce qui peut s'avérer intéressant pour des applications dans le domaine de l'optique, pour la réalisation de guides d'onde, de métamatériaux ou de dispositifs plasmoniques par exemple.

De manière avantageuse, il est possible de contrôler précisément la quantité de cation introduit dans le copolymère à blocs final, en jouant simplement sur les stœchiométries

métal / ligand lors de la réaction de complexation. Dans ce cas, le carboxylate considéré du bloc (méth)acrylique du copolymère à blocs peut potentiellement déplacer un contre-ion initial du sel pour se coordiner directement au cation. Un cation multivalent, comme Al^{3+} par exemple, pourra donc avoir différents environnements, simplement selon la stœchiométrie introduite pour la complexation.

Ainsi, par exemple, si le sel métallique est $AlCl_3$, et que le sel est ajouté à la solution de copolymère à blocs avec une stœchiométrie de 1Al pour 3 carboxylates, noté « Cb » par la suite, on obtient le complexe $AlCb_3$, potentiellement majoritaire. Dans ce cas, il n'y a pas de chlorure dans le copolymère à blocs final, et le cation peut former un point d'enchevêtrement de 3 chaines différentes. Le cation joue alors le rôle d'un point de réticulation dynamique. La mobilité des chaines est alors réduite et les propriétés d'assemblage du copolymère à blocs final aussi.

Si en revanche, le sel métallique $AlCl_3$ est ajouté à la solution de copolymère à blocs avec une stœchiométrie de 1Al pour 1 carboxylate Cb, on obtient possiblement le complexe $AlCbCl_2$, dont la structure finale contient des ions chlorures, contrairement à la stœchiométrie 1/3 précédente. Une telle stœchiométrie de 1 /1 permet de modifier les propriétés du copolymère final, telles que la solubilité, le paramètre χ de ségrégation de phase, la mouillabilité etc…

Par conséquent, selon les propriétés désirées pour le copolymère à blocs final, la stœchiométrie métal / ligand lors de la réaction de complexation, est de préférence comprise entre 1/1 et 1/8.

Par ailleurs, la quantité de métal introduite dans le copolymère à blocs influe directement sur la tenue à la gravure du motif final. Ainsi, plus le nombre de cations introduits dans le copolymère à blocs lors de la complexation est important, plus le blocs (méth)acrylique du copolymère à blocs final, obtenu après assemblage par voie thermique et comprenant les cations, sera résistant à la gravure par plasma.

Les avantages de la présente invention sont nombreux. Un premier gros avantage réside dans la forte résistance à un procédé de gravure sèche plasma. En effet, la partie organique du copolymère à blocs peut par exemple être retirée très facilement via un plasma à base d'O_2. Un tel plasma à base d'O_2 permet en outre de transformer le bloc (méth)acrylique contenant le cation métallique en motif inorganique de type oxyde. Dans le cas de l'exemple ci-dessus avec le cation aluminium, l'oxyde formé, i.e. l'alumine, est particulièrement

résistant à de nombreuses chimies de plasma, car l'aluminium ne forme pas, ou peu, d'espèces volatiles. L'utilisation de ce cation métallique permet donc d'obtenir des motifs, transférés dans le substrat sous-jacent à l'issue de la gravure, présentant un grand facteur de forme.

Le paramètre χ de ségrégation de phase du copolymère à blocs final peut être modulé finement via la quantité de cation métallique inséré lors de l'étape de complexation ; mais aussi via le choix du contre-ion résiduel se retrouvant éventuellement inséré dans le complexe obtenu. Ce contrôle du paramètre de ségrégation de phase permet ainsi d'ajuster, le cas échéant, la qualité de l'assemblage.

De façon concomitante à la modification du paramètre χ de ségrégation de phase, d'autres paramètres tels que l'énergie de surface (γ) du bloc (méth)acrylique complexant ou encore sa solubilité (δ) peuvent être modifiés suivant la quantité de cation et de contre-ions présents dans le copolymère à blocs final. Ces possibilités permettent donc de contrôler finement les propriétés physico-chimiques du copolymère à blocs final obtenu après assemblage.

En outre, la complexation d'un cation métallique dans un bloc donné, mais aussi l'introduction éventuelle d'un contre-ion, a tendance à augmenter l'indice optique de la phase considérée et donc, in fine, d'augmenter le contraste optique entre les différentes phases du copolymère à blocs obtenu. Cette propriété permet de faciliter les inspections de galettes de semi-conducteur, en vue de déterminer la présence de défauts par exemple, ou d'envisager des applications de ce genre de copolymère dans le domaine de l'optique pour la réalisation de lentilles, de couches anti-réflectives, de guides d'ondes, de métamatériaux ou encore de dispositifs plasmoniques par exemple.

Grâce à l'invention, il est possible de choisir le cation métallique à insérer, en fonction de l'application à laquelle est destinée le copolymère à blocs complexé, pour peu que la sphère de coordination finale soit adaptée au cation considéré. Une même matrice organique, telle qu'un même bloc de PAA ou de PAMA par exemple, peut donc être utilisée pour complexer différents cations suivant l'application finale désirée. De la même façon, il est possible de complexer en même temps différents cations de nature différente, dans la même phase organique, par exemple en vue d'obtenir un alliage ou des propriétés spécifiques, si les constantes de complexation respectives ne sont pas trop différentes.

Différentes applications pour ces copolymères à blocs inorganiques peuvent être envisagées dans des domaines comme l'électronique, la séparation de fluides ou encore

l'optique par exemple. Parmi les applications envisagées, sans que cette liste soit exhaustive, il y a par exemple la fabrication de masques de nano-lithographie permettant de faire de la gravure de motifs, la fabrication de céramiques dédiées à l'électronique, la fabrication de membranes, la catalyse, la fabrication de moyens de stockage d'information comme des mémoires magnétiques par exemple, la fabrication de batteries ou encore la fabrication de dispositifs photovoltaïques, de lentilles, de couches anti-réflectives, de guides d'onde, de métamatériaux ou de dispositifs plasmoniques.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un copolymère à blocs dont au moins un des blocs contient au moins un ion métallique, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il consiste à :
- synthétiser un copolymère à blocs, au moins un des blocs dudit copolymère à blocs étant un bloc acrylique ou méthacrylique, comprenant en tout ou partie des monomères ou co-monomères de type acrylate ou méthacrylate,
- introduire, dans une solution dudit copolymère à blocs préalablement synthétisé, un sel métallique permettant une complexation du cation métallique contenu dans ledit sel métallique par les groupements fonctionnels des chaines polymères dudit bloc (méth)acrylique,
- chauffer ledit copolymère à blocs à une température d'assemblage pour provoquer une séparation de phase des nano-domaines et nano-structurer ledit copolymère à blocs.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les monomères ou co-monomères constitutifs du bloc acrylique ou méthacrylique, sont de type acide acrylique (AA) ou acide méthacrylique (AMA).

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le cation métallique présente un degré d'oxydation supérieur ou égal à 2 et est choisi parmi au moins l'un des cations des blocs s, p, d et f de la classification périodique de Mendeleïev.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le cation métallique est choisi parmi au moins l'un des cations suivants : Al^{3+}, Ti^{2+}, Ti^{+4}, Zr^{4+}, Co^{2+}, Hf^{4+}.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le contre-ion du sel métallique est choisi parmi : les triflates, les hexafluorophosphates, les tétrafluoroborates, les tétraphénylborates, des anions hydrophiles comme des halogénures, des hydroxy ou des nitrates, ou encore des anions lipophiles comme des acétates ou des acetylacetonates.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère à blocs comprend en outre au moins un bloc présentant en tout ou partie des monomères ou co-monomères carbonés de type oléfiniques ou styréniques.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la synthèse du copolymère à blocs est conduite par voie anionique.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la stœchiométrie métal / ligand lors de la réaction de complexation, est comprise entre 1/1 et 1/8.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère à blocs est un copolymère tri-blocs et comprend au moins deux cations de nature différente complexés par au moins deux blocs chimiquement différents, dont un bloc est un bloc (méth)acrylique.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le bloc (méth)acrylique permet la complexation d'au moins deux cations métalliques de nature différentes.

11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la synthèse du copolymère à blocs se fait par polymérisation contrôlée.

12. Utilisation du procédé selon l'une des revendications 1 à 11, dans la fabrication de masques de nano-lithographie destinés à permettre la gravure de motifs, la fabrication de céramiques dédiées à l'électronique, la fabrication de membranes, la catalyse, la fabrication de moyens de stockage d'information comme des mémoires magnétiques, la fabrication de batteries ou encore la fabrication de dispositifs photovoltaïques, de lentilles, de couches anti-réflectives, de guides d'onde, de métamatériaux ou de dispositifs plasmoniques.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2019/053050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 8/44(2006.01)i; ***B82Y 40/00***(2011.01)i; ***B81C 1/00***(2006.01)i; ***G03F 7/00***(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F; B82Y; B82B; G03F; B81C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2015087005 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 18 June 2015 (2015-06-18) claims	1-12
Y	JIA-YU WANG ET AL. "Influence of Ionic Complexes on Phase Behavior of Polystyrene- b -poly(methyl methacrylate) Copolymers" *MACROMOLECULES,* WASHINGTON, DC, UNITED STATES, Vol. 41, No. 3, 01 February 2008 (2008-02-01), pages 963-969 DOI: 10.1021/ma071908d ISSN: 0024-9297, XP055618394 Abstract; Conclusions	1-12
A	JIA-YU WANG ET AL. "Lamellae Orientation in Block Copolymer Films with Ionic Complexes" *LANGMUIR,* US, Vol. 24, No. 7, 01 April 2008 (2008-04-01), pages 3545-3550 DOI: 10.1021/la703559q ISSN: 0743-7463, XP055618398 the whole document	1-12
A	EP 0125519 A1 (COATEX SA [FR]) 21 November 1984 (1984-11-21) claims	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 March 2020	**20 March 2020**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Iraegui Retolaza, E** Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2019/053050

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2015087005 A1	18 June 2015	CN 105980494 A	28 September 2016
		EP 3080218 A1	19 October 2016
		FR 3014888 A1	19 June 2015
		JP 6404353 B2	10 October 2018
		JP 2017503043 A	26 January 2017
		KR 20160095125 A	10 August 2016
		SG 11201604777Y A	28 July 2016
		TW 201538605 A	16 October 2015
		US 2016333221 A1	17 November 2016
		WO 2015087005 A1	18 June 2015
EP 0125519 A1	21 November 1984	CA 1223686 A	30 June 1987
		DE 3460245 D1	24 July 1986
		EP 0125519 A1	21 November 1984
		FR 2544722 A1	26 October 1984
		JP S606777 A	14 January 1985
		NO 162620 B	16 October 1989

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053050

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08F8/44 B82Y40/00 B81C1/00 G03F7/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08F B82Y B82B G03F B81C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 2015/087005 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR] ET AL.) 18 juin 2015 (2015-06-18) revendications -----	1-12
Y	JIA-YU WANG ET AL: "Influence of Ionic Complexes on Phase Behavior of Polystyrene- b -poly(methyl methacrylate) Copolymers", MACROMOLECULES, vol. 41, no. 3, 1 février 2008 (2008-02-01), pages 963-969, XP055618394, WASHINGTON, DC, UNITED STATES ISSN: 0024-9297, DOI: 10.1021/ma071908d Abstract; Conclusions -----	1-12
	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
11 mars 2020	20/03/2020

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Iraegui Retolaza, E

2

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JIA-YU WANG ET AL: "Lamellae Orientation in Block Copolymer Films with Ionic Complexes", LANGMUIR, vol. 24, no. 7, 1 avril 2008 (2008-04-01), pages 3545-3550, XP055618398, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la703559q le document en entier	1-12
A	EP 0 125 519 A1 (COATEX SA [FR]) 21 novembre 1984 (1984-11-21) revendications	1-12

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2019/053050

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2015087005 A1	18-06-2015	CN 105980494 A	28-09-2016
		EP 3080218 A1	19-10-2016
		FR 3014888 A1	19-06-2015
		JP 6404353 B2	10-10-2018
		JP 2017503043 A	26-01-2017
		KR 20160095125 A	10-08-2016
		SG 11201604777Y A	28-07-2016
		TW 201538605 A	16-10-2015
		US 2016333221 A1	17-11-2016
		WO 2015087005 A1	18-06-2015
EP 0125519 A1	21-11-1984	CA 1223686 A	30-06-1987
		DE 3460245 D1	24-07-1986
		EP 0125519 A1	21-11-1984
		FR 2544722 A1	26-10-1984
		JP S606777 A	14-01-1985
		NO 162620 B	16-10-1989