

(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  
23 juin 2016 (23.06.2016)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2016/097574 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
B82Y 30/00 (2011.01) C09D 153/00 (2006.01)  
C08F 297/02 (2006.01) G03F 7/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2015/053501
- (22) Date de dépôt international :  
15 décembre 2015 (15.12.2015)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
14 62556 16 décembre 2014 (16.12.2014) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : NAVARRO, Christophe; 15 allée de Ségure, 64100 Bayonne (FR). NICOLET, Celia; 4, Chemin du Petit Pré, 64230 Sauvagnon (FR). CHEVALIER, Xavier; 1, Boulevard Joseph Vallier, 38100 Grenoble (FR).
- (74) Mandataire : LE CROM, Christophe; 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), eurasiatique (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 CONTROLLING THE SYNTHESIS OF A BLOCK COPOLYMER CONTAINING AT LEAST ONE APOLAR BLOCK AND AT LEAST ONE POLAR BLOCK AND USE OF SUCH A BLOCK COPOLYMER IN APPLICATIONS OF NANOLITHOGRAPHY BY DIRECT SELF-ASSEMBLY

(54) Titre : PROCÉDÉ DE CONTRÔLE DE LA SYNTHÈSE D'UN COPOLYMÈRE A BLOCS CONTENANT AU MOINS UN BLOC APOLAIRE ET AU MOINS UN BLOC POLAIRE ET UTILISATION D'UN TEL COPOLYMÈRE A BLOCS DANS DES APPLICATIONS DE NANOLITHOGRAPHIE PAR AUTO-ASSEMBLAGE DIRECT

(57) Abstract : Method for controlling the synthesis of a block copolymer containing at least two blocks, including at least one apolar block and at least one polar block, said method making it possible in particular to control the ratio between the blocks and the molecular weight of each of the blocks, said copolymer being a block copolymer intended to be used as a mask in a method of nanolithography by direct self-assembly (DSA), said control being achieved by semi-continuous anionic polymerization in an aprotic apolar medium and comprising the following steps: - synthesizing a first apolar block in the form of a macroinitiator, - preparing a solution of said previously synthesized macroinitiator by mixing it with an alkali metal alcoholate in an aprotic apolar solvent, - preparing a solution of polar monomer in an aprotic apolar solvent, - injecting the two previously prepared solutions of macroinitiator and of polar monomer into a micromixer, connected to a polymerization reactor, with a constant flow ratio, - recovering the copolymer obtained.

(57) Abrégé : Procédé de contrôle de la synthèse d'un copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, ledit procédé permettant en particulier de contrôler le ratio entre les blocs et de la masse moléculaire de chacun des blocs, ledit copolymère étant un copolymère à blocs destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit contrôle se faisant par polymérisation anionique semi-continue en milieu apolaire aprotique et comprenant les étapes suivantes : - synthétiser un premier bloc apolaire sous forme d'un macro-amorceur, - préparer une solution dudit macro-amorceur préalablement synthétisé en le mélangeant avec un alcoolate de métal alcalin dans un solvant apolaire aprotique, - préparer une solution de monomère polaire dans un solvant apolaire aprotique, - injecter les deux solutions préalablement préparées de macro-amorceur et de monomère polaire dans un micro-mélangeur, relié à un réacteur de polymérisation, avec un rapport de flux constant, - récupérer le copolymère obtenu.



WO 2016/097574 A1

PROCEDE DE CONTROLE DE LA SYNTHESE D'UN COPOLYMERE A BLOCS CONTENANT AU MOINS UN BLOC APOLAIRE ET AU MOINS UN BLOC POLAIRE ET UTILISATION D'UN TEL COPOLYMERE A BLOCS DANS DES APPLICATIONS DE NANO-LITHOGRAPHIE PAR AUTO-ASSEMBLAGE DIRECT.

5

[Domaine de l'invention]

[0001] La présente invention concerne le domaine des copolymères à blocs nanostructurés présentant des nano-domaines orientés selon une direction particulière et destinés à être utilisés dans des applications de nano-lithographie par auto-assemblage direct, encore connue sous l'acronyme anglo-saxon DSA pour « Direct Self-Assembly ».

10

[0002] Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de contrôle de la synthèse d'un copolymère à blocs contenant au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, tel que, par exemple, du Polystyrène-*b*-Poly(méthacrylate de méthyle), noté ci-après PS-*b*-PMMA, à un tel copolymère à blocs synthétisé de manière contrôlée et à l'utilisation d'un tel copolymère à blocs en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct.

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 miniaturisation, car elles ne permettent pas de réaliser des structures avec des dimensions inférieures à 60nm.

25

[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 des blocs constitutifs des copolymères, par ségrégation de phase entre les blocs formant ainsi des nano-domaines, à des échelles pouvant être 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.

30

[0005] Parmi les masques étudiés pour réaliser la nano-lithographie, les films de copolymères à blocs, notamment contenant au moins deux blocs, dont au moins un

bloc apolaire et au moins un bloc polaire, par exemple à base de 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  
5 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 créer un masque de PS (Polystyrène) résiduel.

[0006] Pour créer de tels masques, les nano-domaines doivent être orientés  
10 parallèlement ou 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.

[0007] Ainsi, les ratios entre les blocs de PS et de PMMA permettent de contrôler la  
15 morphologie des nano-domaines, c'est-à-dire l'arrangement des nano-domaines sous forme de lamelles, de cylindres, ou de sphères par exemple, et la masse moléculaire de chaque bloc permet de contrôler la dimension et l'espacement des blocs, c'est - à - dire la période  $L_0$  du copolymère à blocs.

[0008] Pour pouvoir fabriquer des dispositifs microélectroniques ou optoélectroniques  
20 miniatures de manière industrielle, il devient primordial de synthétiser les copolymères à blocs, formant les masques destinés à la nano-lithographie par auto-assemblage direct, de manière reproductible, de sorte que chaque masque réponde à un cahier des charges précis, et notamment présente des nano-domaines dont la forme, la taille et la période sont maîtrisées.

[0009] La synthèse des copolymères à blocs contenant au moins un bloc polaire, tel  
25 que, par exemple, le PMMA, nécessite traditionnellement de travailler en milieu solvant polaire pour éviter la précipitation du polymère lors de la synthèse, ce qui induit un mauvais contrôle de son architecture.

[0010] La synthèse des copolymères à blocs contenant au moins un bloc apolaire et au  
30 moins un bloc polaire, tel que, par exemple, du type PS-*b*-PMMA est traditionnellement réalisée par polymérisation anionique dans du THF (tétrahydrofurane) à basse température, en général à une température inférieure à  $-70^{\circ}\text{C}$ .

[0011] Le premier exemple de polymérisation du styrène en milieu THF à basse température, remonte à 1956. Cette polymérisation, utilisant du naphthalène sodium comme amorceur, s'est déroulée convenablement, sans réaction de transfert, comme décrit par M. Swarc dans « living polymers », Nature (London) 1956 ; 178 :1168.

5 [0012] Le document intitulé «On the termination reaction in the anionic polymerization of methylmethacrylate in polar solvents », Eur. Polym, Vol.20, N°4, pages 349 – 355, 1984, étudie la cinétique de la réaction de terminaison, au cours de laquelle les centres actifs sont détruits, lors de la polymérisation anionique de méthacrylate de méthyle MAM dans du THF à une température inférieure ou égale à -75°C. Ce document ne  
10 s'intéresse cependant pas au contrôle de la synthèse de copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA destinés à être utilisés comme masques dans des applications de nano-lithographie par auto-assemblage direct.

[0013] Néanmoins, la synthèse de copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA dans le THF pose des problèmes d'industrialisation du fait de la difficulté de pouvoir stocker du THF  
15 sur des sites industriels. Ce solvant polaire étant un éther cyclique, une fois purifié, il a tendance à s'oxyder au cours du temps pour former des peroxydes potentiellement explosifs. De plus, la synthèse à basse température représente un coût énergétique important. Enfin, l'utilisation d'un solvant polaire tel que le THF, qui est un solvant hygroscopique difficile à rendre anhydre et un alkylolithien tel que par exemple du sec-  
20 butyllithium, qui est un amorceur très réactif, rend difficile à stabiliser les conditions de synthèse d'un lot à un autre. Par conséquent, la reproductibilité des copolymères de PS-*b*-PMMA synthétisés dans le THF à basse température n'apparaît pas suffisante pour pouvoir utiliser ces copolymères en tant que masques de nano-lithographie par auto-assemblage direct en vue de fabriquer des dispositifs électroniques et /ou  
25 optoélectroniques miniatures.

[0014] Des pistes ont été étudiées pour remplacer le THF par un autre solvant lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle MAM. Ainsi, le document intitulé « Polymerization of Methyl Methacrylate initiated by 1,1-DiphenylHexyl Lithium », Trans. Faraday Soc., 1965, 61, pages 150 – 158, étudie la polymérisation anionique  
30 du MAM dans du toluène à une température comprise entre 0°C et -80°C, en utilisant du 1,1DPHLi (DiPhenylHexyl Lithium) comme amorceur de la réaction de polymérisation. Cependant, ce document ne s'intéresse pas, lui non plus, au contrôle de la synthèse des copolymères à blocs contenant au moins un bloc apolaire et au

moins un bloc polaire, tel que, par exemple, du PS-*b*-PMMA destinés à être utilisés comme masques dans des applications de nano-lithographie par auto-assemblage direct, en vue d'améliorer sa reproductibilité.

[0015] La demanderesse a par ailleurs étudié, dans le document EP 0 749 987, la polymérisation en continu de monomères méth(acryliques) dans un solvant apolaire, et notamment dans du toluène à -20°C, avec un amorceur mélangé à un alcoolate de métal alcalin. Le mélange amorceur/alcoolate et le(s) monomère(s) à polymériser sont mélangés, avec un rapport de flux maintenu constant, dans un micro-mélangeur disposé en amont d'un réacteur de (co)polymérisation. Le procédé de polymérisation en continu décrit dans ce document permet de contrôler la cinétique de la réaction de polymérisation de monomères méth(acryliques), qui est très rapide, de sorte qu'il permet de diminuer l'impact des réactions secondaires, en consommant très vite le monomère. Ce document ne s'intéresse pas aux copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA destinés à être utilisés en tant que masques dans des applications de nano-lithographie par auto-assemblage direct, ni au contrôle de leur synthèse en vue d'en améliorer leur reproductibilité, notamment en termes de ratio entre les blocs et de masse moléculaire de chacun des blocs.

[0016] Du fait que les copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA permettent de réaliser des masques de nano-lithographie offrant une bonne résolution, la demanderesse a cherché une solution pour contrôler leur synthèse afin de pouvoir maîtriser la morphologie des nano-domaines, et notamment leur forme, leur taille et leur période et d'améliorer ainsi leur reproductibilité.

#### [Problème technique]

[0017] 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 contrôle de la synthèse en milieu apolaire aprotique d'un copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, par exemple de PS-*b*-PMMA, destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct, qui permette l'obtention d'un copolymère à blocs de façon reproductible et répétable dans le temps dont les nano-domaines présentent des formes, des tailles et des périodes répondant à un cahier des charges

précis pour l'application en tant que masque à laquelle le copolymère à blocs est destiné.

[0018] L'invention vise en outre un copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, par exemple de PS-*b*-PMMA, destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct, dont le ratio entre les blocs apolaires et polaires, tels que PS et PMMA, est maîtrisé afin de permettre l'obtention de nano-domaines de morphologies désirées.

[0019] L'invention vise également à proposer une utilisation d'un film d'un tel copolymère à blocs, dont les propriétés sont maîtrisées, dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct.

#### [Brève description de l'invention]

[0020] De manière surprenante, il a été découvert qu'un procédé de contrôle de la synthèse d'un copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, ledit procédé permettant en particulier de contrôler le ratio entre les blocs et de la masse moléculaire de chacun des blocs, ledit copolymère étant un copolymère à blocs destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit contrôle se faisant par polymérisation anionique semi-continue en milieu apolaire aprotique et comprenant les étapes suivantes :

- synthétiser un premier bloc apolaire sous forme d'un macro-amorceur,
- préparer une solution dudit macro-amorceur préalablement synthétisé en le mélangeant avec un alcoolate de métal alcalin dans un solvant apolaire aprotique,
- préparer une solution de monomère polaire dans un solvant apolaire aprotique,
- injecter les deux solutions préalablement préparées de macro-amorceur et de monomère polaire dans un micro-mélangeur, relié à un réacteur de polymérisation, avec un rapport de flux constant,
- récupérer le copolymère obtenu,

permet d'obtenir, avec une reproductibilité accrue, des copolymères à blocs apolaire-*b*-polaire de type PS-*b*-PMMA dont les nano-domaines présentent des propriétés maîtrisées, notamment en termes de forme, de tailles et de périodes, et répondent à

un cahier des charges précis, de sorte que les copolymères à blocs peuvent être utilisés de manière industrielle en tant que masques dans des procédés de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA).

[0021] L'invention se rapporte en outre à un copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit copolymère à blocs étant synthétisé de manière contrôlée conformément au procédé de contrôle décrit ci-dessus, et présentant des nano-domaines sous formes de lamelles lorsque le ratio massique de bloc apolaire / bloc polaire est compris entre 35/65 et 60/40 et sous forme de cylindres lorsque le ratio massique de bloc apolaire / bloc polaire est compris entre 64/36 et 75/25 ou entre 25/75 et 36/64.

[0022] L'invention se rapporte enfin à une utilisation d'un film de copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit film de copolymère à blocs étant synthétisé de manière contrôlée conformément au procédé de contrôle décrit ci-dessus.

[0023] 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,
- les Figures 2A et 2B, des courbes représentant la masse moléculaire du bloc PS dans plusieurs copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA ayant été synthétisés selon un procédé classique, ou de manière contrôlée conformément à l'invention.

#### [Description détaillée de l'invention]

[0024] Le terme « monomère » tel qu'utilisé se rapporte à une molécule qui peut subir une polymérisation.

[0025] Le terme « polymérisation » tel qu'utilisé se rapporte au procédé de transformation d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.

[0026] On entend par « bloc copolymère » ou « bloc », un polymère regroupant plusieurs unités monomères de plusieurs types, ou d'un même type.

5 [0027] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant au moins deux blocs tels que définit ci-dessus, les deux blocs 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 pour une température donnée et une longueur de chaîne donnée.

[0028] Le terme « miscibilité » utilisé ci-dessus s'entend de la capacité de deux composés à se mélanger totalement pour former une phase homogène.

10 [0029] Par période, notée  $L_0$ , on entend la distance minimale séparant deux domaines voisins de même composition chimique, séparés par un domaine de composition chimique différente.

[0030] Dans la description, lorsque l'on parle de la masse moléculaire d'un bloc, il s'agit de masse moléculaire au pic  $M_p$ , mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

15 [0031] On entend par solvant ou monomère ou bloc « polaire », un solvant ou monomère ou bloc choisi parmi des solvants, monomères ou blocs ou mélanges, présentant des paramètres de solubilité de Hansen, calculés à 25°C, tels que  $\delta_{tot} = \delta_D + \delta_P + \delta_H < 22,0$  Mpa.

20 [0032] Les propriétés physico-chimiques de solubilisation, encore dénommées capacités de solvation, des différents solvants, ou mélanges de solvants, peuvent être calculées selon l'approche proposée par Charles Hansen dans l'ouvrage intitulé « Hansen Solubility Parameters: A user's handbook », Second Edition (2007) Boca Raton, Fla: CRC Press. ISBN 978-0-8493-7248-3. Selon cette approche, trois

25 paramètres, dits « paramètres de Hansen » :  $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ , suffisent pour prévoir le comportement d'un solvant vis-à-vis d'une molécule donnée. Le paramètre  $\delta_D$ , en  $MPa^{0,5}$ , quantifie l'énergie des forces de dispersion entre les molécules, c'est-à-dire les forces de Van der Waals. Le paramètre  $\delta_P$ , en  $MPa^{0,5}$ , représente l'énergie des interactions dipolaires intermoléculaires. Enfin, le paramètre  $\delta_H$ , en  $MPa^{0,5}$ , quantifie

30 l'énergie provenant des liaisons hydrogènes intermoléculaires, c'est-à-dire la capacité à interagir via une liaison hydrogène. La somme des carrés des trois paramètres correspond au carré du paramètre de solubilité d'Hildebrand ( $\delta_{tot}$ ).

[0033] Le tableau I ci-dessous répertorie des solvants, et mélanges de solvants, et leurs paramètres de solubilité de Hansen calculés pour une température égale à 25°C.

Tableau I :

N°	solvant	Paramètres de Hansen (Mpa)			Σ
		δD	δP	δH	
1	acide acétique	14,5	8	13,5	36
2	acétone	15,5	10,4	7	32,9
3	acétonitrile	<b>15,3</b>	<b>18</b>	6,1	39,4
4	anisole	17,8	4,1	6,8	28,7
5	acétate de n-butyle	15,8	3,7	6,8	25,8
6	chloroforme	17,8	3,1	5,7	26,6
7	cyclohexanone	17,8	6,3	5,1	29,2
8	éthyl-éthyl cétone	15,8	7,6	4,7	28,1
9	diméthylsulfoxyde	18,4	16,4	10,2	45
10	N,N-diméthylformamide	17,4	13,7	11,3	42,4
11	acétate d'éthyle	15,8	5,3	7,2	28,3
12	L-lactate d'éthyle	16	7,6	12,5	36,1
13	méthanol	15,1	12,3	22,3	49,7
14	N-méthyl-2-pyrrolidone	18	12,3	7,2	37,5
15	toluène	18	1,4	2	21,4
16	alcool isopropylique	15,8	6,1	16,4	38,3
17	éthanol	15,8	8,8	19,4	44
18	γ-butyrolactone	<b>19</b>	16,5	7,3	42,8
19	méthyl-isobutyl cétone	15,3	6,1	4,1	25,5
20	éther monométhylique de propylène glycol	15,6	6,3	11,6	33,5
21	dichlorométhane	17	7,3	7,1	31,4

22	benzonnitrile	17,4	9	3,3	29,7
23	alcool benzylique	18,4	6,3	13,7	38,4
24	acétate de n-pentyle	15,3	3,1	7	25,4
25	butan-1-ol	15,8	5,7	14,5	36
26	N,N-diméthylacétamide	16,7	11,4 5	10,22	38,37
27	méthyle-éthyle cétone	16	9	<b>5,1</b>	30,1
28	pentan-2-one	15,8	8,2	10,8	34,8
31	octan-1-ol	17	3,3	11,9	32,2
32	(R,S) octan-2-ol	16,2	<b>4,9</b>	11	32,1
33	4-méthyl-2pentanol	15,2 7	3,27	12,3	30,84
34	2-éthyl-hexanol	15,9	3,27	11,86	31,03
35	acétate d'éther monométhylque de propylène glycol	16,1	6,1	6,6	28,8

[0034] On entend par « aprotique », un solvant ne présentant pas d'hydrogène susceptible de réagir avec l'amorceur utilisé en polymérisation.

[0035] Comme exemple de solvant apolaire aprotique, on peut citer le benzène, le toluène, l'éthylbenzène.

5 [0036] Comme exemple de solvant polaire aprotique, on peut citer le tétrahydrofurane, l'anisole.

[0037] Le principe de l'invention consiste à maîtriser les propriétés des copolymères à blocs de type apolaire - *b* - polaire, par exemple de PS-*b*-PMMA, et notamment la forme, les dimensions et la période des nano-domaines de manière à pouvoir les synthétiser de manière reproductible et les utiliser en tant que masques dans des procédés de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA).

10

[0038] Pour cela, la synthèse anionique du copolymère à blocs est réalisée selon un procédé semi-continu en milieu apolaire aprotique, et plus particulièrement dans du toluène. La synthèse du premier bloc apolaire est réalisée préalablement, sous la forme d'un macro-amorceur. Puis, le bloc polaire est synthétisé selon un procédé continu.

15

[0039] Les monomères constitutifs des copolymères à blocs (au nombre de deux au minimum) seront choisis parmi les monomères 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 styrènes silylés, les monomères acryliques tels les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que  
5 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 méthoxypolyéthylèneglycol- polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates  
10 d'alkylèneglycol, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyéthyle, 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  
15 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-polyéthylèneglycolpolypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates  
20 d'alkylèneglycol, les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, 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'anhydride maléique, les maléates ou  
25 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, l'hexène et  
30

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 lactones, lactides, glycolides, carbonates cycliques, les siloxanes, les cas échéants protégés pour être compatible avec les

5 procédés de polymérisation anionique, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

[0040] Comme monomères apolaires, on entend plus particulièrement les monomères vinylique, vinyldénique, diénique, oléfinique, allylique. Ces monomères sont choisis plus particulièrement parmi les monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les

10 styrènes substitués notamment l'alpha-méthylstyrène, ou les styrènes silylés, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, 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.

[0041] Comme monomères polaires, on entend plus particulièrement 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-

20 polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol- 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

25 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'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

30 méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycolpolypropylèneglycol 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'alkylène glycol, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxyéthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1- imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les  
5 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'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy polyalkylène glycol, la 2-vinylpyridine, la  
10 4-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, l'hexène et le 1-octène, les monomères diéniques dont le butadiène, l'isoprène ainsi que les monomères oléfiniques fluorés, et les monomères  
15 vinylidénique, parmi lesquels on peut citer le fluorure de vinylidène, les lactones, lactides, glycolides, carbonates cycliques, les siloxanes, les cas échéants protégés pour être compatible avec les procédés de polymérisation anionique, seuls ou en mélange d'au moins deux monomères précités.

[0042] De préférence les monomères constitutifs des copolymères seront choisis parmi  
20 les monomères styréniques ou (méth)acryliques ou vinylpyridiniques, et plus particulièrement , le styrène et le méthacrylate de méthyle.

[0043] Dans le cas, représentatif, mais non exclusif d'un PS-b-PMMA, pour synthétiser le premier bloc PS sous la forme d'un macro-amorceur, on prépare du Polystyryllithium à partir de styrène et de n-Butyllithium. Pour diminuer la réactivité du polystyryllithium et pouvoir amorcer la polymérisation du monomère MAM (méthacrylate de méthyle)  
25 sans toucher à son groupement carbonyle, on utilise de préférence une unité DPE (1,1-diphényléthylène). Le macro-amorceur ainsi synthétisé est un PS-DPEL (Polystyrène-diphényléthyllithium).

[0044] On préfère utiliser plus d'un équivalent DPE pour un équivalent polystyryllithium  
30 afin d'être assuré d'avoir au moins un équivalent DPE en bout de chaîne du polystyryllithium. De ce fait, il est possible qu'un peu de styrène résiduel réagisse avec la DPE pour former un segment Styrène-DPE-Styrène-DPE en bout de chaîne de PS

qui va amorcer le monomère de MAM. A l'issue de leur synthèse, les copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA peuvent donc avoir entre 1 et 3 unités DPE dans leur chaîne.

[0045] En milieu polaire, tel que le THF, à basse température (<-70°C), le complexe lithié PS-diphényléthyllithium (PS-DPEL) est dissocié, ce qui permet une efficacité d'amorçage du monomère de MAM proche de 100% ainsi qu'une dispersité contrôlée.

[0046] En revanche, en milieu apolaire tel que le toluène à 0°C, l'efficacité d'amorçage du monomère de MAM diminue à 80%. Cette plus faible efficacité d'amorçage implique l'apparition de PS « mort », c'est-à-dire non utilisé pour la copolymérisation et que l'on récupère au final dans la solution comprenant le copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA.

De plus, du fait des réactions secondaires en présence, notamment l'attaque du carbonyle sur l'antépénultième unité monomère, la dispersité augmente. Pour pallier ce problème d'amorçage, on utilise un alcoolate de métal alcalin. Cet alcoolate permet de solvater le complexe macro-amorceur de PS-diphényléthyllithium, ce qui a pour effet d'augmenter l'efficacité d'amorçage et de diminuer les réactions secondaires par l'encombrement stérique apporté.

[0047] Le complexe macro-amorceur PS-DPEL préalablement synthétisé est donc mélangé à un alcoolate de métal alcalin, de préférence du méthoxyéthanolate de Lithium, dans du toluène à une température inférieure à 0°C. Le rapport molaire de méthoxyéthanolate de lithium / macro-amorceur apolaire (PS-DPEL) est compris entre 1 et 10 et de préférence, il est égal à 6.

[0048] Le bloc PMMA est alors synthétisé en milieu toluène à une température inférieure à 0°C en présence de cet alcoolate, afin de diminuer la dispersité et les réactions secondaires. De préférence, un micro-mélangeur, disposé en amont d'un réacteur de polymérisation, permet de mettre en présence très rapidement le MAM et le macro-amorceur et ainsi de diminuer encore davantage les réactions secondaires et la dispersité du bloc PMMA.

[0049] Les deux solutions préalablement préparées de macro-amorceur/alcoolate dans le toluène à une température inférieure à 0°C et de méthacrylate de méthyle dans le toluène à une température inférieure à 0°C sont injectées dans le micro-mélangeur avec un rapport de flux constant. Le mélange ressort du micro-mélangeur avec un flux résultant vers le réacteur de polymérisation.

[0050] La concentration en macro-amorceur dans le mélange issu du micro-mélangeur est généralement comprise entre 95 et 5 et la concentration en monomère polaire

(méthacrylate de méthyle) est comprise entre 5 et 95. De préférence la concentration en macro-amorceur dans le mélange issu du micro-mélangeur est comprise entre 95 et 50, et de manière encore plus préférée entre 85 et 50 et la concentration en monomère polaire (méthacrylate de méthyle) est de préférence comprise entre 5 et 50, et de manière encore plus préférée entre 15 et 50.

[0051] L'utilisation de l'alcoolate permet en outre d'obtenir un bloc PMMA dont la syndiotacticité est comparable à celle d'un PMMA synthétisé dans le THF à basse température, inférieure à  $-70^{\circ}\text{C}$ . Le bloc PMMA présente en effet un taux de triades syndiotactique mesuré par RMN du proton compris entre 70 et 80%.

[0052] Enfin, une fois que l'ensemble des monomères MAM a réagi, les réactions secondaires deviennent prépondérantes. Le copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA obtenu voit la croissance des chaînes PMMA arrêtée par l'attaque du carbonyle sur l'antépénultième unité monomère MAM. Cette réaction est d'autant plus favorisée que, du fait de l'exothermie libérée par la réaction de polymérisation du MAM, la température du milieu réactionnel a augmenté.

[0053] Au niveau de l'application, la Demanderesse a constaté que les copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA synthétisés de manière contrôlée selon la méthode décrite ci-dessus s'auto-assemblent en film mince avec des nano-domaines de formes cylindriques ou lamellaire en fonction des compositions particulières des copolymères et notamment en fonction des ratios entre les blocs apolaires de PS et polaires de PMMA.

[0054] En effet, alors que les copolymères de PS-*b*-PMMA synthétisés classiquement par réaction anionique dans le THF à basse température ( $<-70^{\circ}\text{C}$ ) s'auto-assemblent sous forme de lamelles pour des compositions en PS/PMMA proches de 50/50 et sous forme de cylindres de PMMA pour des compositions de l'ordre de 70/30, la Demanderesse a constaté qu'avec les copolymères à blocs synthétisés de manière contrôlée dans le toluène à  $-20^{\circ}\text{C}$ , il devient possible d'obtenir des lamelles pour des ratios massiques en PS/PMMA compris entre 35/65 et 60/40 et des cylindres de PMMA pour des ratios massiques en PS/PMMA appartenant à la plage de valeurs comprises entre 64/36 et 75/25

[0055] Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention :

**Exemple 1 : Synthèse contrôlée de PS-*b*-PMMA**

[0056] L'installation de polymérisation utilisée est représentée de façon schématique en Figure 1. Une solution du système macro-amorçant est préparée dans une capacité C1 et une solution du monomère 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 micro-mélangeur, comme décrit dans la demande de brevet EP0749987, 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.

[0057] Dans la capacité C1, on prépare une solution à 21.1% massique dans le toluène à 45 °C du système macro-amorceur poly(styryl)CH<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>Li / CH<sub>3</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OLi de rapport molaire 1/6 à  $9.8 \times 10^{-2}$  mol de poly(styryl)CH<sub>2</sub>C(Ph)<sub>2</sub>Li comme cela est décrit dans EP0749987 et EP0524054.

[0058] Dans la capacité C2, on stocke à -15 °C une solution de MAM passé sur tamis moléculaire à 9% massique dans le toluène.

[0059] Le taux de copolymère final visé est de 16.6% massique. La capacité C1 est refroidie à -20 °C et le flux de la solution du système macro-amorceur est réglé à 60 kg/h. Le flux de la solution de MAM 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 MAM est réglé à 34.8 kg/h. Les deux flux sont ensuite mélangés dans le mélangeur statistique puis récupéré dans une capacité C3 où le copolymère est entièrement désactivé par l'ajout d'une solution de méthanol.

[0060] La conversion, déterminée par mesure du taux de solide, est supérieure à 99%.

[0061] Lorsque le taux d'homopolymère PS est trop important, ce qui peut arriver lorsque l'amorçage n'est pas encore assez efficace, une étape supplémentaire consiste à purifier le copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA préalablement synthétisé. Pour cela, le contenu de la capacité C3 est précipité au goutte à goutte dans une capacité C4 sous agitation. La capacité contient un mélange 80/20 volumique de cyclohexane/heptane et 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 à bloc sédimente. Il est ensuite récupéré par élimination du surnageant et filtration. Le ratio cyclohexane/heptane permet de moduler la quantité

d'homopolymère dans le mélange. On obtient, dans la partie précipitée, un mélange de polymères ne contenant que des traces d'homopolymère de PS.

[0062] Après séchage, les caractéristiques du copolymère à blocs sont les suivantes :

Mn = 61.4 kg/mol

5 Mw/Mn = 1.09

Ratio massique PS/PMMA = 66.3/33.7

[0063] Les mesures sont effectuées par SEC (chromatographie d'exclusion stérique). Pour cela les polymères sont solubilisés à 1g/l dans du THF stabilisé au BHT (2,6-Bis(1,1-diméthylethyl)-4-méthylphénol). L'étalonnage est effectué grâce à des étalons  
10 de polystyrène monodisperse. Une double détection par indice de réfraction et UV à 254nm permet de déterminer le pourcentage de polystyrène dans le copolymère. La composition exacte du copolymère est déterminée par RMN 1H sur un appareil Bruker 400, en intégrant les protons aromatiques du styrène (5) et les protons méthoxy du PMMA (3).

15 **Exemple 2 : cartes de contrôle**

[0064] Les Figures 2A et 2B représentent la masse moléculaire du bloc PS dans des copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA synthétisés respectivement selon la méthode classique dans le THF à -78°C et de manière contrôlée dans le toluène à -20°C. Plusieurs copolymères ont été synthétisés selon ces deux méthodes afin de démontrer  
20 que la synthèse en milieu toluène à -20°C permet une meilleure maîtrise de la synthèse des différents blocs et donc une meilleure reproductibilité des copolymères à blocs, si bien que cette synthèse contrôlée permet d'envisager une synthèse de tels copolymères pour une utilisation en tant que masques dans des applications DSA.

[0065] Les copolymères synthétisés et comparés sont des copolymères dont les nano-  
25 domaines présentent une morphologie cylindrique de période  $L_0$  égale à 35nm.

[0066] La masse moléculaire au pic  $M_p$  du bloc PS de chaque copolymère synthétisé a été mesurée par SEC (chromatographie d'exclusion stérique).

[0067] La Figure 2A rassemble la masse moléculaire du bloc PS déterminée pour chaque copolymère obtenu selon une synthèse classique. La Figure 2B rassemble la  
30 masse moléculaire du bloc PS déterminée pour chaque copolymère obtenu selon une synthèse contrôlée dans du toluène à -20°C.

[0068] La valeur  $\sigma$  représente l'écart-type des mesures.

[0069] Les copolymères de PS-*b*-PMMA synthétisés de manière classique dans le THF à -78°C présentent une masse moléculaire de PS moyenne de 39,6 kg/mol et un écart-type de 7,4.

5 [0070] Les copolymères de PS-*b*-PMMA synthétisés de manière contrôlée dans le toluène à -20°C présentent une masse moléculaire de PS moyenne de 38,8 kg/mol et un écart-type de 2.

[0071] Il ressort de ces Figures que l'écart-type est plus important dans le cas des copolymères synthétisés selon la voie classique. La synthèse en milieu toluène à -  
20°C permet par conséquent un meilleur contrôle des copolymères obtenus et une  
10 meilleure maîtrise de leurs propriétés. Ils peuvent donc être synthétisés de manière reproductible et être utilisés dans des applications DSA de manière industrielle.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de contrôle de la synthèse d'un copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, ledit procédé permettant en particulier de contrôler le ratio entre les blocs et de la masse moléculaire de chacun des blocs, ledit copolymère étant un copolymère à blocs destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit contrôle se faisant par polymérisation anionique semi-continue en milieu apolaire aprotique et comprenant les étapes suivantes :
- synthétiser un premier bloc apolaire sous forme d'un macro-amorceur,
  - préparer une solution dudit macro-amorceur préalablement synthétisé en le mélangeant avec un alcoolate de métal alcalin dans un solvant apolaire aprotique,
  - préparer une solution de monomère polaire dans un solvant apolaire aprotique,
  - injecter les deux solutions préalablement préparées de macro-amorceur et de monomère polaire dans un micro-mélangeur, relié à un réacteur de polymérisation, avec un rapport de flux constant,
  - récupérer le copolymère obtenu.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les monomères constitutifs des copolymères sont choisis parmi les monomères styréniques ou (méth)acryliques ou vinylpyridiniques, et plus particulièrement, le styrène et le méthacrylate de méthyle
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'amorceur de polymérisation est le n-butyllithium.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'unique solvant de polymérisation est le toluène ou l'éthylbenzène
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'alcoolate de métal alcalin est du méthoxyéthanolate de lithium et en ce que le rapport molaire de méthoxyéthanolate de lithium / macro-amorceur apolaire est compris entre 1 et 10, et de préférence égal à 6.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la concentration en macro-amorceur apolaire dans le mélange issu du micro-mélangeur est comprise entre 95 et 5, de préférence entre 95 et 50, et de manière encore plus préférée entre

85 et 50 et la concentration en monomère polaire est comprise entre 5 et 95, de préférence entre 5 et 50 et de manière encore plus préférée entre 15 et 50.

5 7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le copolymère à blocs est un copolymère de PS-*b*-PMMA, le premier bloc apolaire se présente sous forme d'un macro-amorceur de PS-diphényléthyllithium (PS-DPEL) et en ce que plus d'un équivalent de diphényléthylène (DPE) sont utilisés pour un équivalent polystyryllithium, lors de l'étape de préparation dudit macro-amorceur de PS-DPEL.

10 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'une étape supplémentaire de purification du copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA obtenu est mise en œuvre par précipitation au goutte à goutte d'une solution de méthanol contenant ledit copolymère à blocs obtenu, dans une solution contenant un mélange de 80/20 volumique de cyclohexane/heptane, puis récupération du copolymère à blocs purifié par élimination du surnageant et filtration.

15 9. Copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, destiné à être utilisé en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit copolymère à blocs étant un copolymère à blocs de PS-*b*-PMMA synthétisé de manière contrôlée conformément au procédé de contrôle selon l'une des revendications 1 à 8, et présentant des nano-domaines sous formes de lamelles lorsque le ratio massique en PS/PMMA est compris  
20 entre 35/65 et 60/40 et sous forme de cylindres lorsque le ratio massique en PS/PMMA est compris entre 64/36 et 75/25.

25 10. Utilisation d'un film de copolymère à blocs contenant au moins deux blocs, dont au moins un bloc apolaire et au moins un bloc polaire, en tant que masque dans un procédé de nano-lithographie par auto-assemblage direct (DSA), ledit film de copolymère à blocs étant synthétisé de manière contrôlée conformément au procédé de contrôle selon l'une des revendications 1 à 8.

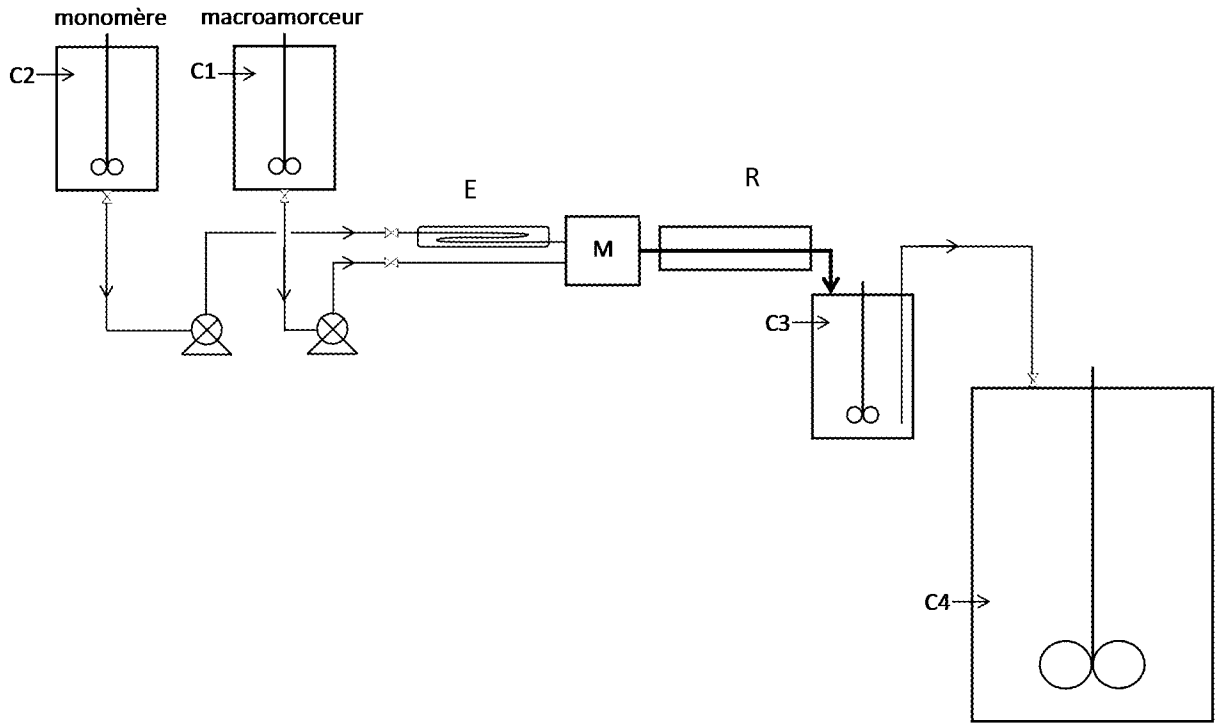


FIG.1

PS-*b*-PMMA C35 (THF, -78°C)

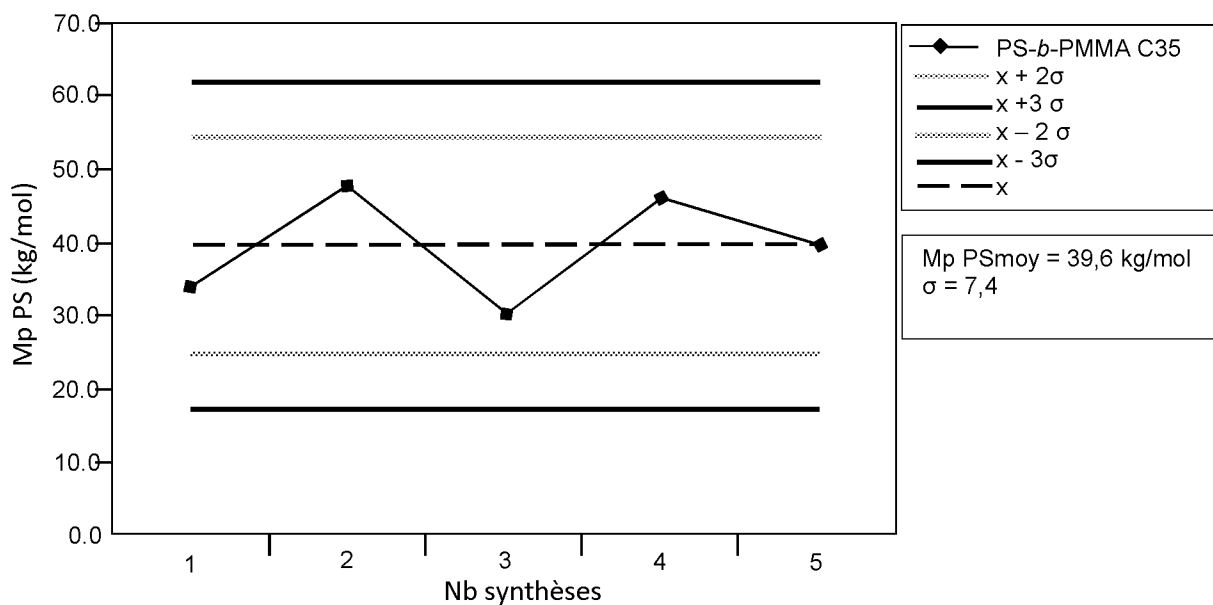


FIG.2A

PS-*b*-PMMA C35 (Toluène, -20°C)

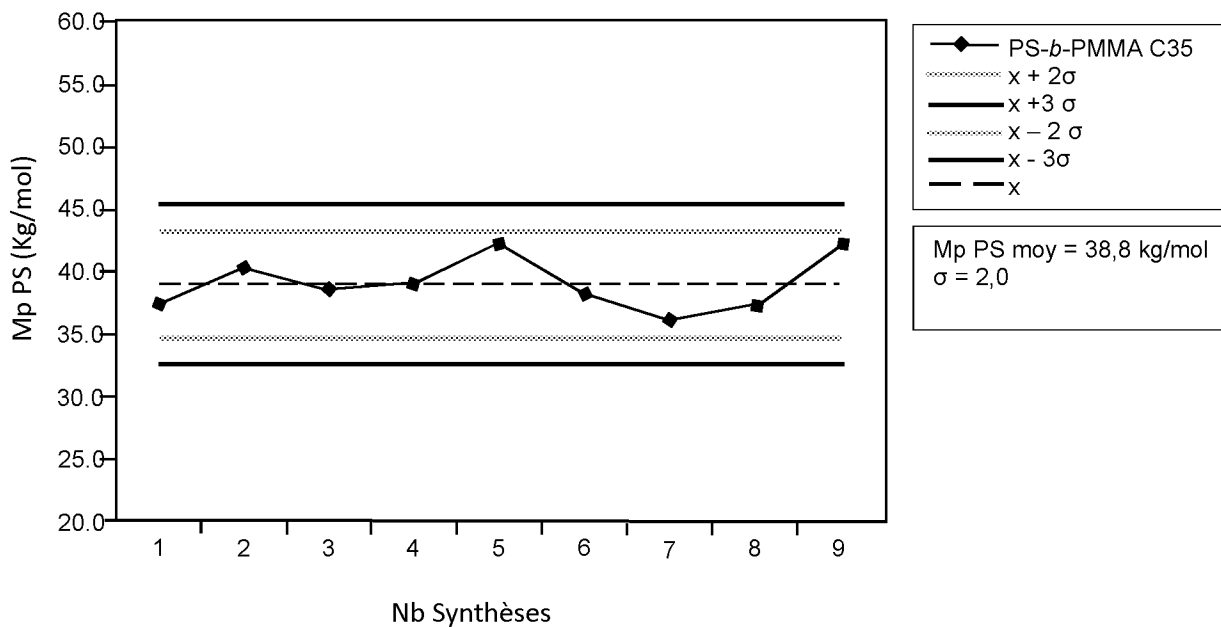


FIG.2B

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2015/053501

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. B82Y30/00 C08F297/02 C09D153/00 G03F7/00  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 B82Y C08F C09D B81C

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 629 393 A (VARSHNEY SUNIL K [BE] ET AL) 13 May 1997 (1997-05-13) column 3, line 52 - column 4, line 31; example 10	9
X,P	----- WO 2015/092241 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 June 2015 (2015-06-25) example 1	1-10
X,P	----- EP 2 829 567 A1 (ARKEMA) 28 January 2015 (2015-01-28) examples 1,5	9,10
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search <b>7 March 2016</b>	Date of mailing of the international search report <b>17/03/2016</b>
--	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer <b>Degrendel, Magali</b>
--	--

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2015/053501

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEVALIER XAVIER ET AL: "Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials: 10-nm-sized features with poly(styrene)--poly(methylmethacrylate)", JOURNAL OF MICRO/NANOLITHOGRAPHY, MEMS, AND MOEMS, SPIE - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, US, vol. 12, no. 3, 1 July 2013 (2013-07-01), page 31102, XP060026372, ISSN: 1932-5150, DOI: 10.1117/1.JMM.12.3.031102 [retrieved on 2013-08-02] paragraph [03.1]	1-10
E	----- WO 2015/189495 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 December 2015 (2015-12-17) examples -----	1-10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053501

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5629393	A	13-05-1997	US 5629393 A
			US 5723559 A
-----			
WO 2015092241	A1	25-06-2015	FR 3014877 A1
			TW 201536825 A
			WO 2015092241 A1
-----			
EP 2829567	A1	28-01-2015	NONE
-----			
WO 2015189495	A1	17-12-2015	FR 3022249 A1
			WO 2015189495 A1
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053501

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. B82Y30/00 C08F297/02 C09D153/00 G03F7/00 ADD.				
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) B82Y C08F C09D B81C				
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche				
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
X	US 5 629 393 A (VARSHNEY SUNIL K [BE] ET AL) 13 mai 1997 (1997-05-13) colonne 3, ligne 52 - colonne 4, ligne 31; exemple 10	9		
X,P	----- WO 2015/092241 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 25 juin 2015 (2015-06-25) exemple 1	1-10		
X,P	----- EP 2 829 567 A1 (ARKEMA) 28 janvier 2015 (2015-01-28) exemples 1,5	9,10		
	----- -/--			
<table border="0" style="width: 100%;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</td> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</td> </tr> </table>			<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe			
* Catégories spéciales de documents cités:				
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  7 mars 2016		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  17/03/2016		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Degrendel, Magali		

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CHEVALIER XAVIER ET AL: "Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials: 10-nm-sized features with poly(styrene)--poly(methylmethacrylate)", JOURNAL OF MICRO/NANOLITHOGRAPHY, MEMS, AND MOEMS, SPIE - INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING, US, vol. 12, no. 3, 1 juillet 2013 (2013-07-01), page 31102, XP060026372, ISSN: 1932-5150, DOI: 10.1117/1.JMM.12.3.031102 [extrait le 2013-08-02] alinéa [03.1]</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10
E	<p>WO 2015/189495 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 décembre 2015 (2015-12-17) exemples</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053501

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5629393	A	13-05-1997	US 5629393 A	13-05-1997
			US 5723559 A	03-03-1998
-----				
WO 2015092241	A1	25-06-2015	FR 3014877 A1	19-06-2015
			TW 201536825 A	01-10-2015
			WO 2015092241 A1	25-06-2015
-----				
EP 2829567	A1	28-01-2015	AUCUN	
-----				
WO 2015189495	A1	17-12-2015	FR 3022249 A1	18-12-2015
			WO 2015189495 A1	17-12-2015
-----				