

Procédé de préparation de surfaces

L'invention concerne un procédé de préparation par distribution spatiale d'intensité lumineuse de surface en relief promotrice d'ordre et de cohérence spatiale, servant de guide pour l'organisation aux échelles nano- et micrométrique de surcouche sur la surface, en particulier de copolymères à blocs.

En raison de leur capacité à se nanostructurer, l'utilisation des copolymères à blocs dans les domaines de l'électronique ou de l'optoélectronique est maintenant bien connue. Cela est en particulier illustré dans l'article de Cheng et al (ACS nano, Vol. 4, N° 8, 4815-4823, 2010). Il est possible de structurer et de guider l'arrangement des domaines inhérents à la ségrégation des copolymères à blocs à des échelles inférieures à 50 nm, tout en limitant très fortement la densité de défauts de l'organisation.

La structuration recherchée (par exemple, génération des domaines perpendiculaires à la surface ne présentant aucun défaut dans l'arrangement ordonné) nécessite cependant la préparation du support sur lequel le copolymère à blocs est déposé en vue de contrôler l'arrangement des domaines en éliminant les défauts (disclinaisons, dislocations,...). Parmi les possibilités connues, deux techniques sont plus particulièrement employées : l'épitaxie physique (graphoépitaxie) et la chimie épitaxie. Elles reposent toutes les deux sur l'élaboration d'un réseau de motifs (topographiques et chimiques/surfaciques, respectivement) ayant une périodicité plus large que celle du copolymère à blocs mais possédant une commensurabilité avec celle-ci. L'autoassemblage de copolymères à blocs en films minces sur

ce type de surface conduit alors à un réseau bidimensionnel ne présentant pas de défauts (grain unique).

Ces techniques, largement décrites dans la littérature
5 permettent l'arrangement des copolymères à blocs sur de grandes surfaces sans générer de défauts. Cependant la mise en œuvre de ces techniques est longue et coûteuse.

La demanderesse a découvert qu'une surface recouverte par un (co)-polymère comprenant des fonctions isomérisables
10 autorisait, après exposition à une distribution spatiale d'intensité lumineuse, la création de motifs en relief. Ces motifs permettent le dépôt de copolymères à blocs avec une structuration exempte de défauts, lorsque l'épaisseur de la couche de copolymère à blocs recouvrant la surface en
15 reliefs est proprement ajustée, et ceci dans des temps courts et à faible coût. Selon une variante avantageuse de l'invention, le (co)-polymère comprenant les fonctions isomérisables comprend des fonctions réticulables. Cela est particulièrement utile lorsque la solution contenant le
20 copolymère à blocs est susceptible de solubiliser le (co)-polymère contenant les fonctions isomérisables. Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque la solution du copolymère à blocs ne solubilise pas le (co)-polymère comprenant des fonctions isomérisables, il n'est pas nécessaire de
25 disposer de fonctions réticulables sur le (co)-polymère comprenant des fonctions isomérisables.

Le procédé d'auto-assemblage des copolymères à blocs sur une surface traitée selon l'invention est gouverné par des lois thermodynamiques. Par exemple, lorsque l'auto-
30 assemblage conduit à une morphologie de type cylindrique possédant une symétrie de type P6/ mm, chaque cylindre est entouré de 6 cylindres voisins équidistants s'il n'y a pas

de défauts. Pour une morphologie cylindrique possédant une symétrie de type P4/mm, chaque cylindre est entouré de 4 cylindres voisins équidistants s'il n'y a pas de défauts. Il existe plusieurs façons de quantifier la présence de défauts au sein du film de copolymère. La première façon consiste à compter directement le nombre de défauts topologiques au sein du film en évaluant le nombre de plus proches voisins autour du domaine considéré. Par exemple, dans le cas d'une morphologie de type cylindrique possédant une symétrie de type P6/mm, si quatre, cinq ou sept cylindres entourent le domaine considéré, on considérera qu'il y a un défaut. La deuxième façon de rendre compte du degré d'auto-organisation du réseau 2D au sein du film de copolymère à blocs consiste à évaluer la distance moyenne entre les domaines entourant le domaine considéré, en établissant la fonction de distribution de la distance au plus proche voisin des centres de domaines. En effet, le critère de Lindemann formulé originellement pour les systèmes 3D fait état d'un début de fusion du réseau (passage à l'état liquide) lorsque la racine carrée du déplacement des nanodomains, $\langle u(r)^2 \rangle^{1/2}$ où r définit la position du centre du nanodomaine, excède 10% de la période du réseau, p . Par modification de ce critère, il devient possible de l'appliquer aux systèmes 2D bien que ces derniers ne possèdent pas d'ordre à longue portée. Ainsi, à cause de la divergence évoquée, on lui préfère l'écart quadratique moyen des déplacements de deux domaines adjacents, $\langle (u(r+p) - u(r))^2 \rangle$ qui, par définition, est égal à la variance σ^2 . [W.Li, F.Qiu, Y.Yang, and A.C.Shi, Macromolecules 43, 1644 (2010) ; K. Aissou, T. Baron, M. Kogelschatz, and A. Pascale, Macromol. 40, 5054 (2007) ; R.

A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, Adv. Matter. 13, 1152 (2003); R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer, Adv. Matter. 13, 1152 (2003)]. Pour déterminer les défauts topologiques, on utilise classiquement les constructions de Voronoï et/ou les triangulations de Delaunay associées. Après binarisation de l'image, le centre de chaque domaine est identifié. La triangulation de Delaunay et/ou la construction de Voronoï permet ensuite d'identifier le nombre de voisins de premier ordre tandis que la fonction de distribution de la distance au plus proche voisin des centres de domaines permet de quantifier l'écart moyen entre deux plus proches voisins. On peut ainsi quantifier le nombre de défauts. Cette méthode de comptage est décrite dans l'article de Tiron et al. (J. Vac. Sci. Technol. B 29(6), 1071-1023, 2011).

Résumé de l'invention.

L'invention concerne un procédé de préparation par distribution spatiale d'intensité lumineuse de surface en relief promotrice d'ordre et de cohérence spatiale servant de guide pour l'organisation aux échelles nano- et micrométrique de surcouche sur la surface comprenant les étapes suivantes :

25 A : dépôt d'une solution ou dispersion d'au moins un (co)-polymère contenant au moins une fonction isomérisable sur une surface.

B : Evaporation du solvant.

30 C : Irradiation de la surface ainsi traitée selon une distribution spatiale d'intensité lumineuse et création de motifs possédant un relief périodique ou non.

- D : Dépôt d'une solution ou d'une dispersion sur la surface ainsi traitée, d'au moins un nano-objet, constitué d'un assemblage d'atomes, dont au moins une des trois dimensions est inférieure à la demi-longueur d'onde utilisée pour l'irradiation de la surface.
- E : Elimination du solvant par évaporation ou réaction.

Description détaillée.

- Par nano-objet, on entend un assemblage d'atomes, dont au moins une des trois dimensions est inférieure à la demi-longueur d'onde utilisée pour l'irradiation de la surface. Cela peut être des particules, qui peuvent être organiques, inorganiques ou hybrides organiques/inorganiques. Les particules inorganiques peuvent être des particules magnétiques telles que des particules de fer-platine. Les particules organiques peuvent être des molécules cristallines, ou des molécules cristallisant par épitaxie de surface, mais également des structures cœur-écorce (co)-polymériques, des vésicules polymériques ou non, des micelles (co)-polymériques ou non. Par nano-objet, on entend également des (co)-polymères pouvant s'organiser tels que les (co)-polymères cristallins, les (co)-polymères pouvant s'organiser en cristallisant périodiquement, les copolymères à blocs pouvant s'auto-organiser. De préférence, les nano-objets sont des copolymères à blocs. Par dimension, on entend la taille correspondant au pas de l'organisation du nano-objet en domaines, quand il s'agit par exemple des copolymères à blocs. Une définition précise des nano-objets est également donnée par la norme ISO/TS 27687 :2008 :2008-08.

Les (co)-polymères contenant des liaisons isomérisables, et le cas échéant, des fonctions réticulables utilisés dans l'invention, peuvent être de tout type. Ils contiennent au moins une fonction isomérisable sous l'effet d'un apport
5 d'énergie externe. Ils peuvent aussi contenir au moins une fonction autorisant la réticulation du copolymère sous l'effet d'un apport d'énergie. Dans ce dernier cas il convient d'adjoindre une étape supplémentaire C' après l'étape C consistant à réticuler le (co)-polymère contenant
10 au moins une fonction isomérisable et au moins une fonction réticulable. De préférence, les fonctions isomérisables et les fonctions réticulables se situent pendants à la chaîne principale. Par fonction isomérisable, on entend une fonction dont la configuration peut basculer de cis à trans
15 ou de trans à cis. Cela peut, par exemple, être une fonction azoïque ou une double liaison carbone-carbone. Les entités chromophoriques contenant ces doubles liaisons peuvent être choisies parmi les azobenzènes, les amino-stilbènes, les pseudo-stilbènes, les diaryl-alcènes. Ces
20 entités isomérisables sont préférentiellement stimulables à l'aide d'une irradiation monochromatique appropriée dont la longueur d'onde correspond aux bandes d'absorptions du chromophore. De préférence, il s'agit d'entités azobenzène. Les (co)-polymères contenant des liaisons isomérisables et
25 réticulables utilisés dans l'invention présentent des masses moléculaires en poids de 500 à 1000000 g/mol avec une préférence autour de 10000 g/mol.

Par fonction réticulable on entend, une fonction présente sur le (co)-polymère, permettant de créer une liaison entre
30 les chaînes du (co)-polymère constituant la surface « guidante ». Cette fonction peut être une double liaison carbone-carbone ou une fonction permettant de créer une

liaison entre les chaînes telle qu'une fonction hydroxy, epoxy, amine, acide, anhydride, aldéhyde, urée ou isocyanate. De préférence, il s'agit d'une double liaison carbone-carbone telle qu'acrylique, méthacrylique, 5 vinylique. De façon encore préférée il s'agit d'une fonction méthacrylique. La réticulation peut être améliorée en présence d'un monomère multifonctionnel, tel que le divinylbenzène, le butanediol diméthacrylate, le triallylcyanurate. De préférence il s'agit de 10 l'isocyanurate de tris ((2-acryloyloxy) éthyle). On utilise pour déclencher la réticulation un photoinitiateur absorbant dans une plage de longueur d'onde dont le spectre d'absorption ne se superpose pas à celui du ou des chromophores utilisés. En particulier la longueur d'onde 15 correspondant au maximum d'absorption du photoinitiateur ne doit pas se superposer avec celle du chromophore.

On peut citer de manière non limitative les cyanines, la benzophénone, l'acétophénone, la benzoïne ou 2-hydroxy-1,2-di(phényl) éthanone, les éthers dérivés de la benzoïne tel 20 que l'étahnoate de benzoïne, le benzile ou 1,2-diphényléthanedione, les acétals de benzile tel que le α,α -diméthyl acétal de benzile, les oxydes d'acylphosphine, les thioxanthes et leurs dérivés, le fluorène, le pyrène, le bleu de méthylène, la thionine et en particulier l'acétate 25 de thionine, la fluorescéine, l'éosine. On peut aussi déclencher la polymérisation (réticulation du réseau tridimensionnel) par voie thermique.

La synthèse des (co)-polymères contenant des liaisons isomérisables et éventuellement des fonctions réticulables 30 peut se faire de toute manière connue de l'homme du métier. Un exemple type de schéma de synthèse est donné en figure 1.

Les (co)-polymères contenant des liaisons isomérisables, et éventuellement des fonctions réticulables, contenant le cas échéant en plus un monomère multifonctionnel, et le cas échéant un photoinitiateur sont ensuite mis en solution
5 dans un solvant adéquat. Puis la solution est déposée sur une surface. La surface peut être de tout type mais on choisit de préférence une surface utile aux applications électroniques telle que le silicium, la silice oxydée ou non, la silice présentant un traitement de surface, telle
10 qu'une ou plusieurs couches anti-réflectrices ou de hautes réflectivités, le carbone présentant un traitement de surface ou non, les films flexibles à base de polymère, les (co)-polymères, le nitrure de titane. Une fois déposée sur la surface, la solution déposée est soumise à évaporation
15 du solvant.

On structure ensuite la surface selon une topographie donnée par une distribution d'intensité lumineuse, typiquement monochromatique à une longueur d'onde correspondant aux bandes d'absorption du chromophore. En
20 fonction du type d'interférences choisies, on peut ainsi créer des motifs 3D inhérents à la distribution spatiale d'intensité lumineuse. La distribution spatiale d'intensité lumineuse est obtenue :

- plein champ par une figure d'interférence. L'approche
25 plein champ permet d'obtenir sur une surface des motifs simples tels que des lignes ou des cercles concentriques par l'utilisation d'optiques réfractive (lentilles) ou réflective (miroirs). Des motifs plus complexes peuvent être obtenus avec une optique
30 holographique, ou en multipliant les passages.

- de façon ponctuelle en déplaçant un faisceau monochromatique focalisé sur la surface. Ainsi n'importe quel motif peut être obtenu.
- par combinaison de la distribution lumineuse spatiale d'intensité lumineuse plein champ ou ponctuelle.

Dans tous les cas la résolution est limitée à la demi-longueur d'onde de la source créant la distribution spatiale d'intensité lumineuse.

- 10 Lorsque le (co)-polymère contient des fonctions réticulables, la surface ainsi traitée est ensuite soumise à une seconde irradiation à une longueur d'onde permettant la réticulation du copolymère, ce qui permet de figer les motifs préalablement créés.
- 15 On dépose ensuite sur cette surface traitée une solution ou dispersion d'au moins un nano-objet puis on évapore le solvant. On peut également effectuer un recuit thermique ou par solvant pour obtenir un état thermodynamiquement métastable ou stable du ou des nano-objets.
- 20 Lorsque les nano-objets sont des copolymères à blocs, ils sont du type di-blocs, tri-blocs, ou multi-blocs, d'architecture linéaire, ou sous forme de peignes, ou en étoile, ou en altères ainsi que leur mélange, incluant l'homopolymère de chacun des blocs. De préférence il s'agit
- 25 de copolymères di-blocs. Selon une seconde préférence, il s'agit de copolymères tri-blocs. Les copolymères à blocs peuvent contenir des séquences statistiques ou à gradient entre les blocs proprement dits et sont constitués de blocs contenant au moins deux blocs non miscibles entre eux. Si
- 30 l'on considère le cas d'un di-blocs AB, qui correspond à l'assemblage de 2 chaînes A et B liées entre elles par un lien covalent, l'incompatibilité chimique entre les blocs

permet un phénomène appelé « microséparation de phase » reposant sur des interactions répulsives entre blocs. Les copolymères à blocs considérés connus, à titre non exhaustif, pour présenter ce phénomène sont les

5 Polystyrène-b-Poly(méthacrylate de méthyle) PS-b-PMMA, polystyrène-b-polyButadiène PS-b-PB, polystyrène-b-polyisoprène PS-b-PI, polystyrène-b-poly(oxyde d'éthylène) PS-b-PEO, polystyrène-b-poly(diméthylsiloxane) PS-b-PDMS, polystyrène-b-poly(acide lactique) PS-b-PLA, polystyrène-b-

10 poly(4-vinylpyridine) PS-b-P4VP, polystyrène-b-poly(2-vinylpyridine) PS-b-P2VP, polybutadiène-poly(méthacrylate de méthyle) PB-b-PMMA, poly(méthacrylate de méthyle)-b-poly(acrylate de butyle)-b-poly(méthacrylate de méthyle) PMMA-b-PABu-b-PMMA, polystyrène-b-polybutadiène-b-

15 poly(méthacrylate de méthyle), PS-b-PB-b-PMMA, poly(diméthylsiloxane)-b-poly(acide lactique), PLA-b-PDMS, poly(acide lactique)-b-poly(diméthylsiloxane)-b-poly(acide lactique), PLA-b-PDMS-b-PLA. De préférence, il s'agit de PS-b-PMMA, PS-b-PEO, PDMS-b-PS, PLA-PDMS-b-PLA. L'épaisseur

20 de la couche copolymères à blocs doit être suffisante, typiquement de telle sorte que le relief topographique créé par le (co)-polymère contenant des fonctions isomérisables ne soit plus visible en microscopie AFM (microscopie en force atomique), sans toutefois dépasser cet optimum. On

25 obtient alors une organisation du copolymère à blocs selon une topographie précise et exempte de défauts. Les copolymères à blocs peuvent contenir au moins un bloc dégradable. Par dégradable, on entend l'élimination ou la transformation chimique du ou des blocs considérés par

30 traitement à l'aide d'une solution acide ou basique, ou encore par un traitement plasma. On peut aussi combiner les traitements acide ou basique avec un traitement plasma

lorsque le copolymère à bloc contient au moins un bloc dégradable par voie acide ou basique et un bloc dégradable par voie plasma.

- 5 Le procédé de l'invention est utilisé pour fabriquer des surfaces utiles dans les applications pour composants d'optique holographique, pour le stockage volumique de données, pour l'élaboration de surfaces ou matériaux à déformation photo-contrôlée, pour la création de structures
- 10 nanoporeuses ou microporeuses par exemple pour membranes de filtration ou pour batteries, pour le revêtement de surface afin d'obtenir par exemple des surfaces super-hydrophobes, surfaces marbrées, surfaces antiréfléctives, surfaces à effet opalescent, pour la création de guides d'ondes
- 15 optiques ou plasmoniques sur substrats, pour le contrôle des propriétés de transport des matériaux (électronique, acoustique, thermique, électromagnétique...), pour l'élaboration de gabarits à l'échelle nanométrique, ou comme guide à l'assemblage de copolymères à blocs sur une
- 20 surface servant en particulier comme masque de lithographie.

EXEMPLES :

25 Exemple 1 :

Le schéma général pour l'obtention du (co)-polymère isomérisable et réticulable P2 est visible en figure 1.

Le copolymère P1 est obtenu par polymérisation radicalaire.

- 30 Dans un tube de Schlenk, on ajoute 10 ml de tétrahydrofurane (THF), 32,5 mg de méthacrylate d'hydroxyéthyle, 300 mg de méthacrylate de N-éthyl-N-(2-

- hydroxyéthyl)-4-(4-nitrophénylazo)aniline (CAS n° 103553-48-6) (DR1M) et du 2,2'-azobis-(2-méthylpropionitrile) (AIBN), (7% molaire par rapport aux nombre de moles de monomères). La solution est dégazée à l'azote durant 5 minutes. Le tube est ensuite scellé et chauffé sous constante agitation à 60 °C pendant 48 heures. Le copolymère est ensuite isolé par précipitation à l'aide de méthanol, puis filtré et séché sous vide à 60°C pendant 24 heures. Le copolymère a été caractérisé par RMN du proton et sa masse moléculaire en poids (Mw) évaluée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) calibrée avec des échantillons standards de polystyrène (Mw = 10000 g/mol, $I_p = 1,8$, $f_{mol}(HEMA)=0.22$ et $f_{mol}(DR1M)=0.78$ ou I_p est la dispersité du polymère et f_{mol} la fraction molaire).
- 15 Le copolymère P2 est obtenu par estérification du polymère P1 à l'aide du chlorure de méthacryloyle. La réaction est effectuée en présence de N,N,N-triéthyle amine (TEA). 200mg du polymère P1 sont introduits dans un ballon de 50 ml additionné de 15 ml de THF. Le ballon est refroidi à 0°C dans un bain de glace, puis 1 ml de TEA et 12,3 mg de chlorure de méthacryloyle sont introduit. Après une heure, on retire le bain de glace et la réaction se poursuit à température ambiante durant 12 heures. Le copolymère P2 est précipité dans du pentane, filtré puis séché sous vide à 25 température ambiante. Les caractéristiques du copolymère P2 sont Mw = 10500 g/mol, $I_p = 1.7$, $f_{mol}(HEMA)=0.24$ et $f_{mol}(DR1M)=0.76$.

Exemple 2

- 30 Création d'un motif sinusoïdal du copolymère P2 déposé sur un substrat.

Une solution contenant 3% en poids du copolymère P2, l'isocyanurate de tris ((2-acryloyloxy) éthyle) (2.5 % molaire par rapport au nombre de fonctions acrylates sur le copolymère P2), et le photoinitiateur, la cyanine H-Nu 640
5 de chez Spectra Group Ltd (3 % molaire par rapport au nombre total de fonctions acrylates) dans du THF est déposée sur une lame de silice par « spin-coating ». A l'aide d'un interféromètre de Lloyd, on induit ensuite un réseau de lignes parallèles dont le profil topographique
10 sinusoidal est proportionnel à celui de l'illumination monochromatique. On choisit une longueur d'onde λ_w de 532nm correspondant à la bande d'absorption du chromophore azobenzène pour induire la transition trans-cis. Les pas du motif photo-inscrit Λ sont ajustés en variant l'angle
15 d'incidence θ du faisceau d'écriture sur le film (figure 2). La réticulation de la couche de copolymère P2 est obtenue par insolation du motif photo-inscrit à une longueur d'onde λ_f de 686 nm, non résonante avec l'absorption du chromophore azobenzène.

20 La figure 2(a) montre l'évolution de Λ en fonction de θ . Les points expérimentaux carrés sont obtenus en extrayant Λ de transformées de Fourier 2D correspondant à l'image topographique AFM du motif sinusoidal. Les points expérimentaux sont en accord avec la courbe théorique
25 correspondant à l'équation $\Lambda = \lambda_w / 2 \sin \theta$.

La figure 2(b) est une images (2.5 x 2.5 μm) AFM-3D d'une vue topographique des motifs sinusoidaux obtenus pour différents angles θ . On dénombre 7,6 et 5 crêtes lorsque l'angle d'incidence du faisceau θ est égal à 45°, 51° et
30 57°, respectivement.

Exemple 3

Dépôt d'un copolymère di-blocs sur la surface traitée dans l'exemple 2.

On dépose par « spin-coating » sur la surface traitée dans l'exemple 2 une solution à 1% massique dans du benzène d'un copolymère di-blocs Polystyrène-Poly(oxyde d'éthylène) (PS-PEO) de masse moléculaire en nombre de 43 kg/mol ($M_{PS} = 32$ kg/mol, $M_{PEO} = 11$ kg/mol, $f_{PEO} = 0.24$, et $M_w/M_n = 1.06$) mesurée par SEC et étalonnée avec des échantillons de polystyrène standards. Le solvant de dilution est ensuite évaporé puis un recuit dans une vapeur de benzène est alors effectué afin de favoriser l'auto-organisation du copolymère à blocs sur la surface 3D.

La Figure 3 présente une image AFM topographique (1.25 x 1.25 μm) d'un film mince de PS-*b*-PEO auto-organisé sur une surface ayant un profile sinusoïdal selon le procédé d'invention.

Pour cette condition optimale d'épaisseur du film de PS-*b*-PEO ($t \sim 70$ nm) (c'est-à-dire que la surface libre de ce dernier ne présente plus de rugosité périodique liée à un dépôt conforme de la couche de PS-*b*-PEO sur la surface périodique), la couche mince présente des régions dépourvues de défauts topologiques sur des distances allant au delà du micromètre carré comme l'atteste la triangulation de Delaunay associée dans la figure 4. Cette fonction mathématique, établie à partir du centre de masse de chacun des cylindres extrait par binarisation de l'image AFM en niveau de gris, permet de connaître le nombre de plus proches voisins de chaque cylindre avec le code suivant : point rond = 6 voisins, point carré = 5 voisins, et point étoile = 7 voisins. De plus, la présence de 6 pics de premier ordre très fins ainsi que celle des pics de second et troisième ordre clairement définis sur la FFT

(fast transformée de Fourier), (voir encart Figure 3) indique la formation d'un grain unique avec une symétrie hexagonale. Afin de quantifier l'ordre bidimensionnel du film mince présenté sur la Figure 3, l'ordre positionnel a été évalué à l'aide d'une fonction de paire de corrélation, $g(r)$, (voir Figure 5) définie comme la probabilité de trouver un centre de pore à une distance, r , du centre de pore considéré tandis que l'ordre orientationnel est mesuré à l'aide d'une fonction de corrélation orientationnelle, $G_6(r)$, (voir Figure 6) définie en terme d'angle, ϕ , des liaisons (liens fictifs) formées avec ses plus proches voisins (voir annexe jointe pour la définition mathématique des fonctions $g(r)$ et $G_6(r)$). Les résultats montrent que l'enveloppe de la fonction $g(r)$ est correctement ajustée avec une loi de puissance décroissante tandis que celle de $G_6(r) = \text{constant}$. L'interprétation de ces résultats selon la théorie KTHNY (Kosterlitz-Thouless-Halperin-Nelson-Young) (voir tableau 1 ci-dessous) indique la présence d'un ordre cristallin bidimensionnel.

20

	Phase cristalline	Phase hexatique	Phase isotrope
$g(r)$	$g(r) \sim r^{-\eta}$ avec : $0 < \eta \leq 1/3$	$g(r) \sim \exp(-r/\xi_p)$	$g(r) \sim \exp(-r/\xi_p)$
$G_6(r)$	$G_6(r) \equiv 1$	$G_6(r) \sim r^{-\eta}$ avec : $0 < \eta \leq 1/4$	$G_6(r) \sim \exp(-r/\xi_6)$

Tableau 1 : Critères de la théorie KTHNY, appliqués à $g(r)$ et $G_6(r)$, permettant de distinguer les différentes phases. ξ_p et ξ_6 représentent les longueurs de corrélation positionnelle et orientationnelle.

25

La fonction $g(r)$ peut être exprimée de la façon suivante :

$$(éq. 1) \quad g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r_i) \delta(r_j - r) \right\rangle$$

5

où ρ , la densité moyenne de pore, normalise la fonction $g(r)$ de sorte qu'elle tende de façon asymptotique vers l'unité ($g(\infty) \rightarrow 1$) et δ le symbole de Kronecker.

10 La fonction $G_6(r)$ s'exprime de la façon suivante :

$$(éq. 2) \quad G_6(r) \equiv \langle \psi_6^*(r) \psi_6(0) \rangle / G_B(r)$$

où $\psi_6(r)$ le paramètre d'ordre des liaisons orientationnelles est défini selon :

$$15 \quad (éq. 3) \quad \psi_6(r) \equiv \sum_{r_{jk}} \delta(r - r_{jk}) \exp(6 i \phi_{jk})$$

et $G_B(r)$ la fonction d'auto-corrélation de la densité des liaisons normalise $G_6(r)$ à l'unité dans le cas d'un réseau 2D parfait. Dans l'équation 3, les r_{jk} sont les vecteurs positions des centres des liaisons et les ϕ_{jk} sont les angles de liaison par rapport à l'axe x de l'image AFM. Dans le cas d'un réseau hexagonal parfait, $G_6(r)$ est égal à l'unité pour tout r .

25

Exemple 4 (comparatif) :

L'exemple 4 est caractéristique du résultat obtenu lors de l'auto-organisation du même copolymère di-blocs sur une surface non traitée selon le procédé de l'invention (La figure 7 correspond à une image AFM en mode phase de

30

l'auto-organisation caractéristique du PS-b-PEO sans utilisation d'une surface préparée). On y voit de nombreux défauts.

5 Exemple 5 :

Dans cet exemple, on visualise le temps nécessaire pour créer le motif topographique ainsi que sa profondeur, figure 8 (a) et (b) ainsi que l'image AFM du motif créé. La préparation de la surface selon le procédé de l'invention intervient en 600 secondes, ce qui est bien plus rapide que les longues optimisations nécessaires pour obtenir la création de motifs servant au « guidage » de copolymères à blocs par les procédés reportés dans la littérature.

15

20

25

30

Revendications

1. Procédé de préparation par distribution spatiale d'intensité lumineuse de surface en relief promotrice
5 d'ordre et de cohérence spatiale servant de guide pour l'organisation aux échelles nano- et micrométrique de surcouche sur la surface comprenant les étapes suivantes :

A : dépôt d'une solution ou dispersion d'au moins un
10 (co)-polymère contenant au moins une fonction isomérisable sur une surface.

B : Evaporation du solvant.

C : Irradiation de la surface ainsi traitée selon une distribution spatiale d'intensité lumineuse et création
15 de motifs possédant un relief périodique ou non.

D : Dépôt d'une solution ou d'une dispersion sur la surface ainsi traitée, d'au moins un copolymère à blocs, dont au moins une des trois dimensions est inférieure à la demi-longueur d'onde utilisée pour l'irradiation de
20 la surface.

E : Elimination du solvant par évaporation ou réaction.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le (co)-
25 polymère contenant au moins une fonction isomérisable contient au moins une fonction réticulable et comprenant une étape supplémentaire C' après l'étape C consistant à réticuler le (co)-polymère contenant au moins une fonction isomérisable et au moins une fonction réticulable.

30

3. Procédé selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs est un copolymère di-blocs.

4. Procédé selon la revendication 1 dans laquelle le
5 copolymère est un copolymère à bloc dont au moins un des blocs est un bloc dégradable.

5. Procédé selon la revendication 3 dans laquelle le copolymère di-blocs est un PS-b-PMMA, un PS-b-PEO, PS-b-
10 PDMS, PLA-b-PDMS ou un PS-b-PLA.

6. Procédé selon la revendication 1 dans laquelle le copolymère à blocs est un copolymère tri-blocs.

15 7. Procédé selon la revendication 6 dans laquelle le copolymère tri-blocs est un PLA-b-PDMS-b-PLA.

8. Procédé selon les revendications 1 à 2 dans laquelle la
20 fonction isomérisable est une fonction azoïque.

9. Procédé selon la revendication 2 dans laquelle la fonction réticulable est une fonction acrylique ou méthacrylique

25

10. Procédé selon la revendication 2 dans laquelle la solution contenant le (co)-polymère isomérisable et réticulable contient un photoinitiateur.

30 11. Procédé selon la revendication 10 dans laquelle le photoinitiateur est une cyanine.

12. Procédé selon la revendication 2 dans laquelle la solution contenant le (co)-polymère isomérisable et réticulable contient également un monomère multifonctionnel.

5

13. Procédé selon la revendication 12 dans laquelle le monomère multifonctionnel est l'isocyanurate de tris ((2-acryloyloxy) éthyle).

10 14. Surface obtenue selon un procédé selon l'une des revendications 1 à 13.

15 15. Utilisation d'une surface selon la revendication 14 pour fabriquer des surfaces utiles dans les applications pour composants d'optique holographique, pour le stockage volumique de données, pour l'élaboration de surfaces ou matériaux à déformation photo-contrôlée, pour la création de structures nanoporeuses ou microporeuses, par exemple pour membranes de filtration ou pour batteries, pour le revêtement de surface afin d'obtenir par exemple des surfaces super-hydrophobes, surfaces marbrées, surfaces antiréflexives, surfaces à effet opalescent, pour la création de guides d'ondes optiques ou plasmoniques sur substrats, pour le contrôle des propriétés de transport des matériaux (électronique, acoustique, thermique, électromagnétique...), pour l'élaboration de gabarits à l'échelle nanométrique, ou comme guide à l'assemblage de copolymères à blocs sur une surface servant en particulier comme masque de lithographie.

30