

PROCEDE DE REALISATION D'UN FILM DE COPOLYMERE A BLOCS SUR UN SUBSTRAT

[Domaine de l'invention]

5 [0001] La présente invention concerne un procédé de réalisation d'un film de copolymère à blocs auto assemblés sur un substrat permettant de neutraliser les énergies interfaciales entre ledit film de copolymère à blocs et le substrat comprenant la formation d'une couche de copolymère statistique apte à neutraliser lesdites énergies interfaciales entre le film de copolymère à blocs et
10 le substrat dans une configuration de films minces.

[0002] Le procédé s'applique au domaine de la lithographie dans lesquels les films de copolymères à blocs constituent des masques de lithographie, du stockage de l'information dans lesquels les films de copolymères à blocs permettent de localiser des particules magnétiques. Le procédé s'applique
15 également à la fabrication de membranes poreuses ou de supports de catalyse pour lesquels un des domaines du copolymère à blocs est dégradé afin d'obtenir une structure poreuse. Le procédé s'applique avantageusement au domaine de la nanolithographie utilisant des masques de copolymères à blocs.

[Art antérieur]

20 [0003] Beaucoup de procédés de lithographie avancée basés sur l'auto-assemblage des copolymères à blocs (BC) font intervenir des masques de PS-b-PMMA ((polystyrène- bloc-poly(méthacrylate de méthyle)). Cependant, le PS est un mauvais masque pour la gravure, car il a une faible résistance aux plasmas inhérents à l'étape de gravure. Par conséquent ce système ne permet
25 pas un transfert optimal des motifs au substrat. De plus, la séparation de phases limitée entre le PS et le PMMA due au faible paramètre de Flory Huggins χ de ce système ne permet pas d'obtenir des tailles de domaines inférieures à la vingtaine de nanomètres limitant de par ce fait la résolution finale du masque. Pour palier à ces défauts, dans « Polylactide-Poly(dimethylsiloxane)-Polylactide
30 Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications». ACS Nano. 4(2): p. 725-732 , Rodwogin, M.D., et al. décrivent

des groupes contenant des atomes de Si ou de Fe, tels que le PDMS (Poly(diméthylsiloxane)), le polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), ou encore le poly(ferrocenylsilane) (PFS) introduits dans les copolymères à blocs servant de masques. Ces copolymères peuvent former des domaines bien
5 séparés similaires à ceux des PS-b-PMMA, mais contrairement à eux, l'oxydation des blocs inorganiques lors des traitements de gravure forme une couche d'oxyde qui est bien plus résistante à la gravure, ce qui permet de garder intact le motif du polymère constituant le masque de lithographie.

[0004] Dans l'article "Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene–Polydimethylsiloxane Block Copolymer". Nano Letters, 2007. 7(7): p. 2046-2050, Jung et Ross suggèrent que le masque idéal de
10 copolymère à blocs doit avoir une forte valeur de χ , et qu'un des blocs doit être fortement résistant à la gravure. Une forte valeur de χ entre les blocs favorise la formation des domaines purs et bien définis sur tout le substrat comme cela est expliqué par Bang, J. et al., dans « Defect-Free Nanoporous Thin Films from
15 ABC Triblock Copolymers ». J. Am. Chem. Soc., 2006. 128: p. 7622, c'est-à-dire une diminution de la rugosité de ligne. χ est égal à 0.04 pour le couple PS/PMMA, à 393K, tandis que pour PS/PDMS (poly(diméthyl siloxane)) il est de 0.191, pour PS/P2VP (poly (2 vinyle pyridine)) il est de 0.178, pour PS/PEO (poly(oxyde d'éthylène)) il est de 0.077 et pour PDMS/PLA (poly(acide lactique))
20 il est de 1.1. Ce paramètre, associé au fort contraste lors de la gravure entre PLA et PDMS, permettent une meilleure définition des domaines et donc d'aller vers des tailles de domaines inférieures à 22 nm. Tous ces systèmes ont montré une bonne organisation avec des domaines ayant une taille limite inférieure à
25 10nm, selon certaines conditions. Cependant, beaucoup de systèmes ayant une forte valeur de χ sont organisés grâce à un recuit par vapeur de solvant, car de trop hautes températures seraient requises pour un recuit thermique, et l'intégrité chimique des blocs ne serait pas obligatoirement conservée.

[0005] On connaît aussi du document WO 2010/115243 un procédé pour
30 réaliser une structure polymère ayant une surface ayant une pluralité de domaines de surfaces fonctionnalisés. La méthode comprend la réalisation d'une composition comprenant au moins un polymère de surface, au moins un

copolymère à blocs et au moins un solvant commun dans laquelle les copolymères à blocs se présentent sous la formule générale A-B-C dans laquelle, A est un polymère de même type que le polymère du polymère de surface et miscible avec le polymère de surface, B étant un polymère non miscible avec le polymère A et C est un groupe terminal qui est une molécule réactive ou un oligomère.

[0006] Parmi les blocs constitutifs des copolymères à blocs qui présentent un intérêt, on peut citer le PDMS car il a déjà été utilisé en lithographie douce, c'est-à-dire non basée sur des interactions avec la lumière, plus précisément en tant que moule ou tampon encreur. Le PDMS possède une des plus faibles températures de transition vitreuse T_g des matériaux polymères. Il a une grande stabilité thermique, une faible absorption aux rayons UV et des chaînes hautement flexibles. De plus, les atomes de Silicium du PDMS lui confèrent une bonne résistance à la gravure ionique réactive (RIE : Reactive Ion Etching), permettant ainsi de correctement transférer le motif formé par les domaines à la couche de substrat.

[0007] Un autre bloc présentant un intérêt que l'on peut avantageusement associer au PDMS est PLA.

[0008] Le poly acide lactique (PLA) se distingue par sa dégradabilité ce qui permet de facilement le dégrader par voie chimique ou plasma lors de l'étape de création du masque de copolymère (il est deux fois plus sensible à la gravure que le PS, ce qui signifie qu'il peut être dégradé bien plus facilement). Il est de plus facile à synthétiser et peu onéreux.

[0009] Il a été démontré à plusieurs reprises que le greffage d'une brosse de copolymère statistique à savoir, l'utilisation d'une brosse de copolymère statistique de PS-*s*-PMMA permettait de contrôler l'énergie de surface du substrat comme on peut le lire chez les auteurs suivants: Mansky, P., et al., « Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes ». Science, 1997. 275: p. 1458-1460, Han, E., et al., "Effect of Composition of Substrate-Modifying Random Copolymers on the Orientation of Symmetric and Asymmetric Diblock Copolymer Domains". Macromolecules, 2008. 41(23): p.

9090-9097, Ryu, D.Y., et al., "Cylindrical Microdomain Orientation of PS-b-PMMA on the Balanced Interfacial Interactions: Composition Effect of Block Copolymers. *Macromolecules*, 2009". 42(13): p. 4902-4906, In, I., et al., "Side-Chain-Grafted Random Copolymer Brushes as Neutral Surfaces for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films". *Langmuir*, 2006. 22(18): p. 7855-7860, Han, E., et al., "Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions. *Macromolecules*, 2009". 42(13): p. 4896-4901 ; afin d'obtenir des morphologies normalement instables, telles que des cylindres perpendiculaires au substrat dans une configuration de film mince pour un copolymère à blocs de PS-b-PMMA. L'énergie de surface du substrat modifié est contrôlée en faisant varier les fractions volumiques en unités de répétition du copolymère statistique. Cette technique est utilisée car elle est simple, rapide et permet de faire varier facilement les énergies de surface afin d'équilibrer les interactions préférentielles entre les domaines du copolymère à blocs et le substrat greffé par le copolymère statistique.

[0010] La plupart des travaux où une brosse de copolymère statistique est utilisée afin de minimiser les énergies de surface, montrent l'utilisation d'une brosse de PS-s-PMMA (copolymère statistique PS/PMMA) pour le contrôle de l'organisation d'un PS-b-PMMA. Ji et al. dans "Generalization of the Use of Random Copolymers To Control the Wetting Behavior of Block Copolymer Films. *Macromolecules*, 2008". 41(23): p. 9098-9103. ont démontré l'utilisation d'un copolymère statistique de PS-s-P2VP afin de contrôler l'orientation d'un PS-b-P2VP, méthodologie semblable à celle utilisée dans le cas du système PS/PMMA.

[0011] Toutefois, le greffage d'une brosse de copolymère statistique nécessite un recuit thermique des films des copolymères statistiques à haute température. En effet, le recuit thermique peut durer jusqu'à 48h dans un four sous vide à une température supérieure à la température de transition vitreuse du copolymère statistique. Cette étape est coûteuse en énergie et en temps.

[0012] La demanderesse a cherché à obtenir un procédé de réalisation d'un film de copolymères à blocs auto assemblés sur un substrat permettant de neutraliser les énergies interfaciales entre ledit film de copolymère à blocs et le substrat qui soit moins onéreux en temps et en énergie que les procédés connus. Le procédé proposé permet avantageusement de contrôler l'orientation de la mésostructure formée par l'auto assemblage du copolymère à blocs et notamment pour une mésostructure de cylindres orientés perpendiculairement au substrat ou des lamelles orientés perpendiculairement au substrat.

[0013] Dans l'article de Kim et al. intitulé « Controlling Orientation and Order in Block Copolymer Thin Films. » Advanced Materials, 20(24): 4851-4856, une autre solution alternative est proposée afin de contrôler l'orientation d'une mésostructure obtenue à partir de l'auto-assemblage de copolymère à blocs. L'étude menée consiste à rajouter de l'homopolymère PS-OH dans la solution contenant le copolymère dibloc PS-b-PEO. Il est démontré par mesure de réflectivité de neutrons que les chaînes de PS-OH forment une fine couche à l'interface film de copolymère à blocs/substrat. Par conséquent, lors d'un recuit permettant de promouvoir l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PEO, l'homopolymère migre vers le substrat et se comporte pareillement à une brosse greffée d'homopolymère. L'homopolymère PS-OH est alors de même nature chimique qu'un des constituants du copolymère à blocs. Cette solution ne comporte pas d'étape de recuit thermique nécessaire au greffage d'une bosse comme décrit précédemment, mais n'aborde pas le problème du contrôle de l'orientation des domaines de copolymères à blocs.

[0014] Peu de travaux font état du contrôle de l'orientation des domaines par l'utilisation de copolymères statistiques ou à gradient dont les monomères constitutifs sont différents au moins en partie de ceux présents dans le copolymère à blocs y compris dans le cas de systèmes autres que le PS-b-PMMA.

[0015] Keen et al. dans "Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-block-poly(d,l-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition. Langmuir, 2012", ont démontré l'utilisation d'un

copolymère statistique de PS-s-PMMA pour contrôler l'orientation d'un PS-b-PLA. Cependant il est important de noter qu'ici un des constituants du copolymère statistique est identique chimiquement à un des constituants du copolymère à blocs.

5 [0016] Cependant, pour certains systèmes tels que le PDMS/PLA, la synthèse de copolymères statistiques à partir des monomères respectifs, permettant d'appliquer l'approche décrite ci-dessus, n'est pas réalisable dans l'état de l'art actuel.

10 [0017] La demanderesse s'est également intéressée à contourner ce problème en réalisant le contrôle des énergies de surfaces entre le substrat et le copolymère à blocs par un matériau de nature chimique différente mais apportant la même finalité en termes de fonctionnalité à savoir l'obtention d'une couche de polymère statistique entre le polymère à blocs et le substrat neutralisant les énergies interfaciales sans étape de greffage.

15 [0018] On pourra en outre se reporter à l'état de la technique constitué par les publications suivantes :

- le document de Ming Jiang et al. Intitulé « Miscibility and Morphologie of AB/C-type blends composed of block copolymères and homopolymer or random copolymer, 2A). Oblends with random copolymer effect », Macromolecular chemistry and Physics, Wiley-VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol.196, n° 3, 1er Mars 1995 (1995-03-01), Pages 803-814, XP000496316,, ISSN :1022-1352, DOI :10.1002/MACP.1995.021960310-pages 805, alinéa 3-page 806, alinéa 2, page 806, tableau 2, page 807, alinéa 2-page 810, alinéa 1. Ce document décrit un procédé de réalisation d'un film de copolymère à blocs auto-assemblés
25 constitué du copolymère à blocs poly(isoprène-b-méthacrylate de méthyle) et du copolymère statistique poly(styrène-acrylonitrile). Les deux copolymères sont de nature chimique différente et non miscibles sous certaines conditions telles que le ratio entre la masse moléculaire en nombre du poly(styrène-acrylonitrile) et la masse moléculaire en nombre du poly-méthacrylate de méthyle ; ou encore le
30 ratio massique entre le poly-méthacrylate de méthyle et le Poly(styrène-acrylonitrile). Cependant le procédé décrit dans ce document ne comprend pas

le dépôt sur un substrat d'une solution contenant un mélange de copolymère à blocs et de copolymère statistique ou à gradient. Les solutions obtenues après mélange du copolymère à blocs et du copolymère statistique sont placées dans des cellules en Téflon pour permettre l'évaporation du solvant, le THF, et ainsi
5 obtenir des films secs (page 806, premier paragraphe). Le Téflon ne sert donc pas de substrat mais simplement de matériau constitutif des cellules d'évaporation. En outre, ce document est une publication scientifique visant à étudier la miscibilité et la morphologie d'un mélange comportant un copolymère à blocs et un copolymère statistique et aucune application (utilisation) d'un tel
10 mélange n'est décrite dans ce document.

- le document de Qingling Zhang et al. Intitulé « Controlled Placement of CdSe Nanoparticles in Diblock Copolymer Templates by Electrophoretic Deposition », NANO LETTERS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol.5 n°2, 1 février 2005 (2005-02-01), pages 357-361, XP009132829, ISSN: 1530-
15 6984, DOI : 10.1021/NL048103T [strait le 2005-01-06] page 358, colonne de gauche, alinéa 2]. Ce document décrit un procédé d'électrodéposition de nanoparticules CdSe au sein des nanopores d'un support. Ce document décrit également un tel support, obtenu à partir d'un film poreux comprenant un réseau de polystyrène, ledit film étant obtenu en traitant un copolymère comprenant des
20 blocs de poly(méthacrylate de méthyle) et des blocs de polystyrène par rayonnement ultra-violet et plasma. Cependant, le procédé décrit dans ce document n'indique pas que le copolymère à blocs et le copolymère statistique sont de nature chimique différente et non miscibles. Au contraire, dans la partie expérimentale page 360 colonne 2, il est indiqué que le copolymère statistique
25 est un poly(styrène-méthacrylate de méthyle) dont les extrémités sont hydroxylées. Le copolymère dibloc étant un poly(styrène-bloc-méthacrylate de méthyle), permet d'affirmer que les deux copolymères sont de même nature chimique et miscibles. En outre, aucune application autre que celle d'un support d'électrodéposition n'est décrite dans le document.

[0019] L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur, en proposant un procédé de réalisation d'un film de copolymères à blocs auto-assemblés et d'orientation contrôlée sur un substrat, ledit procédé consistant à effectuer un dépôt simultané de copolymère à blocs et de copolymère statistique au moyen d'une solution contenant un mélange, de copolymère à blocs et de copolymère statistique de nature chimique différente, puis à effectuer un traitement thermique de recuit permettant la promotion de la ségrégation de phases inhérente à l'auto-assemblage des copolymères à blocs. Le copolymère à blocs et le copolymère statistique formant le mélange sont avantageusement, non miscibles.

[0020] L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé de réalisation d'un film de copolymères à blocs auto assemblés sur un substrat, principalement caractérisé en ce qu'il comprend étapes suivantes :

-Dépôt sur un substrat d'une solution contenant un mélange de copolymère à blocs et de copolymère statistique ou à gradient de nature chimique différente et non miscibles,

-Traitement de recuit permettant la promotion de la ségrégation de phases inhérente à l'auto-assemblage des copolymères à blocs.

[0021] Avantageusement, l'utilisation de copolymères statistiques ou à gradient dont les monomères sont différents de ceux présents respectivement dans chacun des blocs du copolymère à blocs dans la solution déposée, permet de résoudre efficacement le problème exposé ci-dessus et notamment de contrôler l'orientation de la mésostructure formée par l'auto-assemblage d'un copolymère à blocs par un copolymère statistique ne présentant pas de parenté chimique avec le copolymère à blocs.

[0022] L'invention a également pour objet, un film obtenu par le procédé décrit précédemment, ledit film constituant un masque pour les applications de lithographie ou un support pour la localisation de particules magnétiques pour du stockage de l'information ou de guides pour la formation de structures inorganiques,

[0023] L'invention a aussi pour objet, un film obtenu par le procédé décrit ci-dessus, ledit film constituant une membrane poreuse ou un support de catalyseurs après élimination d'un des domaines formés lors de l'auto-assemblage du copolymère à blocs.

5 [0024] Selon d'autres caractéristiques de l'invention :

- Le copolymère à blocs est de formule générale A-b-B ou A-b-B-b-A et le copolymère statistique est de formule générale C-s-D; les monomères du copolymère statistique étant différents de ceux présents respectivement dans chacun des blocs du copolymère à blocs,

10 - Le copolymère à blocs et le copolymère statistique sont non miscibles,

- Avantageusement, le traitement de recuit est obtenu par traitement thermique ou vapeur de solvant ou traitement par micro-onde,

- Le copolymère statistique ou à gradient est préparé par polymérisation radicalaire,

15 - Le copolymère statistique ou à gradient est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée,

- Le copolymère statistique ou à gradient est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides,

20 - Le nitroxyde est le nitroxyde de N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl,

- Le copolymère à bloc est choisi parmi les copolymères di-blocs ou les copolymères tri-blocs linéaires ou en étoile,

- Le copolymère à bloc comprend au moins un bloc PLA et au moins un bloc PDMS,

25 - Le copolymère statistique ou à gradient comprend du méthacrylate de méthyle et du styrène,

- Le traitement de recuit est obtenu par traitement thermique ou par vapeur de solvant ou traitement par micro-onde.

[0025] L'invention concerne également l'utilisation d'un film obtenu par le procédé décrit précédemment à usage de masque pour les applications de lithographie, de support pour le stockage de l'information discrétisé ou de guides pour la création de structures inorganiques.

5 [0026] L'invention concerne aussi l'utilisation d'un film obtenu par le procédé décrit précédemment à usage de membrane poreuse ou de support de catalyseurs.

[0027] 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
10 référence aux figures sur lesquelles :

- la Figure 1 représente quatre images (a), (b), (c), et (d) obtenues selon la technique d'imagerie dénommée microscopie à force atomique (AFM),
- la Figure 2a représente des spectres d'émission d'électron Auger pour un film
15 obtenu par le procédé de dépôt d'une brosse de copolymères statistiques selon l'art antérieur,
- la figure 2b représente des spectres d'émission d'électron Auger pour un film obtenu par le procédé selon l'invention.

[Description détaillée]

20 Les copolymères statistiques ou à gradient :

[0028] On entend par copolymères statistiques ou à gradient dans la présente invention des macromolécules dans lesquelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques.

[0029] Les copolymères statistiques ou à gradient utilisés dans l'invention sont
25 de formule générale C-s-D, leurs monomères constitutifs sont différents de ceux présents respectivement dans chacun des blocs du copolymère à bloc utilisé.

[0030] Les copolymères statistiques peuvent être obtenu par n'importe quelle voie parmi lesquelles on peut citer la polycondensation, la polymérisation par ouverture de cycle, la polymérisation anionique, cationique ou radicalaire cette
30 dernière pouvant être contrôlée ou non. Lorsque les polymères sont préparés

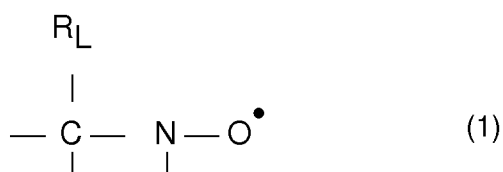
par polymérisation ou télomérisation radicalaire, celle-ci peut être contrôlée par toute technique connue telle que NMP ("Nitroxide Mediated Polymerization"), RAFT ("Reversible Addition and Fragmentation Transfer"), ATRP ("Atom Transfer Radical Polymerization"), INIFERTER ("Initiator-Transfer-Termination"),

5 RITP ("Reverse Iodine Transfer Polymerization"), ITP ("Iodine Transfer Polymerization").

[0031] On privilégiera les procédés de polymérisation ne faisant pas intervenir de métaux. De préférence les polymères sont préparés par polymérisation radicalaire, et plus particulièrement par polymérisation radicalaire contrôlée,

10 encore plus particulièrement par polymérisation contrôlée par les nitroxydes.

[0032] Plus particulièrement les nitroxides issus des alcoxyamines dérivées du radical libre stable (1) sont préférées.



[0033] Dans laquelle le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 15,0342 g/mole. Le radical R_L peut être un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tel qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester $-COOR$ ou un groupement alcoyle $-OR$, ou un groupement phosphonate $-PO(OR)_2$, dès lors qu'il présente une masse molaire supérieure à 15,0342. Le

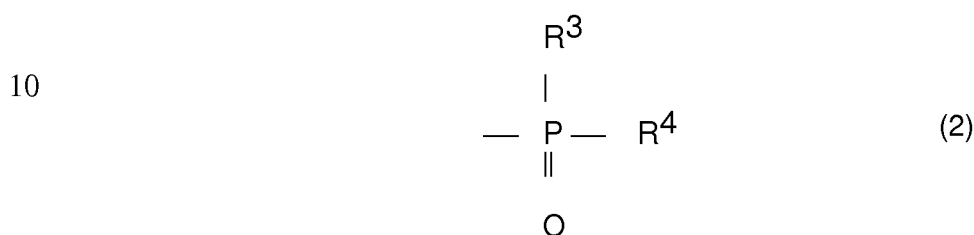
20 radical R_L , monovalent, est dit en position β par rapport à l'atome d'azote du radical nitroxyde. Les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote dans la formule (1) peuvent être liées à des radicaux divers tels qu'un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné comme un radical alkyle, aryle ou aryle-alkyle, comprenant de 1 à 10 atomes de carbone. Il n'est pas exclu que

25 l'atome de carbone et l'atome d'azote dans la formule (1) soient reliés entre eux

30

par l'intermédiaire d'un radical bivalent, de façon à former un cycle. De préférence cependant, les valences restantes de l'atome de carbone et de l'atome d'azote de la formule (1) sont liées à des radicaux monovalents. De préférence, le radical R_L présente une masse molaire supérieure à 30 g/mole.

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



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

[0034] Plus particulièrement les alcoxyamines dérivées des radicaux stables suivants sont préférées :

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- 25 - N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,

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

5 [0035] Les alkoxyamines utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée doivent permettre un bon contrôle de l'enchaînement des monomères. Ainsi elles ne permettent pas toutes un bon contrôle de certains monomères. Par exemples les alkoxyamines dérivées du TEMPO ne permettent de contrôler qu'un nombre limité de monomères, il en va de même pour les alkoxyamines
10 dérivées du 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO). En revanche d'autres alkoxyamines dérivées des nitroxydes répondant à la formule (1), particulièrement celles dérivées des nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus particulièrement celles dérivées du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde permettent d'élargir à un grand
15 nombre de monomère la polymérisation radicalaire contrôlée de ces monomères.

[0036] En outre la température d'ouverture des alkoxyamines influe également sur le facteur économique. L'utilisation de basses températures sera préférée pour minimiser les difficultés industrielles. On préférera donc les alkoxyamines
20 dérivées des nitroxydes répondant à la formule (1), particulièrement celles dérivées des nitroxydes répondant à la formule (2) et encore plus particulièrement celles dérivées du N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde à celles dérivées du TEMPO ou 2,2,5-tri-méthyl-4-phenyl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO).

25 Les monomères constitutifs des copolymères statistiques et des copolymères à blocs :

[0037] Les monomères constitutifs des copolymères statistiques et des copolymères à blocs (au nombre de deux au minimum) seront choisis parmi les monomères vinylique, vinylidénique, diénique, oléfinique, allylique ou
30 (méth)acrylique. Ces monomères sont choisis plus particulièrement parmi les

monomères vinylaromatiques tels que le styrène ou les styrènes substitués notamment l'alpha-méthylstyrène, les monomères acryliques tels que l'acide acrylique ou ses sels, les acrylates d'alkyle, de cycloalkyle ou d'aryle tels que l'acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'éthylhexyle ou de phényle, les acrylates d'hydroxyalkyle tels que l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, les acrylates d'étheralkyle tels que l'acrylate de 2-méthoxyéthyle, les acrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les acrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les acrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les acrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les acrylates d'aminoalkyle tels que l'acrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (ADAME), les acrylates fluorés, les acrylates silylés, les acrylates phosphorés tels que les acrylates de phosphate d'alkylèneglycol, les acrylates de glycidyle, de dicyclopentenyoxyéthyle, les monomères méthacryliques comme l'acide méthacrylique ou ses sels, les méthacrylates d'alkyle, de cycloalkyle, d'alcényle ou d'aryle tels que le méthacrylate de méthyle (MAM), de lauryle, de cyclohexyle, d'allyle, de phényle ou de naphthyle, les méthacrylates d'hydroxyalkyle tels que le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle ou le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, les méthacrylates d'étheralkyle tels que le méthacrylate de 2-éthoxyéthyle, les méthacrylates d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol tels que les méthacrylates de méthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates d'éthoxypolyéthylèneglycol, les méthacrylates de méthoxypolypropylèneglycol, les méthacrylates de méthoxy-polyéthylèneglycol-polypropylèneglycol ou leurs mélanges, les méthacrylates d'aminoalkyle tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (MADAME), les méthacrylates fluorés tels que le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle, les méthacrylates silylés tels que le 3-méthacryloylpropyltriméthylsilane, les méthacrylates phosphorés tels que les méthacrylates de phosphate d'alkylèneglycol, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidone, le méthacrylate d'hydroxy-éthylimidazolidinone, le méthacrylate de 2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)éthyle, l'acrylonitrile, l'acrylamide ou les acrylamides substitués, la 4-acryloylmorpholine, le N-méthylolacrylamide, le méthacrylamide ou les méthacrylamides substitués, le N-méthylolméthacrylamide, le chlorure de

méthacrylamido-propyltriméthyle ammonium (MAPTAC), les méthacrylates de glycidyle, de dicyclopentenxyloxyethyle, l'acide itaconique, l'acide maléique ou ses sels, l'anhydride maléique, les maléates ou hémimaléates d'alkyle ou d'alcoxy- ou aryloxy-polyalkylèneglycol, la vinylpyridine, la vinylpyrrolidinone, les (alcoxy) poly(alkylène glycol) vinyl éther ou divinyl éther, tels que le méthoxy poly(éthylène glycol) vinyl éther, le poly(éthylène glycol) divinyl éther, les monomères oléfiniques, parmi lesquels on peut citer l'éthylène, le butène, 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.

[0038] De préférence les monomères constitutifs des copolymères statistiques seront choisis parmi les monomères styréniques ou (meth)acryliques, et plus particulièrement, le styrène et le méthacrylate de méthyle.

[0039] Concernant la masse moléculaire en nombre des copolymères statistiques utilisés dans l'invention, elle peut être comprise entre 500g/mol et 100 000g/mol et de préférence entre 1000g/mol et 20 000g/mol, et encore plus particulièrement entre de 2000g/mol et 10000g/mol avec un indice de dispersité de 1.00 à 10 et de préférence de 1.05 à 3 en en plus particulièrement entre 1.05 et 2.

[0040] Les copolymères à blocs utilisés dans l'invention peuvent être de tout type (di-blocs, tri-blocs, multi-blocs, à gradient, en étoile) à condition que leurs monomères constitutifs soient de nature chimique différente de ceux présents dans les copolymères statistiques utilisés dans l'invention.

Les copolymères à blocs.

[0041] On entend par « copolymère à blocs », un polymère comprenant au moins deux blocs copolymères tels que définis ci-dessous, 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.

[0042] Les copolymères à blocs utilisés dans l'invention sont sous la formule générale A-b-B ou A-b-B-b-A et peuvent être préparés par toute voie de

synthèse telle que la polymérisation anionique, la polycondensation d'oligomères, la polymérisation par ouverture de cycle, ou encore la polymérisation radicalaire contrôlée.

[0043] Les blocs constitutifs pourront être choisis parmi les blocs suivants:

5 PLA, PDMS, polytriméthyle carbonate (PTMC), polycaprolactone (PCL).

[0044] Selon une variante de l'invention, les copolymères à blocs utilisés dans l'invention seront choisis parmi les suivants :

10 PLA-PDMS, PLA-PDMS-PLA, PTMC-PDMS-PTMC, PCL-PDMS-PCL, PTMC-PCL, PTMC-PCL-PTMC, PCL-PTMC-PCL. Et plus particulièrement PLA-PDMS-PLA, PTMC-PDMS-PTMC.

[0045] Selon une autre variante de l'invention, on pourra également considérer des copolymères à blocs dont un des blocs contient soit du styrène, soit du styrène et au moins un comonomère X, l'autre bloc contenant soit du méthacrylate de méthyle, soit du méthacrylate de méthyle et au moins un comonomère Y, X étant choisi parmi les entités suivantes : styrène hydrogéné ou partiellement hydrogéné, cyclohexadiène, cyclohexène, cyclohexane, styrène substitué par un ou plusieurs groupements alkyle fluoré, ou leur mélanges dans des proportions massiques de X allant de 1 à 99 % et de préférence de 10 à 80 % par rapport au bloc contenant du styrène; Y étant choisi parmi les entités
15 suivantes : (méth)acrylate d'alkyle fluoré, particulièrement le méthacrylate de trifluoro éthyle, (méth) acrylate de diméthyle amino éthyle, les (meth)acrylates globulaires tels que les (méth)acrylates d'isobornyle, isobornyle halogénés, (méth)acrylate d'alkyle halogénés, (méth)acrylate de naphthyle, (meth)acrylate de silsesquioxane oligomérique polyhédral pouvant contenir un groupement fluoré,
20 ou leur mélanges, dans des proportions massiques de Y allant de 1 à 99 % et de préférence de 10 à 80 % par rapport au bloc contenant du méthacrylate de méthyle.

[0046] Selon une autre variante de l'invention, on pourra également considérer des copolymères à blocs dont un des blocs est un carbosilane, l'autre bloc
30 contenant soit du styrène, soit du styrène et au moins un comonomère X, soit du méthacrylate de méthyle, soit du méthacrylate de méthyle et au moins un

comonomère Y, X étant choisi parmi les entités suivantes : styrène hydrogéné ou partiellement hydrogéné, cyclohexadiène, cyclohexène, cyclohexane, styrène substitué par un ou plusieurs groupements alkyle fluoré, ou leur mélanges dans des proportions massiques de X allant de 1 à 99 % et de préférence de 10 à 80 % par rapport au bloc contenant du styrène; Y étant choisi parmi les entités suivantes : (méth)acrylate d'alkyle fluoré, particulièrement le méthacrylate de trifluoro éthyle, (méth)acrylate de diméthyle amino éthyle, les (meth)acrylates globulaires tels que les (méth)acrylates d'isobornyle, isobornyle halogénés, (méth)acrylate d'alkyle halogénés, (méth)acrylate de naphthyle, (meth)acrylate de silsesquioxane oligomérique polyhédral pouvant contenir un groupement fluoré, ou leur mélanges, dans des proportions massiques de Y allant de 1 à 99 % et de préférence de 10 à 80 % par rapport au bloc contenant du méthacrylate de méthyle.

[0047] Concernant la masse moléculaire en nombre des copolymères à blocs utilisés dans l'invention, mesurée par SEC avec des étalons polystyrène, elle peut être comprise entre 2000g/mol et 80 000g/mol et de préférence entre 4000g/mol et 20 000g/mol, et encore plus particulièrement entre 6000g/mol et 15000g/mol avec un indice de dispersité de 1.00 à 2 et de préférence 1.05 et 1.4.

[0048] Les ratios entre les blocs constitutifs seront choisis de la manière suivante :

[0049] Les différentes mésostructures des copolymères à blocs dépendent des fractions volumiques des blocs. Des études théoriques menées par Masten et al. dans « Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymers melts. The Journal of chemical physics, 1999 ». 111(15) : 7139-7146., montrent qu'en faisant varier les fractions volumiques des blocs, les mésostructures peuvent être sphérique, cylindrique, lamellaire, gyroïde etc... Par exemple, une mésostructure montrant un empilement de type hexagonal-compact pourra être obtenue avec des fractions volumiques de ~70% pour un bloc et ~30% pour l'autre bloc.

[0050] Ainsi, pour obtenir des lignes, nous utiliserons un copolymère à blocs linéaire ou non de type AB, ABA, ABC présentant une mesostructure lamellaire. Pour obtenir des plots nous pourrions utiliser le même type de copolymères à blocs mais présentant des mésostructures sphériques ou cylindriques et en dégradant le domaine matrice. Pour obtenir des trous nous pourrions utiliser le même type de copolymères à blocs présentant des mésostructures sphériques ou cylindriques et en dégradant les cylindres ou les sphères de la phase minoritaire.

[0051] De plus, les copolymères à blocs ayant des fortes valeurs de χ , paramètre de Flory-Huggins, auront une forte séparation de phase des blocs. En effet, ce paramètre est relatif aux interactions entre les chaînes de chacun des blocs. Une forte valeur de χ signifie que les blocs s'éloignent le plus possible les uns des autres, ce qui aura pour conséquence une bonne résolution des blocs, et donc une faible rugosité de ligne.

[0052] On privilégiera ainsi des systèmes de copolymères à blocs à paramètre de Flory-Huggins élevé (c'est-à-dire supérieur à 0,1 à 298 K) et plus particulièrement des blocs polymériques contenant des hétéroatomes (atomes autres que C et H), et encore plus particulièrement des atomes de Si.

Ségrégation de phases:

[0053] Les traitements adaptés à la promotion de l'auto-assemblage de copolymères à blocs liée au comportement de ségrégation de peuvent être un recuit thermique, typiquement au-dessus des températures de transition vitreuse (T_g) des blocs, pouvant varier de 10 à 250°C au-dessus de la T_g la plus haute, une exposition à des vapeurs de solvant, ou encore une combinaison de ces deux traitements ou bien un traitement aux microondes. De façon préférée il s'agit d'un traitement thermique dont la température sera fonction des blocs choisis et de la température d'ordre-désordre de la mésostructure. Le cas échéant, par exemple lorsque les blocs seront judicieusement choisis, une simple évaporation du solvant suffira, à température ambiante, à promouvoir l'auto-assemblage du copolymère à bloc.

Les substrats :

[0054] Le procédé de l'invention est applicable sur les substrats suivants : le silicium, le silicium présentant une couche d'oxyde natif ou thermique, le silicium hydrogéné ou halogéné, le germanium, le germanium hydrogéné ou halogéné, le platine et oxydes de platine, le tungstène et oxydes de tungstène, l'or, les nitrures de titane, les graphènes, les résines utilisées par l'homme de l'art en lithographie optique. De préférence la surface est minérale et plus préférentiellement du silicium. De manière encore plus préférentielle, la surface est du silicium présentant une couche d'oxyde natif ou thermique.

[0055] Le procédé de réalisation d'un film de copolymère à blocs auto assemblés sur un substrat selon l'invention comprend :

- une étape de dépôt d'une solution contenant un mélange de copolymère à blocs et de copolymères statistiques ou à gradients selon des techniques connues de l'homme de métier comme par exemple la technique dite « spin coating », « docteur Blade » « knife system », « slot die system » ou leurs combinaisons.

- puis, la solution contenant le mélange de copolymère à blocs et de copolymères statistiques ou à gradients est soumise à un traitement thermique permettant la ségrégation des phases inhérente à l'auto-assemblage des copolymères à blocs ainsi que la hiérarchisation du système copolymère à blocs / copolymère statistique, c'est-à-dire la migration du copolymère statistique entre la couche de copolymère à blocs et le substrat.

[0056] Le procédé de l'invention vise à former une couche contenant le mélange de copolymère à blocs et de copolymères statistiques ou à gradients typiquement inférieure à 300 nm et de préférence inférieure à 100 nm.

[0057] Selon une forme préférée de l'invention, les copolymères à blocs utilisés pour le mélange déposé sur les surfaces traitées par le procédé de l'invention sont de préférence des copolymères di-blocs ou des copolymères tri-blocs linéaires ou en étoile.

[0058] Les surfaces traitées par le procédé de l'invention sont avantageusement utilisées dans les applications de lithographie, de préparation de membranes poreuses ou de supports de catalyse pour lesquels un des

domaines formés lors de l'auto-assemblage du copolymère à blocs est dégradé afin d'obtenir une structure poreuse.

[0059] **Exemples :**

a) Préparation d'un copolymère statistique par polymérisation radicalaire.

- 5 **Exemple 1 :** préparation d'une alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy à partir de l'alcoxyamine commerciale BlocBuilder®MA :

[0060] Dans un ballon de 1L purgé à l'azote, on introduit :

- 226,17 g de BlocBuilder®MA (1 équivalent)
- 68,9 g d'acrylate de 2-hydroxyethyle (1 équivalent)
- 10 - 548 g d'isopropanol

[0061] Le mélange réactionnel est chauffé à reflux (80°C) pendant 4h puis l'isopropanol est évaporé sous vide. On obtient 297 g d'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy sous la forme d'une huile jaune très visqueuse.

Exemple 2 :

- 15 [0062] Protocole expérimental de préparation de polymères Polystyrène / Polyméthacrylate de méthyle (PS/PMMA), à partir de l'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy préparée selon l'exemple 1.

- [0063] Dans un réacteur en acier inoxydable équipé d'un agitateur mécanique et d'une double enveloppe, sont introduits le toluène, ainsi que les monomères
20 tels que le styrène (S), le méthacrylate de méthyle (MMA), et l'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxy. Les ratios massiques entre les différents monomères styrène (S) et méthacrylate de méthyle (MMA), sont décrits dans le tableau 1 ci - après. La charge massique de toluène est fixée à 30% par rapport au milieu réactionnel. Le mélange réactionnel est agité et dégazé par un bullage d'azote à
25 température ambiante pendant 30 minutes.

[0064] La température du milieu réactionnel est alors portée à 115°C. Le temps t=0 est déclenché à température ambiante. La température est maintenue à 115°C tout le long de la polymérisation jusqu'à atteindre une conversion des monomères de l'ordre de 70%. Des prélèvements sont réalisés à intervalles

réguliers afin de déterminer la cinétique de polymérisation par gravimétrie (mesure d'extrait sec).

[0065] Lorsque la conversion de 70% est atteinte, le milieu réactionnel est refroidi à 60°C et le solvant et monomères résiduels sont évaporés sous vide.

5 Après évaporation, la méthyléthylcétone est additionnée au milieu réactionnel en quantité telle que l'on réalise une solution de polymère de l'ordre de 25% massique.

10 [0066] Cette solution de polymère est alors introduite goutte à goutte dans un bécher contenant un non-solvant (l'heptane), de manière à faire précipiter le polymère. Le ratio massique entre solvant et non-solvant (méthyléthylcétone/heptane) est de l'ordre de 1/10. Le polymère précipité est récupéré sous la forme d'une poudre blanche après filtration et séchage.

Copolymères	Etat initial de réaction			Caractéristiques du copolymère				
	Composition massique initiale des monomères S/MMA	Nature de l'amorceur utilisé	Ratio massique d'amorceur par rapport aux monomères S, MMA	%PS ^(a)	Mp ^(a)	Mn ^(a)	Mw ^(a)	Ip ^(a)
1	58/42	alcoxyamine de l'exemple 1	0,03	64%	16 440	11 870	16 670	1,4
2	58/42	alcoxyamine de l'exemple 1	0,02	60%	49 020	23 150	46 280	2,0

15 [0067] Tableau 1

[0068] (a) Déterminés par chromatographie d'exclusion stérique. Les polymères sont solubilisés à 1g/l dans du THF stabilisé au BHT. L'étalonnage est effectué grâce à des étalons de polystyrène mono-disperses. La double détection par indice de réfraction et UV à 254nm permet de déterminer le

20 pourcentage de polystyrène dans le polymère.

b) Synthèse du copolymère à blocs :

Exemple 3 : Synthèse du copolymère triblocs PLA-PDMS-PLA :

[0069] Les produits utilisés pour cette synthèse sont un amorceur et homopolymère HO-PDMS-OH commercialisé par Sigma-Aldrich, un acide lactique racémique, afin d'éviter tout problème lié à la cristallisation, un catalyseur organique pour éviter les problèmes de contamination des métaux, le triazabicyclodécène (TBD) et du toluène.

[0070] Les fractions volumiques des blocs ont été déterminés pour obtenir des cylindres de PLA dans une matrice de PDMS, c'est-à-dire environ 70% de PDMS et 30% de PLA.

Exemple 4 : Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-b-PDMS-b-PLA

[0071] Le copolymère à blocs décrit dans cette étude a été choisi en fonction des besoins de la lithographie, c'est-à-dire des cylindres dans une matrice, utilisés en tant que masques pour la création de trous cylindriques dans un substrat après gravure et dégradation. La morphologie souhaitée est donc des cylindres de PLA dans une matrice de PDMS.

1ère étape :

[0072] - Préparation d'un mélange d'une solution contenant soit 5, soit 10 mg de copolymère statistique PS/PMMA obtenu selon l'exemple 2, et 15 mg de copolymère à blocs PLA/PDMS obtenu selon l'exemple 3, - on complète la solution avec un solvant adéquat, le PGMEA (Propylène Glycol Monométhyl Éther Acétate) jusqu'à 1 g de solution. Ensuite, 100 µL de cette solution sont déposés sur un substrat de silicium d'une surface de 1,4x1,4 cm² par spin-coating durant 30s,

2 ème étape

[0073] - On réalise un recuit : traitement thermique permettant la promotion de la ségrégation de phases. Le substrat sur lequel a été déposée la solution selon l'étape 1 est placé sur une plaque chauffante à 180°C durant 1h30, à une température proche de la température de transition ordre-désordre du copolymère à blocs afin de neutraliser les énergies inter faciales film de polymère/substrat.

[0074] L'exemple décrit, met en évidence la formation d'un réseau hexagonal cylindrique orthogonal de PLA dans une matrice de PDMS à partir d'un mélange de copolymère à blocs PLA-b-PDMS-b-PLA, contenant une fraction volumique de PDMS égale à 72,7%, avec le copolymère statistique PS-s-PMMA contenant 57,8% de PS.

[0075] On pourra se reporter à la figure 1 qui illustre quatre images AFM obtenues selon la technique d'imagerie de microscopie à force atomique (AFM). Les images AFM (a) et (b) correspondent respectivement à un film de PLA-b-PDMS-b-PLA déposé sur une brosse de PS-s-PMMA, et un mélange de 75% massique de PLA-b-PDMS-b-PLA et 25% massique de PS-s-PMMA, sans traitement thermique. Les images (c) et (d) correspondent à (a) et (b) respectivement après un traitement thermique de 1h30 à 180°C.

[0076] On pourra se reporter également à la Figure 2a qui représente des spectres d'émission d'électron Auger pour un film recuit thermiquement à 180°C durant 1h30 composé de PLA-b-PDMS-b-PLA déposé sur une brosse greffé au préalable de PS-s-PMMA, et à titre de comparaison à la figure la figure 2b qui représente des spectres d'émission d'électron Auger pour un film composé d'un mélange de 75/25 % massique de PLA-b-PDMS-b-PLA et PS-s-PMMA respectivement.

[0077] Des analyses de DSC (acronyme de Differential scanning calorimetry) et de SAXS (acronyme de Small-angleX- ray scattering) confirment d'une part, que les mélanges ne sont pas miscibles, et d'autre part, que les structures en masse sont identiques à celle du copolymère à blocs seul, à savoir des structures hexagonales cylindriques.

[0078] Les images de microscopie à force atomique et par exemple l'image (d) de la Figure 1, montrent un réseau hexagonal de cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface dans une matrice de PDMS. Par ailleurs, ces résultats sont similaires à ceux observés lors du greffage de la brosse de PS-stat-PMMA illustré sur l'image (c) de la Figure 1.

[0079] De plus, des analyses d'émission d'électrons Auger, illustrées par les Figure 2a et 2b, démontrent que les comportements des films sont identiques

entre un film de copolymère à blocs déposé sur une brosse de copolymère statistique illustré par la figure 2a (image (a)), et un mélange de 75/25% massique de copolymère à blocs et de copolymère statistique respectivement illustré par la figure 2b (image (b)).

5 [0080] Par conséquent, lors du recuit thermique les chaînes du copolymère statistique PS-s-PMMA migrent vers le substrat et jouent le rôle de couche de neutralisation de la surface vis-à-vis du copolymère à blocs.

[0081] Ainsi, une couche de copolymère statistique est formée entre le film de copolymère à blocs PLA-b-PDMS-b-PLA et le substrat, neutralisant les énergies
10 interfaciales. En conséquence, les domaines de PDMS et de PLA n'ont plus d'interactions préférentielles avec le substrat, et une structure de cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface dans une matrice de PDMS est obtenue lors de l'étape de recuit.

REVENDICATIONS.

1. Procédé de réalisation d'un film de copolymère à blocs auto assemblés sur un substrat, principalement caractérisé en ce qu'il comprend étapes suivantes :
 - Dépôt sur un substrat d'une solution contenant un mélange de copolymère à blocs et de copolymère statistique ou à gradient de nature chimique différente et non miscibles,
 - Traitement de recuit permettant la promotion de la ségrégation de phases inhérente à l'auto-assemblage des copolymères à blocs.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le copolymère à blocs est de formule générale A-b-B ou A-b-B-b-A et le copolymère statistique est de formule générale C-s-D; les monomères du copolymère statistique étant différents de ceux présents respectivement dans chacun des blocs du copolymère à blocs.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère statistique ou à gradient est préparé par polymérisation radicalaire.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère statistique ou à gradient est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère statistique ou à gradient est préparé par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le nitroxyde est le nitroxyde de N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère à bloc est choisi parmi les copolymères di-blocs ou les copolymères tri-blocs linéaires ou en étoile.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le copolymère à bloc comprend au moins un bloc PLA et au moins un bloc PDMS.
- 5 9. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le copolymère statistique ou à gradient comprend du méthacrylate de méthyle et du styrène.
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le traitement de recuit est obtenu par traitement thermique ou vapeur de solvant ou traitement par micro-onde.
- 10 11. Utilisation d'un film obtenu par le procédé selon les revendications 1 à 10, comme masque pour les applications de lithographie ou un support pour la localisation de particules magnétiques pour du stockage de l'information ou de guides pour la formation de structures inorganiques.
- 15 12. Utilisation d'un film obtenu par le procédé selon les revendications 1 à 10, comme membrane poreuse ou un support de catalyseurs après élimination d'un des domaines du copolymère à blocs.
- 13.