Auto-assemblage de copolymères à blocs à haute force de ségrégation dans une configuration de film mince

Chrystilla Reboul

▶ **To cite this version:**

Chrystilla Reboul. Auto-assemblage de copolymères à blocs à haute force de ségrégation dans une configuration de film mince. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR15235 . tel-01017175

HAL Id: tel-01017175
https://theses.hal.science/tel-01017175

Submitted on 2 Jul 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Chrystilla REBOUL**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Polymères

AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À HAUTE FORCE DE SÉGRÉGATION DANS UNE CONFIGURATION DE FILM MINCE

Soutenue le : 16 décembre 2013

Devant la commission d'examen formée de :

Pr. Christophe SINTUREL, CRMD, Université d'Orléans	Rapporteur
Dr. Olivier SOPPERA, IS2M, Université de Mulhouse	Rapporteur
Dr. Raluca TIRON, CEA-LETI, Université de Grenoble	Éxaminateur
Dr. Ilias ILOPPOULOS, GRL, Arkema	Éxaminateur
Pr. Étienne DUGUET, ICMCB, Université de Bordeaux 1	Président
Pr. Georges HADZIIOANNOU, LCPO, Université de Bordeaux 1	Directeur de thèse
Dr. Guillaume FLEURY, LCPO, Université de Bordeaux 1	Invité

Université de Bordeaux 1
Les Sciences et les Technologies au service de l'Homme et de l'Environnement

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO), et plus particulièrement dans le groupe du Professeur Georges Hadziioannou, dans le cadre du projet « MAGNetIc storage media and lithograPHIc processes based on self assembling properties of block COpolymers » (MAGNIPHICO) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR).

J'aimerais tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir consacré une partie de leur temps afin d'évaluer ce travail de thèse.

Je souhaite remercier le Professeur Henri Cramail, directeur du LCPO et professeur de chimie de l'université de Bordeaux 1, pour m'avoir accueillie au sein du LCPO et me donner l'opportunité de réaliser ma thèse dans de bonnes conditions, avec de nombreux équipements fonctionnels, et pour les séminaires internes.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont épaulées durant ces trois années de thèse, et grâce auxquelles j'ai eu la chance de mener à bien mon projet de thèse. C'est pourquoi je les remercie toutes de m'avoir supporté pendant ces trois ans.

Je remercie plus particulièrement mon directeur de thèse, le Pr. Hadziioannou, professeur de chimie de l'université de Bordeaux 1, et mon encadrant, Guillaume Fleury, Maître de conférences de l'université de Bordeaux 1, pour m'avoir proposé un sujet de thèse, pour leur accueil chaleureux au sein du B8, leur apprentissage durant ces trois années dans le domaine des copolymères à blocs et de la lithographie et leur partage de connaissances. Merci pour votre reconnaissance, votre patience et m'avoir permis de clarifier mes envies pour mon futur.

Un grand merci à Cyril Brochon, Maître de conférences de l'université de Bordeaux 1, et à Eric Cloutet, directeur de recherche du CNRS, pour m'avoir aidé au cours de ces années. Et merci Cyril pour toutes tes recettes délicieuses, tes conseils de cuisine, ton soutien et tes conseils dans la course à pieds.

Merci à toutes les personnes partenaires du projet MAGNIPHICO sans qui cette thèse n'aura pas été possible. Christophe, Raluca, Stefan, Xavier, Célia, je vous remercie pour toutes les discussions scientifiques et votre aide.

Je tiens également à remercier Gilles Pecastaings, ingénieur de recherche de l'université de Bordeaux 1, pour tout son temps dépensé à effectuer des images AFM et sa patience. Je remercie aussi Karim Aissou, chargé de recherche du CNRS, pour toutes les discussions scientifiques, ses connaissances et son partage, pour sa patience et son temps.

Un grand merci à tout le personnel sans qui la vie du laboratoire n'aurait pas lieu : Audrey, Aude, Dominique, Mélanie, Catherine, Corine et Bernadette. Merci à tous ceux qui m'ont aidé durant ces trois années et sans qui mon expérience et mon apprentissage n'auraient pas été les mêmes.

Je remercie bien évidemment mes copines : Anne-Laure, Célia et Carine pour m'avoir soutenue pendant ces trois années, remonté le moral et pas laissé tomber, pour m'avoir aidé et pour être mes amies. Je ne saurai leur dire assez merci.

Merci à Jules, Feifei, Antoine, Katherina, Eftyhia, Eleni, Deborah, Paul, Nico, Samira, Lise, Charlotte, Camille, Sylvia, Vincent, Kevin, Winnie, Najim, Romain, Thomas, Wiljan, Veronique, Guillaume, Mareva, Loic, Anne-Laure, Aurélien, Bertrand, pour leur soutien, les fêtes, leur bonne humeur et pour avoir été là tout simplement.

Un énorme merci à Véronica, pour sa gentillesse, sa compréhension, son temps, son soutien, ses explications, pour avoir été présente chaque fois que j'en ai eu besoin. Merci pour TOUT.

Merci à tous les membres du LCPO qui ont fait de cette thèse une véritable aventure. Je vous en suis très reconnaissante.

Je remercie naturellement toute ma famille et mes amis proches que je n'ai pas cités (ils se reconnaîtront). Et plus particulièrement, merci à ma mère, ma belle-mère et mon conjoint qui me supportent depuis toujours, même quand je ne le mérite pas.

Ces trois années de thèse m'ont permis de connaître mes limites, et m'ont beaucoup appris autant d'un point de vue moral que technique. Et pour cela je remercie vraiment toutes les personnes qui ont participé à cette ascension.

LISTE DES ABREVIATIONS

A : ampère

AFM : microscopie à force atomique

AIBN : azobisisobutyronitrile

Auger : spectroscopie d'électrons Auger

b : bloc

CEA : commissariat à l'énergie atomique

$CHCl_3$: chloroforme

CPB : copolymère à blocs

d : diamètre

D : polydispersité

d_{cc} : distance centre à centre

DSC : calorimétrie différentielle à balayage

DM : diiodométhane

DR1M : méthacrylate de N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyle)-4-(4-nitrophenylazo)aniline

DRAM : mémoire dynamique à accès direct

DSA : auto-assemblage guidé

EG : éthylène glycol

Es : énergie de surface

EUV : lithographie extrême ultraviolet

f : fraction volumique

Fe : fer

FFT : transformée de Fourier

g : gramme

GISAXS : diffusion centrale des rayons X en incidence rasante

h : épaisseur

HEMA : méthacrylate d'hydroxyéthyle

ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductors

k : différence de hauteur entre sommets des vagues et polymère

LDL_C : PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA cylindrique

LDL_S : PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA sphérique

L_0 : période des CPB

M : masse molaire d'une unité répétitive

MEB : microscopie électronique à balayage

MEK : méthyle éthyle cétone

MET : microscopie électronique à transmission

mg : milligramme

mL : millilitre

ML2 : lithographie sans masque

MMA : méthacrylate de méthyle

mm : millimètre

M_n : masse molaire

mN/m : milli newton par mètre

MOS : metal-oxide semiconductor

n : indice de réfraction

N : degré de polymérisation

NA : ouverture numérique

NIL : lithographie par nanoimpression

nm : nanomètre

OOT : transition ordre-ordre

OTS : octadecyltrichlorosilane

Pa : Pascal

PB : polybutadiène

PDMS : polydiméthylsiloxane

PDR1M : poly(méthacrylate de N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyle)-4-(4-nitrophenylazo)aniline)

PE : polyéthylène

PEB : polyéthylène butylène

PEO : poly(oxyde d'éthylène)

PFS : polyferrocenyldiméthysilane

PGMEA : propylène glycol monoéthyle éther 1,2-acétone

PHEMA : polyméthacrylate d'hydroxyéthyle

PI : polyisoprène

PIMO : modèle de diffusion moléculaire photo induit

PLA : polylactide

PMMA : polyméthacrylate de méthyle

P_0 : période des reliefs

PP : polypropylène

ppm : partie par million

PS : polystyrène

PVP : polyvinylpyrrolidone

R' : résolution

R : constante des gaz parfaits

RAFT : transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation

RIE : gravure ionique réactive

RMN ^{1}H : spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton

rpm : rotations par minute

S : styrène

SAM : monocouche auto-assemblée

SAXS : diffusion des rayons X aux petits angles

SCFT : self-consistent field theory

SEC : chromatographie d'exclusion stérique

Si : silicium

stat : statistique

T : température

TBD : triazabicyclodécène

t_c : température de cristallisation

T_D : température de dégradation

TEA : N,N,N-triéthyle amine

T_f : température de fusion

Tg : température de transition vitreuse

TGA : analyse thermogravimétrique

THF : tétrahydrofurane

TMAH : tetramethylammonium hydroxide

T_{ODT} : température de transition ordre-désordre

T_{OOT} : température de transition ordre-ordre

V : volt

V_m : volume molaire

w : taux de remplissage des reliefs

XPS : spectroscopie photoélectronique X

λ : longueur d'onde

µm : micromètre

χ : paramètre de Flory-Huggins

δ : paramètre d'Hildebrand

LISTE DES FIGURES

Figure I. 1 : (a) Photo du microprocesseur Intel 4004 commercialisé en 1971. (b) Photo du microprocesseur Intel i7 3770k commercialisé en 2012. ..... **11**
Figure I. 2 : Extrait de la feuille de route de l'ITRS de 2012 pour la lithographie [ITRS, 2012]. **12**
Figure I. 3 : Schéma d'un outil de lithographie optique par projection. **13**
Figure I. 4 : Schéma de réponse d'une résine (a) positive, et (b) négative lors de l'exposition à une source lumineuse après développement. **14**
Figure I. 5 : Schéma d'un outil de lithographie 193 nm à immersion. **17**
Figure I. 6 : Extrait d'Images MEB de structures obtenues dans une résine après gravure par une lithographie 193 nm à immersion dans l'eau [Smith, 2004]. **17**
Figure I. 7 : Schéma du procédé de la lithographie à double exposition. **18**
Figure I. 8 : Image MEB de deux expositions successives : structure d'une demi-période de 15 nm dans une résine HSQ d'épaisseur de 40 nm [Bolten, 2013]. Reproduite avec la permission d'Elsevier, Copyright©2013 .. **19**
Figure I. 9 : Schéma du procédé de lithographie à double motifs. **20**
Figure I. 10 : Images MEB obtenues à chaque étape du procédé de lithographie à immersion et à double motifs [Miao, 2008]. **20**
Figure I. 11 : Schéma du procédé de la lithographie à dédoublement de pas extrait de la présentation de Pain [Pain, 2011]. **21**
Figure I. 12 : Schéma du procédé de la lithographie extrême ultra-violet. **23**
Figure I. 13 : Image MEB d'un réseau de lignes de demi-périodes 40 nm obtenus dans une résine à amplification chimique après insolation à une longueur d'onde de 13 nm [CNRS, 2011]. **24**
Figure I. 14 : Schémas des procédés des différentes lithographies sans masque utilisant en (a) un simple faisceau, en (b) des multi-colonnes et en (c) des multi-faisceaux. **25**
Figure I. 15 : Schéma du procédé de lithographie par nanoimpression thermique. **26**
Figure I. 16 : Schéma du procédé de lithographie par nanoimpression assistée par ultraviolet [Voisin, 2007]. .. **27**
Figure I. 17 : Schéma de quelques architectures possibles pour les CPB. Chaque couleur représente un bloc de polymère avec une séquence linéaire du même monomère, les monomères A, B et C sont en bleu, rouge et vert respectivement [Bates, 1999]. Reproduit avec la permission d'American Institute of Physics, Copyright©1999 ..... **29**
Figure I. 18 : Illustration de la balance entre les contributions enthalpiques et entropiques permettant la séparation de phase. **30**
Figure I. 19 : Illustration de phases désordonnée et ordonnée en fonction de χN. **31**
Figure I. 20 : Schéma des structures sphérique, cylindrique, gyroide et lamellaire pour un copolymère dibloc AB. **32**
Figure I. 21 : Extrait du diagramme de phase théorique calculé par SCFT pour des copolymères diblocs. LAM est la phase lamellaire, HEX est la phase cylindrique hexagonale, GYR est la phase gyroide, BCC est la phase

cubique centrée, FCC est la phase cubique face centrée et DIS est la phase désordonnée [Matsen, 1996]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1996 ..... **33**

Figure I. 22 : Illustration de l'évolution du paramètre χN. (a) Profils de la fonction de densité des segments $\emptyset_A(r)$ selon la direction perpendiculaire des nanodomaines formés, *r*. (b) illustration des nanodomaines formés. (c) définition des différents régimes et des différentes transitions en fonction de χ [Rosedale, 1995]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1995 ..... **34**

Figure I. 23 : Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc PS-*b*-PI avec HPL phase lamellaire perforée [Khandpur, 1995]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1995..... **35**

Figure I. 24 : Schéma de la configuration typique des copolymères diblocs et des copolymères triblocs dans une phase lamellaire. Les chaînes des copolymères triblocs peuvent adopter une configuration pont ou boucle. ... **36**

Figure I. 25 : Diagrammes de phase théorique pour (a) un dibloc AB, et (b) un tribloc ABA [Matsen, 2000]. Reproduits avec la permission d'AIP Publishing LLC, Copyright©2000 ..... **37**

Figure I. 26 : Diagramme de phase théorique pour un tribloc de type ABA où *N* est considéré comme *N*/2 [Matsen, 2012]. Reproduit avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2012 ..... **38**

Figure I. 27 : Représentation schématique de film en section transversale : (a) morphologie lamellaire parallèle obtenue quand $h > L_0$, et quand le bloc bleu a des affinités préférentielles avec les interfaces ; (b) morphologie lamellaire parallèle obtenue quand $h > L_0$, et quand chaque bloc a des affinités préférentielles avec une interface ; (c) morphologie lamellaire perpendiculaire obtenue quand $h < L_0$..... **40**

Figure I. 28 : Illustration (a) d'îlots, et (b) de trous d'un film de CPB. **41**

Figure I. 29 : (a) et (b) Images de microscopie à force atomique (AFM) en mode contact intermittent de films fins de PS-*b*-PB-*b*-PS sur substrat de silicium recuit par vapeur de chloroforme. Les régions noires correspondent aux microdomaines de PB et les blanches aux microdomaines de PS. (c) Profil schématique de la hauteur du film calculé à partir de (a) et (b). (d) Simulation faite pour un film de copolymère tribloc $A_3B_{12}A_3$ en fonction de l'épaisseur du film. Le bloc B est choisi pour avoir des affinités préférentielles avec la surface [Knoll, 2002]. Reproduite avec la permission de The American Physical Society, Copyright©2002..... **43**

Figure I. 30 : Diagramme de phase théorique illustrant les courbes d'énergie libre par chaîne en fonction de l'épaisseur, *h*, du film. La courbe hachurée correspond à une couche de mouillage et les courbes en trait plein et pointillé correspondent à une monocouche et une bicouche [Aissou, 2008]. **44**

Figure I. 31 : Extrait d'images AFM en mode contact intermittent de films fins de PS-*b*-PB déposés sur une couche carbonée et recuits thermiquement durant 18 h à 120°C. L'image de gauche représente la phase et l'image de droite la hauteur [Tsarkova, 2012a]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2012 ..... **45**

Figure I. 32 : Image MET prise sur un îlot d'un film de PS-*b*-PB présentant une nanostructure sphérique de PB [Henkee, 1988]. Reproduite avec la permission de Chapman and Hall Ltd, Copyright © 1988..... **46**

Figure I. 33 : Images MET présentant la structure d'une monocouche de sphères de (a) PB, et (b) PS [Mansky, 1995]. Reproduites avec la permission de Chapman & Hall, Copyright © 1995 ..... **47**

Figure I. 34 : Schéma d'une coupe transversale de films de PS-*b*-PB auto-organisés (a) en sphères de PS, et (b) en sphères de PB [Mansky, 1995]. Adapté avec la permission de Chapman & Hall, Copyright © 1995 ..... **48**

Figure I. 35 : Schémas de structures (a) et (c) lamellaires et cylindriques orientées parallèlement à la surface ; (b) et (d) lamellaires et cylindriques orientées perpendiculairement à la surface ; (e) sphériques. **49**
Figure I. 36 : Images MET illustrant les morphologies des films de PS-*b*-PB-*b*-PS en fonction du taux d'évaporation du solvant lors du dépôt, avec les images des transformées de Fourier correspondantes ; (a) taux rapide (~200 nL/s), (b) taux intermédiaire (~5 nL/s), (c) taux faible (~1,5 nL/s), (d) taux très faible (~0,2 nL/s) [Kim, 1998]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1998 ..... **50**
Figure I. 37 : Illustration schématique du mécanisme de l'évaporation de solvant dans un film mince de CPB. La concentration du solvant, ϕ_S, est fonction de la profondeur du film, r [Kim, 2004]. Adaptée avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2004..... **51**
Figure I. 38 : Diagramme de phase représentant les structures obtenues pour des triblocs (PI-*b*-PS-*b*-PMMA), mélangés avec un ou deux des homopolymères correspondants. I est le PI, S le PS, et M le PMMA. DIS, LAM, HEX, O_{70}, Q_{230} et Q_{214} correspondent aux phases désordonnées, lamellaires, hexagonales et orthorhombiques respectivement [Tureau, 2012]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2012 ..... **54**
Figure I. 39 : Image MET d'un film de 900 nm d'un copolymère dibloc PS-*b*-PMMA après recuit thermique à 230°C montrant la propagation de l'ordre à travers le film. Une brosse de PS-*stat*-PMMA-*stat*-PGMA avec une fraction volumique de PS égale à 70 % est greffée avant dépôt du CPB [Han, 2009]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2009 ..... **56**
Figure I. 40 : Images AFM de topographie (a, c, e, g, i, k et m) et de phase (b, d, f, h, j, l et n) illustrant les morphologies de films de PS-*b*-PMMA après exposition à des vapeurs de chloroforme pour différentes durées : (a, b) 10 h, (c, d) 20 h, (e, f) 40 h, (g, h) 60 h, (i, j) 80 h, (k, l) 100 h et (m, n) 120 h [Xuan, 2004]. Reproduites avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2004 ..... **58**
Figure I. 41 : Schéma d'un microrelief possédant des creux et des crêtes. **61**
Figure I. 42 : Image AFM de phase, 3,8 x 5,2 µm, représentant l'alignement de cylindres de PS dans une matrice de PE-alt-PP à longue portée grâce à la graphoépitaxie. C et T correspondent à crête et trou respectivement. Les trous, d'une profondeur de 95 nm, possèdent une épaisseur de $11/2L_0$, et les crêtes de $3/2L_0$; T1 a une épaisseur de film de $9/2L_0$ et C1 $1/2L_0$ [Sundrani, 2004]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2004 ..... **63**
Figure I. 43 : Représentation d'une auto-organisation d'un PS-*b*-PEP en cylindres parallèles au substrat [Sundrani, 2004]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2004 ..... **63**
Figure I. 44 : Images MEB de films de PS-*b*-PFS déposés sur des substrats graphoépitaxiés avec des largeurs de creux de (a) 500 nm, (b) 320 nm et (c) 240 nm [Cheng, 2002]. Reproduite avec la permission de Clearance Center, Inc., Copyright©2002 ..... **64**
Figure I. 45 : Images MEB de (a) et (b) cylindres parallèles aux tranchées, avec des largeurs de crêtes et de creux de 125 nm et 875 nm respectivement, recuits durant 15 h sous forte pression de vapeur de toluène ; (c) cylindres perpendiculaires aux tranchées, avec des largeurs de crêtes et de creux de 270 nm et 730 nm respectivement, recuits durant 15 h sous faible pression de vapeur de toluène [Jung, 2007]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2007 ..... **65**

Figure I. 46 : Image AFM d'une surface d'un film de PS-*b*-PMMA (L_0=30 nm) après déposition et recuit sur un substrat modifié chimiquement, avec une période de 900 nm [Yang, 2000]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2000 ..... **66**
Figure I. 47 : Procédé de lithographie par faisceau d'électrons utilisé pour former un substrat chimiquement modifié [Tada, 2008]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2008 ..... **67**
Figure I. 48 : Images MEB représentant la morphologie d'un dibloc de PS-*b*-PMMA obtenu sur (a) surface libre, et (b) surface chimiquement modifiée. À droite se situent les images 2D-FFT correspondantes [Tada, 2008]. Adaptées avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2008 ..... **67**
Figure I. 49 : Schéma du procédé permettant de créer une surface chimiquement modifiée. (a) Une monocouche auto-organisée (SAM) de phenylethyltrichlorosilane est déposée sur le substrat. (b) Une couche de résine photosensible recouvre la SAM. (c) Une lithographie dans l'extrême ultraviolet forme des lignes et des espaces d'une période *Ls*. (d) Des rayons X en présence d'oxygène modifient chimiquement les zones de la SAM qui sont à découvert. (e) Retrait de la résine photosensible. (f) Dépôt de PS-*b*-PMMA avec une période L_0. (g) Auto-organisation du CPB après traitement thermique [Kim, 2003]. Adapté avec la permission de Nature Publishing Group, Copyright©2003 ..... **68**
Figure I. 50 : Images MEB vue de haut de mélanges de PS-*b*-PMMA/PS/PMMA s'auto-organisant en lamelles avec une période L_0=70 nm. La surface chimiquement modifiée présente des motifs avec des périodes L_S de 65, 70, 75, 80 nm et des coudes avec des angles de 45°, 90° et 135° [Stoykovich, 2005]. Reproduites avec la permission de The American Association for the Advancement of Science, Copyright©2005 ..... **69**
Figure I. 51 : Procédé couplant la graphoépitaxie et la modification chimique de la surface [Jeong, 2010]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2010 ..... **70**
Figure I. 52 : Images MEB de (a) la morphologie d'un PS-*b*-PMMA dans les tranchées d'une photorésine créées par graphoépitaxie, en encadré se trouve la résine après gravure par lithographie ; (b) PS-*b*-PMMA cylindrique auto-organisé sur le substrat chimiquement modifié ; (c) PS-*b*-PMMA lamellaire auto-organisé sur le substrat chimiquement modifié [Jeong, 2010]. Reproduites avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2010 ..... **70**
Figure I. 53 : Procédé de fabrication d'un substrat chimiquement modifié et de l'auto-organisation d'un PS-*b*-PMMA sur une très large surface [Liu, 2013]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2013 ..... **71**
Figure I. 54 : Image MEB d'un film de PS-*b*-PMMA auto-organisé sur un substrat chimiquement modifié par des rayures de PS comprenant une brosse de PS-*stat*-PMMA, guidant l'organisation. La fraction volumique de PS du copolymère statistique est de 0,43. $L_S = 2L_0$ et W=0,6L_0. Le bloc de PMMA a été retiré par un plasma d'oxygène [Liu, 2013]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2013 ..... **71**
Figure I. 55 : Schéma de la stratégie permettant de former des microdomaines cylindriques de CPB sur un cristal à facettes. (A) Après être découpé, le cristal de saphir est chauffé dans l'air de 1300 à 1500°C pendant 24 h. (B) Sous l'effet de la température, la surface plane de saphir se reconstruit en facettes. (C) Un film de PS-*b*-PEO est déposé. (D) Après exposition à des vapeurs d'o-xylène, le copolymère présente une structure de cylindres de PEO dans une matrice de PS orientés perpendiculairement à la surface. Des images AFM pour les

étapes (A) et (B) sont montrées juste au-dessus. (E) et (F) sont des images AFM de phase obtenues après exposition à des vapeurs d'o-xylène avec des épaisseurs de films de 24 et 34 nm respectivement, sur des surfaces à facettes avec des périodes de 130 et 100 nm et des amplitudes de 14 et 10 nm respectivement. L'échelle de ces images est de 200 nm [Park, 2009b]. Adaptées avec la permission d'American Association for the Advancement of Science, Copyright©2009 ..... **73**

Figure I. 56 : Images AFM de phase de films de PS-*b*-PEO auto-organisés sur des substrats à facettes de saphir, avec des épaisseurs de films de (A) 38 nm, et (B) 47,6 nm, après une exposition de 2 h à des vapeurs de solvant. L'encadré de l'image (B) représente sa transformée de Fourier. L'échelle est de 200 nm. (C) et (D) représentent les simulations des morphologies d'un dibloc AB cylindrique, où les films ont des épaisseurs de $1L_0$ et $1{,}1L_0$ respectivement sur le modèle à facettes dont la période est de $1{,}7L_0$, et L_0 est la période du CPB calculé avec $2\pi/q^*$. Les morphologies représentées en (D) et (F) correspondent aux demi-épaisseurs de (C) et (E) respectivement [Hong, 2012a]. **74**

Figure I. 57 : La courbe en rouge représente l'énergie libre par chaîne d'une orientation parallèle des cylindres par rapport aux arêtes (F_+), et la courbe en bleu d'une orientation perpendiculaire ($F_{//}$), en fonction de la période des facettes. Les énergies libres et la période du substrat facetté sont normalisés par l'énergie libre en masse et la distance de centre à centre entre deux cylindres respectivement. Les points noirs représentent les transitions entre les deux orientations [Hong, 2012a]. **75**

Figure I. 58 : Schéma du procédé de fabrication d'un substrat de nitrure de silicium avec un réseau de (B) trous et (C) de piliers formés à partir d'une monocouche organisée en un réseau hexagonal de sphères de PB dans une matrice de PS. (A) représente une coupe transversale du film de PS-*b*-PB [Park, 1997]. Adapté avec la permission d'American Association for the Advancement of Science, Copyright©1997 ..... **77**

Figure I. 59 : Images MET représentant en (A) et (C) une monocouche de sphères et de cylindres respectivement de PB (zones claires) dans une matrice de PS (zones sombres) avant RIE ; (B) un réseau hexagonal de trous et (D) un réseau d'empreintes, dans un substrat de nitrure de silicium obtenus à partir de (A) et (C) respectivement, après RIE, d'une profondeur d'environ 15 nm [Park, 1997]. Reproduites avec la permission d'American Association for the Advancement of Science, Copyright©1997 ..... **78**

Figure I. 60 : Procédé de formation d'une capacitance MOS. (a) Modèle de trous dans une matrice de PS. (b) Transfert du modèle dans le silicium par gravure SF_6, suivi du retrait de PS par plasma O_2. (c) Oxydation du silicium et dépôt d'une couche d'aluminium. (d) Image MEB du modèle de PS après gravure. Le haut de l'image représente le masque de PS et le bas le transfert du masque dans le silicium [Black, 2001]. Reproduit avec la permission d'AIP Publishing LLC, Copyright©2001 ..... **79**

Figure I. 61 : Procédé de fabrication d'une structure nanoporeuse. (a) Dépôt de la solution de PS-*b*-P4VP. (b) Auto-organisation du CPB grâce à l'exposition du film à des vapeurs de solvant. (c) Reconstruction de la surface par trempe du film dans un bain d'éthanol. (d) Évaporation d'or sur la surface reconstruite. (e) Transfert du modèle nanoporeux dans le substrat avec un plasma CF_4 [Park, 2008]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2008 ..... **80**

Figure I. 62 : Schémas des procédés utilisés au cours de la thèse. (a) Neutralisation des énergies interfaciales entre le film et le substrat, et le film et l'air. Retrait des domaines de PLA et oxydation de la matrice de PDMS. (b) Formation d'un motif sinusoïdal puis auto-organisation du BCP sur ce motif. **82**
Figure I. 63 : Images MEB vues de haut de CPB PS-*b*-PMMA s'auto-assemblant en nanodomaines hexagonaux de cylindres de PMMA dans une matrice de PS avec des périodes, *L*, variant de 22 à 51 nm [Chevalier, 2013]. **84**
Figure I. 64 : Images MEB vues de haut de CPB PS-*b*-PMMA s'auto-assemblant en lamelles de PMMA dans une matrice de PS avec des périodes variant de 19 à 37 nm [Chevalier, 2013]. **84**
Figure II. 1 : Schéma réactionnel de formation des copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA à partir du BlocBuilder® (MAMA-SG1) fournis par Arkema. **107**
Figure II. 2 : Spectre RMN 1H de SM_{73} dans le chloroforme deutéré. **109**
Figure II. 3 : Schéma réactionnel de formation des copolymères à blocs PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA (D) à partir du macro-initiateur HO-PDMS-OH (A), et de D,L-lactide (B), en présence d'un catalyseur organique, le triazabicyclodécène (C). **111**
Figure II. 4 : Chromatogrammes d'exclusion stérique dans le THF de l'homopolymère HO-PDMS-OH en noir, du LDL_S en rouge et du LDL_C en bleu. **113**
Figure II. 5 : Spectres RMN 1H de (a) LDL_S et (b) LDL_C dans le chloroforme deutéré. **114**
Figure II. 6 : Analyse de calorimétrie différentielle à balayage de LDL_S en noir, et LDL_C en rouge, avec une vitesse de 5°C/min. Mesure des températures de transitions vitreuses (Tg) des blocs de PLA et PDMS, de la température de cristallisation (χ_c), et de fusion (T_f) du PDMS. **116**
Figure II. 7 : Analyse thermogravimétrique de LDL_C sous air en rouge, et sous flux d'azote en noir, à 10°C/min. **117**
Figure II. 8 : Analyse thermogravimétrique de LDL_S sous air en rouge, et sous flux d'azote en noir, à 10°C/min **117**
Figure II. 9 : Analyse SAXS du LDL_S à 60°C. **118**
Figure II. 10 : Analyse SAXS du LDL_C à 60°C. **119**
Figure II. 11 : Images de TEM du LDL_C avec une échelle de 100 nm (a), et de 20 nm (b). **120**
Figure II. 12 : Schéma réactionnel de formation du copolymère statistique azobenzène. **120**
Figure II. 13 : Spectre RMN ^{1}H du polymère azobenzène dans le toluène deutéré. **123**
Figure II. 14 : Chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère azobenzène. **124**
Figure II. 15 : Analyse de calorimétrie différentielle à balayage du polymère azobenzène à 20°C/min. **124**
Figure II. 16 : Analyse thermogravimétrique du polymère azobenzène sous air à 10°C/min. **124**
Figure III. 1 : Description des variables influant sur l'auto-organisation contrôlée d'un copolymère à blocs et étudiés lors de ces travaux de thèse. **135**
Figure III. 2 : Diagramme de phase théorique calculé par Matsen [Matsen, 1996] pour un dibloc de type AB. Le trait violet est placé pour une composition *f*=0,20 de PLA. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1996 ..... **137**
Figure III. 3 : Diagrammes de phases expérimentaux pour une série de copolymères diblocs (a) PS-*b*-PI [Khandpur, 1995], (b) PS-*b*-PLA [Zalusky, 2002]. D ou disordered correspondent à une phase non ordonnée, G

ou Ia3d à une phase gyroide, C ou Hex à une phase hexagonale, L ou Lam à une phase lamellaire, Im3m à une phase cubique centrée et HPL à une phase lamellaire perforée. Sur le diagramme (b) les points noirs indiquent les transitions ordre-désordre déterminées par rhéologie. **138**

Figure III. 4 : (a) à (d) sont des images AFM de phase illustrant la nanostructure des films de LDL_S en fonction de la concentration des solutions dans l'acétone déposées à 700 rpm. (e) représente le graphe de l'épaisseur de ces films en fonction des concentrations de ces solutions. **139**

Figure III. 5 : Transformation d'un cylindre dans un réseau hexagonal en une sphère dans un réseau cubique centré par décomposition spinodale. (i) ondulation de l'interface du cylindre (ii) conduisant au découpage du cylindre en plusieurs sphères [Kimishima, 2000]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2000 ..... **141**

Figure III. 6 : Représentation schématique de la conformation des chaînes (a) d'une sphère, (b) d'un cylindre pour un copolymère dibloc. **141**

Figure III. 7: Transformation d'un cylindre hexagonal en une sphère dans un réseau cubique centré par nucléation puis croissance [Matsen, 2001]. Adaptée avec la permission d'American Institute of Physics Publishing LLC, Copyright©2001 ..... **141**

Figure III. 8 : Graphe des paramètres d'interactions entre le PDMS/solvant (■) et le PLA/solvant (●) en fonction du paramètre d'Hildebrand de différents solvants. **143**

Figure III. 9 : Images AFM de phase comparant la nanostructure d'un film mince de LDL_S (a) sans traitement et (b) et (c) après 1 h et 14 h d'exposition à des vapeurs de MEK. **144**

Figure III. 10 : (a) Image AFM 3D topographique, (1x1 µm), correspondant à la Figure III. 9 (c). (b) Coupe obtenue selon la ligne discontinue bleue visible sur l'image (a). **146**

Figure III. 11 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_S en fonction de l'épaisseur du film mince et de la température du recuit thermique d'une durée de 5 min. **148**

Figure III. 12 : Schématisation du mécanisme de saut de diffusion pour un copolymère dibloc. **150**

Figure III. 13 : Schématisation d'une sphère d'un dibloc. **150**

Figure III. 14 : Schéma de la configuration typique des copolymères diblocs et des copolymères triblocs dans une phase lamellaire. Les chaînes des copolymères triblocs peuvent adopter une configuration pont ou boucle. **151**

Figure III. 15 : Schématisation de deux mécanismes possibles pour la diffusion de chaînes de tribloc ABA. (a) Diffusion par marche. (b) Diffusion par double activation [Yokoyama, 2000a]. **152**

Figure III. 16 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_S d'une épaisseur de 60 nm en fonction de la durée du recuit thermique effectué à 80°C. **154**

Figure III. 17 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films minces de LDL_S obtenues en fonction du paramètre d'interaction χ calculé entre le PLA et le solvant. Les films sont recuits thermiquement à 80°C durant 5 min après avoir été déposés à la tournette. En encart les images 2D-FFT. **158**

Figure III. 18 : Schéma illustrant la formation de groupements silanols à la surface d'un substrat de silicium après traitement UV/ozone et solution CARO. **159**

Figure III. 19 : Schéma de mouillabilité d'un liquide. **160**

Figure III. 20 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_S et les images 2D-FFT correspondantes en encart, en fonction de l'énergie de surface du substrat. **162**
Figure III. 21 : Schématisation des configurations envisageables prises par les chaînes d'un tribloc ABA en fonction des interactions préférentielles entre les blocs de PLA et PDMS, en rose et bleu respectivement, et le substrat, en gris, et l'air. **165**
Figure III. 22 : (a) représente le graphe de l'épaisseur des films de LDL_C en fonction des concentrations des solutions. (b), (c), (d) et (e), (f), (g) respectivement sont les images AFM de topologie illustrant l'homogénéité des films minces de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film, et les coupes obtenues selon les lignes continues bleues. (h) à (m) sont les images de phase correspondant aux carrés noirs (îlots) et bleus (vallées) des images (b), (c) et (d). **168**
Figure III. 23 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de LDL_C observées après une exposition de 4 h à différents solvants. **169**
Figure III. 24 : Schéma de l'espacement cylindrique c_0 pour (a) des cylindres couchés, et (b) des cylindres orthogonaux. **170**
Figure III. 25 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure d'une monocouche de LDL_C en fonction de la durée d'un recuit thermique sur une plaque chauffante à 140°C. **172**
Figure III. 26 : Graphe des énergies de surface des films minces des homopolymères PDMS et PLA mesurées par goniométrie en fonction de la température du recuit thermique. **173**
Figure III. 27 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure des films minces de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film et de la température du recuit thermique d'une durée de 1h30. ..... **175**
Figure III. 28 : Graphe des énergies de surface des films de copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA en fonction de la fraction volumique en PS. **177**
Figure III. 29 : Calculs des énergies interfaciales entre le PDMS ou le PLA et les brosses de PS-*stat*-PMMA à partir de l'Equation III. 3. ..... **179**
Figure III. 30 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_C en fonction de fv_{PS} contenus dans la brosse de copolymère statistique, et des brosses des homopolymères PDMS-OH et PLA-OH. L'épaisseur initiale des films est de 29 nm. Les films n'ont subi aucun traitement thermique. **180**
Figure III. 31 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_C en fonction de fv_{PS} contenus dans la brosse de copolymère statistique, et des brosses des homopolymères PDMS-OH et PLA-OH. L'épaisseur initiale des films est de 29 nm. Les films sont recuits thermiquement à 180°C durant 1h30. En encart se situent les images 2D-FFT. **182**
Figure III. 32 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure d'une monocouche de films de LDL_C en fonction de la durée du recuit thermique à 140°C. Le substrat de silicium est greffé par une brosse de $SM_{52,3}$. **184**
Figure III. 33 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films minces de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film après un traitement thermique à 180°C durant 1h30. Le substrat de silicium est greffé d'une brosse de $SM_{52,3}$. **185**
Figure IV. 1 : Analyses de SAXS des mélanges de LDL_C avec $SM_{52,3}$ faites à 60 °C. Les noms correspondent à $LDL_C/SM_{52,3}$ %. Les flèches permettent de suivre l'évolution des pics. **200**

Figure IV. 2 : Analyses de DSC des mélanges de LDL_C avec $SM_{52,3}$ faites à température ambiante. Les noms correspondent à $LDL_C/SM_{52,3}$ %. **201**
Figure IV. 3 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de mélanges de LDL_C avec l'homopolymère HO-PDMS-OH en fonction de la fraction massique de ces deux polymères (%) avant post traitement et après un recuit thermique des films de 5 min à 140°C. **203**
Figure IV. 4 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films d'un mélange de LDL_C avec l'homopolymère PLA-OH, à raison d'un rapport massique de 75/25. L'image (a) correspond au film obtenu sans post-traitement, et l'image (b) à la nanostructure du film après traitement thermique à 180°C durant 1h30. **204**
Figure IV. 5 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de mélanges de LDL_C avec $SM_{52,3}$ en fonction de la fraction massique de ces deux polymères (%) avant post-traitement et après un recuit thermique des films à 180°C durant 1h30. *L* correspond à la période du film calculée par la FFT. En encart en bas à droite se trouvent les images 2D-FFT correspondant aux images de phase de 1x1 µm. **207**
Figure IV. 6 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de mélanges de LDL_C avec $SM_{57,8}$ en fonction de la fraction massique de ces deux polymères (%) avant post-traitement et après un recuit thermique des films à 180°C durant 1h30. *L* correspond à la période du film calculée par la FFT. En encart en bas à droite se trouvent les images 2D-FFT correspondant aux images de phase de 1x1 µm. **208**
Figure IV. 7 : Schéma d'un film exposé à des électrons Auger. **210**
Figure IV. 8 : Profil de concentration atomique d'un substrat de silicium. **211**
Figure IV. 9 : Profil de concentration atomique d'un film de $SM_{52,3}$ déposé à partir d'une solution de 20 mg/g après un traitement thermique de 48 h à 170 °C (a) avant, et (b) après lavement dans un bain de PGMEA. ... **212**
Figure IV. 10 : (a) et (b) sont respectivement le profil de concentration atomique et la coupe d'un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ puis recuit thermiquement à 180°C durant 1h30. ..... **214**
Figure IV. 11 : Profils de concentration atomique. (a) est obtenu pour un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ et (b), (c) et (d) pour des mélanges de $LDL_C/SM_{52,3}$ de 99,7/0,3, 75/25 et 60/40 % respectivement. Les films ont été recuits thermiquement à 180°C durant 1h30. ..... **217**
Figure V. 1 : Schématisation de l'interféromètre de Lloyd [Aissou, 2013]. Adaptée avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2013 ..... **229**
Figure V. 2 : Schéma du procédé de création d'une surface à relief contrôlé suivie de l'auto-organisation d'un film de CPB sur cette même surface [Aissou, 2013]. Adapté avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2013 ..... **230**
Figure V. 3 : Image AFM de phase d'un film de PS-*b*-PEO parfaitement auto-organisé en un réseau hexagonal de cylindres de PEO dans une matrice de PS après une exposition à un mélange de vapeurs de benzène et d'eau. L'image 2D-FFT en encart montre l'ordre à longue portée de l'image de phase [Aissou, 2013]. Copiée avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2013 ..... **230**
Figure V. 4 : Configuration trans et cis du groupement pendant azobenzène [Hua, 1999]. **231**
Figure V. 5 : Mécanisme de rotation et d'inversion de l'isomérisation trans-cis-trans. (a) et (b) correspondent aux états de transition de rotation et d'inversement respectivement [Hua, 1999]. **232**

Figure V. 6 : Graphe des périodes, Λ, théoriques (points rouges) et expérimentales (carrés noirs) en fonction de l'angle incident θ entre le film et le miroir. **234**

Figure V. 7 : Images AFM de topologies représentant les vagues obtenues en fonction des différentes périodes Λ (nm). **234**

Figure V. 8 : Les images AFM de topologie (c), (g), (k), (o) et (s) correspondent aux images AFM de topologie (a), (e), (i), (m) et (q) après traitement thermique de 1 h à 80, 100, 140, 160 et 180°C respectivement. Les profils à droite de chaque image correspondent aux coupes bleues respectivement, avec la profondeur en axe des ordonnées en nm et l'axe des abscisses en µm. L'angle incident est de 65°, la période moyenne est de 303 nm. **236**

Figure V. 9 : Images AFM de phase 1x1 µm illustrant la nanostructure des films de LDL_C déposés sur des surfaces à vagues, dont la période moyenne est de 300 nm, en fonction de l'épaisseur du film de LDL_C mesurée sur surface libre. **239**

Figure V. 10 : Images AFM de topologie 2x2 µm et profils correspondant illustrant la nanostructure des films de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film de LDL_C mesurée sur surface libre. La période des vagues est d'environ 300 nm. **239**

Figure V. 11 : Schéma vue de haut d'un copolymère à blocs cylindrique auto-organisé sur une surface à relief contrôlé et confiné dans les vagues. **240**

Figure V. 12 : (a), (c), (e), (g) Images AFM de phase illustrant la nanostructure des films de LDL_C, d'une épaisseur sur surface libre de 29 nm, en fonction de la période des vagues sur une surface de 1x1 µm². (b), (d), (f), (h) Images de topologie et coupe correspondantes. **242**

Figure V. 13 : Schéma d'un film de LDL_C déposé sur une surface à relief contrôlé avec les positions des images AFM collectées. **243**

Figure V. 14 : (a), (b), (c), et leur agrandissement (g), (h), (i) respectivement sont des images AFM de phase illustrant la nanostructure des films de LDL_C en fonction de l'amplitude des reliefs pour une épaisseur de LDL_C de 29 nm. (d), (e), (f) sont des images de topologie complétées d'une coupe obtenue selon les lignes continues bleues. **245**

Figure VI. 1 : Schéma illustrant le principe de la tournette. **262**

Figure VI. 2 : Schéma d'exposition d'un film à des vapeurs de solvant dans un dessiccateur. **263**

Figure VI. 3 : (a) Schématisation d'une nanostructure hexagonale sphérique ou cylindrique vue de haut. (b) Schématisation de l'image 2D-FFT correspondante. Chaque couleur représente un grain avec sa propre orientation. **267**

Figure VI. 4 : Schéma d'une goutte sur un solide. **269**

LISTE DES ÉQUATIONS

Equation I. 1 ..... **15**
Equation I. 2 ..... **15**
Equation I. 3 ..... **30**
Equation I. 4 ..... **42**
Equation II. 1 ..... **115**
Equation II. 2 ..... **115**
Equation III. 1 ..... **133**
Equation III. 2 ..... **142**
Equation III. 3 ..... **178**
Equation VI. 1 ..... **264**
Equation VI. 2 ..... **264**
Equation VI. 3 ..... **269**
Equation VI. 4 ..... **269**
Equation VI. 5 ..... **269**

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. 1 : Liste non exhaustive de CPB étudiés dans la littérature. **85**

Tableau II. 1 : Caractérisation moléculaire des copolymères statistiques par analyse RMN 1H, SEC et mesure des énergies de surface, Es, par goniométrie. [a]Les analyses de SEC sont calibrées à partir de standards de PS. **110**

Tableau II. 2 : Caractérisation moléculaire des copolymères à blocs par analyse RMN 1H et SEC. [a]Les analyses de SEC sont calibrées à partir de standards de PS. Mesure des températures de transition vitreuse par DSC (Tg) et des températures de dégradation pour 5 % en masse (TD) par TGA sous flux d'air et d'azote N2. ..... **112**

Tableau II. 3 : Caractérisation moléculaire du polymère azobenzène par analyse RMN 1H et SEC. Mesure de la Tg par DSC et des TD par TGA sous flux d'air et d'azote N2. ..... **122**

Tableau III. 1 : Valeurs des angles de contact (°) de l'eau déionisée, du diiodométhane (DM) et de l'éthylène glycol (EG), des énergies de surface (mN/m) des substrats de silicium après différents traitements. **160**

TABLE DES MATIÈRES

Liste des abréviations I

Liste des Figures IV

Liste des Équations XIV

Liste des Tableaux XV

Table des matières XVI

Introduction générale 1

Chapitre I. Étude bibliographique 6

Table des matières 9

I.Contexte général 11

II.La lithographie en micro-électronique 13

II.1.La photolithographie 13

II.2.Les lithographies émergentes 22

III.La lithographie auto-alignée (DSA) 28

III.1.Les copolymères à blocs à l'état de matériau 29

III.2.Les copolymères à blocs sous forme de film mince 39

III.3.Contrôle de l'alignement des CPB à grande échelle 60

IV.Nanolithographie à partir de masques de copolymères à blocs 76

V.Conclusion 81

VI.Objectifs de ce projet de thèse 82

VII.Références bibliographiques 90

Chapitre II. Synthèses et caractérisations des polymères 104

Table des matières 105

I.Introduction 106

II.Les copolymères statistiques 107

II.1.PS-*stat*-PMMA par polymérisation radicalaire contrôlée 107

II.2.Caractérisation macromoléculaire des PS-*stat*-PMMA 108

III.Les copolymères à blocs 110

III.1.Polymérisation par ouverture de cycle des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA 110

III.2.Caractérisation macromoléculaire des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA 111

III.3.Caractérisation en masse du comportement d'auto-assemblage des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA 117

IV.Polymère azobenzène 120

IV.1.Synthèse 120

IV.2.Caractérisation macromoléculaire 121

V.Conclusion 125

VI.Références bibliographiques 126

Chapitre III. Auto-assemblage de copolymères triblocs PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA en films minces 129

Table des matières 131

I.Introduction 133

II.Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-b-PDMS-b-PLA présentant une nanostructure sphérique, LDL_S 136

II.1.Énergie de surface du substrat non neutralisée 138

II.2.Énergie de surface du substrat modifiée 155

II.3.Conclusion 163

III.Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-b-PDMS-b-PLA présentant une nanostructure cylindrique, LDL_C 163

III.1.Énergie de surface du substrat non neutralisée 164

III.2.Énergie de surface du substrat neutralisée 176

III.3.Conclusion 185

IV.Conclusion 186

V.Références bibliographiques 189

Chapitre IV. Mélanges de copolymères statistiques ou d'homopolymères et de copolymères à blocs 195

Table des matières 197

I.Introduction 199

II.Caractérisation macromoléculaire des mélanges 200

III.Caractérisation des films minces des mélanges par MFA 203

III.1.Étude de mélanges de LDL_C et d'homopolymères 203

III.2.Étude de mélanges de LDL_C et PS-*stat*-PMMA 206

IV.Caractérisation des films minces de $LDL_C/SM_{52,3}$ par spectrométrie d'émission d'électrons Auger 209

IV.1.Profil de concentration atomique d'un substrat de silicium 210

IV.2. Profil de concentration atomique d'un film mince de $SM_{52,3}$ 211

IV.3. Profil de concentration atomique d'un film mince de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ 213

IV.4. Profils de concentration atomique de films minces de mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$ 215

V.Conclusion 218

VI.Références bibliographiques 220

Chapitre V. Substrat à relief contrôlé pour l'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs 225

Table des matières 227

I.Introduction 228

II.Description du procédé de formation d'une surface présentant un relief contrôlé 231

III.Période des vagues vs angle incident θ 233

IV.Étude de la ténacité des vagues après recuit thermique 235

V.Auto-assemblage du LDL_C sur une surface à relief contrôlé 237

V.1.Étude de l'épaisseur du film de LDL_C sur une surface à relief contrôlé 237

V.2.Étude de la période du relief contrôlé sur la mesostructure du LDL_C 241

V.3.Étude de l'amplitude des reliefs sur la nanostructure des films de LDL_C 243

VI.Conclusion 246

VII.Références bibliographiques 248

Conclusion générale 251

Chapitre VI-ANNEXE 257

Table des matières 259

I.Préparation des substrats 260

I.1.Origine des substrats 260
I.2.Traitement de surfaces 260
II.Préparation des films minces 261
II.1.Préparation de la solution 261
II.2.Tournette (Spin-coating) 261
II.3.Exposition à des vapeurs de solvant 263
II.4.Recuit thermique 263
III.Techniques d'analyse moléculaires 264
III.1.Résonance magnétique nucléaire 264
III.2.Chromatographie d'exclusion stérique 264
III.3.Calorimétrie différentielle à balayage 265
III.4.Thermogravimétrie 265
IV.Techniques d'analyse des films 266
IV.1.Microscopie à force atomique 266
IV.2.Microscopie électronique à transmission 267
IV.3.Diffusion de rayons X aux petits angles 267
IV.4.Goniomètre 268
IV.5.Spectrométrie Auger 270
IV.7.Interféromètre 270
V.Référence bibliographiques 271

Introduction générale

La miniaturisation des composants électroniques inhérente aux lois de Moore est un des défis auxquels l'industrie de la micro-électronique doit répondre continuellement. En effet, la miniaturisation des « briques élémentaires » constituant les dispositifs micro-électroniques permet de répondre aux attentes du grand public liées à l'augmentation permanente de la demande en stockage de données et à l'accroissement des performances. Actuellement, la photolithographie permet d'obtenir des microprocesseurs ayant une grille de transistor de 22 nm, une grille étant l'espacement entre la source et le drain du transistor. Cette méthode atteignant ses limites en termes de résolution, de nouvelles techniques de nanofabrication sont en cours d'évaluation, telles que la nanoimpression, la lithographie utilisant l'extrême ultraviolet ou encore la lithographie à faisceau d'électrons. Malheureusement, même si celles-ci permettraient d'augmenter la résolution avec des dimensions atteignables inférieures à 30 nm, elles sont très coûteuses et nécessitent l'accroissement de la durée des cycles de production. À titre d'exemple, la réplication de motifs sur un substrat de 300 mm grâce à la lithographie à faisceau d'électrons prendrait un mois et couterait ~ 1 000 000 €.

Une solution beaucoup moins onéreuse est d'exploiter les masques pouvant être obtenus à partir de films de copolymères à blocs. En effet, grâce à leur capacité à s'auto-assembler en structures avec des dimensions caractéristiques de l'ordre de la dizaine de nanométrique, ils apparaissent comme une solution d'avenir afin d'obtenir des résolutions lithographiques encore plus agressives. De plus, de par leur nature chimique et la rapidité des procédés d'auto-assemblage, cette méthodologie présente une forte compatibilité avec la technologie silicium actuellement utilisée. C'est ainsi que de très nombreuses études sur la formation, la caractérisation et le comportement des copolymères à blocs pour des applications en tant que masques de nanolithographie ont été menées depuis une dizaine d'années. Le système le plus étudié dans la littérature est le poly(styrène-*b*-méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA). En effet, les synthèses du copolymère à blocs et du copolymère statistique utilisant les monomères de styrène et de méthacrylate de méthyle sont faciles à mettre en œuvre et actuellement maîtrisées. Toutefois, les dimensions critiques atteignables par l'intermédiaire de l'auto-assemblage de ce copolymère à blocs sont supérieures à 20 nm. Les dimensions et les structures des copolymères à blocs dépendent de leur masse molaire, donc du degré de polymérisation, de la composition et du paramètre d'interactions de Flory-Huggins, χ, reflétant les interactions entre les blocs. Or, ce paramètre est faible pour le

système PS-*b*-PMMA, signifiant que les interactions répulsives entre les blocs de PS et de PMMA sont faibles. C'est pourquoi l'auto-assemblage de copolymères à blocs à fort χ est actuellement fortement étudié. L'utilisation de ces copolymères permet d'atteindre des dimensions inférieures à 20 nm grâce aux faibles degrés de polymérisation des copolymères utilisés.

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de copolymères triblocs pour des applications dans la micro-électronique. Pour cela, nous avons tout d'abord synthétisé les polymères nécessaires à ces études. Puis, nous avons étudié le comportement physico-chimique d'auto-assemblage de deux copolymères à blocs de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA à l'état de matériau et sous forme de film mince. Leurs capacités à donner des matériaux à morphologie contrôlée lorsque les propriétés interfaciales sont neutralisées ont par ailleurs été démontrées. De plus, nous nous sommes intéressés à l'auto-assemblage d'un des copolymères triblocs s'auto-assemblant dans un réseau hexagonal cylindrique sur une surface possédant un relief contrôlé dans le but d'obtenir un ordre à longue portée.

Dans un premier temps, nous verrons les différentes techniques utilisées à l'heure actuelle pour créer des substrats avec un réseau dense de motifs, ainsi que celles envisagées pour dépasser les limites de résolution de ces techniques et atteindre des dimensions inférieures à 30 nm. Une description des comportements d'auto-organisation des CPB en masse et sous forme de film mince sera également détaillée. De plus, nous exposerons les perspectives et objectifs de ce travail de recherche.

Ensuite, les différentes synthèses des polymères seront présentées. La partie synthèse des polymères n'étant pas l'objet principal de cette thèse, nous nous contenterons de décrire les méthodes de polymérisation des différents polymères nécessaires à l'élaboration d'une auto-organisation contrôlée à grande échelle. Néanmoins les caractéristiques macromoléculaires des polymères et les auto-assemblages des copolymères à blocs en masse seront analysés puisqu'ils sont essentiels à la bonne appréhension des phénomènes d'auto-assemblage dans une configuration de film mince.

Le cœur de ce projet repose sur le chapitre III et s'articule autour de deux grandes parties. La première partie est consacrée à l'auto-assemblage d'un copolymère tribloc en un réseau sphérique centré, et la deuxième partie, à celui d'un copolymère tribloc en un réseau hexagonal cylindrique. En effet, sous forme de film mince, le contrôle de l'auto-organisation de copolymères à blocs repose sur la maîtrise des énergies interfaciales entre, d'une part, le substrat de silicium et le film de polymère, et d'autre part, le film et l'air. Ainsi, nous verrons les effets de tous les paramètres influençant les auto-assemblages de ces triblocs.

L'étude menée dans le chapitre IV porte sur une stratégie permettant d'éliminer une étape de greffage de brosse de copolymères statistiques durant 48 h. Pour cela, nous analyserons les caractérisations macromoléculaires de mélanges de copolymères statistiques et de copolymères à blocs. Puis, nous étudierons les comportements des auto-assemblages de ces mélanges sous forme de film mince par microscopie à force atomique et spectrométrie des électrons Auger.

Enfin, une méthodologie permettant l'obtention d'une mesostructure sans défauts à grande échelle sera exploitée pour un copolymère à blocs s'auto-organisant en un réseau hexagonal cylindrique. Le but de ce chapitre qui est à considérer comme une étude préliminaire est de définir les relations entre la géométrie du substrat à reliefs et les auto-assemblages résultants.

Le chapitre VI en annexe est un descriptif des différents modes opératoires qui ont permis de mener à bien les études de cette thèse. De plus, les techniques expérimentales exploitées pour les caractérisations physico-chimiques et chimiques seront expliquées.

Chapitre I.

Etude bibliographique

TABLE DES MATIÈRES

I. Contexte général *11*

II. La lithographie en micro-électronique *13*

II.1. La photolithographie 13

II.1.a. La lithographie 193 nm 13

II.1.b. La lithographie 193 nm à immersion 16

II.1.c. La lithographie à double exposition 18

II.1.d. La lithographie à double motifs 19

II.1.e. La lithographie à dédoublement de pas 21

II.2. Les lithographies émergentes 22

II.2.a. La lithographie dans l'extrême ultra-violet (EUV) 23

II.2.b. La lithographie électronique ou sans masque (ML2) 24

II.2.c. La lithographie par nanoimpression 26

III. La lithographie auto-alignée (DSA) *28*

III.1. Les copolymères à blocs à l'état de matériau 29

III.1.a. Définition d'un copolymère à bloc 29

III.1.b. Auto-assemblage de copolymères à blocs 30

III.1.b.i Origine de la microséparation de phase 30

III.1.b.ii Les copolymères diblocs AB 32

III.1.b.iii Les copolymères triblocs ABA 35

III.2. Les copolymères à blocs sous forme de film mince 39

III.2.a. Thermodynamique des films minces 39

III.2.a.i La phase lamellaire 39

III.2.a.ii Phase cylindrique 41

III.2.a.iii Phase sphérique 45

III.2.b. Contrôle de l'orientation des nanodomaines des CPB à courte portée 48

III.2.b.i Lors de la mise en œuvre des films 49

III.2.b.ii Neutralisation des énergies interfaciales substrat/film 52

III.2.b.iii Contrôle de l'orientation des chaînes lors de post-traitements 54

III.3. Contrôle de l'alignement des CPB à grande échelle 60

III.3.a. Graphoépitaxie 61
III.3.b. Modification chimique de surface 65
III.3.c. Surface à facettes 72
IV. Nanolithographie à partir de masques de copolymères à blocs *76*
V. Conclusion *81*
VI. Objectifs de ce projet de thèse *82*
VII. Références bibliographiques *90*

I. Contexte général

La demande de notre société de consommation pour des ordinateurs de plus en plus performants, des téléphones portables toujours plus puissants et rapides, des cartes mémoires avec des capacités de stockage étendues, est en forte croissance. Ces systèmes et bien d'autres, comme par exemple les cartes bleues, ont tous un point commun : ils possèdent des puces électroniques composés de circuits intégrés [Kilby, 1976]. Ceux-ci sont basés sur l'assemblage de microprocesseurs, eux-mêmes rassemblant un certain nombre de transistors. Le transistor, élément de base de la micro-électronique, fût inventé en 1947 par trois ingénieurs américains des laboratoires Bell : John Bardeen, Walter Brattain et William Schockley. Le premier microprocesseur, illustré en Figure I. 1 (a), fut commercialisé par Intel en 1971 ; il possédait 2300 transistors, avec une taille de grille de 12 µm chacune, et pouvait traiter seulement 4 bits d'informations. Le bit est la plus petite unité élémentaire que peut traiter une machine numérique. Il ne peut prendre que deux valeurs : 0 ou 1. Ainsi, un bit ne peut avoir que deux états : 0 ou 1, deux bits quatre états : 00, 01, 10, ou 11 etc… Avec n bits il est donc possible d'atteindre 2^n états différents. Aujourd'hui certains microprocesseurs peuvent traiter 64 bits d'informations, et possèdent plus de 1 milliard de transistors d'une taille de grille de 22 nm (cf. Figure I. 1 (b)).

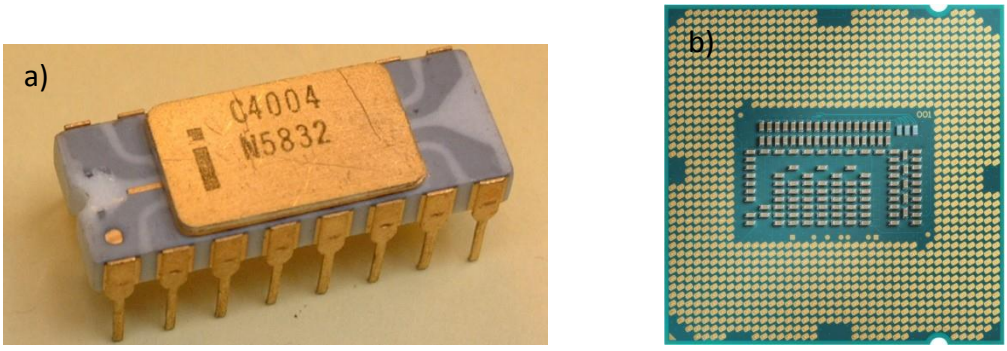


Figure I. 1 : (a) Photo du microprocesseur Intel 4004 commercialisé en 1971. (b) Photo du microprocesseur Intel i7 3770k commercialisé en 2012.

L'évolution constante de la capacité des microprocesseurs est dictée par la loi de Moore. En effet, Gordon Moore a prédit en 1975 que le nombre de transistors des microprocesseurs serait doublé tous les 18 mois [Moore, 1975]. Cette loi s'est avérée vraie pendant une grande période et l'est encore aujourd'hui. Toutefois, elle sera bientôt obsolète

en raison des difficultés liées à la dissipation thermique des processeurs, et au coût exponentiel d'investissement pour les industriels afin de suivre la cadence. Depuis 15 ans, l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) contrôle l'évolution des performances des circuits intégrés et publie des feuilles de route corrélant les techniques utilisées ou envisagées (cf. Figure I. 2) avec les nœuds technologiques (dimension de l'objet, *D*) et les demi-périodes (moitié de la distance, *L*, entre deux objets) attendus en fonction des années. Ces feuilles de route mettent également en avant les problèmes liés à l'évolution de la miniaturisation et les solutions envisagées pour répondre à ces défis. À l'heure actuelle, des techniques de dédoublement permettent de respecter les conditions de la loi de Moore mais de nouvelles méthodes deviennent nécessaires afin de continuer la progression vers la miniaturisation des objets, tout en diminuant les coûts d'investissement, les déchets, et en gardant une productivité élevée.

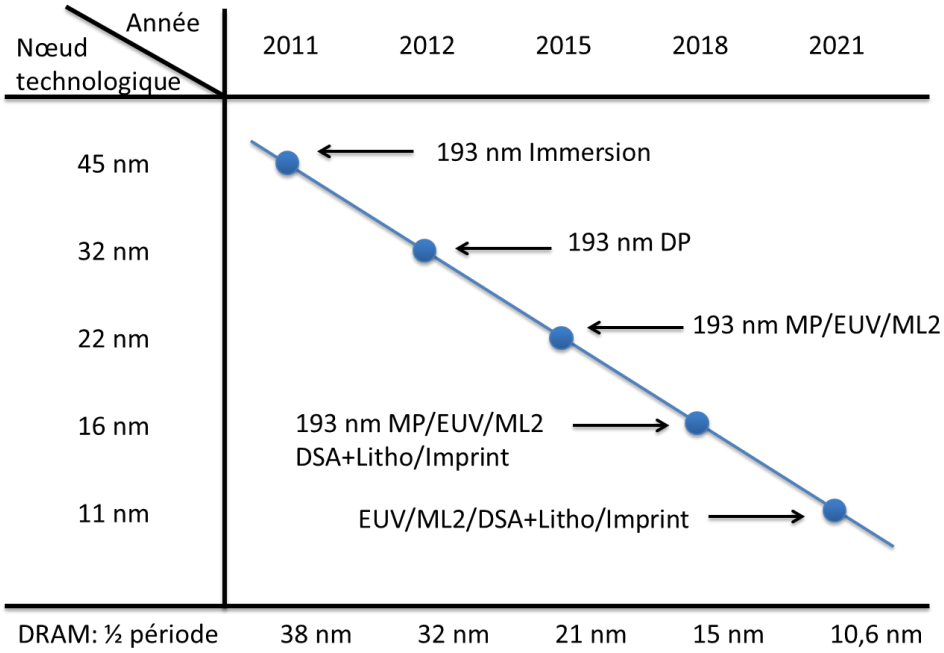


Figure I. 2 : Extrait de la feuille de route de l'ITRS de 2012 pour la lithographie [ITRS, 2012].

Ce chapitre sera donc consacré à définir et détailler dans un premier temps la technique actuellement utilisée, la photolithographie optique par projection, suivie des techniques les plus prometteuses pour obtenir des nanostructures organisées pour des résolutions plus agressives que l'état de l'art actuel et ainsi pallier aux limites inhérentes à la photolithographie optique par projection. Nous focaliserons notre démarche scientifique sur

la méthodologie appelée DSA[1] qui permet de créer des réseaux denses de nano-objets grâce à la capacité d'auto-organisation de copolymères à blocs.

II. La lithographie en micro-électronique

II.1. La photolithographie

II.1.a. La lithographie 193 nm

Le développement exponentiel des nanotechnologies est basé sur la miniaturisation des composants électroniques, tels que les transistors et les mémoires, qu'elles soient dynamiques à accès direct (DRAM) ou flash. Depuis quelques années la photolithographie 193 nm permet de répondre à cet accroissement continuel. Elle est la technique la plus généralement utilisée dans l'industrie micro-électronique.

Comme représenté sur la Figure I. 3, le principe de la photolithographie 193 nm est de transférer des motifs inscrits sur un masque dans un substrat, tel que du silicium, des résines, des couches carbonées etc...

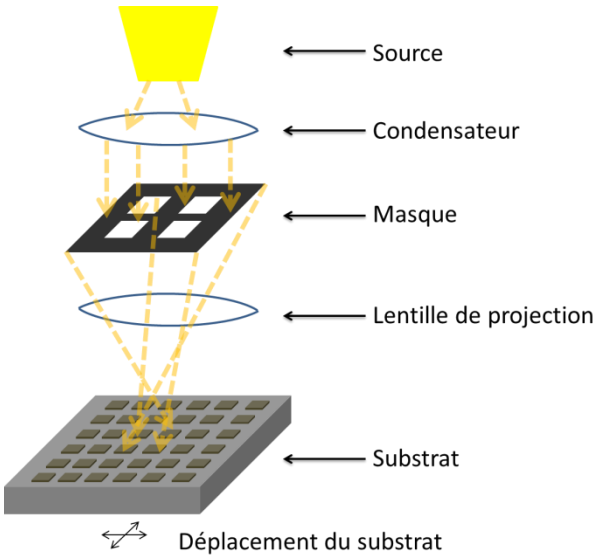


Figure I. 3 : Schéma d'un outil de lithographie optique par projection.

[1] Auto-assemblage dirigé

Pour cela, le substrat de silicium est tout d'abord recouvert d'un film de résine photosensible. Comme illustré sur la Figure I. 4, les résines photosensibles peuvent être positives ou négatives, et se caractérisent par leurs réponses aux radiations. Ensuite, une source lumineuse émet un rayonnement d'une longueur d'onde de 193 nm. Le faisceau lumineux passe à travers un masque pour être finalement projeté optiquement sur le substrat. Ainsi, les motifs inscrits sur le masque sont transférés dans la résine.

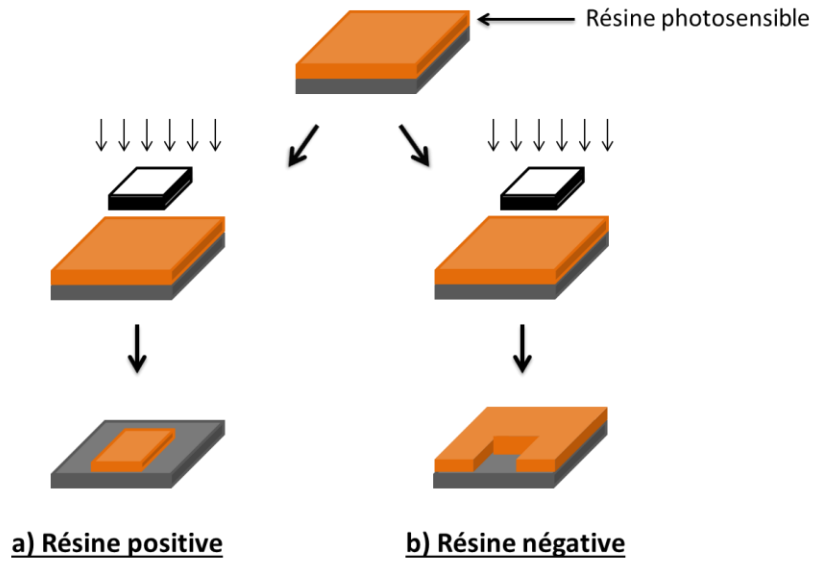


Figure I. 4 : Schéma de réponse d'une résine (a) positive, et (b) négative lors de l'exposition à une source lumineuse après développement.

D'une manière générale, les radiations incidentes de la photolithographie 193 nm changent les propriétés de solubilité des résines [Sanders, 2010]. Les zones exposées d'une résine positive deviennent soluble dans certains solvants et sont ainsi retirées lors de l'étape de développement. Les zones exposées d'une résine négative sont réticulées, ainsi la résine n'ayant pas subi les radiations est solubilisée dans un solvant, puis retirée avec ce dernier.

Un exemple de procédé type est décrit dans les travaux de Okoroanyanwu *et al.* [Frechet, 1982; Okoroanyanwu, 1998]. Ils ont déposé une solution contenant la résine et un générateur photo-acide, comme l'hexafluoroantimonate triphenylsulfonium, sur un substrat de silicium. Sous l'effet de l'irradiation par les longueurs d'onde à 193 nm, le photo-acide génère des acides forts qui servent de catalyseur à des réactions chimiques survenant au sein de la matrice polymère lors d'un recuit thermique. Ce phénomène change la solubilité

de la résine dans les zones exposées. Un développement dans un solvant basique tel que le tetramethylammonium hydroxide (TMAH) suivi d'un bain dans l'eau déionisée permet le retrait des zones exposées et la formation du motif positif à l'image du masque.

En 1985, Goodall *et al.* ont montré les premiers résultats obtenus par la lithographie 193 nm. Une largeur de ligne d'environ 480 nm fut obtenue dans une résine de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) sur un substrat de silicium [Goodall, 1986]. Une dizaine d'années plus tard, Rotschild *et al.* présentent des images de microscopie électronique à balayage (MEB) illustrant des lignes gravées dans une résine avec des largeurs de 110 nm et une période de 270 nm [Rotschild, 1997].

L'équation de Rayleigh (Equation I. 1) permet de calculer la résolution d'un système donné, soit la plus petite dimension que le système optique peut atteindre [Rotschild, 1997].

Equation I. 1

$$R' = k_1 \frac{\lambda}{NA}$$

Où *R'* est la résolution, k_1 un paramètre du procédé défini par la résine et l'appareillage, λ est la longueur d'onde émise par la source lumineuse et *NA* correspond à l'ouverture numérique de la projection optique.

Ce dernier paramètre, défini par l'Equation I. 2, dépend de l'indice de réfraction du milieu *n* et de demi-angle maximum θ_{max} de collection des faisceaux diffractés (i.e. du diamètre de la lentille de projection) [Aissou, 2008].

Equation I. 2

$$NA = n \sin(\theta_{\max})$$

À partir de l'équation de Rayleigh (cf. Equation I. 1), on peut facilement comprendre que ces trois paramètres peuvent être modulés afin d'améliorer la résolution de la lithographie, c'est-à-dire de diminuer *R'*. La longueur d'onde est le paramètre le plus aisé à moduler ; depuis 1980 elle a été diminuée de 436 nm, à 365 nm dans les années 1990, puis à 248 nm dans les années 2000. Enfin, durant l'année 2003 elle est passée à 193 nm et a

permis d'atteindre le nœud technologique de 90 nm [Klopp, 2001; ITRS, 2004]. En revanche, l'augmentation du diamètre de la lentille, donc de l'ouverture numérique, est un paramètre qui induit des systèmes plus onéreux. Lorsque les milieux avant et après la lentille de projection sont l'air, *NA* est égal à 1,35. Nous verrons dans le paragraphe suivant que ce paramètre peut être diminué grâce à un changement de milieu entre la lentille et le substrat. Enfin, la diminution du facteur k_1 est réalisée en grande partie par des modifications inhérentes à la source lumineuse. De nos jours, un k_1 de 0,22 est atteint. Le laser le plus couramment utilisé est ArF, il a remplacé le laser KrF, qui lui-même a remplacé la lampe de Mercure [Sanders, 2010].

II.1.b. La lithographie 193 nm à immersion

La photolithographie 193 nm ne permet pas d'atteindre directement des demi-périodes avec des valeurs inférieures à 90 nm. C'est ainsi que la lithographie 193 nm à immersion dans l'eau a vu le jour en 2002 et a permis une nouvelle ascension de la résolution lithographique avec le passage au nœud technologique de 65 nm en 2007. Le principe, illustré en Figure I. 5, est celui de la lithographie optique par projection à une variante près, les faisceaux en sortie de la lentille de projection optique traversent un milieu autre que l'air avant d'interférer avec la résine photosensible. L'ouverture numérique est par conséquent agrandie grâce aux changements d'angle des réflexions des faisceaux dans le nouveau milieu [Wei, 2007]. Le milieu utilisé est l'eau car il est facile à mettre en place, n'est pas toxique et surtout ne contamine pas les composés de métaux qui pourraient créer des courts-circuits durant l'utilisation du support [Kaplan, 2006]. Son indice de réfraction est de 1,44 contrairement à l'air, qui est de 1,0 [Lin, 2006].

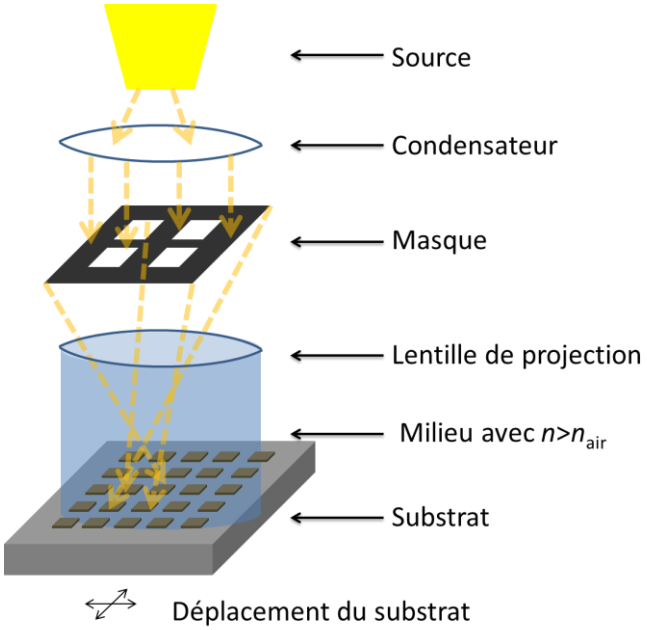


Figure I. 5 : Schéma d'un outil de lithographie 193 nm à immersion.

Smith *et al.* ont étudié l'influence de l'ouverture numérique sur la définition des objets gravés dans une résine [Smith, 2004]. Sur la Figure I. 6 on peut voir une haute définition des objets obtenus après lithographie à immersion dans l'eau pour des demi-périodes de 50 et 45 nm, mais elle devient pauvre au-delà de 45 nm.

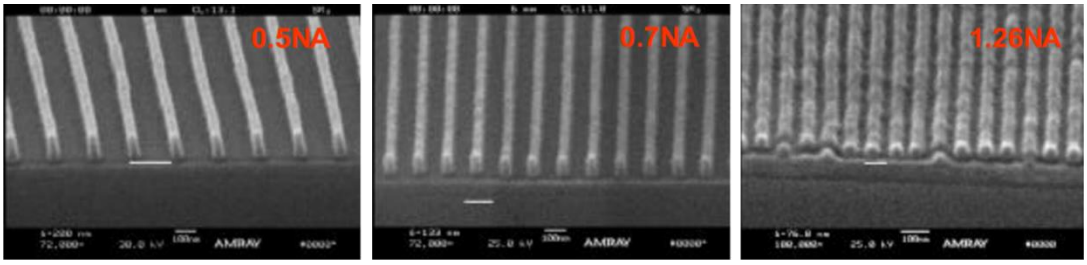


Figure I. 6 : Extrait d'Images MEB de structures obtenues dans une résine après gravure par une lithographie 193 nm à immersion dans l'eau [Smith, 2004].

Afin de diminuer encore la résolution obtenue à partir de cette technologie, trois variantes de la lithographie 193 nm sont actuellement utilisées dans la micro-électronique. Les paragraphes suivants décrivent ces nouvelles techniques.

II.1.c. La lithographie à double exposition

La lithographie à double exposition, la lithographie à double motifs (cf. paragraphe II.1.d) ou encore la lithographie à dédoublement de pas (cf. II.1.e) sont des adaptations de la lithographie 193 nm qui permettent d'obtenir des densités de structures plus importantes.

Basée sur le principe de la lithographie à 193 nm (cf. paragraphe II.1.a), la lithographie à double exposition utilise deux masques avec des pas décalés possédant des motifs complémentaires, en gardant la même résine photosensible de manière à densifier les objets [Lee, 2008; Seisyan, 2011]. Comme schématisé sur la Figure I. 7, la résine est tout d'abord déposée sur le substrat. Puis, une première insolation est réalisée à travers le premier masque, et ensuite une deuxième insolation, identique à la précédente, à travers un deuxième masque. La résine insolée est par la suite retirée du masque par un lavage. Un plasma est nécessaire en dernière étape afin de transférer le masque dans le dispositif.

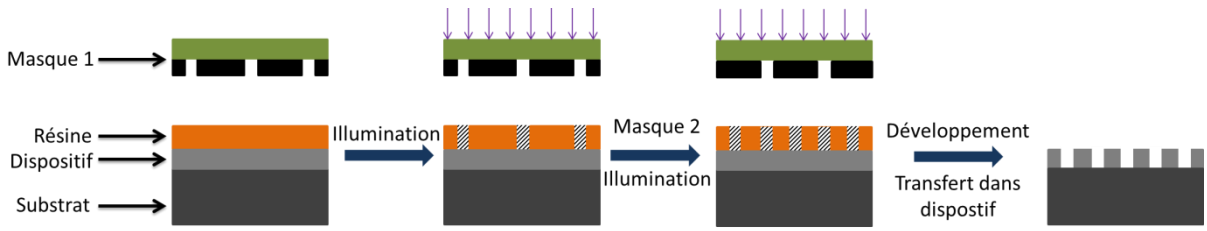


Figure I. 7 : Schéma du procédé de la lithographie à double exposition.

Bolten *et al.* [Bolten, 2013] ont ainsi obtenu des demi-périodes de 15 et 20 nm. La Figure I. 8 montre des lignes bien définies ayant une demi-période d'environ 15 nm, sur une largeur d'image de 1 µm.

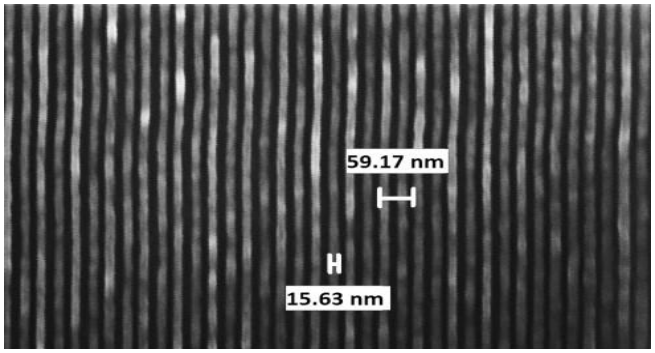


Figure I. 8 : Image MEB de deux expositions successives : structure d'une demi-période de 15 nm dans une résine HSQ d'épaisseur de 40 nm [Bolten, 2013]. Reproduite avec la permission d'Elsevier, Copyright©2013

Cette technique, peu onéreuse, présente donc plusieurs avantages pour l'obtention de demi-période inférieure à 20 nm. En effet, la lithographie 193 nm étant déjà bien optimisée, l'adaptation d'une succession de deux illuminations est plus aisée que de créer une nouvelle technologie. De plus, il n'y pas de problème d'alignement du substrat car la résine n'est retirée qu'en toute fin de procédé. Cependant, elle requiert des masques et des résines plus résistants et plus performants. Par exemple, Lee *et al.* [Lee, 2008] ont montré en 2008 que cette technique nécessitait des nouveaux matériaux avec des réponses aux insolations non linéaires.

En conclusion, la lithographie à double exposition est actuellement utilisée dans la micro-électronique mais il reste encore des études à effectuer pour améliorer les performances et les résistances des masques et des résines.

II.1.d. La lithographie à double motifs

La lithographie à double motifs, dont le procédé est illustré par la Figure I. 9, est une autre technique utilisée dans les industries pour des nœuds technologiques de 32 nm. Cette méthode requiert plus de temps car elle nécessite la mise en place d'un nombre plus important d'étapes. En effet, les étapes de dépôt de la résine photosensible, suivi de son exposition et de son développement sont accomplies deux fois de suite. Il est important de noter que cette méthode nécessite le transfert du motif dans un masque dur afin de

maintenir l'intégrité de la première exposition. En fin de procédure le motif est transféré dans le substrat, et le masque dur est retiré [Hazelton, 2009; Seisyan, 2011].

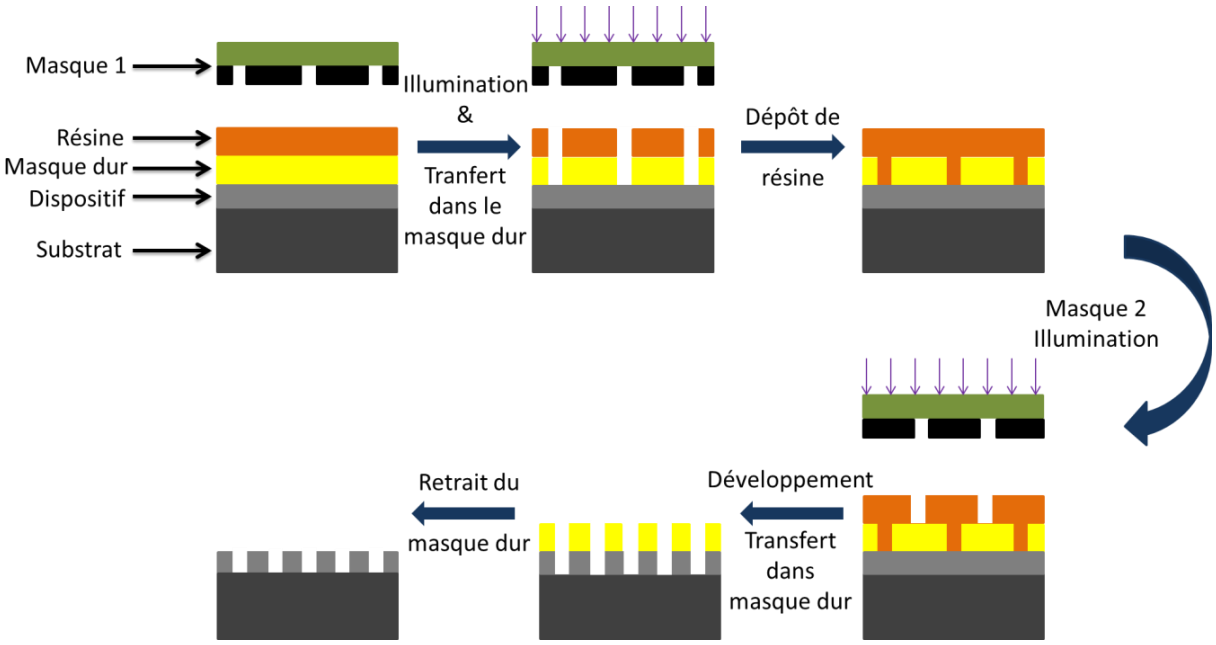


Figure I. 9 : Schéma du procédé de lithographie à double motifs.

Grâce à la combinaison de la lithographie à immersion avec la lithographie à double motifs, Miao *et al.* ont réussi à obtenir en 2008 des trous d'environ 25 nm de diamètre avec des demi-périodes de 32 nm [Miao, 2008]. La Figure I. 10 montre les nano trous obtenus à chaque étape de ce procédé.

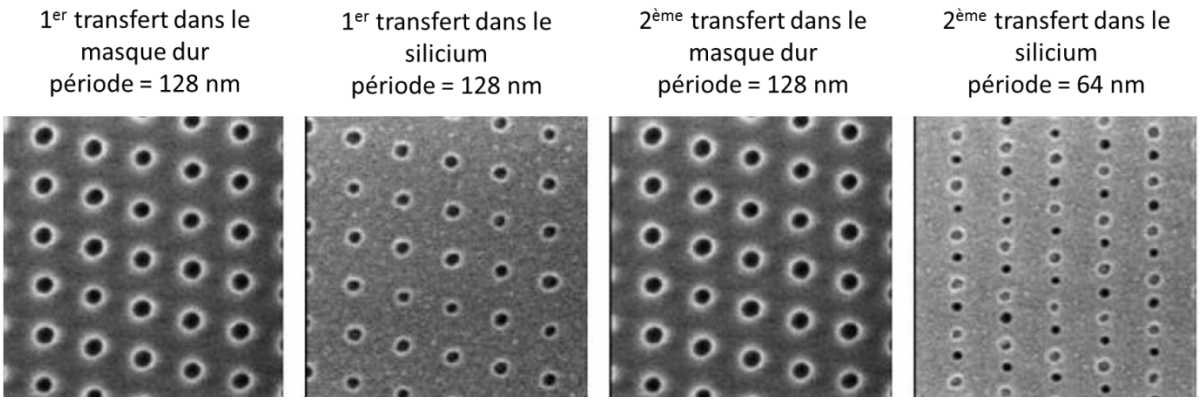


Figure I. 10 : Images MEB obtenues à chaque étape du procédé de lithographie à immersion et à double motifs [Miao, 2008].

L'inconvénient majeur de cette technique est le désalignement possible du substrat entre les expositions. Elle est aussi utilisée de nos jours par les industriels de la micro-

électronique, mais elle occasionne plus de frais car sa procédure nécessite deux fois plus d'étapes. D'autre part, des améliorations méthodologiques et le développement de nouvelles résines photosensibles sont toujours d'actualité afin d'améliorer le procédé de développement.

II.1.e. La lithographie à dédoublement de pas

Cette dernière méthode, dont le principe est illustré en Figure I. 11, a été particulièrement étudiée dans les laboratoires du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) à Grenoble. Dans un premier temps, on grave une résine photosensible. Puis, on transfert ce motif dans une couche carbonée. Une couche d'espaceur est ensuite déposée et gravée, ce qui permet le retrait de la résine. Enfin, le motif est transféré dans le masque dur avec un demi-espacement des motifs obtenus de 32 nm.

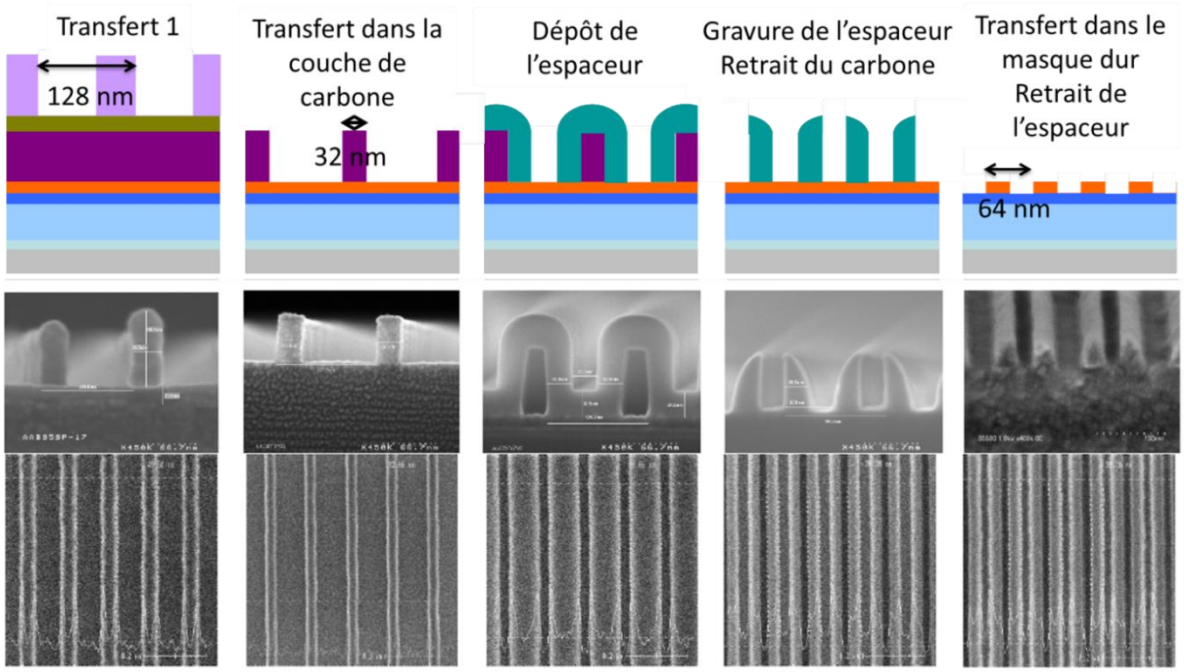


Figure I. 11 : Schéma du procédé de la lithographie à dédoublement de pas extrait de la présentation de Pain [Pain, 2011].

Ces images MEB, obtenus pour chaque étape (cf. Figure I. 11), montrent que ce procédé permet d'obtenir des motifs bien définis mais aussi qu'il comporte plusieurs étapes

avant de graver le dispositif. Cependant, une seule exposition critique est employée pour graver le masque dur et aucun problème d'alignement ne survient ici.

En conclusion, les lithographies à double exposition, à double motifs et à dédoublement de pas permettent d'obtenir des demi-périodes comprises entre 15 et 32 nm. La lithographie 193 nm étant déjà bien optimisée, les variantes de ces techniques n'ont pas nécessité de nouveaux appareillages coûteux mais des nouveaux masques et des nouvelles résines plus performants et plus résistants. La taille des demi-périodes peut être facilement modifiée grâce aux masques. Malgré des résultats très encourageants, ces méthodes impliquent des répliques de procédure, des travaux de recherches pour l'amélioration des masques et des résines, des optimisations dans le processus afin de diminuer le temps des cycles de fabrication et augmenter la production. D'autres mises aux points sont aussi utiles, comme l'alignement du masque avec le substrat pour la deuxième exposition et le contrôle des espaceurs selon les techniques.

Aussi performantes soient elles, ces techniques ont les mêmes limites de diffraction que la lithographie 193 nm. Les résolutions de ces méthodes dépendent principalement de la longueur d'onde et de l'ouverture numérique. C'est pourquoi d'autres technologies sont actuellement étudiées afin d'atteindre les nœuds technologiques en-deçà de 22 nm prévus pour 2015 par l'ITRS [ITRS, 2012].

II.2. Les lithographies émergentes

Dans ce chapitre nous décrirons les différentes techniques envisagées pour atteindre le nœud technologique de 22 nm. Nous nous cantonnerons seulement aux approches dites « top-down ». Ce nom fait référence à la création d'un motif sur un substrat, tel que des trous, des tranchées ou des piliers, par une méthode comprenant un instrument situé en hauteur, comme le laser ou le moule d'une nanoimpression [Schift, 2007]. À l'opposé, les approches dites « bottom-up » font référence à la création d'un motif sur un substrat avec un procédé lui permettant de s'auto-organiser, tel que la méthode de démouillage thermique [Zhenxing, 2012], la lithographie des colloïdes [Claudia Manuela, 2008] ou encore par l'auto-assemblage de copolymères à blocs [Park, 1997].

II.2.a. La lithographie dans l'extrême ultra-violet (EUV)

La lithographie dans l'extrême ultra-violet utilise une source émettant à une longueur d'onde de 13,4 nm. Son principe, illustré sur la Figure I. 12, montre un système plus compliqué que la lithographie 193 nm. Un gaz de Xenon, ou autre gaz rare, permet d'exciter un laser émettant dans l'infrarouge. Ces longueurs d'onde sont absorbées par l'air et le verre, le système optique fonctionne alors en réflexion et non plus en transmission. Il est également placé dans une chambre où le vide est de l'ordre de 10^{-8} bar ($\approx 10^{-3}$ Pa). Les lentilles sont remplacées par des miroirs de Bragg fonctionnant en réflexion. Les masques doivent aussi subir des transformations complexes.

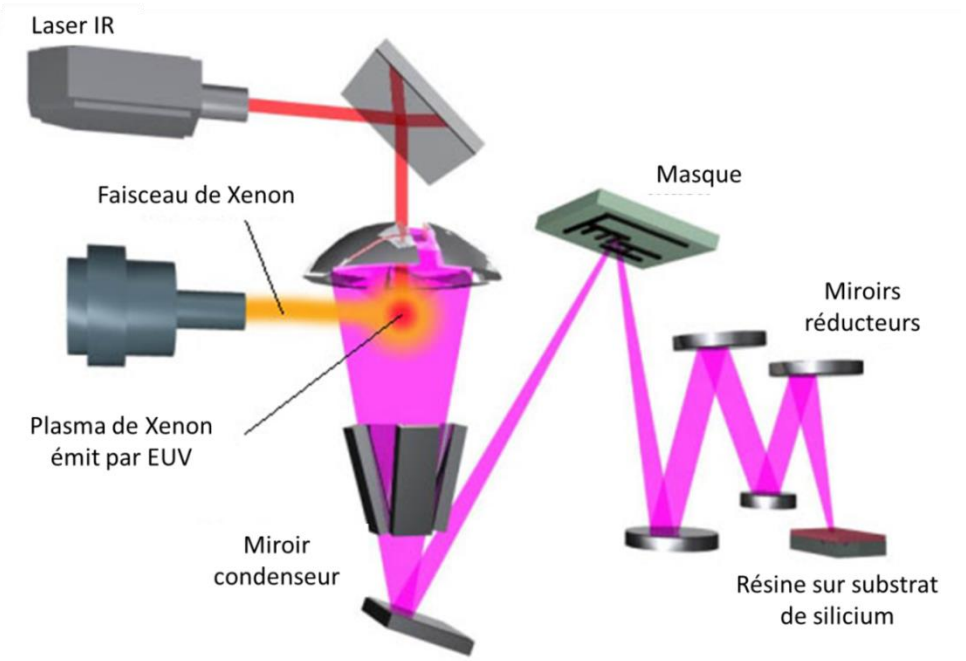


Figure I. 12 : Schéma du procédé de la lithographie extrême ultra-violet.

À l'Université du Wisconsin (Madison, États-Unis), des premières expériences d'insolation à 13 nm de résines par interférométrie ont montré des résultats très convaincants avec des motifs d'une demi-période de 40 nm (cf. Figure I. 13) [CNRS, 2011].

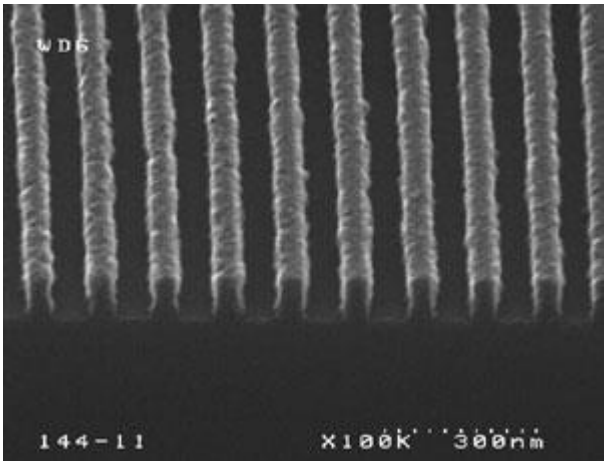


Figure I. 13 : Image MEB d'un réseau de lignes de demi-périodes 40 nm obtenus dans une résine à amplification chimique après insolation à une longueur d'onde de 13 nm [CNRS, 2011].

Cette méthode très prometteuse nécessite cependant de nombreux efforts de développement avec notamment la mise au point de source lumineuse de forte puissance, ainsi que le développement de systèmes optiques, de masques, de résines ou encore de miroirs de Bragg permettant d'exploiter pleinement cette technique. Pour l'instant, elle est trop onéreuse et son développement nécessite des étapes de recherche pour son industrialisation.

II.2.b. La lithographie électronique ou sans masque (ML2)

Le premier appareil de lithographie électronique appelée aussi lithographie par faisceau d'électrons ou encore lithographie sans masque (ML2) a été développée dans les années 1960, son système est basé sur celui du microscope électronique à balayage (MEB) [Pain, 2006].

Dès 1983, Craighead *et al.* obtenaient des lignes de 10 nm de largeur avec des périodes de 50 nm [Craighead, 1983]. Pour ce type de lithographie, la source lumineuse est dirigée directement sur le substrat sans traverser un masque. L'avantage majeur de cette technique est l'écriture directe des motifs sur le substrat, permettant ainsi une grande flexibilité quant à la géométrie des motifs et une remarquable résolution (de quelques nanomètres). Cependant, cette lithographie sans masque fonctionne avec une écriture séquentielle, nuisant par sa lenteur au rendement de production de substrats lithographiés.

Dus à ce faible rendement et à son prix très coûteux, la lithographie électronique n'a pas connu un essor aussi important que prévu il y a de cela 25 ans. À titre d'exemple, le développement d'un substrat avec un simple faisceau nécessite de 2 à 5 jours.

Les études de développements se portent à présent sur l'amélioration du coût [Henry, 2006] et sur une productivité améliorée en utilisant par exemple des multi-faisceaux grâce à une architecture multi-colonnes (cf. Figure I. 14), permettant l'élaboration d'une plaquette en quelques heures [Pain, 2006]. L'utilisation de multi-faisceaux (cf. Figure I. 14) a été introduite en production, augmentant le débit de la lithographie à simple faisceau, autorisant ainsi la fabrication de 10 plaquettes par heure.

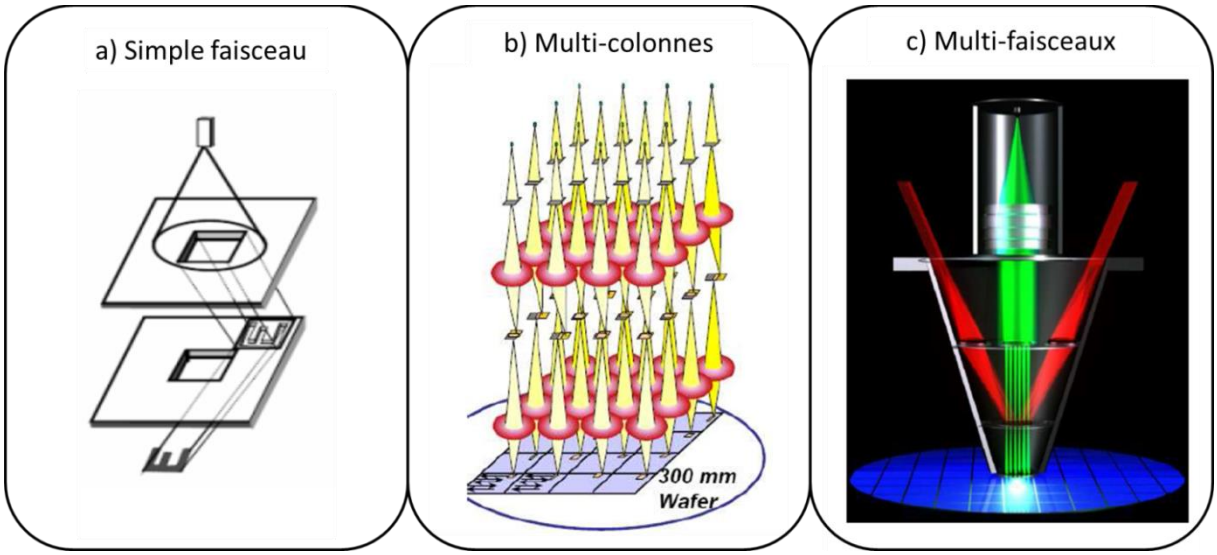


Figure I. 14 : Schémas des procédés des différentes lithographies sans masque utilisant en (a) un simple faisceau, en (b) des multi-colonnes et en (c) des multi-faisceaux.

La lithographie par faisceau d'électrons reste cependant extrêmement chère et est caractérisée par un faible rendement. À l'heure actuelle, cette technique nécessiterait de trop gros investissements pour être rentable limitant son introduction au niveau industriel.

II.2.c. La lithographie par nanoimpression

La lithographie par nanoimpression (NIL) est une technique caractérisée de « douce » car elle n'utilise pas de faisceau lumineux pour produire des motifs dans une résine par contraste chimique. Deux variantes de cette technique ont réellement été développées : la nanoimpression thermique et la nanoimpression assistée par UV.

Lors de la nanoimpression thermique, illustrée sur la Figure I. 15, un moule déjà imprimé de motifs est compressé dans une résine ou un polymère [Chou, 1995], à une température et une pression contrôlées. La température, supérieure à la température de transition vitreuse de la résine (Tg), permet à celle-ci d'être dans un état dit caoutchoutique et de remplir ainsi les cavités du moule pour prendre sa forme.

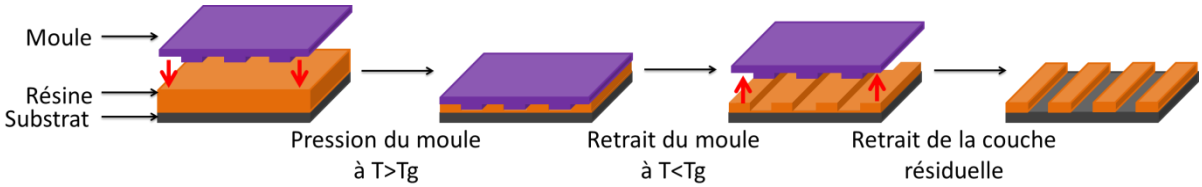


Figure I. 15 : Schéma du procédé de lithographie par nanoimpression thermique.

Grâce à cette technique de nanoimpression thermique, Chou *et al.* ont obtenu en 1995 et 1996 des nanostructures faites de trous ou de plots avec des diamètres de 6 à 25 nm [Chou, 1995; Chou, 1996]. En 1997, ils obtiennent une grande variété de structures avec des trous et des plots cylindriques de diamètres sub-10 nm [Chou, 1997]. Park *et al.*, en 2009, ont créé une nanostructure faite de trous dans une couche de PMMA, avec un diamètre de trous de 15 nm [Park, 2009a]. Ces deux équipes de recherche ont utilisé un moule similaire, de SiO_2 inscrit d'un motif de nano-piliers, conçus par lithographie électronique pour Chou, et par l'auto-assemblage de copolymère à blocs pour Park.

Contrairement à la nanoimpression thermique, la nanoimpression assistée par UV, schématisée sur la Figure I. 16, ne fait pas intervenir d'augmentation de température ni de forte pression [Voisin, 2007]. Pour cela, un moule transparent est pressé dans une résine photosensible, puis exposé à des rayons UV. La résine est alors photopolymérisée à température ambiante. Le moule est ensuite retiré, ainsi que la couche résiduelle de polymère après un traitement plasma.

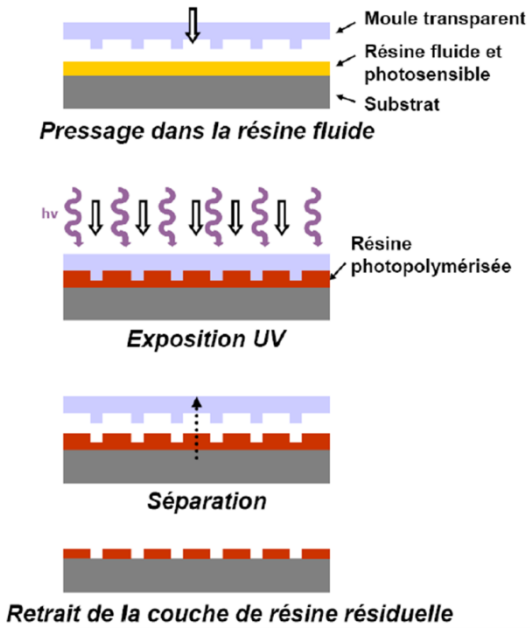


Figure I. 16 : Schéma du procédé de lithographie par nanoimpression assistée par ultraviolet [Voisin, 2007].

Ces techniques, peu coûteuses et présentant une bonne résolution, permettent donc de répliquer les mêmes motifs sur de grandes surfaces. Cependant, il est essentiel de continuer les efforts de recherche car les moules et les résines doivent être résistants aux différentes conditions mécaniques et thermiques, telles que la pression ou les changements de température, subies lors du transfert des motifs dans la résine [Guo, 2007; Pina-Hernandez, 2011; Thrun, 2013]. À l'heure actuelle, la nanoimpression apparait comme une méthode complémentaire à la lithographie, telle que la lithographie électronique [Thrun, 2013], mais elle est aussi fortement envisagée comme une solution alternative pour le nœud technologique de 16 nm par l'ITRS.

En conclusion, les nouveaux développements de lithographies, telles que la lithographie à dédoublement de pas, permettent aujourd'hui aux industriels de la micro-électronique de répondre aux exigences de la technologie. Toutefois, comme on a pu le voir au cours de leurs descriptifs, ces techniques montrent certaines limitations et de nouvelles méthodologies sont envisagées afin d'atteindre des résolutions de motifs toujours plus agressives, comme la lithographie par faisceaux d'électrons. Malheureusement, ces nouvelles méthodes restent trop onéreuses et souffrent de problèmes de productivité pour

leurs applications directes dans l'industrie. La nanoimpression assistée par UV est la méthode la plus prometteuse mais elle nécessite la création de moule avec des petits motifs, pour être par la suite transférer dans la résine. L'élaboration du moule engendre donc l'utilisation de la lithographie et la maîtrise du réseau dense de motifs. En effet, la fabrication d'un substrat gravé nécessite plusieurs étapes successives afin d'inscrire les motifs du moule sur toute la surface, augmentant par conséquent le temps de procédé.

C'est pourquoi l'utilisation de copolymère à blocs (CPB) a attiré l'attention de nombreux chercheurs. En effet, l'auto-assemblage de ces CPB permet la formation de structure de taille nanométrique allant de 5 à 100 nm montrant une forte densité de motifs. Ainsi, ils pourraient être utilisés en tant que masque pour la lithographie ou bien en tant que moule primaire pour la nanoimpression.

Nous allons voir à présent une description détaillée de ces CPB et leur capacité à s'auto-assembler.

III. La lithographie auto-alignée (DSA)

La lithographie auto-alignée, basée sur le concept de « Directed Self-Assembly » (DSA), correspond à une nouvelle approche basée sur la capacité des copolymères à blocs à s'auto-organiser en différentes mesostructures telles que des lamelles ou des cylindres. Plusieurs étapes sont nécessaires pour fabriquer le substrat gravé à partir d'un CPB. Cette troisième partie sera dédiée à la compréhension des comportements des CPB en masse et sous forme de film mince. En effet, les comportements d'auto-assemblage des CPB diffèrent s'ils sont traités en masse, c'est-à-dire à l'état de matériaux, ou sous forme de film mince, c'est-à-dire pour une épaisseur de quelques dizaines de nanomètres.

III.1. Les copolymères à blocs à l'état de matériau

III.1.a. Définition d'un copolymère à bloc

Les copolymères à blocs (CPB) sont issus d'une classe particulière des polymères parmi la grande famille de la matière molle. Un polymère est une succession d'unités de répétition identiques et un CPB est composé au minimum de 2 polymères de nature chimique différente liés ensemble par une liaison de type covalente. Plus le nombre de blocs de nature chimique différente augmente et plus le comportement d'auto-assemblage du CPB est complexe. Plusieurs architectures de CPB existent, comme le montre la Figure I. 17. Lorsque deux monomères sont utilisés, une variété d'architecture peut être obtenue telle que des diblocs, triblocs et multiblocs linéaires de type AB, ABA et $(ABA)_n$ respectivement, et des CPB non linéaires tels que les étoiles de type $(AB)_n$ ou les CPB greffés de type $(A_2B)_2$. L'ajout d'un troisième monomère augmente les possibilités d'architecture, comme par exemple une étoile à trois branches ou des CPB linéaires de type ABC.

Cependant, nous avons choisi de focaliser nos travaux sur une architecture linéaire de CPB. Plus particulièrement, et ceci pour des raisons d'ingénierie macromoléculaire, l'architecture privilégiée sera une structure de type ABA aux propriétés thermodynamiques semblables à celles d'un copolymère dibloc linéaire de type AB [Matsen, 1999].

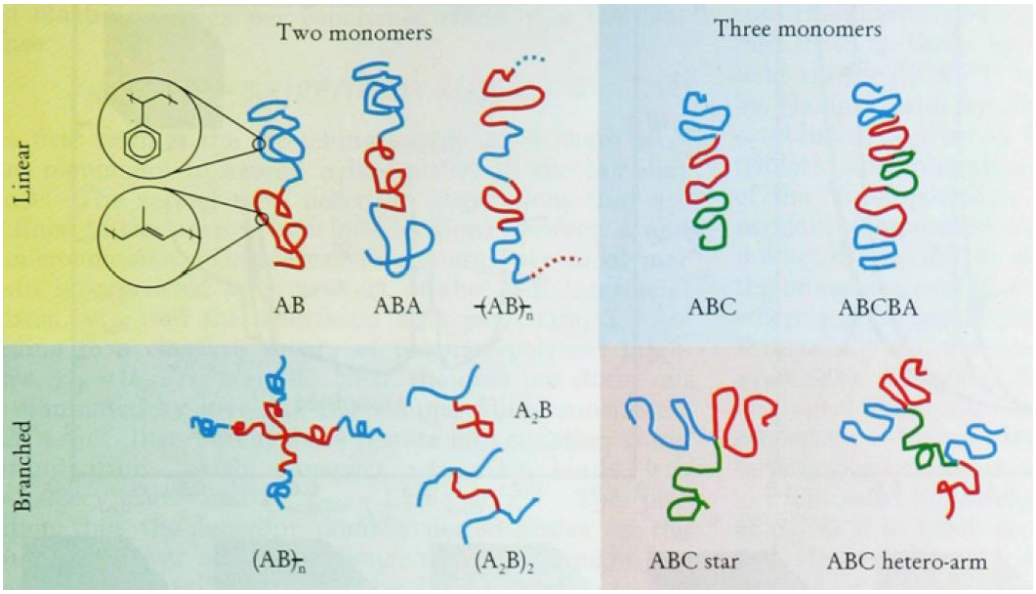


Figure I. 17 : Schéma de quelques architectures possibles pour les CPB. Chaque couleur représente un bloc de polymère avec une séquence linéaire du même monomère, les monomères A, B et C sont en bleu, rouge et vert respectivement [Bates, 1999]. Reproduit avec la permission d'American Institute of Physics, Copyright©1999

III.1.b. Auto-assemblage de copolymères à blocs

III.1.b.i Origine de la microséparation de phase

Un exemple concret d'une macroséparation de phase est le mélange formé par de l'eau et de l'huile. Ces deux corps, qui ne sont pas liés de façon covalente, démixent de manière à limiter leur surface de contact et avoir le moins de molécules possible en contact avec celles de l'autre corps. Cette macroséparation de phase permet la minimisation de l'enthalpie libre du système. On voit alors apparaître deux phases bien distinctes.

Dans le cas des CPB, les blocs qui les composent sont liés chimiquement par des liaisons covalentes, prévenant ainsi la macroséparation de phase. Cela n'élimine pas la séparation mais conduit à une microséparation de phase. L'énergie libre du système dépend de la perte d'enthalpie, due à la répulsion des chaînes (Figure I. 18), et de l'entropie, qui s'oppose à la macroséparation de phase à cause de la jonction entre les blocs.

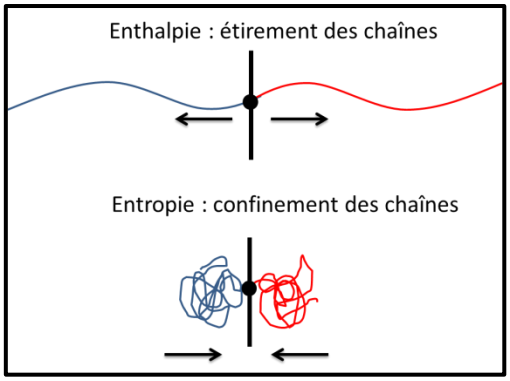


Figure I. 18 : Illustration de la balance entre les contributions enthalpiques et entropiques permettant la séparation de phase.

L'enthalpie est proportionnelle au paramètre de Flory-Huggins, χ, qui reflète les interactions entre les blocs [Hamley, 1998]. Or, ce terme est souvent utilisé pour décrire la thermodynamique des polymères en solution. Par analogie, on peut facilement écrire la balance entre les termes enthalpiques et entropiques d'un système de CPB en utilisant l'énergie libre de Gibbs, ΔG_m, qui s'exprime de la manière suivante :

Equation I. 3

$$\frac{\Delta G_m}{kT} = \frac{f_A}{N_A}\ln f_A + \frac{f_B}{N_B}\ln f_B + f_A f_B \chi_{AB}$$

Où k est la constante de Boltzmann, T est la température, N_A et N_B sont les degrés de polymérisation des composants A et B, f_A et f_B sont les fractions volumiques de A et B, et χ_{AB} est le paramètre d'interactions de Flory-Huggins [Flory, 1953].

Les deux premiers termes de l'Equation I. 3, qui représentent les contributions entropiques, sont faibles pour des degrés de polymérisations élevés, et le dernier terme, exprimant les interactions enthalpiques, est alors prépondérant dans le cas de longues chaines macromoléculaires. Celui-ci domine le comportement thermodynamique. C'est pourquoi, les copolymères à blocs se séparent microscopiquement. C'est la microséparation de phase.

Les domaines obtenus lors de cette microséparation de phase dépendent donc des fractions volumiques de chacun des blocs, f_A et f_B, qui définissent la morphologie des domaines ; du degré de polymérisation, N, qui influe sur la taille du domaine ; et du paramètre d'interaction χ [Leibler, 1980; Bates, 1990]. Le produit χN contrôle l'état de ségrégation du système (Figure I. 19), et la séparation de phase sera d'autant plus définie que le produit χN sera grand.

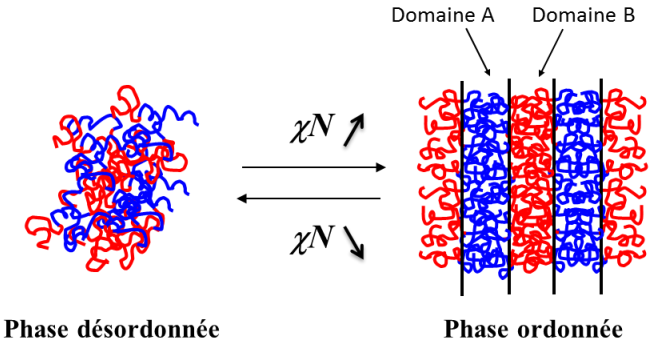


Figure I. 19 : Illustration de phases désordonnée et ordonnée en fonction de χN.

En contrôlant la nature chimique, la masse moléculaire du CPB, ainsi que les fractions volumiques de chacun des blocs, on obtient pour des copolymères de type AB ou ABA des structures lamellaires (L), gyroïdes bicontinues (G), hexagonales cylindriques (C) et sphériques cubiques centrées (S) comme illustrées sur la Figure I. 20.

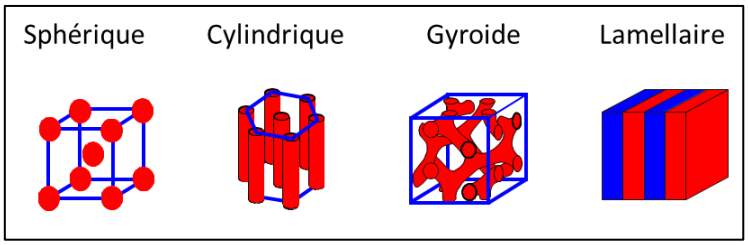


Figure I. 20 : Schéma des structures sphérique, cylindrique, gyroide et lamellaire pour un copolymère dibloc AB.

III.1.b.ii Les copolymères diblocs AB

Depuis les années 1972, où Helfand *et al.* [Helfand, 1972] ont développé la première théorie sur les structures des CPB, de nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées pour prédire le comportement des CPB et affiner la corrélation entre la théorie et les expériences. En 1980 Leibler a développé le diagramme de phase pour un copolymère dibloc comprenant les quatre principales phases : désordonnée, sphérique, cylindrique et lamellaire [Leibler, 1980]. Puis d'autres études théoriques reposant principalement sur des calculs SCFT[1] ont permis de tracer des diagrammes de phase plus complets (cf. Figure I. 21). La phase gyroide a été trouvée théoriquement par Schoen en 1970 [Schoen, 1970] et ensuite, expérimentalement par Hadjuk *et al.* en 1994 [Hajduk, 1994]. Cette phase a été établie comme une structure indépendante et stable. Par la suite, d'autres phases plus complexes ont été trouvées : la phase diamant (OBDD) par Alward *et al.*, puis par Thomas *et al.* [Alward, 1986; Thomas, 1986], et la phase lamellaire perforée (HPL) par Thomas *et al.* [Thomas, 1988]. Cette dernière combine les caractéristiques des phases lamellaires et gyroides, elle a été observée durant la transformation de la phase lamellaire en une phase gyroide [Hajduk, 1997]. C'est une structure métastable. La phase double diamant est une structure très complexe, et est considérée comme métastable [Meuler, 2009]. Plus récemment, Takenaka *et al.* ont découvert une structure orthorhombique (O^{70}) pour des copolymères diblocs PS-*b*-PI avec une faible ségrégation de phase [Takenaka, 2007]. Kim *et al.* [Kim, 2008a] ont montré en 2008 qu'un long recuit thermique à 150°C permettait la transformation des phases L et G en une phase O^{70} indiquant ainsi que cette dernière est

[1] Self-Consistent Field Theory

plus stable thermodynamiquement que les deux autres. De plus, les transitions entre L et O^{70}, et entre G et O^{70} sont thermoréversibles.

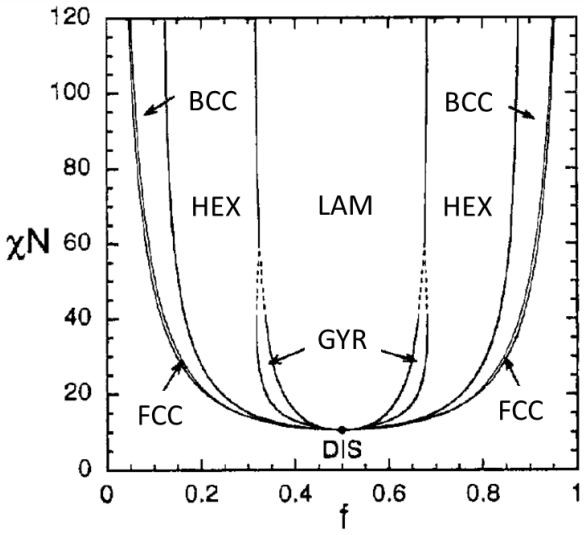


Figure I. 21 : Extrait du diagramme de phase théorique calculé par SCFT pour des copolymères diblocs. LAM est la phase lamellaire, HEX est la phase cylindrique hexagonale, GYR est la phase gyroide, BCC est la phase cubique centrée, FCC est la phase cubique face centrée et DIS est la phase désordonnée [Matsen, 1996]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1996

Le diagramme de phase illustré sur la Figure I. 21, représente les différentes morphologies obtenues et communément admises lors de la séparation de phase des blocs, en fonction du produit χN et des fractions volumiques de chacun des blocs.

Lorsque $(\chi N) < (\chi N)_{ODT} = 10,5$, l'énergie du système est gouvernée par le terme entropique qui induit l'obtention d'une phase désordonnée [Leibler, 1980]. Lorsque $(\chi N) > 10,5$, le terme enthalpique domine, les degrés d'incompatibilité entre les blocs du copolymère augmentent, permettant ainsi la transition désordre-ordre (ODT), et différentes microstructures ordonnées sont alors visualisées en fonction de la composition du copolymère à blocs. Lorsque le copolymère est symétrique, c'est-à-dire pour $f = 0,5$, l'interface entre les blocs est plane et la phase stable est lamellaire. En augmentant la fraction volumique d'un des blocs, on obtient un dibloc asymétrique et le bloc le plus long doit s'étirer pour minimiser l'énergie interfaciale. L'interface entre les deux blocs va alors se courber.

Comme indiqué sur la Figure I. 22, cinq régimes ont été déterminés en fonction du produit χN, dont trois vraiment définis : les faibles ($\chi N \approx 10$), les intermédiaires ($\chi N \approx 10$-100) et les forts régimes de ségrégation ($\chi N \geq 100$) [Leibler, 1980; Rosedale, 1995; Matsen, 1996].

Ces régimes sont importants afin d'appréhender la notion de « netteté » de l'interface entre les différents domaines du CPB comme exposé en Figure I. 22 (a). Ce paramètre est important pour l'utilisation des CPB en lithographie car il peut être relié à la rugosité de lignes des motifs qui est un des paramètres crucial en lithographie.

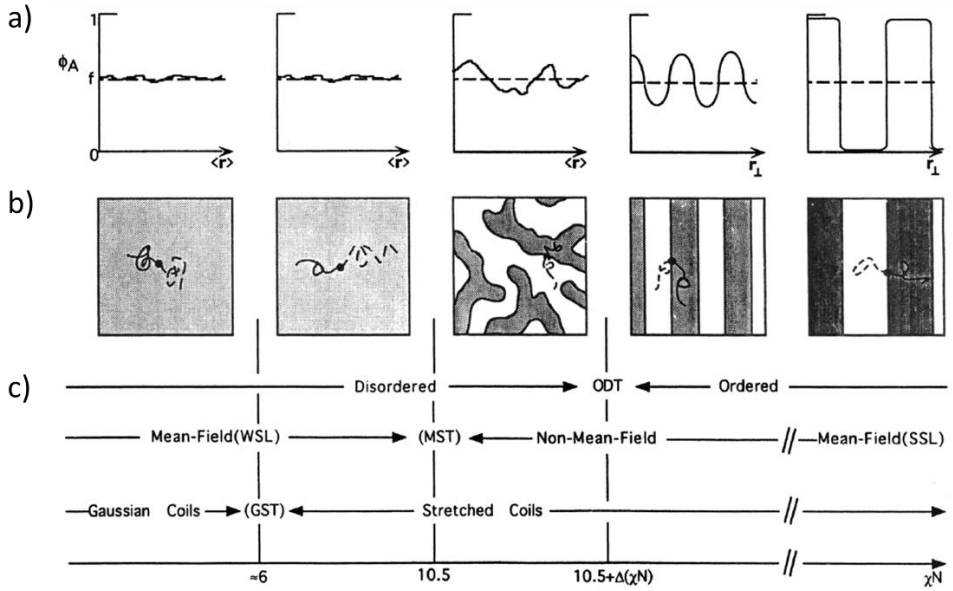


Figure I. 22 : Illustration de l'évolution du paramètre *χN*. (a) Profils de la fonction de densité des segments $Ø_A(r)$ selon la direction perpendiculaire des nanodomaines formés, r. (b) illustration des nanodomaines formés. (c) définition des différents régimes et des différentes transitions en fonction de *χ* [Rosedale, 1995]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1995

Actuellement, des études expérimentales poussées permettent de relier les comportements théoriques des CPB en masse avec des diagrammes expérimentaux. C'est le cas, par exemple pour le système dibloc poly(Isoprène-*b*-Styrène) (PS-*b*-PI) étudié en 1995 par Khandpur *et al.* [Khandpur, 1995]. Un diagramme de phase expérimental a été tracé grâce à la compréhension du comportement de dix CPB de PS-*b*-PI avec des fractions volumiques allant de 0,24 à 0,82. Comme on peut le voir sur la Figure I. 23, les phases sphériques, lamellaires, lamellaires perforées, cylindriques hexagonales et gyroides ont été observées.

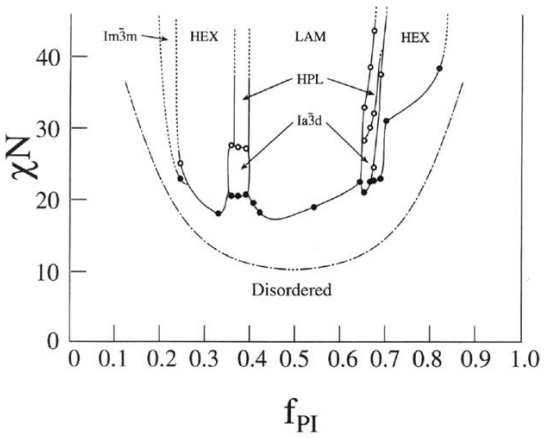


Figure I. 23 : Diagramme de phase expérimental d'un copolymère dibloc PS-*b*-PI avec HPL phase lamellaire perforée [Khandpur, 1995]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1995

III.1.b.iii Les copolymères triblocs ABA

La plupart des travaux sur les comportements des CPB porte sur le copolymère ayant l'architecture la plus simple, un copolymère linéaire de type AB [Matsen, 1994c]. Or, comme on a pu le voir sur la Figure I. 17, plusieurs configurations peuvent être prises par ces copolymères et cette liste est non exhaustive. Une architecture intéressante, notamment du fait d'une amélioration possible des propriétés mécaniques du matériau, est le système de type ABA. Les morphologies décrites pour cette architecture restent inchangées vis-à-vis du système d'architecture AB, mais les limites des transitions ordre-ordre et ordre-désordre évoluent significativement à cause de cette variation d'architecture [Matsen, 1994b; Milner, 1994].

Lorsque le régime de ségrégation est fort, les comportements de phase des triblocs et des diblocs avec des degrés de polymérisation homologues sont très similaires [Matsen, 1999]. En effet, lorsque les polymères sont fortement ségrégés, les chaînes sont étirées au maximum pour réduire l'interface entre les domaines. Or, le milieu du bloc central B de l'architecture ABA reste très peu étiré car il n'est pas en contact avec les chaînes du bloc A. En conséquence, l'énergie libre du système est très peu affectée. Sur la Figure I. 24 se trouve une schématisation simplifiée de la comparaison entre les chaînes d'un dibloc et les chaînes d'un tribloc symétrique ABA avec un degré de polymérisation $N_{ABA} = 2N_{AB}$.

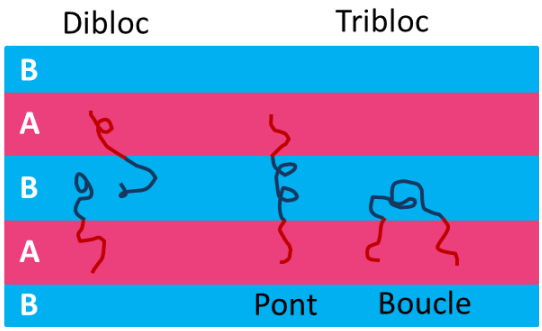


Figure I. 24 : Schéma de la configuration typique des copolymères diblocs et des copolymères triblocs dans une phase lamellaire. Les chaînes des copolymères triblocs peuvent adopter une configuration pont ou boucle.

Les chaînes d'un tribloc ABA peuvent adopter deux configurations selon leur degré d'élongation. La configuration boucle, où les deux extrémités sont dans la même interface, et la configuration pont, quand les deux extrémités se trouvent dans des interfaces distinctes. Cela a un véritable impact sur les propriétés mécaniques et viscoélastiques du système. Gehlsen *et al.* [Gehlsen, 1992] ont montré une variation de la T_{ODT} d'un dibloc AB à un tribloc ABA, ainsi qu'un changement dans la relaxation des chaînes autour de la T_{ODT} pour des basses fréquences. Ruy *et al.* [Ryu, 1997] ont étudié en profondeur le comportement rhéologique d'un dibloc PS-*b*-PI et d'un tribloc PS-*b*-PI-*b*-PS s'auto-assemblant soit en sphères, soit en cylindres de PS dans la matrice de PI. Avec l'augmentation de la température, la transition ordre-ordre (OOT) des sphères vers des cylindres a été constatée pour chacun des CPB. Ils ont observé des différences entre le dibloc et le tribloc au niveau du module d'élasticité *G'*. De plus, ils ont différencié les différentes orientations des cylindres dans le système par leur réponse mécanique : verticale, parallèle ou mixte. Notamment en comparant le $G'_{//}$ de cylindres couchés du dibloc et du tribloc, ils concluent que le tribloc possède un nombre important de chaînes avec une configuration pont. Cette configuration conduit à une augmentation du module $G'_{//}$ pour une morphologie cylindrique. Pour les cylindres orthogonaux, la présence de chaînes pontées a un plus grand impact sur le module $G'_{\perp}$, car les domaines de PS et de PI sont confinés dans leurs espaces et les chaînes de PS ne peuvent pas bouger pour relaxer les chaînes de PI, comme c'est le cas lorsque les cylindres sont couchés. Par conséquent, la valeur de $G'_{\perp}$ est plus forte pour des cylindres verticaux pour le dibloc et le tribloc, que pour des cylindres couchés. De manière générale : $G'_{//} < G'_{mixte} < G'_{\perp}$. Enfin, pour des systèmes lamellaires, environ 40 % des chaînes avec une configuration pont ont été démontrés théoriquement par Matsen *et al.* et Zhulina *et al.*

[Zhulina, 1992; Matsen, 1994a], et expérimentalement par rhéologie par Watanebe *et al.* [Watanabe, 1995].

De nombreuses études ont été menées sur les comportements d'auto-assemblages des triblocs ABA. Dès 1976, Helfand *et al.* [Helfand, 1976] ont prédit que la taille des domaines entre un dibloc AB et un tribloc ABA différait seulement de quelques pourcents si le bloc A restait inchangé, et si le dibloc est de type A_nB_m et le tribloc $A_nB_{2m}A_n$. De plus, ces deux copolymères auraient des comportements de phase similaires. En 1989, Mayes *et al.* [Mayes, 1989] prédisent que la transition ordre-désordre d'un tribloc surviendrait pour χN = 18 (cf. Figure I. 25), confirmant la diminution de la T_{ODT} décrite par Gehlsen *et al.* Ceci a été démontré expérimentalement par d'autres équipes, dont notamment Gehlsen *et al.* [Gehlsen, 1992]. Par ailleurs, la Figure I. 25 met en évidence l'asymétrie du diagramme de phase théorique calculé pour un tribloc ABA symétrique (cf. image (b)), contrairement au diagramme de phase symétrique calculé pour un dibloc AB symétrique (cf. image (a)). Ceci est dû aux longueurs des chaînes des segments statistiques composants les domaines de A et de B, et au confinement d'un domaine de B entre deux domaines de A. En effet, à mesure que la différence entre les segments des chaînes statistiques des copolymères à blocs augmente, l'asymétrie du diagramme de phase devient de plus en plus importante [Matsen, 1997; Matsen, 2000].

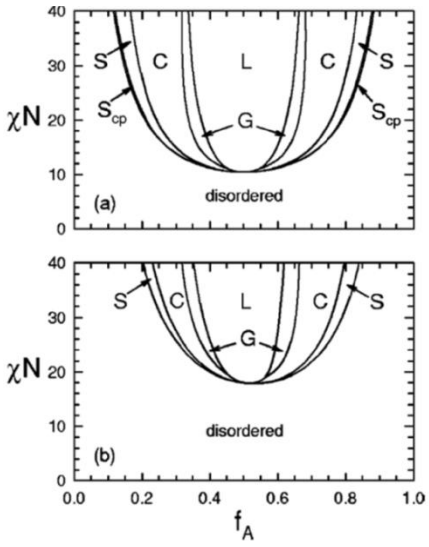


Figure I. 25 : Diagrammes de phase théorique pour (a) un dibloc AB, et (b) un tribloc ABA [Matsen, 2000]. Reproduits avec la permission d'AIP Publishing LLC, Copyright©2000

Enfin, en 2012, Matsen [Matsen, 2012] calcule un diagramme de phase théorique pour des triblocs ABA en considérant qu'ils sont composés de deux diblocs joints par une liaison covalente (cf. Figure I. 26). La T_{ODT} du tribloc ABA est égale à la T_{ODT} du dibloc AB. La nouvelle phase O^{70} est placée entre la phase cylindrique et la phase lamellaire, empiétant sur la phase gyroide.

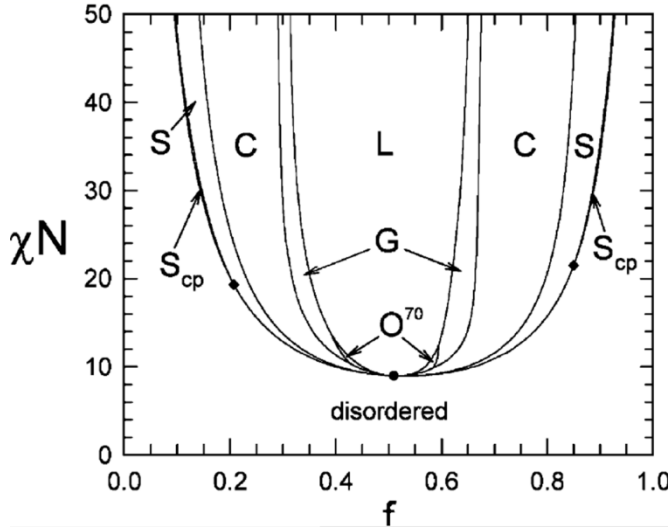


Figure I. 26 : Diagramme de phase théorique pour un tribloc de type ABA où *N* est considéré comme *N*/2 [Matsen, 2012]. Reproduit avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2012

En conclusion, les copolymères à blocs sont extrêmement intéressants car ils ont une capacité étonnante à s'auto-assembler en de nombreuses nanostructures, des simples telles que des sphères, des lamelles, des cylindres, et des complexes comme par exemple les phases gyroides, lamellaires perforées et doubles diamants. Ces CPB sont d'autant plus attrayants pour la micro-électronique que leurs nanostructures couplées avec les technologies actuellement utilisées, telles que la lithographie, permettent de créer des masques par la suite transférés dans les substrats de silicium. Afin de créer ces masques, les CPB doivent être utilisés sous forme de film mince.

III.2. Les copolymères à blocs sous forme de film mince

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent (cf. III.1.b), les copolymères à blocs ont la capacité de s'auto-assembler en différentes structures. En masse, la taille de ces structures dépend des propriétés macromoléculaires du CPB telles que les fractions volumiques de chacun des blocs et la longueur des chaînes, du degré d'incompatibilité ou encore de la température. Lorsque ces CPB sont confinés sous forme de film mince en contact avec une surface, d'autres forces jouant sur leur organisation et l'orientation de leurs chaînes s'ajoutent à ces variables, comme par exemple l'épaisseur des films ou les interactions entre le film et les interfaces. Ce paragraphe va nous permettre de comprendre la thermodynamique des films et comment est-il possible de contrôler l'orientation des chaînes d'un CPB.

III.2.a. Thermodynamique des films minces

De très nombreux travaux portent sur la compréhension de la commensurabilité entre l'épaisseur des films et l'espacement entre deux nanodomaines répétitifs, appelé L_0, et plus particulièrement sur les phases les plus communes : cylindriques, lamellaires et sphériques. Toutefois, la phase sphérique doit présenter une monocouche de sphère afin de faciliter le transfert du masque dans le substrat.

Nous nous focaliserons plus particulièrement sur la compréhension de phénomènes conduisant à l'auto-assemblage des phases lamellaires, cylindriques et sphériques dans la configuration de film mince.

III.2.a.i La phase lamellaire

L'orientation des chaînes des CPB dépend essentiellement des interactions entre le film et les interfaces, c'est-à-dire entre le film et le substrat, et entre le film et l'air. Par exemple, il est connu qu'un bloc, ayant une énergie de surface plus faible que l'autre bloc composant le CPB, aura des interactions préférentielles avec le substrat et l'air. Il formera

ainsi des fines épaisseurs aux interfaces et favorisera une orientation parallèle des domaines [Maaloum, 1992; Khanna, 2006].

➢ *Surface présentant des interactions préférentielles avec un des blocs*

Lorsque l'épaisseur du film, *h*, est supérieure à la période naturelle L_0 du CPB, comme illustré sur la Figure I. 27, deux cas peuvent se présenter : (a) le même bloc interagit préférentiellement avec le substrat et avec l'air. L'épaisseur totale du film sera alors égale à un nombre entier de fois L_0. En revanche, les épaisseurs des couches aux interfaces ne sont pas aussi épaisses que celles qui se trouvent entre elles, à cause des tensions de surface entre l'air et le polymère et entre le substrat et le polymère. (b) Chaque interface a des affinités avec un des blocs. L'épaisseur totale du film sera égale à $(n+1/2)L_0$. Lorsque l'épaisseur initiale du film ne correspond ni à nL_0, ni à $(n+1/2)L_0$, des trous et/ou des îlots se forment séparés par une distance multiple de L_0, comme illustré sur la Figure I. 28 [Carvalho, 1994; Walton, 1994].

Toutefois, quand l'épaisseur du film est inférieure à L_0, il y a incompatibilité entre *h* et L_0. Adopter une configuration lamellaire parallèle au substrat coûterait trop cher en énergie car les chaînes seraient compressées, une orientation perpendiculaire peut être alors obtenue (cf. Figure I. 27 (c)). Il a aussi été démontré que les deux orientations peuvent coexister dans le même film [Walton, 1994].

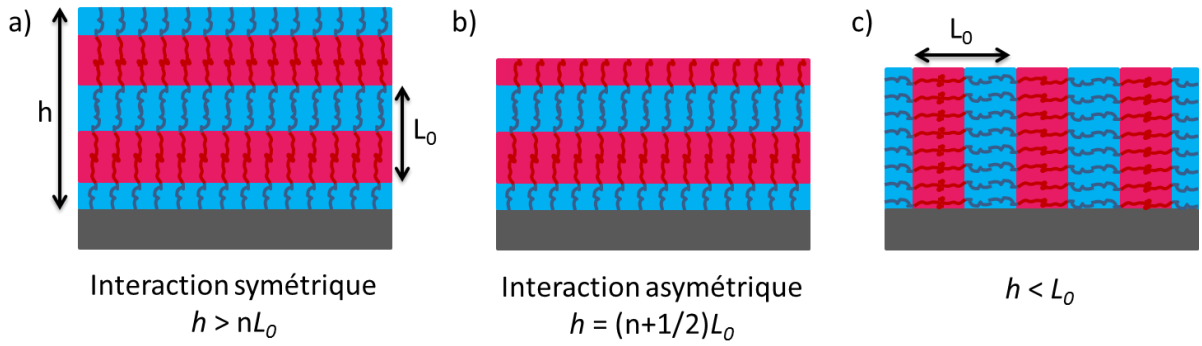


Figure I. 27 : Représentation schématique de film en section transversale : (a) morphologie lamellaire parallèle obtenue quand $h > L_0$, et quand le bloc bleu a des affinités préférentielles avec les interfaces ; (b) morphologie lamellaire parallèle obtenue quand $h > L_0$, et quand chaque bloc a des affinités préférentielles avec une interface ; (c) morphologie lamellaire perpendiculaire obtenue quand $h < L_0$.

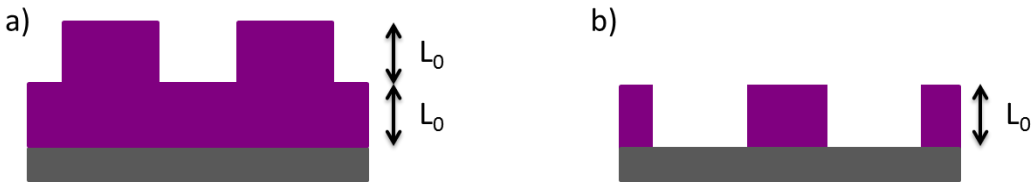


Figure I. 28 : Illustration (a) d'îlots, et (b) de trous d'un film de CPB.

Fasolka *et al.* [Fasolka, 2000] ont étudié le comportement d'une série de poly(styrène-*b*-n-alkyl méthacrylate) sur des substrats de silicium. Les poly(n-alkyl méthacrylate) présentent des affinités particulières avec le substrat à cause de leurs énergies de surface plus élevées que le poly(styrène). Lorsque l'épaisseur du film est égale ou supérieure à L_0, les expériences montrent des lamelles orientées parallèlement au substrat ; tandis que pour $h < L_0$, les lamelles sont orientées perpendiculairement et parallèlement à la surface.

- Surface ne présentant aucune affinité avec aucun des blocs

Lorsque la surface est neutre, c'est-à-dire qu'elle ne présente aucune interaction préférentielle avec aucun des blocs composants le CPB, les chaînes s'orientent préférentiellement parallèlement au substrat. Les lamelles sont donc orientées perpendiculairement au substrat comme on peut le voir sur la Figure I. 27 (c).

Nous verrons dans le paragraphe III.2.b comment une neutralisation des énergies interfaciales peut-elle être obtenue.

III.2.a.ii Phase cylindrique

Le comportement des phases cylindriques est plus compliqué que celui des phases lamellaires. Deux paramètres importants influent sur la morphologie du film mince : l'affinité préférentielle d'un des blocs avec la surface modifie l'orientation des chaînes et peut stabiliser une structure anormalement stable dite de reconstruction [Krausch, 2002] ; l'épaisseur du film modifie la stabilité des domaines en fonction de l'effet de confinement, comme c'est le cas pour les lamelles.

En effet, Dijk *et al.* [van Dijk, 1995] ont observé une orientation parallèle des cylindres par rapport à la surface lorsque l'épaisseur du film est supérieure à L_0, et une

orientation perpendiculaire pour une épaisseur de L_0. Ils expliquent cette préférence thermodynamique d'orientation parallèle par l'orientation libre des chaînes sur deux axes, contrairement à l'orientation libre sur un seul axe pour une orientation perpendiculaire. De plus, une épaisseur initiale de film de 49 nm, montre des terrasses de 64 nm et des vallées de 39 nm après un temps long de recuit thermique. La période du CPB est de 31 nm, donc la hauteur des terrasses est d'environ $2L_0$. Le recuit thermique met en évidence la réorganisation du film en créant un îlot stable d'une épaisseur de $2L_0$, plutôt qu'une épaisseur moyenne du film comprise entre 31 et 64 nm.

Kim *et al.* [Kim, 2001] ont observé une orientation perpendiculaire des cylindres entre deux couches lors de l'évolution de la hauteur d'un film de CPB. Ils supposent que la frustration des chaînes imposée par la morphologie lors du changement d'épaisseur suffit à confiner les domaines dans une configuration orthogonale à la surface. Par ailleurs, pour une épaisseur de film de L_0, ils constatent que le PMMA forme une fine couche à la surface du substrat d'environ $L_0/2$. En effet, le PMMA a son énergie de surface plus faible que celui du PS et interagit fortement avec le substrat [Aissou, 2008]. Par conséquent, l'épaisseur restante est de $L_0/2$ et montre la formation d'un demi-cylindre. La formation de fines couches de PS à la surface et de PMMA à l'interface, combinées à l'augmentation de la taille des domaines permet au système de minimiser les surfaces de contact entre les blocs de PS et de PMMA. En 1994, Liu *et al.* [Liu, 1994] démontrent la formation de terrasses pour un film de nanodomaines cylindriques quand l'épaisseur, h, de celui-ci diffère de :

Equation I. 4

$$h = (n + a_1)L_0 + a_2$$

Où n est un entier avec $n \geq 0$, a_1 est la fraction volumique du bloc matriciel, a_2 est l'épaisseur de la couche de mouillage présente à la surface du substrat et L_0 est la période du CPB.

En 2000, Huinink *et al.* ont calculé un diagramme de phase pour un film de copolymère dibloc cylindrique [Huinink, 2000]. Ils ont trouvé qu'une structure non cylindrique était stabilisée à la surface à cause de l'affinité préférentielle d'un des blocs avec l'air. Ils ont mis en évidence une reconstruction de phase partant de cylindres orientés

parallèlement, se transformant en lamelles perforées puis en lamelles lorsque l'affinité du bloc avec la surface augmente.

En 2002, Knoll *et al.* ont calculé un diagramme de phase de copolymère tribloc cylindrique pour des interactions préférentielles avec la surface ε_M allant de -5 à 30 kJ/mol [Knoll, 2002]. ε_M est le champ de surface qui permet d'exprimer les interactions entre la surface et les blocs. Ils ont ensuite comparé ce diagramme théorique avec un diagramme de phase expérimental à partir du comportement de films de poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (PS-*b*-PB-*b*-PS) exposés à des vapeurs de chloroforme en fonction de l'épaisseur du film. Comme on peut le voir sur la Figure I. 29, les résultats théoriques et expérimentaux sont semblables et démontrent l'importance des interactions préférentielles entre les blocs et la surface sur la morphologie du film.

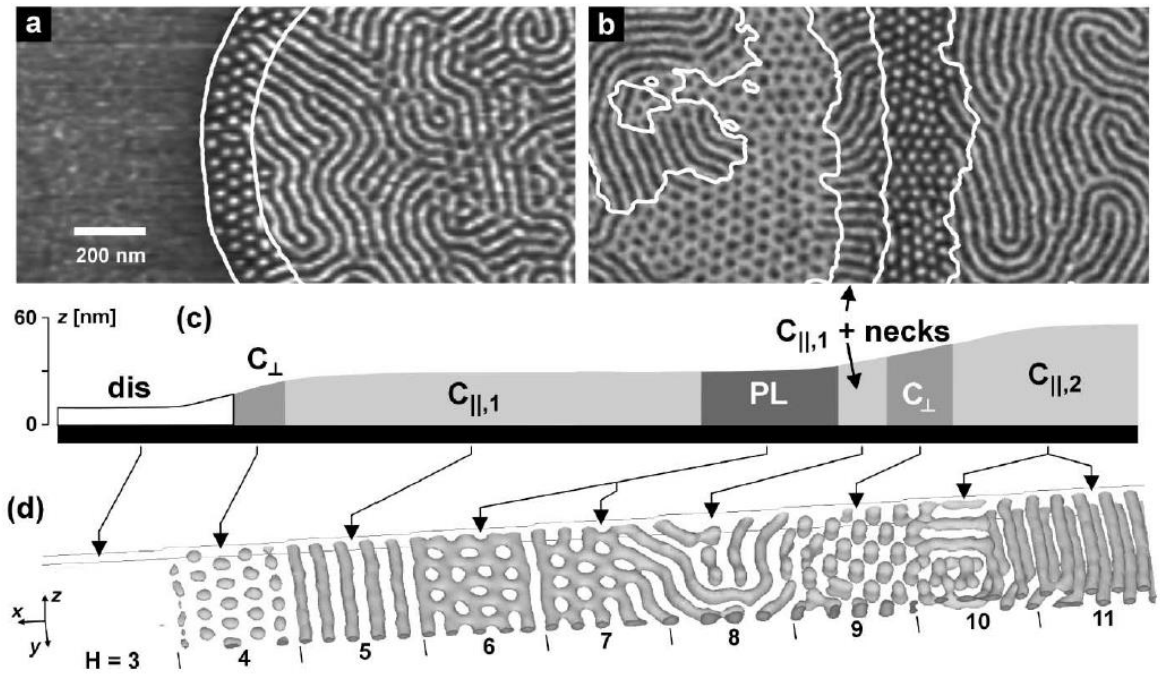


Figure I. 29 : (a) et (b) Images de microscopie à force atomique (AFM) en mode contact intermittent de films fins de PS-*b*-PB-*b*-PS sur substrat de silicium recuit par vapeur de chloroforme. Les régions noires correspondent aux microdomaines de PB et les blanches aux microdomaines de PS. (c) Profil schématique de la hauteur du film calculé à partir de (a) et (b). (d) Simulation faite pour un film de copolymère tribloc $A_3B_{12}A_3$ en fonction de l'épaisseur du film. Le bloc B est choisi pour avoir des affinités préférentielles avec la surface [Knoll, 2002]. Reproduite avec la permission de The American Physical Society, Copyright©2002

Par la suite, Aissou [Aissou, 2008] étudie la formation de terrasses pour un copolymère dibloc PS-*b*-PMMA et trace le diagramme théorique illustré sur la Figure I. 30, expliquant pourquoi lorsque l'épaisseur du film d'un copolymère cylindrique n'est pas

ajustée à la période des domaines, des terrasses se forment. Ces terrasses montrent une orientation parallèle des cylindres. L'énergie libre d'une couche de mouillage présente à la surface est représentée par un trait hachuré, elle est stable pour une épaisseur de $h_0/2$, où h_0 est l'épaisseur naturelle d'une monocouche ($h_0 = \sqrt{3}/2 * p_0$ avec p_0 la période du réseau). Les énergies libres d'une monocouche et d'une bicouche sont en trait plein et pointillé respectivement. L'énergie libre du système est à son minimum pour des valeurs de $h_0/2$, h_0 et $2h_0$, et à son maximum quand deux courbes se croisent. Cette augmentation de l'énergie libre du système est due aux chaînes qui sont obligées de s'étirer ou de se contracter afin de se conformer avec l'épaisseur du film. Des terrasses d'une épaisseur de $h/h_0 = ½, 1, 2$ etc… se forment alors pour minimiser les énergies libres du système et permettre aux chaînes d'être dans une configuration stable.

Ce diagramme montre l'importance des interactions entre les blocs et le substrat. Ainsi, quand l'épaisseur du film est comprise entre $h_0/2$ et h_0, des terrasses se forment avec une fine couche de PMMA présente pour les épaisseurs égales à $h_0/2$ et des cylindres verticaux sur les terrasses d'une épaisseur proche de h_0.

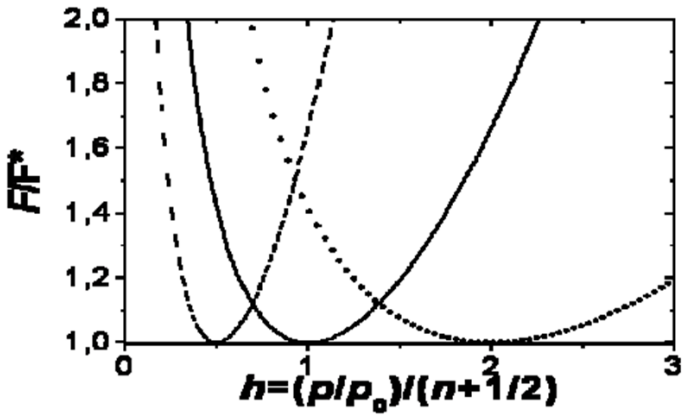


Figure I. 30 : Diagramme de phase théorique illustrant les courbes d'énergie libre par chaîne en fonction de l'épaisseur, *h*, du film. La courbe hachurée correspond à une couche de mouillage et les courbes en trait plein et pointillé correspondent à une monocouche et une bicouche [Aissou, 2008].

Dernièrement, les travaux de Tsarkova [Tsarkova, 2012b] illustrés sur la Figure I. 31 montrent que la morphologie peut rester inchangée d'une terrasse à une autre, mais que les espacements entre les domaines varient, confirmant les résultats de Kim *et al.* [Kim, 2001].

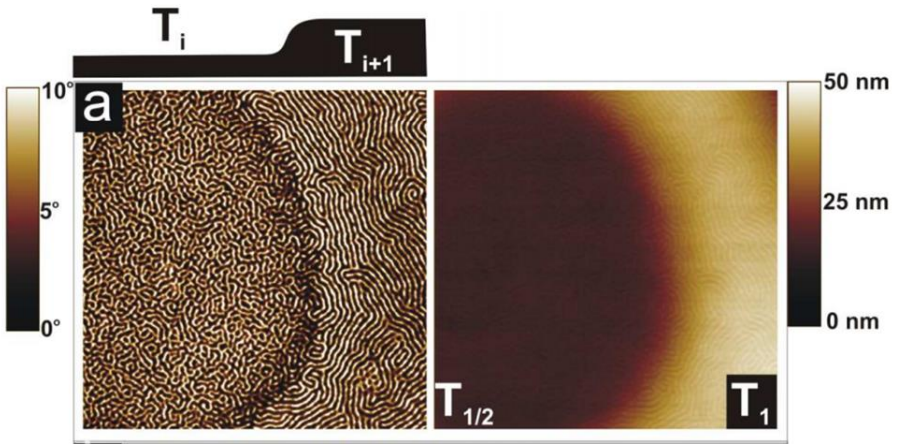


Figure I. 31 : Extrait d'images AFM en mode contact intermittent de films fins de PS-*b*-PB déposés sur une couche carbonée et recuits thermiquement durant 18 h à 120°C. L'image de gauche représente la phase et l'image de droite la hauteur [Tsarkova, 2012b]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2012

III.2.a.iii Phase sphérique

Les films minces présentant des nanostructures de sphères ont des similitudes avec les films minces dont les nanostructures sont cylindriques. L'homogénéité des films et l'organisation des nanostructures dépendent des interactions préférentielles entre chacun des blocs et les interfaces, l'air et le substrat, et de la commensurabilité entre l'épaisseur du film et la période du réseau sphérique.

Henkee *et al.* [Henkee, 1988] ont observé une nanostructure hexagonale de sphères de polybutadiène dans une matrice de polystyrène, avec un diamètre des sphères de 18 nm, et une période de 37,5 nm. Ils ont étudié la nanostructure du film obtenue en fonction de l'épaisseur du film, et ont découvert une zone dépourvue de structure (P) pour une épaisseur inférieure à la période du réseau, une structure hexagonale uniforme de sphères (S) pour une épaisseur égale à L_0 et deux structures distinctes dénommées D et T pour des épaisseurs égales à $2L_0$ et $3L_0$ respectivement, comme illustré sur la Figure I. 32. Ces deux dernières structures correspondent en réalité au visuel de la superposition de deux et trois couches de sphères auto-organisées en un réseau hexagonal. Ils expliquent ces différences de structures par l'angle duquel la morphologie du film est observée, ainsi que l'arrangement pris par les sphères lors de la superposition d'au moins deux couches de sphères. En effet, un changement d'angle de 30° lors de la prise de vue en MET a montré une nanostructure hexagonale sphérique là où il y avait la structure D. De plus, ils expliquent que les sphères de la deuxième couche s'organisent à partir des interstices de la première

couche ; celle qui est en contact avec le substrat et possède des contraintes liées à la forme sphérique déformée des sphères sur le substrat plan. Si l'on considère le cas où plusieurs couches de sphères sont superposées, une couche interagira directement avec la couche supérieure et la couche inférieure dans lesquelles elle est prise en sandwich mais n'aura plus d'impact sur les autres.

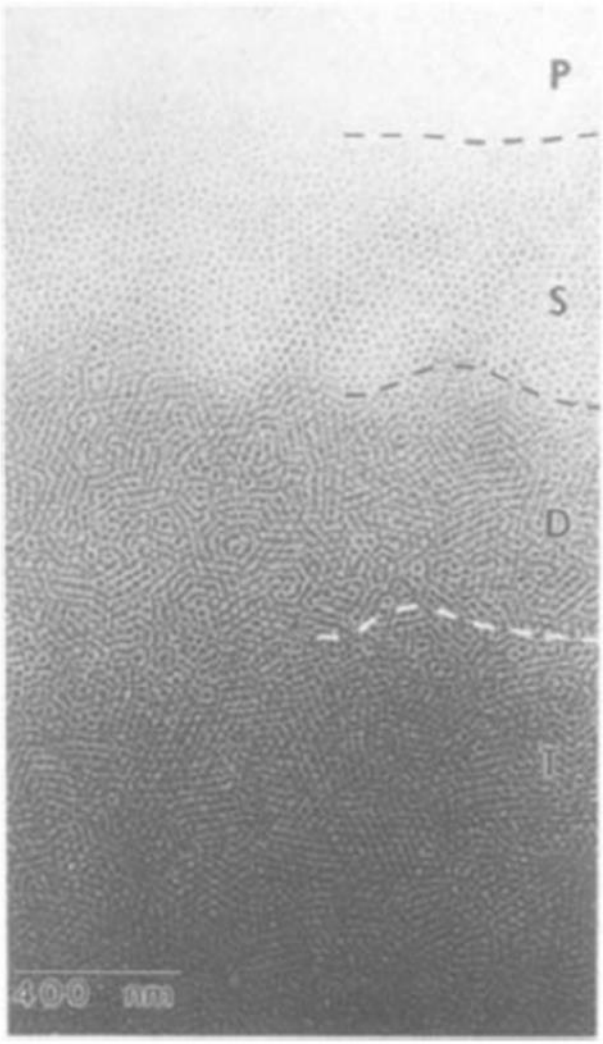


Figure I. 32 : Image MET prise sur un îlot d'un film de PS-*b*-PB présentant une nanostructure sphérique de PB [Henkee, 1988]. Reproduite avec la permission de Chapman and Hall Ltd, Copyright © 1988

Mansky *et al.* [Mansky, 1995] ont étudié l'effet de l'interaction préférentielle du bloc de PB aux interfaces pour un film de copolymère dibloc PS-*b*-PB. Pour cela, ils ont synthétisé deux copolymères, un premier présentant des sphères de PS, et un deuxième s'auto-organisant en sphères de PB. Une structure hexagonale sphérique est observée pour des sphères de PB (cf. Figure I. 33 (a)), tandis que pour des sphères de PS, une structure peu

ségrégée est obtenue (cf. Figure I. 33 (b)). Les images de MET sont obtenues après la dégradation des domaines de PB. La tension de surface du PB plus faible que celle du PS serait à l'origine de ces différentes structures. La Figure I. 34 illustre le cas (a) où le CPB présente des sphères de PS, et le cas (b) où les sphères sont de PB. Dans le cas (a), les chaînes de la matrice de PB ne sont pas libres de leur mouvement car elles sont en contact avec l'air et le substrat. Il en est de même pour les chaînes des sphères de PS qui sont attachées aux chaînes de PB. Certaines chaînes sont donc déformées, compressées ou étirées pour se conformer à la ségrégation de phase et aux contraintes des interfaces. Ce n'est pas le cas dans (b) car une fine couche de PB est présente aux deux interfaces, due à la faible tension de surface du PB. Les chaînes des sphères de PB sont en libre mouvement car elles ne sont pas en contact avec l'air ou le substrat, et ne sont donc pas déformées.

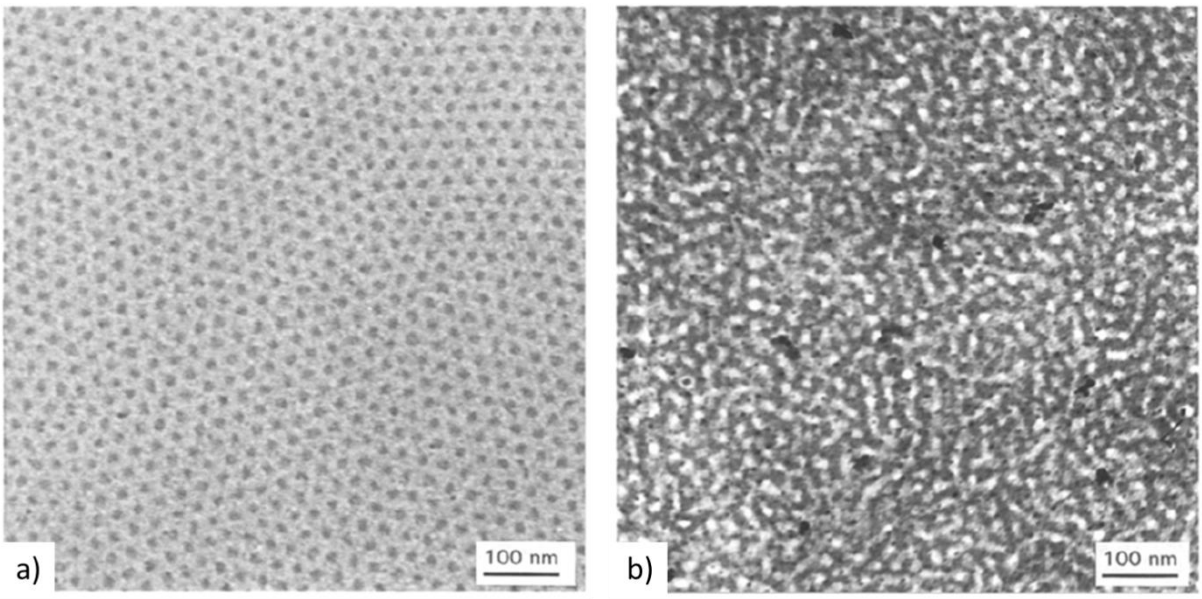


Figure I. 33 : Images MET présentant la structure d'une monocouche de sphères de (a) PB, et (b) PS [Mansky, 1995]. Reproduites avec la permission de Chapman & Hall, Copyright © 1995

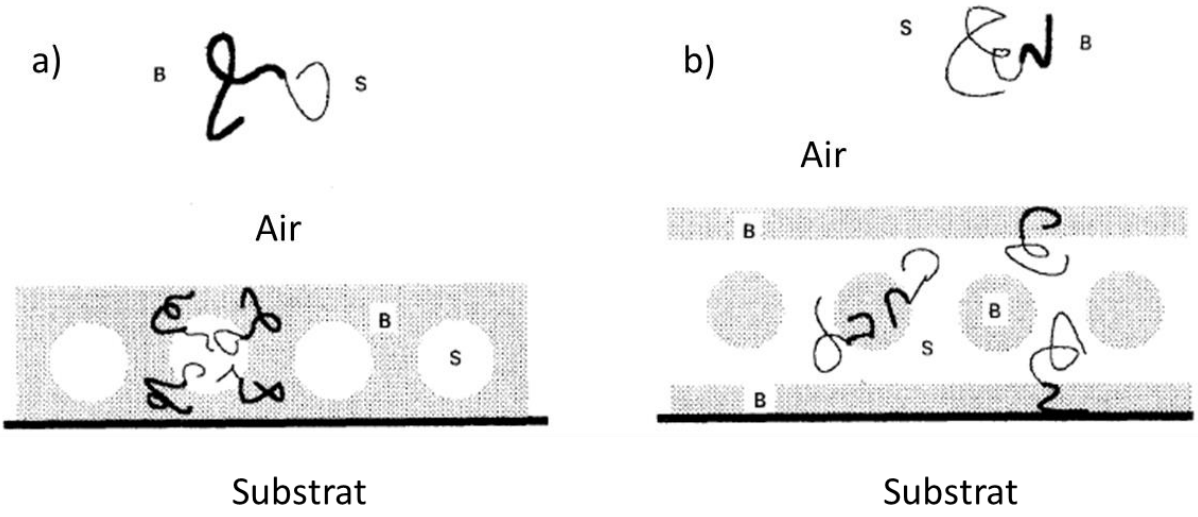


Figure I. 34 : Schéma d'une coupe transversale de films de PS-*b*-PB auto-organisés (a) en sphères de PS, et (b) en sphères de PB [Mansky, 1995]. Adapté avec la permission de Chapman & Hall, Copyright © 1995

III.2.b. Contrôle de l'orientation des nanodomaines des CPB à courte portée

Parmi les quatre structures de la Figure I. 35, seul la (a) n'est pas transférable dans le substrat et n'est pas utile pour la micro-électronique. Concernant la structure schématisée en (c), deux couches de cylindres orientées parallèlement au substrat sont représentées. Cette structure, tout comme une structure composée de deux couches de sphères, nécessitent plusieurs étapes de gravure. En effet, le retrait d'un des blocs est nécessaire afin de transférer les motifs dans le substrat. Afin d'être transférable dans le substrat, lorsque les cylindres sont orientés parallèlement à la surface (ou que la structure est sphérique), soit l'épaisseur du film ne doit présenter qu'une couche de demi-cylindre (une couche de sphère), soit la première couche à la surface doit être gravée intégralement pour que l'opérateur puisse par la suite dégrader un des blocs de la couche cylindrique en contact avec le substrat.

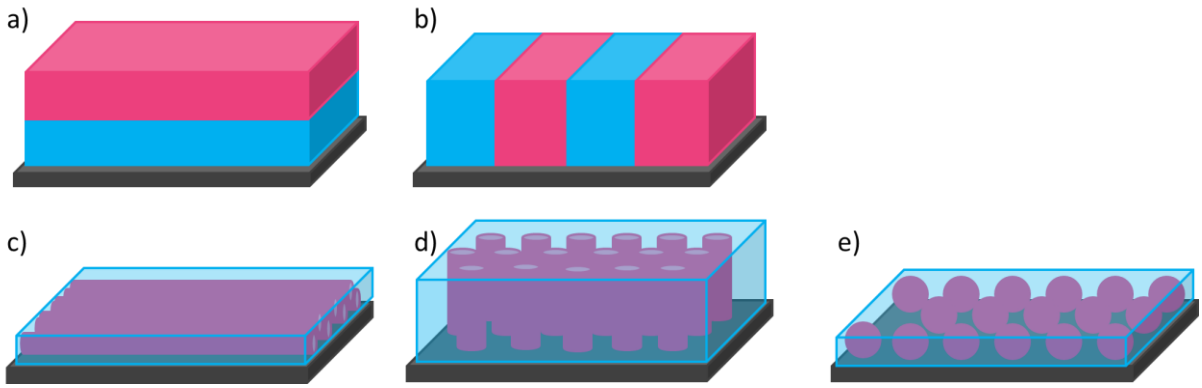


Figure I. 35 : Schémas de structures (a) et (c) lamellaires et cylindriques orientées parallèlement à la surface ; (b) et (d) lamellaires et cylindriques orientées perpendiculairement à la surface ; (e) sphériques.

Afin d'obtenir les orientations perpendiculaires des cylindres ou des lamelles, plusieurs paramètres peuvent être contrôlés, soit lors de la mise en œuvre des films soit grâce à des post-traitements.

III.2.b.i Lors de la mise en œuvre des films

Lors de la mise en œuvre des films, c'est-à-dire lors du dépôt de la solution contenant le CPB sur un substrat suivi de l'évaporation du solvant, plusieurs phénomènes influent sur la morphologie des films, tels que l'affinité du solvant avec les blocs ou encore la vitesse d'évaporation du solvant.

Sur la Figure I. 36, des images de microscopie électronique à transmission reflètent l'effet du taux d'évaporation du solvant sur la morphologie d'un copolymère tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS lors du dépôt sur le substrat [Kim, 1998]. Kim *et al.* ont trouvé que pour une évaporation rapide du solvant (~200 nL/s), aucune morphologie n'est observée, mais des cylindres de PS avec une orientation perpendiculaire dans une matrice de PB sont obtenus quand le taux d'évaporation est ralenti (~5 nL/s). Diminuer d'avantage la vitesse d'évaporation permet une orientation parallèle des cylindres. Ainsi, lorsqu'elle est très lente (~0,2 nL/s), seuls des cylindres parallèles sont obtenus. Kim et Libera expliquent ceci par l'influence de paramètres thermodynamiques et cinétiques sur la morphologie. En effet, la diffusion du solvant à travers les chaînes du CPB joue un rôle primordial. Le toluène ayant une meilleure miscibilité dans le PB que dans le PS, il s'évaporera plus facilement en passant à travers les chaînes de PB que celles de PS. Ces résultats confirment les interprétations

faites par Faridi *et al.* [Faridi, 1995] expliquant que la mobilité des molécules de solvant ne dépend pas seulement de la taille des domaines et des fractions volumiques de chacun des blocs [Ho, 2005] mais aussi de la tortuosité des chaînes associée à la morphologie et à son orientation. Une forte valeur de tortuosité se traduit par un chemin plus long. Sur la Figure I. 36, lorsque l'évaporation du solvant est rapide, mais qu'elle permet aux chaînes de ségréger, les cylindres s'orientent perpendiculairement car le solvant diffuse à travers la matrice de PB, de la surface libre jusqu'au substrat. En diminuant le taux d'évaporation, la diffusion du solvant est plus lente et favorise ainsi la morphologie la plus stable qui est une orientation parallèle des cylindres de PS.

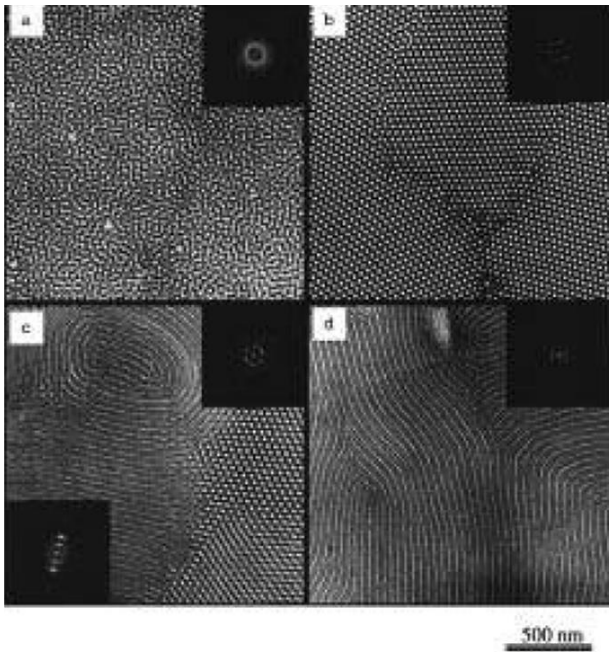


Figure I. 36 : Images MET illustrant les morphologies des films de PS-*b*-PB-*b*-PS en fonction du taux d'évaporation du solvant lors du dépôt, avec les images des transformées de Fourier correspondantes ; (a) taux rapide (~200 nL/s), (b) taux intermédiaire (~5 nL/s), (c) taux faible (~1,5 nL/s), (d) taux très faible (~0,2 nL/s) [Kim, 1998]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1998

En 2002, des résultats similaires ont été obtenus par Lin *et al.* [Lin, 2002] pour un dibloc poly(styrène-*b*-oxyde d'éthylène) (PS-*b*-PEO), à la différence que le benzène n'avait pas d'affinité particulière ni avec le PS ni avec le PEO. Il y a une compétition entre la différence des énergies de surface de chaque bloc qui favorise une orientation parallèle, et la cinétique du taux d'évaporation du solvant. Un gradient de concentration allant de la surface du film au substrat se forme au fur et à mesure que le solvant s'évapore à la surface. De plus, sans affinité avec le solvant, les interactions interfaciales sont fortement réduites,

permettant aux chaînes de s'orienter parallèlement au substrat et donc aux domaines d'afficher une orientation perpendiculaire. Une fois le solvant évaporé, les chaînes retrouvent leur température de transition vitreuse, généralement supérieure à la température ambiante, et sont ainsi immobilisées dans cet état métastable.

Kim *et al.* [Kim, 2004], et ensuite Phillip *et al.* [Phillip, 2010] confirment ces résultats et schématisent le mécanisme comme on peut le voir sur la Figure I. 37, expliquant que l'ordre commencerait à la surface et se propagerait à travers le film jusqu'au substrat. En s'évaporant, le solvant crée un gradient de concentration du polymère dans le film qui se développe perpendiculairement à la surface. Lorsque la concentration du solvant à la surface diminue, le CPB peut s'auto-organiser en surface. Les domaines en surface sont à présent figés, car les chaînes sont en-dessous de la Tg. Plus le temps de l'exposition aux vapeurs augmente et plus l'organisation peut se propager à travers le film et ce jusqu'au substrat.

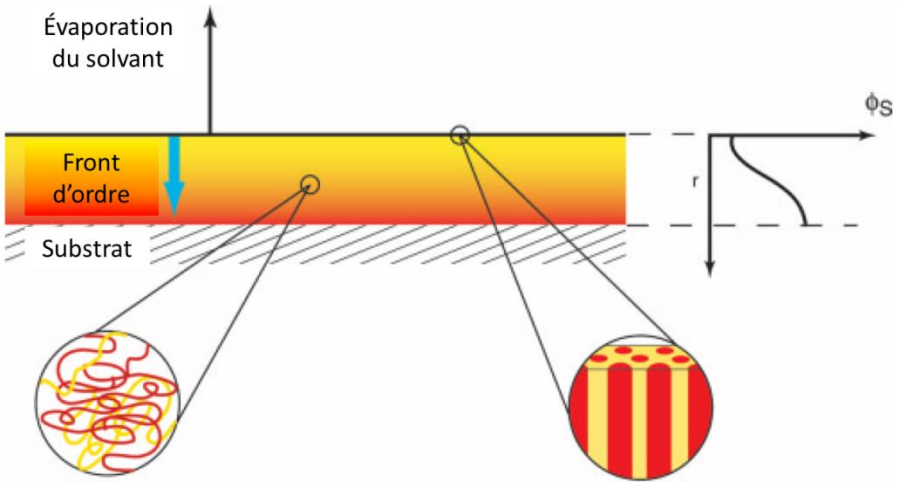


Figure I. 37 : Illustration schématique du mécanisme de l'évaporation de solvant dans un film mince de CPB. La concentration du solvant, ϕ_S, est fonction de la profondeur du film, *r* [Kim, 2004]. Adaptée avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2004

Le choix du solvant de dissolution est donc un paramètre très important pour l'auto-assemblage de copolymères à blocs car il peut présenter des affinités préférentielles avec un des blocs et modifier ainsi la structure obtenue. Wadley *et al.* [Wadley, 2012] ont montré une forte dépendance du solvant sur la morphologie de copolymères diblocs PS-*b*-PDMS. Deux diblocs cylindriques et deux diblocs lamellaires ont été synthétisés pour étudier l'effet de la composition du CPB et de leur solubilité dans différents solvants sur la morphologie des films. Les expériences ont montré que pour chacun des copolymères à blocs des séquences similaires des morphologies à la surface des films sont observées quand le paramètre de

solubilité de Hansen augmente. Une séquence correspond à différentes transitions ordre-ordre ou ordre-désordre successives.

En conclusion, lors du dépôt de la solution contenant le copolymère une première structure est obtenue et elle peut être contrôlée en variant un ou plusieurs paramètres, tels que le solvant, influant sur les affinités avec les différents blocs, la vitesse de la tournette, définissant le taux d'évaporation, ou encore la masse molaire du copolymère. Cette structure peut toutefois être modifiée et contrôlée par des traitements ultérieurs tels que les recuits thermiques ou les expositions à des vapeurs de solvant.

III.2.b.ii Neutralisation des énergies interfaciales substrat/film

De nombreuses études ont été menées afin de neutraliser les énergies interfaciales entre le substrat et le film de copolymère à blocs. En effet, lorsque le substrat ne présente aucune affinité particulière avec aucun des blocs, des domaines cylindriques ou lamellaires orientés perpendiculairement à la surface peuvent être obtenus ; orientation privilégiée pour des applications en lithographie. Pour cela, l'énergie du substrat doit être neutre pour l'ensemble des blocs du CPB. Elle peut être modifiée par le greffage d'une monocouche de SAM[1], de copolymères statistiques, d'homopolymères, de copolymères à blocs, ou par le dépôt d'une solution contenant le CPB et un des homopolymères présents dans le CPB. Cette liste représente les différentes techniques les plus employées dans la littérature.

Une première approche est donc de greffer une SAM afin de contrôler la polarité du substrat [Bain, 1989]. Par exemple, une brosse de SAM fonctionnalisée par des terminaisons -OH permet une organisation lamellaire parallèle d'un dibloc de poly(styrène-*b*-2 vinylpyridine) (PS-*b*-P2VP), tandis que des terminaisons $-CH_3$ de SAM privilégient une orientation perpendiculaire des lamelles [Heier, 1997]. La particularité des SAM est la non pénétrabilité des chaînes du CPB à travers leurs chaînes. Au contraire, les chaînes des brosses de copolymères statistiques ou homopolymères ont la capacité de laisser pénétrer les chaînes des CPB diminuant ainsi la perte d'entropie. Lorsqu'un copolymère statistique est

[1] Monocouche auto-assemblée (Self-Assembled Monolayer)

greffé au substrat, au moins un de ses motifs répétitifs est identique à un des blocs composant le CPB, ce qui est également vrai pour le greffage d'un homopolymère (cf. Tableau I. 1). Les blocs similaires contenus dans la brosse et le CPB ont leurs chaînes qui interagissent fortement minimisant ainsi l'entropie à l'interface. De plus, une meilleure adhérence du CPB sur la brosse est due à la pénétrabilité des chaînes du CPB dans celles de la brosse, diminuant ainsi les variations de l'épaisseur et donc les effets de démouillage [Mansky, 1997a].

La première étude de l'effet de la brosse greffée de copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA sur la mouillabilité des homopolymères de PS et de PMMA a été réalisée en 1997 par Mansky *et al.* [Mansky, 1997a]. Il a été montré que les interactions entre les homopolymères et la brosse peuvent être améliorées en variant la composition de la brosse. Ainsi, une surface neutre est obtenue lorsque les énergies de surface des films des homopolymères de PMMA et de PS sont égales, et ceci pour une brosse de PS-*stat*-PMMA contenant environ 57 % de PS dans leur étude.

Par la suite, les brosses de copolymères statistiques de PS-*stat*-PMMA ont été utilisées pour l'auto-organisation de copolymères à blocs tels que PS-*b*-PMMA, par Mansky *et al.* [Mansky, 1997b], Kim *et al.* [Kim, 2008b], Han *et al.* [Han, 2009], Chevalier *et al.* [Chevalier, 2013] ou encore Borah *et al.* [Borah, 2013c] pour ne citer qu'eux, mais aussi pour d'autres CPB tels que PS-*b*-PEO étudié par Kim *et al.* [Kim, 2008b]. Une brosse de PS-*stat*-P2VP-*stat*-poly(2-hydroxyléthyle) méthacrylate (PHEMA) permet aussi la neutralisation de l'énergie de surface et le contrôle de l'orientation des chaînes du dibloc PS-*b*-P2VP [Ji, 2008].

Sur le même principe, des brosses d'homopolymères peuvent être greffées. Par exemple Guo *et al.* [Guo, 2011] ont obtenu des lamelles et des cylindres perpendiculaires et parallèles de PS-*b*-PMMA en faisant varier le nombre de chaînes greffées par nm². Dernièrement, Gu *et al.* [Gu, 2012b] ont greffé le copolymère à blocs PS-*b*-PEO fonctionnalisé par des terminaisons –OH afin de neutraliser la surface pour ensuite contrôler l'orientation des chaînes du même dibloc sans les fonctions terminales. Des cylindres hexagonaux perpendiculaires ont été observés lorsque les fractions volumiques en PS du copolymère greffé et du copolymère organisé étaient égales.

Le dépôt d'une solution contenant un mélange de l'un des homopolymères avec le CPB permet aussi de contrôler l'orientation des domaines ainsi que l'auto-organisation du copolymère. En effet, Tureau *et al.* [Tureau, 2012] ont investigué les morphologies de mélanges de tribloc poly(isoprène-*b*-styrène-*b*-méthacrylate de méthyle) (PI-*b*-PS-*b*-PMMA) avec un ou deux des homopolymères correspondants, illustrées sur la Figure I. 38. Ajouter un homopolymère déjà existant dans le copolymère à blocs augmente la fraction volumique de ce bloc et par conséquent peut modifier la structure des domaines. L'avantage de cette méthode est l'accessibilité à un grand nombre de morphologies sans nouvelle polymérisation.

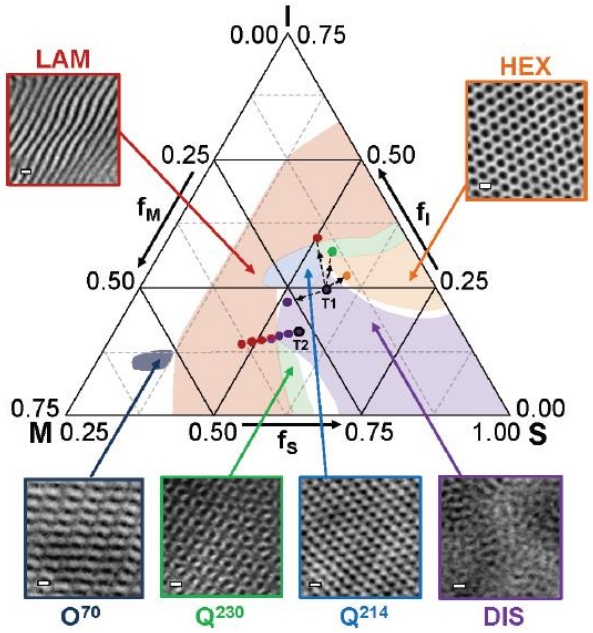


Figure I. 38 : Diagramme de phase représentant les structures obtenues pour des triblocs (PI-*b*-PS-*b*-PMMA), mélangés avec un ou deux des homopolymères correspondants. I est le PI, S le PS, et M le PMMA. DIS, LAM, HEX, O^{70}, Q^{230} et Q^{214} correspondent aux phases désordonnées, lamellaires, hexagonales et orthorhombiques respectivement [Tureau, 2012]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2012

III.2.b.iii Contrôle de l'orientation des chaînes lors de post-traitements

Nous avons montré qu'une neutralisation des énergies interfaciales entre le substrat et le film est nécessaire pour orienter les chaînes d'un CPB perpendiculairement à la surface. Toutefois, pour que cette orientation se propage à travers tout le film, la neutralisation de l'énergie interfaciale substrat/film doit être combinée à la neutralisation de l'énergie interfaciale film/air. Le contrôle de l'organisation et de l'orientation des nanodomaines peut être réalisé après le dépôt du film, grâce à des traitements externes tels qu'un recuit micro-

ondes [Zhang, 2010], l'application de champs électriques [Morkved, 1996; Thurn-Albrecht, 2000], de cisaillement [Villar, 2002], des gradients de température [Bodycomb, 1999] ou par le confinement des domaines entre le substrat et une couche de polymère réticulé à l'interface film/air [Bates, 2012]. Dans le cadre de ce manuscrit, seuls les recuits thermiques et les expositions aux vapeurs de solvant seront appliqués. C'est pourquoi la revue de la littérature dans les prochains paragraphes concernera principalement ces deux traitements.

- *Recuit thermique*

Le recuit thermique est la méthode la plus utilisée car elle est facile à mettre en œuvre et ne présente pas de problème de toxicité pour les entreprises. Lors de ce recuit, la température est généralement de 50 à 150°C plus forte que la température de transition vitreuse (Tg) du copolymère à blocs pour laisser une grande mobilité aux chaînes. Cependant, cette température doit être inférieure à la température d'ordre-désordre du copolymère à blocs afin de préserver la microséparation de phase lors de l'étape de recuit thermique.

Mansky *et al.* [Mansky, 1997b] ont démontré qu'une neutralisation des énergies interfaciales film/air pouvait être obtenue grâce à un recuit thermique à forte température. En effet, ils ont montré que cette neutralisation survient lorsque les énergies de surfaces des deux blocs composant le CPB sont égales, et ceci pour une température de 225°C pour un dibloc PS-*b*-PMMA. Une brosse de PS-*b*-PMMA est greffée au substrat afin de neutraliser l'énergie de surface du substrat.

Han *et al.* [Han, 2009] ont démontré qu'un compromis entre la composition de la brosse et la température de recuit est nécessaire afin d'avoir un réseau hexagonal de cylindres sur toute la surface du film et ce jusqu'au substrat. Pour cela, ils ont fait varier la composition de la brosse, l'épaisseur du film et la température du recuit thermique. Cependant, ils ont aussi démontré que lorsque l'épaisseur du film devient trop importante, dans ce cas 900 nm, les neutralisations des énergies interfaciales produites par le recuit thermique et la brosse se propagent à travers le film mais sont indépendantes, comme illustré sur la Figure I. 39 ; c'est-à-dire que le réseau de cylindres présente une discontinuité dans l'épaisseur du film.

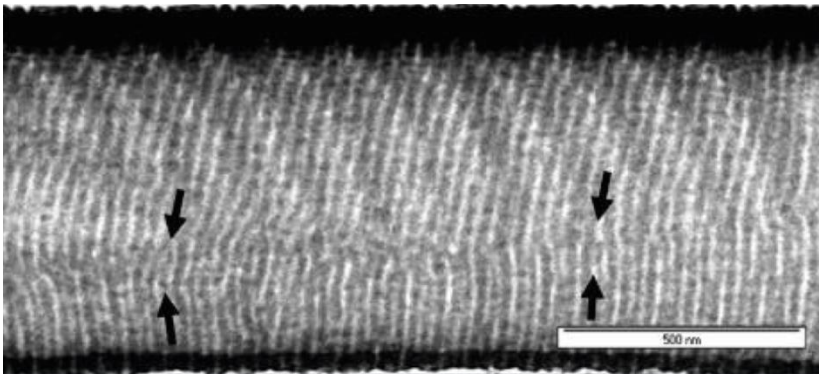


Figure I. 39 : Image MET d'un film de 900 nm d'un copolymère dibloc PS-*b*-PMMA après recuit thermique à 230°C montrant la propagation de l'ordre à travers le film. Une brosse de PS-*stat*-PMMA-*stat*-PGMA avec une fraction volumique de PS égale à 70 % est greffée avant dépôt du CPB [Han, 2009]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2009

Olayo-Valles *et al.* [Olayo-Valles, 2005] ont mené une étude sur l'effet de la température d'un recuit thermique sur la morphologie d'un PS-*b*-PLA. Un réseau hexagonal de cylindres de PLA est obtenu quelle que soit la température de recuit. En revanche, l'ordre et la forme des cylindres s'améliorent lorsque la température augmente. Ils ont ainsi observé que le diamètre moyen des cylindres de PLA reste constant lorsque la température augmente de 130 à 240°C, l'ellipticité des cylindres diminue et la période entre cylindres augmente. La diminution de l'ellipticité peut être due à la grande mobilité des chaînes lorsque la température est très élevée et l'augmentation de la période à la dégradation partielle du PLA. En effet, de cette dégradation résulteraient des homopolymères de PS qui pourraient ensuite gonfler le domaine de PS propre au CPB.

Afin de contrôler l'influence de la brosse et celle de la température de recuit thermique, She *et al.* [She, 2013] ont recuit plusieurs films de PS-*b*-PLLA (poly(L-lactide)) à des températures variant de 140 à 180°C et ont visualisé par microscopie à force atomique (AFM) l'organisation des films aux interfaces brosse/film et film/air. Ils ont trouvé que pour une température (T) égale à 140°C, seule l'interface brosse/film possède une organisation cylindrique signifiant d'une part, que la température n'est pas suffisamment élevée, et d'autre part, que l'organisation provient de la neutralisation de l'énergie interfaciale par la brosse. De plus, quand T=180°C, un réseau hexagonal dense de cylindres de PLLA est observé à l'interface film/air. Ils expliquent que cela pourrait être dû aux diminutions des énergies de surface de chacun des blocs du CPB lors de l'augmentation de la température. À température ambiante, le PLLA a une tension de surface de 38,3 mN/m et PS de 40,7 mN/m.

En augmentant la température à 180°C, la tension de surface du PS diminuerait plus vite que celle de PLLA jusqu'à égalité entre les deux permettant ainsi l'obtention du réseau hexagonal dense à la surface libre du film. En combinant cette température de recuit thermique et la succession du greffage d'une brosse de PS puis de PLLA, ils observent le réseau hexagonal cylindrique aux deux interfaces substrat/film et film/air.

- *Exposition à des vapeurs de solvant*

Kim *et al.* ont montré qu'il est possible de passer d'une morphologie peu organisée de cylindres de PEO dans une matrice de PS à un réseau parfaitement hexagonal cylindrique grâce à une exposition à des vapeurs de benzène durant 48 h [Kim, 2004]. De plus, une étude sur le nombre de défauts d'une image AFM de 2x2 µm² en fonction du temps de l'exposition a révélé que plus le temps de recuit était élevé et moins il y avait de défauts, jusqu'à l'obtention d'une structure parfaitement ordonnée dans un seul grain. Les vapeurs de solvant gonflent les chaînes du copolymère et leur permettent une plus grande mobilité.

Xuan *et al.* ont étudié l'influence du temps de l'exposition des vapeurs de solvant, de l'épaisseur du film et de la nature du solvant sur la morphologie d'un dibloc PS-*b*-PMMA s'auto-organisant en cylindres de PMMA dans une matrice de PS [Xuan, 2004]. La Figure I. 40 montre qu'après une exposition des films à des vapeurs de solvant sélectives pour le bloc PMMA, et que le temps de recuit varie de 10 à 120 h, la structure des nanodomaines passe d'un état sans ordre (images (a) et (b)), c'est-à-dire sans ségrégation de phase, à des états désordonnés (le CPB est ségrégé mais pas ordonné) (images (c), (d), (e) et (f)), cylindriques perpendiculaires (images (g) et (h)), cylindriques parallèles et perpendiculaires (images (i) et (j)), cylindriques parallèles (images (k) et (l)), et enfin le film redevient sans ordre (images (m) et (n)). La variation de l'épaisseur du film permet aussi d'obtenir soit une structure hexagonale cylindrique perpendiculaire, soit une structure cylindrique parallèle. De plus, une structure hexagonale cylindrique est obtenue lorsque le solvant de recuit est sélectif pour PMMA, tandis qu'un solvant sélectif pour PS ne permet pas une ségrégation de phase.

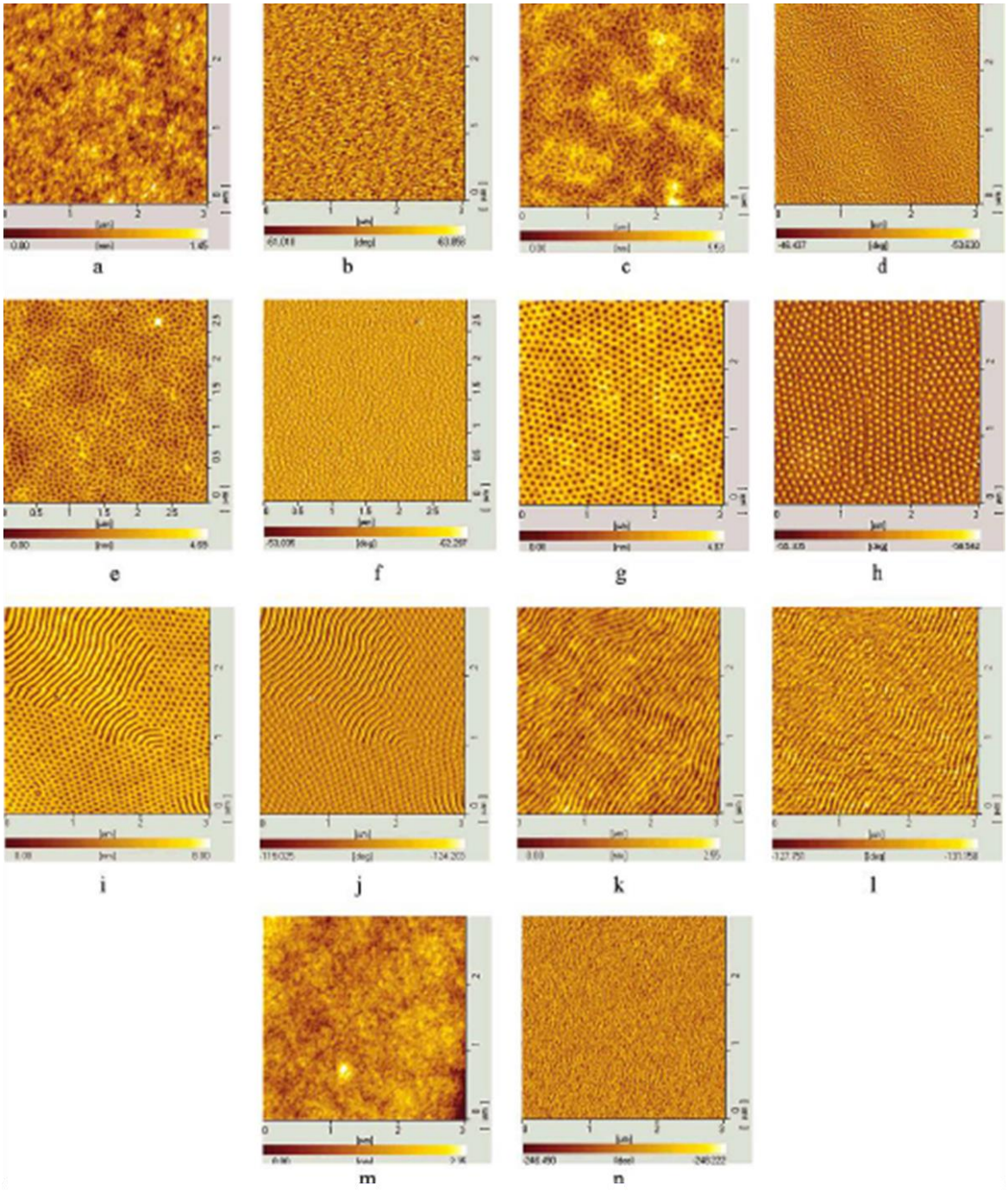


Figure I. 40 : Images AFM de topographie (a, c, e, g, i, k et m) et de phase (b, d, f, h, j, l et n) illustrant les morphologies de films de PS-*b*-PMMA après exposition à des vapeurs de chloroforme pour différentes durées : (a, b) 10 h, (c, d) 20 h, (e, f) 40 h, (g, h) 60 h, (i, j) 80 h, (k, l) 100 h et (m, n) 120 h [Xuan, 2004]. Reproduites avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2004

Jeong *et al.* [Jeong, 2011] ont contrôlé le taux de gonflement des chaînes d'un dibloc P2VP-*b*-PDMS en variant la nature du solvant et la pression de vapeur saturante, et ont ainsi observé une grande variété de nanostructures. Le taux de gonflement des chaînes correspond à l'épaisseur du film durant l'exposition aux vapeurs de solvant par rapport à

l'épaisseur initiale du film. Des lamelles dans le plan ont été observées pour un faible taux de gonflement. De plus, la sélectivité du solvant pour un des blocs a été trouvée sans réel impact sur la morphologie lorsque les chaînes sont peu gonflées. Grâce à l'exposition à des vapeurs saturantes préférentielles pour le P2VP et l'augmentation du taux de gonflement, les nanostructures sont des lamelles, puis des lamelles de PDMS contenant un réseau hexagonal de trous de P2VP, des cylindres de P2VP et des sphères de P2VP.

Une autre étude intéressante afin d'appréhender le recuit par vapeur de solvant a été conduite en 2010 par Vayer *et al.* [Vayer, 2010]. Ils ont fait varier la sélectivité du solvant ainsi que la durée de l'exposition aux vapeurs de solvant sur un système PS-*b*-PLA. Le dibloc PS-*b*-PLA présente une morphologie lamellaire lorsque le solvant est fortement sélectif pour le bloc de PLA pour 4 et 7 h d'exposition. En effet, le PLA est fortement attiré à la surface à cause des interactions préférentielles entre ses chaînes et celles du solvant, et le PS se place à l'intérieur du film ou à l'interface avec le substrat de façon à ne pas être en contact avec le solvant. Lorsque le solvant est retiré, le PLA se fige et maintient donc sa couche à la surface. Pour un solvant fortement préférentiel pour le bloc de PS, un réseau hexagonal de cylindres de PLA avec un ordre à courte distance se transforme en une alternance de cylindres parallèles et perpendiculaires quand la durée de l'exposition augmente. Et enfin, lorsque le solvant est légèrement plus sélectif pour le PS, un réseau hexagonal dense de cylindres de PLA est observé pour une durée de 4 h, et des cylindres parallèles pour une durée 7 h. Pour des temps longs d'exposition (supérieurs à 7 h dans ce cas), le bloc de PS ségrége à la surface, et une morphologie cylindrique parallèle est obtenue. Des images de microscopie optique, montrant des trous et des îlots, permettent de confirmer que la commensurabilité entre l'épaisseur du film et la période naturelle du CPB joue un rôle important lorsque le temps d'exposition est suffisamment long. Pour un temps court, l'incommensurabilité avec l'épaisseur du film contraint les chaînes à s'orienter parallèlement, des cylindres perpendiculaires sont donc observés.

En conclusion, l'exposition des films minces de copolymères à blocs à des vapeurs de solvant est une méthode alternative au recuit thermique. Le solvant est un paramètre important à considérer car sa sélectivité dirige les affinités préférentielles qu'il aura avec chacun des blocs, et par conséquent le taux de gonflement des chaînes du CPB. Le recuit par

vapeur de solvant s'effectue en deux étapes. La première correspond à l'adsorption des molécules du solvant à la surface du film. Le gonflement cristaldu film est stable lorsque le potentiel chimique du solvant contenu dans le film est égal à celui contenu dans la phase vapeur. L'épaisseur du film mouillé par le solvant est comparable à un état du CPB en solution. La Tg des différents blocs est ainsi diminuée et la mobilité des chaînes est accrue. Une organisation locale à la surface se propage ensuite à travers le film jusqu'au substrat. Par conséquent, les interactions entre les blocs, les fractions volumiques et l'espace entre les domaines sont affectés par cette adsorption et peuvent conduire à différentes nanostructures et à des variations de l'épaisseur. La seconde étape est lors du retrait du solvant hors du film. Une évaporation rapide du solvant peut figer l'organisation du CPB dans son état mouillé. Toutefois, la rapidité du retrait du solvant dépend du CPB, du solvant, des paramètres du recuit, ainsi que de l'organisation initiale du film. En effet, le dépôt du CPB induit une organisation qui peut influencer la future morphologie lors du recuit par vapeur de solvant. Pour conclure, une exposition à des vapeurs de solvant peut être avantageuse pour certains copolymères à blocs mais les paramètres du système de traitement doivent être fortement contrôlés [Sinturel, 2013].

III.3. Contrôle de l'alignement des CPB à grande échelle

Afin de pouvoir utiliser l'auto-assemblage des copolymères à blocs en tant que masque pour la lithographie, l'ordre de ces nanostructures ne doit présenter aucun défaut sur des distances de l'ordre de la dizaine de mm. En effet, l'auto-assemblage de copolymères à blocs tel que nous l'avons vu précédemment conduit à des défauts, tels que des disclinaisons ou des dislocations [Hahm, 1998; Hahm, 2001]. Plusieurs grains se forment alors, possédant chacun une orientation due à leur organisation, différente de celle du grain voisin. L'organisation résultante peut être comparée à un cristal polycristallin. Or, un cristal monocristallin, c'est-à-dire un unique grain sur toute la surface couverte, est primordial pour les procédés d'écriture et de réplication mis en place chez les industriels. C'est pourquoi, ces copolymères à blocs nécessitent l'utilisation de substrat possédant des motifs afin de contrôler et guider leur auto-organisation sur toute la surface du substrat, dont le diamètre

de disque est généralement de 300 mm dans les industries. La graphoépitaxie et la modification chimique de la surface du substrat sont les deux techniques particulièrement abouties, et par conséquent, elles sont les plus étudiées dans la littérature. Cependant, l'utilisation de substrats à facettes attire de plus en plus l'attention des chercheurs et nous exposerons également certains travaux pionniers relatifs à cette méthodologie.

III.3.a. Graphoépitaxie

La graphoépitaxie est la création d'un microrelief symétrique et cristallographique sur un substrat plat, tel que du silicium, permettant l'orientation de cristallites déposées sur le substrat. La Figure I. 41 illustre ce concept pour un relief qui consiste en une alternance de creux et de crêtes.

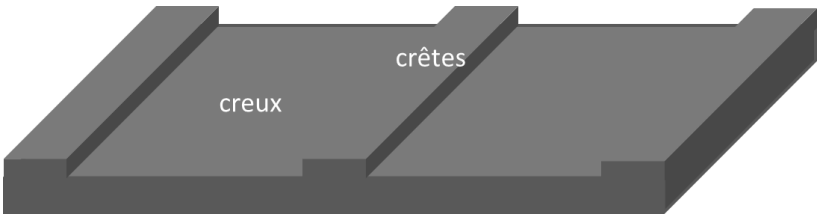


Figure I. 41 : Schéma d'un microrelief possédant des creux et des crêtes.

En 1973, Sheftal fût le premier a considéré l'« épitaxie artificielle », telle qu'il l'avait nommée, comme un réseau artificiel et non comme un réseau cristallographique. Ce seront les chercheurs du MIT qui nommeront cette méthode « graphoépitaxie » cinq ans plus tard [Givargizov, 2008].

D'après Sheftal, le principe serait que, durant la cristallisation, à partir d'une phase liquide ou gazeuse, et pour une sursaturation suffisante, des microcristallites se forment dans le milieu, et se déposent sur le substrat qui exhibe les motifs. Celles-ci s'attachent ensuite au microrelief, aux marches ou rebords, qui sont de taille nanométrique ou micrométrique. Puis, la structure se propage à travers le film. L'épitaxie est à l'origine de cette croissance orientée. En effet, elle permet l'orientation d'une croissance cristalline à partir d'un cristal se trouvant sur la surface. Ces deux cristaux possèdent un certain nombre d'éléments de symétrie communs dans leurs réseaux cristallins favorisant cette croissance

cristalline [Lazzari, 2006]. L'épitaxie est utilisée pour faire croître des couches minces (quelques nanomètres d'épaisseur). On utilise pour cela une surface parfaitement polie d'un monocristal, le substrat, sur lequel seront déposés d'autres atomes. Le substrat est choisi de façon à avoir des paramètres de maille proches de ceux du cristal que l'on veut obtenir.

Smith *et al.* [Smith, 1978] ont montré la nucléation et le grossissement de cristaux de KCl provenant d'une solution d'eau sur un substrat de SiO_2 quadrillé. Il apparait que la nucléation se fait préférentiellement sur une marche verticale et par conséquent les cristaux croissent le long de la marche. Ce phénomène se produit si l'angle de courbure à la base de la marche est suffisamment faible comparé à la taille critique du nucléus et si l'angle de contact de dépôt est inférieur à 100°. Ceci correspond tout simplement à une minimisation de l'énergie libre de la croissance des grains. En effet, sur une surface plane, la croissance se fait selon la direction parallèle à la surface du substrat car l'énergie libre de surface est à son minimum [Ausserré, 1990].

L'avantage de ce réseau artificiel nécessaire à la graphoépitaxie est la dimension de ses domaines, dans lesquelles plusieurs périodes des nanostructures sont alignées. En effet, les domaines, qui sont de taille micrométrique, peuvent être préparés à l'aide des lithographies vues dans le paragraphe II, et ne nécessitent donc pas les hautes résolutions de ces appareillages à des tailles inférieures à 30 nm [Han-Hao, 2012]. Lorsque la graphoépitaxie est couplée à l'auto-organisation des CPB, des structures de microdomaines de copolymères bien alignés sont obtenues.

Parmi tant d'autres [Segalman, 2001; Black, 2005; Bita, 2008; Takenaka, 2010; Mishra, 2012; Moon, 2012], un exemple concret de l'efficacité de la graphoépitaxie a été démontré par Sundrani *et al.* en 2004 [Sundrani, 2004]. Grâce à l'auto-organisation des copolymères à blocs, et aux interactions préférentielles des blocs avec les interfaces, ils ont réussi à obtenir à partir d'un substrat graphoépitaxié une organisation cylindrique des blocs de PS dans une matrice de poly(éthylène-alternée-propylène) (PE-*alt*-PP), parallèle au substrat, comme l'illustre la Figure I. 42.

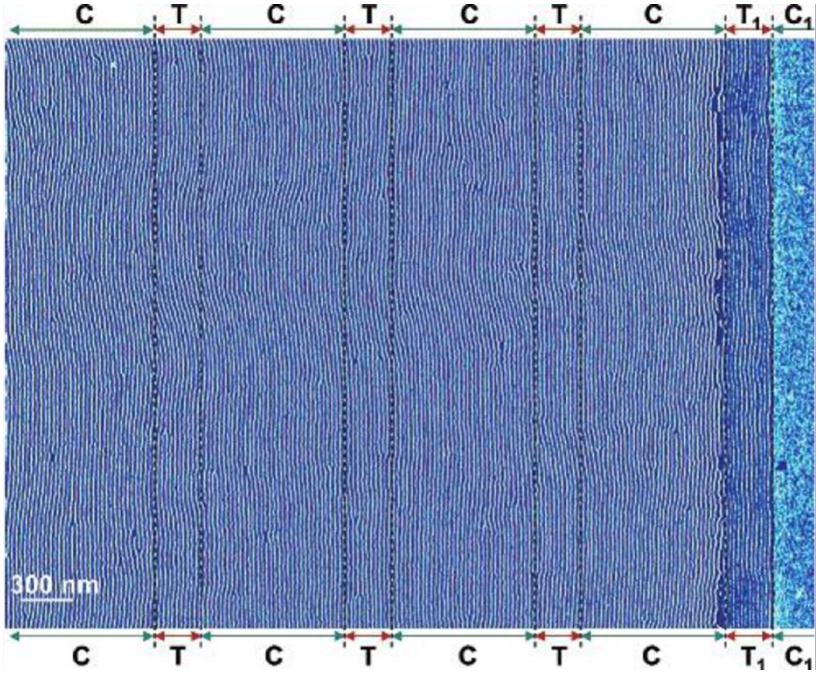


Figure I. 42 : Image AFM de phase, 3,8 x 5,2 µm, représentant l'alignement de cylindres de PS dans une matrice de PE-*alt*-PP à longue portée grâce à la graphoépitaxie. C et T correspondent à crête et trou respectivement. Les trous, d'une profondeur de 95 nm, possèdent une épaisseur de 11/2L_0, et les crêtes de 3/2L_0 ; T_1 a une épaisseur de film de 9/2L_0 et C_1 1/2L_0 [Sundrani, 2004]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2004

Le PS a été choisi car il mouille préférentiellement le substrat (Si_3N_4), et le PE et le PP car ils interagissent préférentiellement avec l'air. De plus, une étude sur la profondeur des trous, permettant plus ou moins de couches de cylindres, a permis d'établir le fait qu'à partir d'une certaine épaisseur de film, l'organisation des cylindres survient aussi sur les crêtes des murs (cf. Figure I. 43). Ce phénomène est possible grâce aux interactions des cylindres de la couche supérieure (hors des trous) avec les cylindres confinés dans les trous.

Figure I. 43 : Représentation d'une auto-organisation d'un PS-*b*-PEP en cylindres parallèles au substrat [Sundrani, 2004]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2004

Ils ont démontré que cette organisation est due au confinement ; le PS interagit préférentiellement avec les murs formant les trous, pour s'auto-organiser en cylindre le long des murs [Segalman, 2003]. Ensuite, l'alignement se propage jusqu'au centre du trou.

D'ailleurs, lorsqu'une déviation due aux imperfections de la lithographie est présente, des défauts apparaissent.

La commensurabilité entre la largeur des creux et le nombre de périodes de la nanostructure du CPB est aussi un point primordial pour l'obtention d'une structure parfaitement ordonnée à grande échelle. Par exemple, Cheng *et al.* [Cheng, 2002] ont mené une étude sur cette commensurabilité, et ont trouvé, comme le montre la Figure I. 44, que le dibloc PS-*b*-polyferrocenyldiméthylsilane (PS-*b*-PFS) s'auto-organisait en monostructure sans défaut de sphères de PFS dans une matrice de PS lorsque la largeur du creux, w=240 nm, permettait l'alignement de 9 lignes de sphères. Lorsque w est égale à 500 nm, pas plus de 3 lignes de sphères, situées aux bords des crêtes, sont bien alignées ; et pour w=320 nm, l'ordre obtenu est à courte distance.

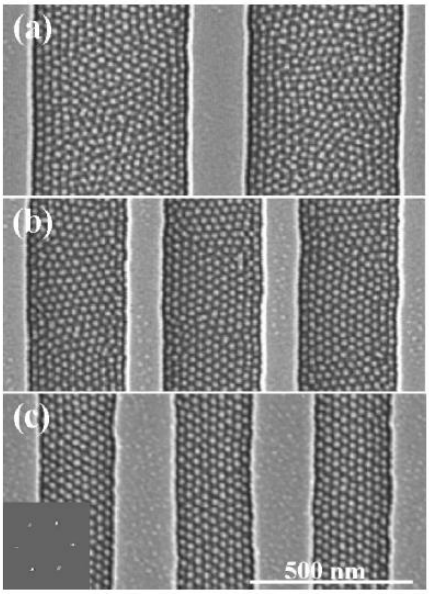


Figure I. 44 : Images MEB de films de PS-*b*-PFS déposés sur des substrats graphoépitaxiés avec des largeurs de creux de (a) 500 nm, (b) 320 nm et (c) 240 nm [Cheng, 2002]. Reproduite avec la permission de Clearance Center, Inc., Copyright©2002

En contrôlant les largeurs des crêtes et des creux, ainsi que la pression du recuit par exposition à des vapeurs de toluène, des cylindres parfaitement alignés dans le plan des tranchées ont été obtenus par Jung *et al.* [Jung, 2007], ainsi que des cylindres alignés orthogonalement aux tranchées, tel que le montre la Figure I. 45.

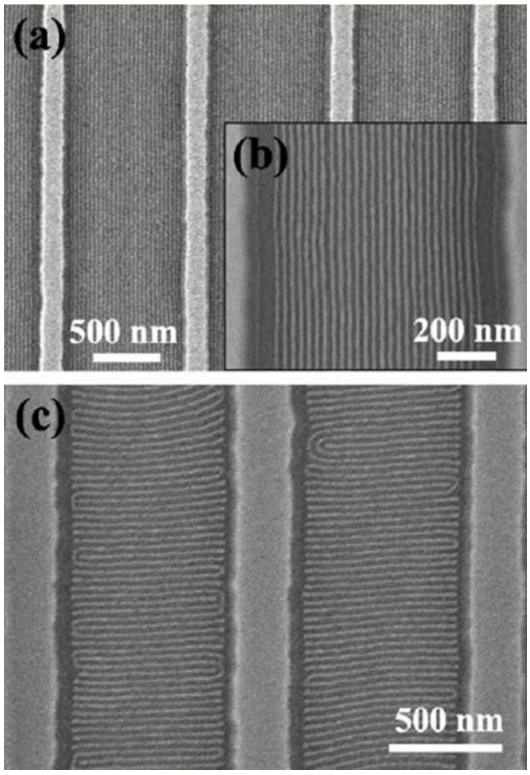


Figure I. 45 : Images MEB de (a) et (b) cylindres parallèles aux tranchées, avec des largeurs de crêtes et de creux de 125 nm et 875 nm respectivement, recuits durant 15 h sous forte pression de vapeur de toluène ; (c) cylindres perpendiculaires aux tranchées, avec des largeurs de crêtes et de creux de 270 nm et 730 nm respectivement, recuits durant 15 h sous faible pression de vapeur de toluène [Jung, 2007]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2007

III.3.b. Modification chimique de surface

Cette méthode consiste à modifier chimiquement la surface du substrat afin de créer des zones d'affinités préférentielles avec au moins un des blocs du CPB. Yang *et al.* [Yang, 2000] se sont servi de la réponse chimique d'un film d'octadecyltrichlorosilane (OTS) aux rayons X ou aux radiations dans l'ultraviolet pour transformer des zones initialement non polaires et hydrophobes, en zones polaires et hydrophiles grâce à l'incorporation de groupements terminaux hydroxyles et aldéhydes. En conséquence, le PS a des interactions préférentielles avec les parties non exposées qui restent non polaires et hydrophobes, tandis que le PMMA interagira préférentiellement avec les parties exposées qui sont à présent polaires et hydrophiles. Sur la Figure I. 46, des îlots se créent sur la zone non exposée, signifiant une mouillabilité symétrique du CPB avec le PS se positionnant aux interfaces substrat/film et film/air. À droite de l'image, la zone a été exposée mais pas uniformément car elle est en dehors de la cohérence des franges créées par le miroir de Lloyd. Dans ce cas,

le PMMA mouille préférentiellement l'interface substrat/film, mais le PS reste à la surface libre, créant ainsi une mouillabilité asymétrique et des trous dans le film. En revanche, la zone bien exposée aux UV montre une réplication des franges, dont la période est de 900 nm, par le CPB.

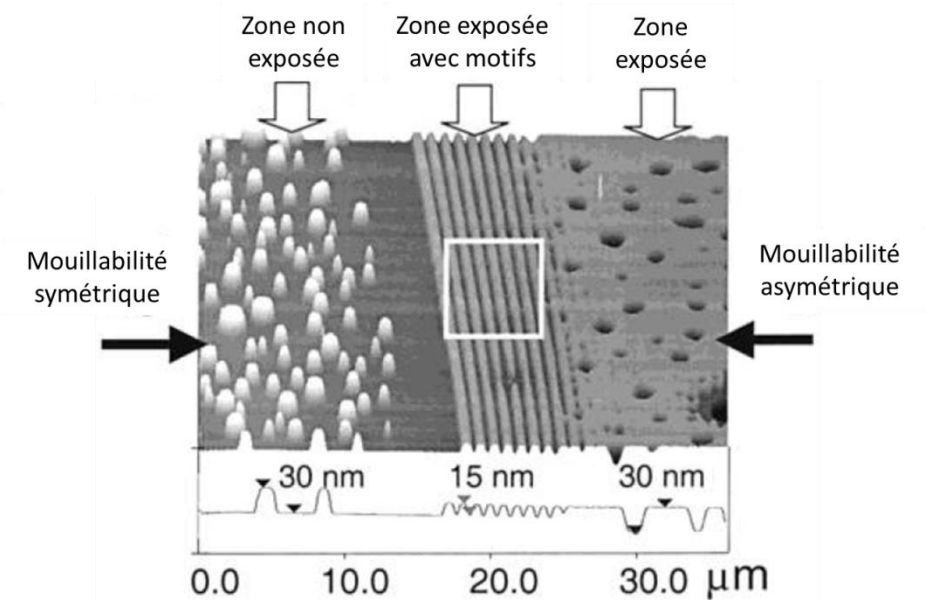


Figure I. 46 : Image AFM d'une surface d'un film de PS-*b*-PMMA (L_0=30 nm) après déposition et recuit sur un substrat modifié chimiquement, avec une période de 900 nm [Yang, 2000]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2000

Tada *et al.* [Tada, 2008] ont créé un motif nanométrique grâce à des chaînes de PS greffées au substrat. Pour cela, ils ont tout d'abord greffé une couche de PS à la surface d'un substrat de silicium (cf. Figure I. 47). Puis, un faisceau d'électrons a permis la création d'un premier motif. Ensuite, une couche de PMMA est déposée sur le PS. Un deuxième faisceau d'électrons est envoyé sur le PMMA, et produit un deuxième motif de plots organisés en hexagone. Le PMMA résiduel est rincé avec un mélange isopropanol/eau déionisée. Un plasma d'oxygène grave préférentiellement le PS. Le PMMA est ensuite retiré pour laisser la place aux motifs de PS.

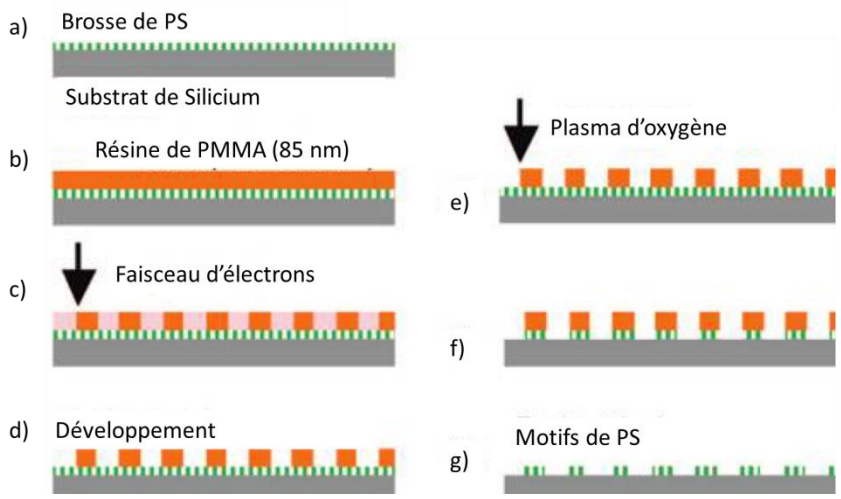


Figure I. 47 : Procédé de lithographie par faisceau d'électrons utilisé pour former un substrat chimiquement modifié [Tada, 2008]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2008

Grâce à cette méthode, un réseau hexagonal de cylindres de PMMA dans une matrice de PS a été obtenu sans défaut sur une surface de 100 x 100 µm² lorsque l'espacement définit par le faisceau d'électrons est égal, à un nanomètre près, à la période naturelle du dibloc, contrairement au réseau hexagonal présentant des défauts obtenu sur surface libre, comme montré sur la Figure I. 48.

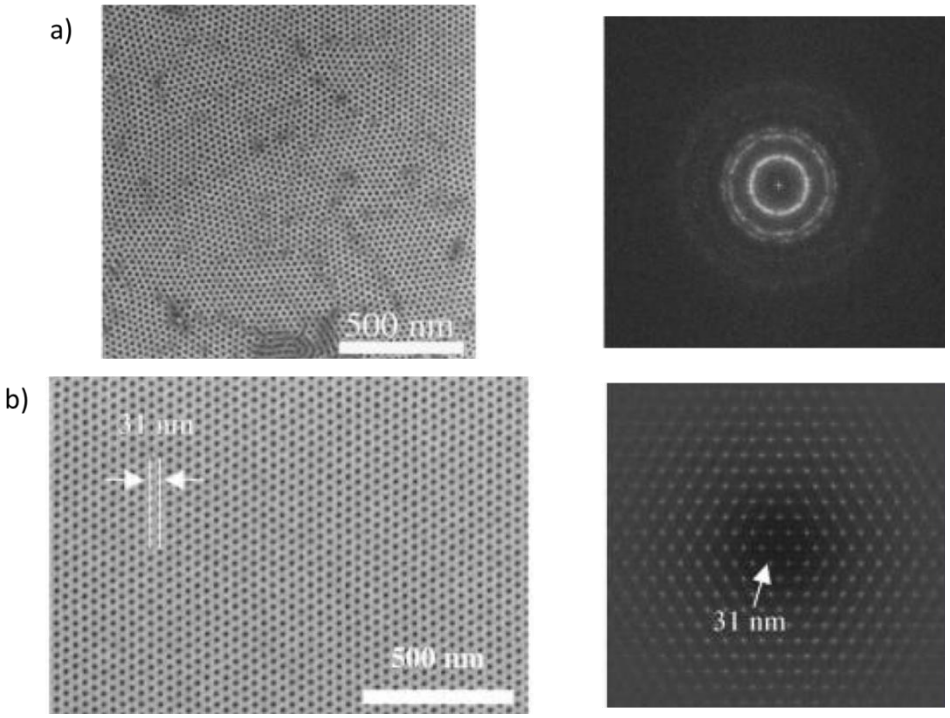


Figure I. 48 : Images MEB représentant la morphologie d'un dibloc de PS-*b*-PMMA obtenu sur (a) surface libre, et (b) surface chimiquement modifiée. À droite se situent les images 2D-FFT correspondantes [Tada, 2008]. Adaptées avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2008

Une étude de l'effet de l'espacement défini par le faisceau d'électrons, d_s, sur la morphologie du PS-*b*-PMMA a montré que l'organisation présentait plus de défauts jusqu'à une morphologie mixte de cylindres perpendiculaires et parallèles lorsque d_s augmentait. Cela résulte d'une compétition thermodynamique entre l'enthalpie de la plus faible énergie de surface qui tend le système à s'aligner aux motifs, et la perte d'entropie due aux chaînes s'étirant pour se conformer aux motifs. En agrandissant d_s, l'étirement des chaînes augmente et par conséquent l'entropie, aux dépens de l'enthalpie. Lorsque le terme entropique est plus fort et domine, une morphologie mixte est obtenue.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Kim *et al.* [Kim, 2003]. Lorsque la période du motif appartenant au substrat chimiquement modifiée est égale à la période naturelle du copolymère à blocs PS-*b*-PMMA, la morphologie présente un réseau lamellaire perpendiculaire parfait sur toute la surface exposée aux rayons ultraviolets. Par contre, lorsque la période du motif est supérieure de 10 %, la nanostructure est toujours organisée mais présente des défauts. Au-delà, la structure perd son organisation. Sur la Figure I. 49 est schématisé le procédé utilisé (appelé communément procédé « Wisconsin ») pour créer des interactions préférentielles entre les surfaces de SAM chimiquement modifiés et les blocs de PMMA du CPB.

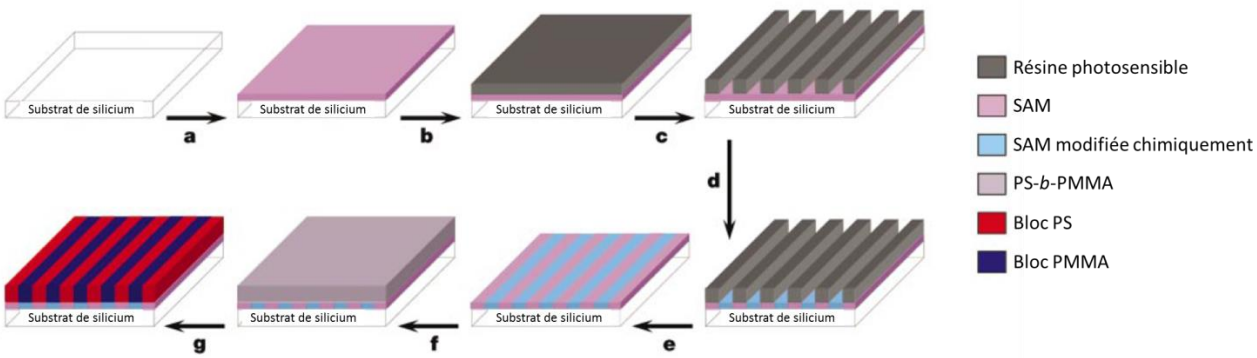


Figure I. 49 : Schéma du procédé permettant de créer une surface chimiquement modifiée. (a) Une monocouche auto-organisée (SAM) de phenylethyltrichlorosilane est déposée sur le substrat. (b) Une couche de résine photosensible recouvre la SAM. (c) Une lithographie dans l'extrême ultraviolet forme des lignes et des espaces d'une période L_s. (d) Des rayons X en présence d'oxygène modifient chimiquement les zones de la SAM qui sont à découvert. (e) Retrait de la résine photosensible. (f) Dépôt de PS-*b*-PMMA avec une période L_0. (g) Auto-organisation du CPB après traitement thermique [Kim, 2003]. Adapté avec la permission de Nature Publishing Group, Copyright©2003

Deux ans plus tard, Stoykovich *et al.* [Stoykovich, 2005] ont utilisé une méthode similaire, en remplaçant la SAM par une couche de PS, pour former des motifs avec des coudes sur la surface chimiquement modifiée (cf. Figure I. 50).

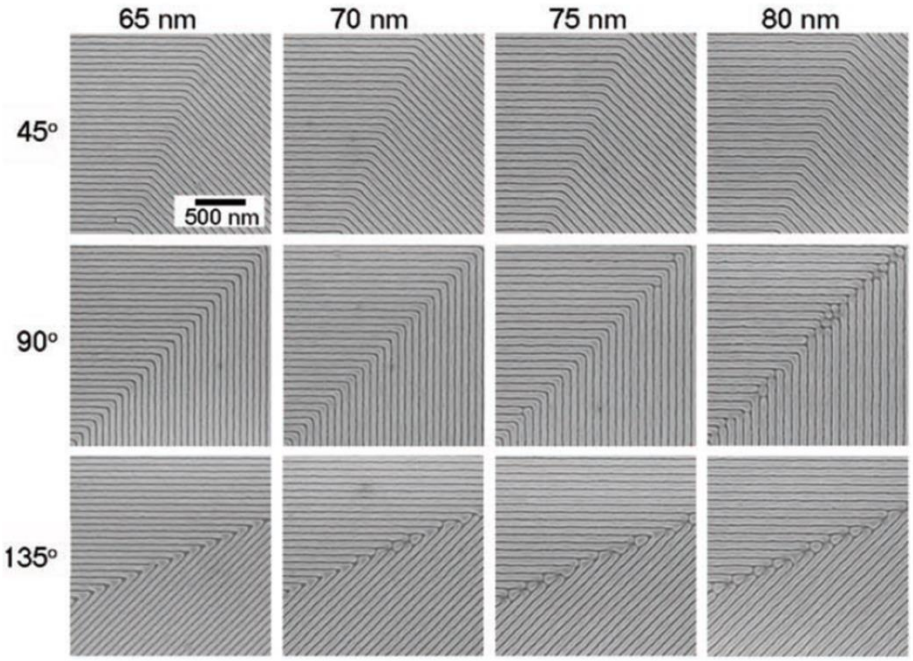


Figure I. 50 : Images MEB vue de haut de mélanges de PS-*b*-PMMA/PS/PMMA s'auto-organisant en lamelles avec une période L_0=70 nm. La surface chimiquement modifiée présente des motifs avec des périodes L_S de 65, 70, 75, 80 nm et des coudes avec des angles de 45°, 90° et 135° [Stoykovich, 2005]. Reproduites avec la permission de The American Association for the Advancement of Science, Copyright©2005

Récemment, Welander *et al.* [Welander, 2013] ont découvert que le comportement d'un dibloc PS-*b*-PMMA sur un substrat chimiquement modifié est différent selon si le film est fin (< ~ 72 nm) ou épais. Pour cela, ils ont mené une étude sur l'effet de l'épaisseur du film, la commensurabilité entre la période du dibloc, L_0, et la période des motifs à la surface du substrat, L_S, et la température de recuit sur la morphologie de PS-*b*-PMMA. Lorsque l'épaisseur du film est inférieure à environ 72 nm, pour leur étude, ils supposent que l'auto-assemblage du copolymère est dominé par les interactions préférentielles entre les blocs et les zones chimiquement modifiées sur le substrat, et cela à travers le film jusqu'à la surface, contrairement au comportement du CPB pour une épaisseur de film supérieure à 72 nm. Ils émettent l'hypothèse que les auto-organisations aux interfaces substrat/film et film/air seraient deux processus différents, et se propageraient à travers le film, pour se rencontrer si les conditions de recuit le permettent. À la surface libre, il y aurait nucléation puis croissance de grains, et à l'interface substrat/film, les interactions préférentielles entre les blocs et les différentes zones, ainsi que la commensurabilité L_S/L_0,guideraient l'orientation des chaînes du PS-*b*-PMMA.

Jeong *et al.* [Jeong, 2010] ont combiné la graphoépitaxie et la modification chimique du substrat afin d'obtenir l'auto-organisation sans défaut d'un dibloc PS-*b*-PMMA lamellaire sur une surface de 10 x 5 µm². Le procédé est illustré sur la Figure I. 51, et la morphologie obtenue sur la Figure I. 52.

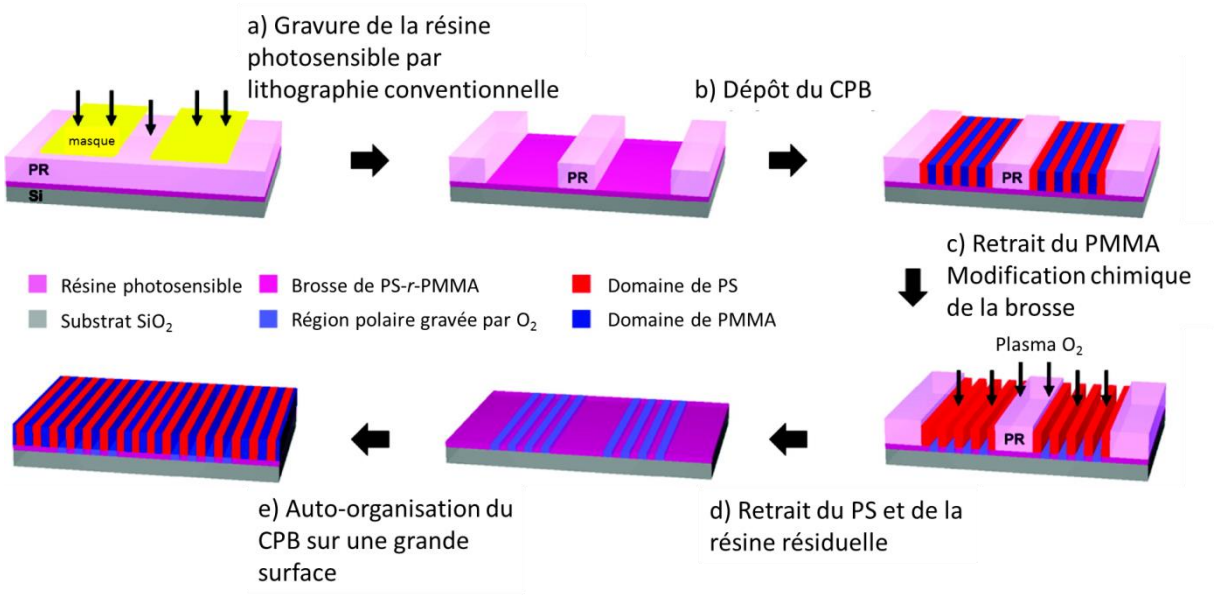


Figure I. 51 : Procédé couplant la graphoépitaxie et la modification chimique de la surface [Jeong, 2010]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2010

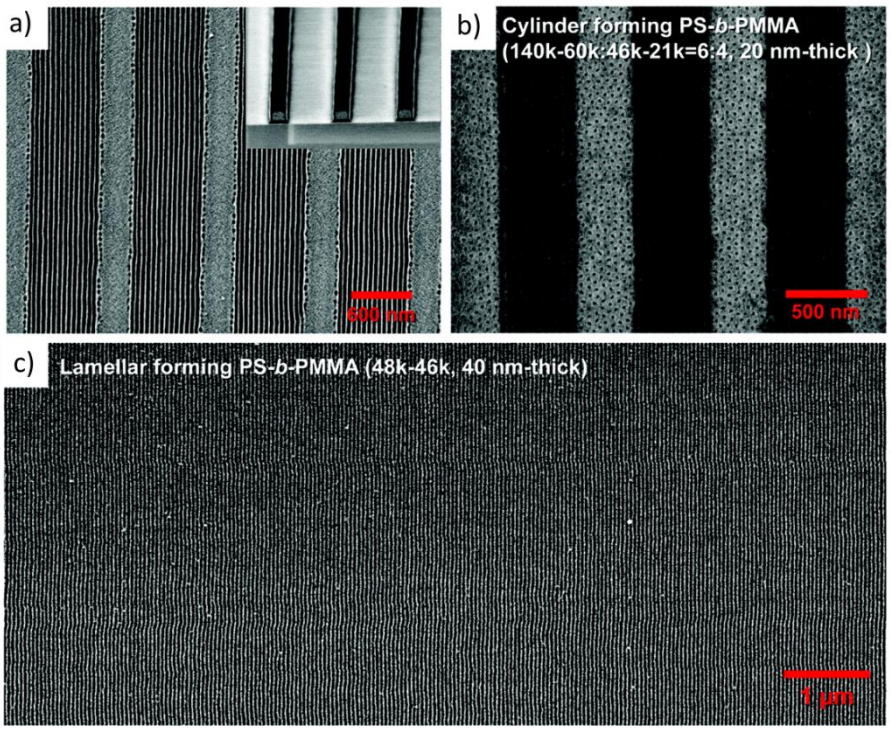


Figure I. 52 : Images MEB de (a) la morphologie d'un PS-*b*-PMMA dans les tranchées d'une photorésine créées par graphoépitaxie, en encadré se trouve la résine après gravure par lithographie ; (b) PS-*b*-PMMA cylindrique auto-organisé

sur le substrat chimiquement modifié ; (c) PS-*b*-PMMA lamellaire auto-organisé sur le substrat chimiquement modifié [Jeong, 2010]. Reproduites avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2010

À l'inverse, Liu *et al.*[Liu, 2013] ont tout d'abord utilisé la graphoépitaxie, puis le greffage de la brosse de polymère statistique dans des tranchées de PS ou de PMMA, afin de modifier chimiquement la surface du substrat, comme illustré sur la Figure I. 53. La morphologie du PS-*b*-PMMA lamellaire obtenue sans défaut sur une surface d'au moins 7,6 x 5,7 µm² est montrée sur la Figure I. 54.

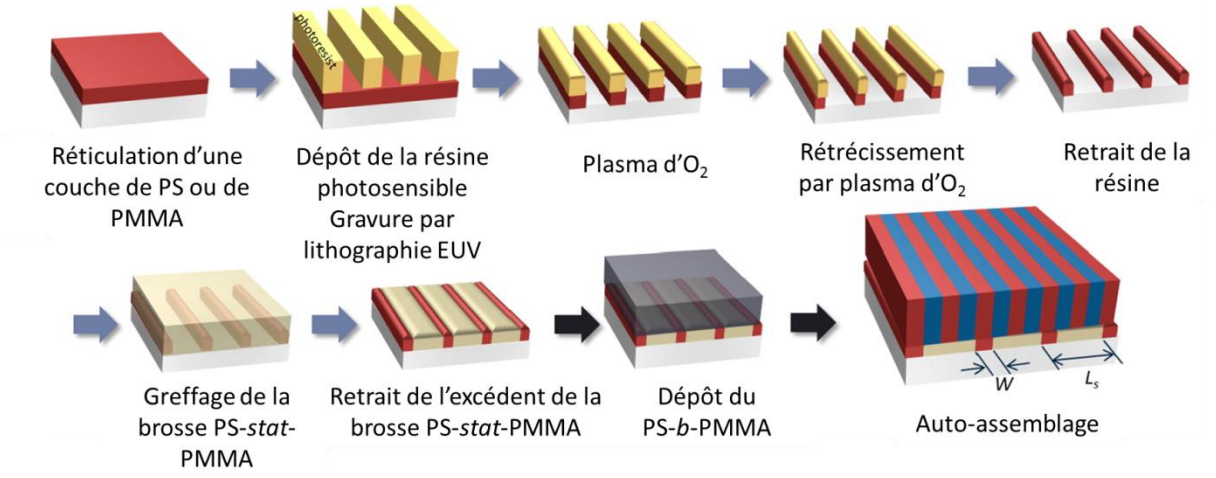


Figure I. 53 : Procédé de fabrication d'un substrat chimiquement modifié et de l'auto-organisation d'un PS-*b*-PMMA sur une très large surface [Liu, 2013]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2013

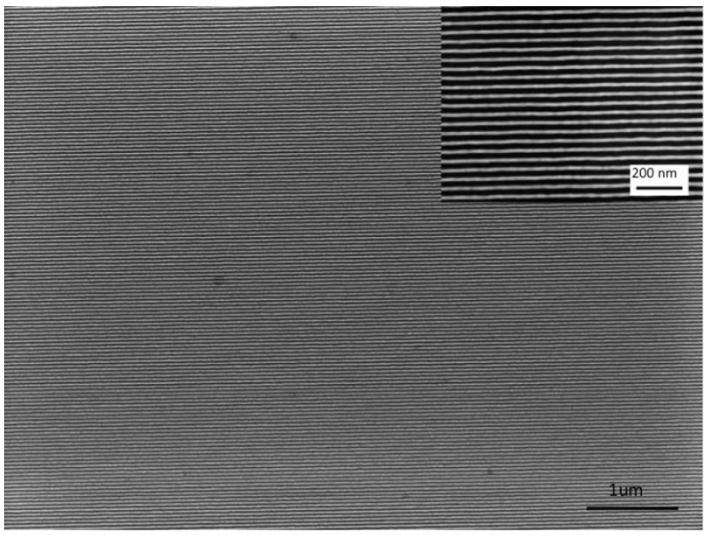


Figure I. 54 : Image MEB d'un film de PS-*b*-PMMA auto-organisé sur un substrat chimiquement modifié par des rayures de PS comprenant une brosse de PS-*stat*-PMMA, guidant l'organisation. La fraction volumique de PS du copolymère statistique est de 0,43. $L_S = 2L_0$ et $W=0,6L_0$. Le bloc de PMMA a été retiré par un plasma d'oxygène [Liu, 2013]. Reproduite avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2013

III.3.c. Surface à facettes

Une nouvelle technique permettant la nanostructuration de CPB sur une très large surface est d'utiliser les plans cristallographiques de matériaux tels que le silicium ou le saphir. La formation de surfaces instables est possible en découpant ces matériaux selon des plans cristallographiques spécifiques, par exemple le saphir peut être coupé selon le plan $(10\bar{1}0)$. En chauffant ce cristal à des très fortes températures (supérieures à 1000°C), la surface instable subit une phase de reconstruction produisant des facettes formant une structure en dents de scie. De façon très intéressante, Park *et al.* [Park, 2009b], ou encore Hong *et al.* [Hong, 2012b] ont montré que ce type de substrats facettés permet l'auto-organisation de copolymères à blocs sur de grandes échelles. Contrairement aux auto-organisations des CPB obtenues par confinement entre des murs sur des substrats graphoépitaxiés, les substrats facettés permettent un auto-assemblage grâce à la direction des arêtes, et la compression verticale de la géométrie de surface.

Le modèle en dents de scie schématisé et visualisé par l'image AFM (B) de la Figure I. 55 possède une période moyenne de 130 nm avec une amplitude moyenne de 14 nm. Lors d'une exposition à des vapeurs de solvant, le film mince de CPB déposé sur cette surface, qui a une épaisseur de film assez fine pour être confiné et orienté entre les facettes, s'auto-organise en un réseau hexagonal cylindrique, illustré sur les images (D) et (E). Néanmoins, l'épaisseur du film de l'image (E) étant de 24 nm, plus petite que la période naturelle du CPB de 29,5 nm, les chaînes sont confinées, et par conséquent, la période du CPB à la surface est réduite à 23 nm. Naturellement, lorsque l'épaisseur du film augmente, la quantité de polymère entre les facettes augmente, réduisant le confinement latéral et par conséquent donnant un degré de mobilité aux chaînes plus élevé. Quand le film a une épaisseur suffisamment forte pour éliminer tout confinement latéral (ici 34 nm), un réseau hexagonal cylindrique formant un seul grain peut être observé sur l'image (F), avec une période de CPB sur le modèle en dents de scie égale à la période naturelle du CPB sur une surface non confinée, c'est-à-dire sans facettes, de 29,5 nm.

Lorsque l'épaisseur du film est fine, le CPB est confiné entre les facettes, les chaînes du CPB ne sont pas en contact d'une facette à une autre. Les chaînes suivent alors exactement les deux côtés de la facette dans laquelle elles sont confinées. En revanche, quand le film a une épaisseur plus grande que l'amplitude des facettes, les chaînes sont alors

libérées de ce confinement. Cependant, l'ordre latéral créé à la surface du substrat se répand à travers tout le film. D'ailleurs, le grain monocristallin formé à la surface du film exhibe un plan (10) parallèle aux côtés des facettes. Le fait d'avoir un film avec une épaisseur supérieure aux amplitudes des facettes, permet aux chaînes d'être en contact à travers tout le film. Par conséquent, les perturbations dues au confinement, comme par exemple la réduction de la période du CPB, et à la déformation des chaînes sur le substrat, due aux variations d'amplitude et de période des facettes, sont minimisées grâce à l'ordre latéral. Toutefois, si l'épaisseur du film en-dessus du motif en dents de scie est trop élevée, alors l'ordre latéral n'est plus guidé par les facettes et une organisation similaire à celle observée sur un substrat sans motif est obtenue.

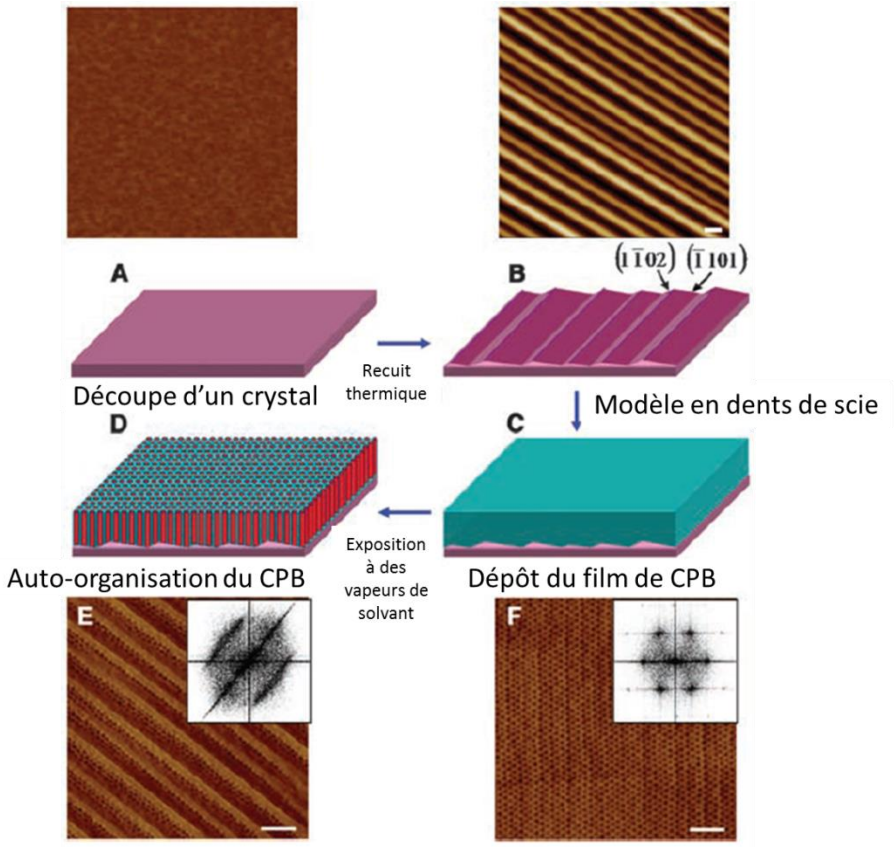


Figure I. 55 : Schéma de la stratégie permettant de former des microdomaines cylindriques de CPB sur un crystal à facettes. (A) Après être découpé, le cristal de saphir est chauffé dans l'air de 1300 à 1500°C pendant 24 h. (B) Sous l'effet de la température, la surface plane de saphir se reconstruit en facettes. (C) Un film de PS-*b*-PEO est déposé. (D) Après exposition à des vapeurs d'o-xylène, le copolymère présente une structure de cylindres de PEO dans une matrice de PS orientés perpendiculairement à la surface. Des images AFM pour les étapes (A) et (B) sont montrées juste au-dessus. (E) et (F) sont des images AFM de phase obtenues après exposition à des vapeurs d'o-xylène avec des épaisseurs de films de 24 et 34 nm respectivement, sur des surfaces à facettes avec des périodes de 130 et 100 nm et des amplitudes de 14 et 10 nm respectivement. L'échelle de ces images est de 200 nm [Park, 2009b]. Adaptées avec la permission d'American Association for the Advancement of Science, Copyright©2009

Hong *et al.* [Hong, 2012a] ont étudié l'orientation d'un réseau hexagonal de cylindres couchés par rapport aux arêtes des facettes d'un substrat de saphir ou d'une réplique de ce substrat dans un polymère. Ils ont démontré que les cylindres parallèles pouvaient être orthogonaux à la direction des facettes, comme illustré sur la Figure I. 56. Le film de l'image (A) possède une épaisseur de 38 nm, et quelques arêtes sont encore visibles, ainsi que l'élimination des défauts. Au contraire, l'épaisseur du film de l'image (B) est de 47,6 nm et un réseau monocristallin de cylindres couchés est apparent avec une orientation des cylindres de PEO perpendiculaire à la direction des arêtes des facettes. La période L_0 du dibloc PS-*b*-PEO déterminée par SAXS est de 28 nm, ce qui signifie qu'une épaisseur de 47,6 nm est proche de $2L_0$. Toutefois, une seule couche du microdomaine cylindrique est observée. Les intégrations numériques des équations de diffusion de Cahn-Hilliard-Cook avec l'expansion d'énergie libre de Landau-Ginzburg sont simulées sur les images (C) à (F) en fonction de l'épaisseur du film, avec les épaisseurs des films de (D) et (F) étant les demi-épaisseurs de (C) et (F) respectivement.

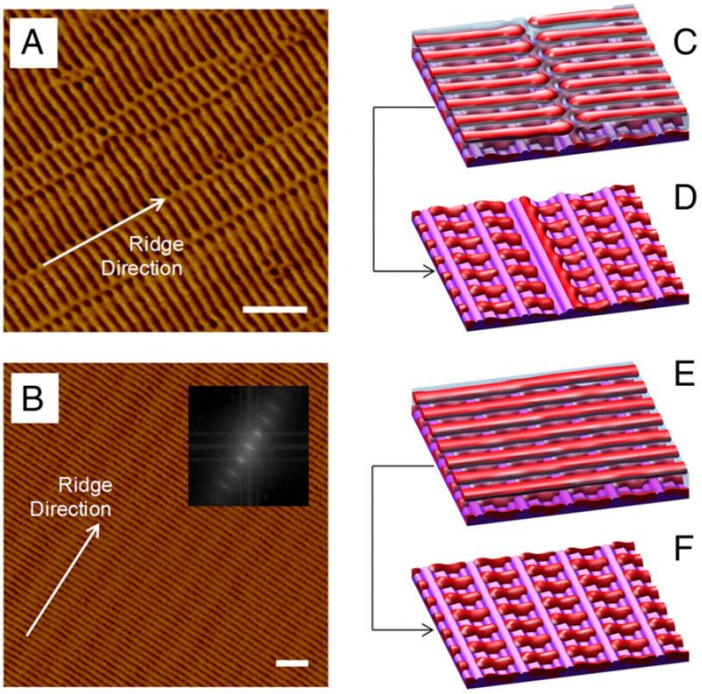


Figure I. 56 : Images AFM de phase de films de PS-*b*-PEO auto-organisés sur des substrats à facettes de saphir, avec des épaisseurs de films de (A) 38 nm, et (B) 47,6 nm, après une exposition de 2 h à des vapeurs de solvant. L'encadré de l'image (B) représente sa transformée de Fourier. L'échelle est de 200 nm. (C) et (D) représentent les simulations des morphologies d'un dibloc AB cylindrique, où les films ont des épaisseurs de $1L_0$ et $1{,}1L_0$ respectivement sur le modèle à facettes dont la période est de $1{,}7L_0$, et L_0 est la période du CPB calculé avec $2\pi/q^*$. Les morphologies représentées en (D) et (F) correspondent aux demi-épaisseurs de (C) et (E) respectivement [Hong, 2012a].

Afin d'expliquer leurs résultats, ils ont calculé les énergies libres des microdomaines cylindriques orientés perpendiculairement et parallèlement aux arêtes, F_+ et $F_{//}$ respectivement, dont les courbes figurent ci-dessous :

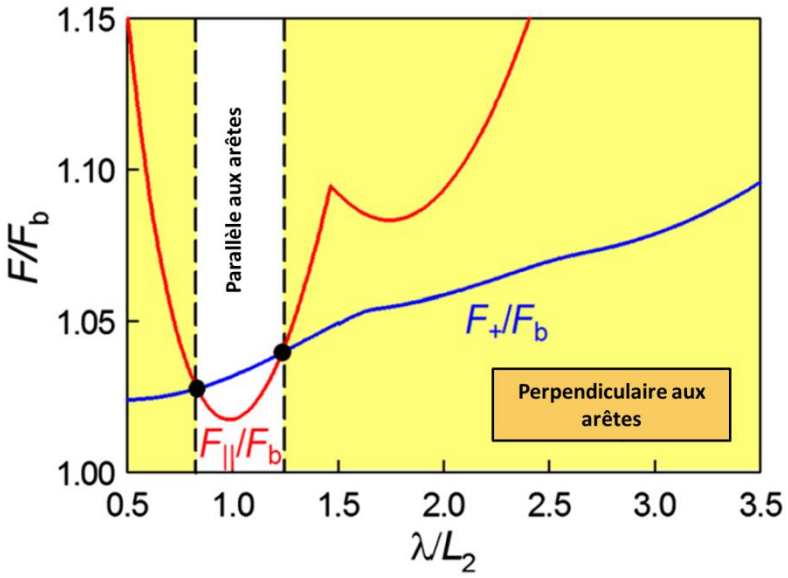


Figure I. 57 : La courbe en rouge représente l'énergie libre par chaîne d'une orientation parallèle des cylindres par rapport aux arêtes (F_+), et la courbe en bleu d'une orientation perpendiculaire ($F_{//}$), en fonction de la période des facettes. Les énergies libres et la période du substrat facetté sont normalisés par l'énergie libre en masse et la distance de centre à centre entre deux cylindres respectivement. Les points noirs représentent les transitions entre les deux orientations [Hong, 2012a].

Lorsque $\lambda/L_2 < 0{,}84$, avec λ la période des facettes et L_2 la distance de centre à centre des cylindres, l'orientation des microdomaines est thermodynamiquement favorisée pour être orthogonale aux arêtes car λ et L_2 sont incommensurés. Par ailleurs, quand $\lambda/L_2 > 1{,}2$ l'orientation perpendiculaire est favorisée à cause des perturbations liées aux variations des périodes des facettes et des amplitudes (entre deux facettes, une identique période n'est pas obtenue). L'énergie libre par chaîne d'une orientation perpendiculaire est moins dépendante de λ/L_2 car les microdomaines peuvent relaxer la frustration des chaînes, due au confinement dans les facettes, en positionnant les cylindres aux sommets des facettes quand l'épaisseur du film est maximale, mais de manière à être orthogonaux par rapport aux directions des arêtes pour pouvoir traverser toute la surface. L'énergie libre de l'orientation perpendiculaire est thermodynamiquement stable quand $F_+ < F_{//}$.

À travers cette partie, nous avons pu voir différentes méthodes permettant d'élever le niveau de l'organisation des copolymères à blocs de plusieurs grains à un monocristal. La graphoépitaxie couplée à l'épitaxie est la technique la plus utilisée car la plus étudiée. Elle permet de confiner les chaînes dans des murs gravés dans les substrats. Grâce à l'épitaxie, la croissance de grains survient à partir d'un grain déjà présent à la surface du substrat, et ainsi de suite. Les chaînes du polymère étant confinées entre les murs, les grains grossissent en fonction de la direction donnée par les murs. Toutefois, la période des murs doit être commensurée à la période du CPB pour que l'organisation ne montre aucun défaut, ou presque. La modification chimique de surface montre des résultats aussi probants mais nécessite l'utilisation de technique relativement chère telle que la lithographie conventionnelle. La création d'un motif en dents de scie montre des résultats très convaincants et des avantages certains tels que la facilité et la rapidité de création de cette surface facettée. L'ordre latéral des chaînes n'est pas dirigé par un effet de confinement mais par l'orientation des arêtes des facettes, l'épaisseur du film, les périodes et l'amplitude des facettes et par la compression verticale de la géométrie de surface.

En conclusion, les copolymères à blocs présentent une solution alternative très intéressante aux lithographies, ils sont relativement peu coûteux, et facilement mis en œuvre. Lorsque leur auto-assemblage est guidé grâce à un motif inscrit sur le substrat, un grain monocristallin est alors obtenu à travers tout le film. Une fois le masque de copolymère à blocs obtenu à la surface du substrat, il convient alors de dégrader l'un des blocs, puis de graver le substrat afin de transférer les motifs créés par l'absence du bloc éliminé. Le paragraphe suivant relate des exemples de transfert de masque de CPB dans des substrats de silicium.

IV. Nanolithographie à partir de masques de copolymères à blocs

Un très bel exemple de l'utilisation des films minces de copolymères à blocs en tant que modèles pour la lithographie a été démontré par Park *et al.* en 1997 [Park, 1997]. Ils ont

réussi à transférer les structures sphériques et cylindriques d'une monocouche de PS-*b*-PB dans un substrat de nitrure de silicium. Le procédé illustré sur la Figure I. 58 souligne l'importance de la notion de contraste chimique entre les sphères de PB et la matrice de PS afin de graver sélectivement chacun des blocs. Une gravure ionique réactive (RIE) permet d'éliminer préférentiellement le PS. Les images de la Figure I. 59 prises par un microscope électronique à transmission attestent de la création d'un réseau hexagonal de trous et d'un réseau dit « d'empreintes », car les lignes font penser à des empreintes de doigts, dans un substrat de nitrure de silicium à partir d'une monocouche de sphères et de cylindres de PB respectivement.

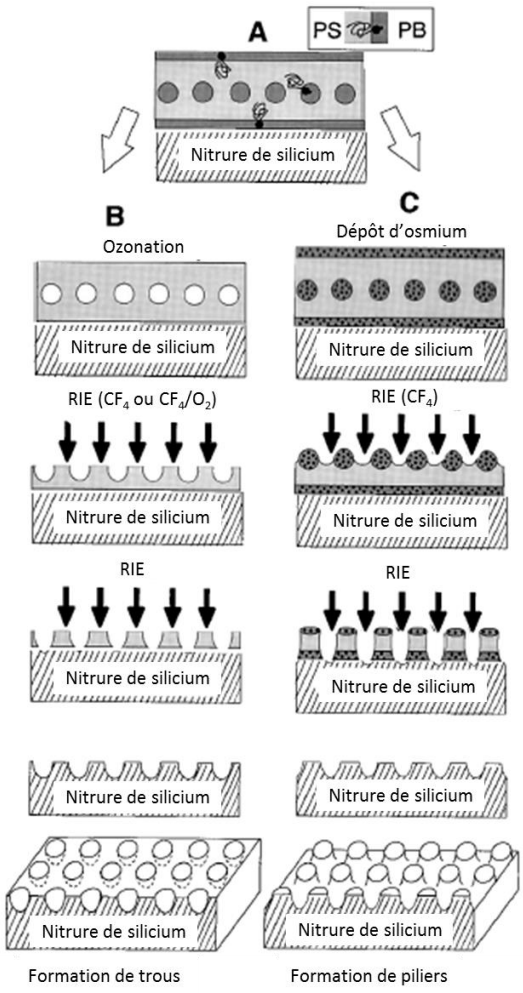


Figure I. 58 : Schéma du procédé de fabrication d'un substrat de nitrure de silicium avec un réseau de (B) trous et (C) de piliers formés à partir d'une monocouche organisée en un réseau hexagonal de sphères de PB dans une matrice de PS. (A) représente une coupe transversale du film de PS-*b*-PB [Park, 1997]. Adapté avec la permission d'American Association for the Advancement of Science, Copyright©1997

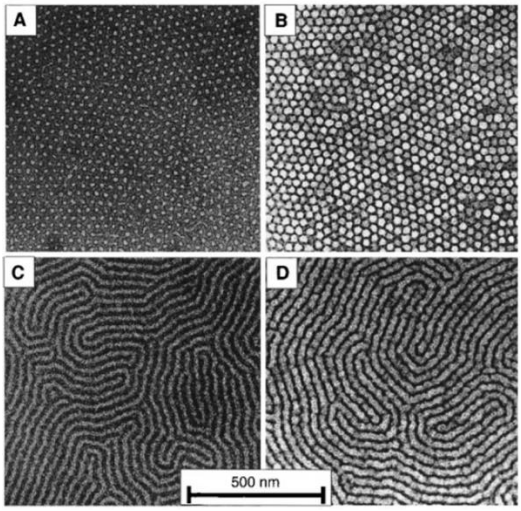


Figure I. 59 : Images MET représentant en (A) et (C) une monocouche de sphères et de cylindres respectivement de PB (zones claires) dans une matrice de PS (zones sombres) avant RIE ; (B) un réseau hexagonal de trous et (D) un réseau d'empreintes, dans un substrat de nitrure de silicium obtenus à partir de (A) et (C) respectivement, après RIE, d'une profondeur d'environ 15 nm [Park, 1997]. Reproduites avec la permission d'American Association for the Advancement of Science, Copyright©1997

Suivant ces travaux pionniers, Black *et al.* [Black, 2001] ont utilisé un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA, organisé dans un réseau hexagonal de cylindres de PMMA dans une matrice de PS. L'utilisation de rayons UV permet simultanément la dégradation des cylindres de PMMA et la réticulation du PS. L'espacement intercylindrique des trous est de 45 nm. Grâce à l'image MEB en section transversale, ils ont pu confirmer d'une part, l'orientation perpendiculaire des cylindres jusqu'au substrat, et d'autre part, le transfert du modèle de trous dans le PS dans le substrat de silicium grâce à un plasma de SF_6. Après retrait du polystyrène résiduel, ils procèdent à l'oxydation du silicium en le plaçant sous plasma O_2 à 900°C. Une épaisseur de 45 Å de SiO_2 est ainsi obtenue. Une couche d'aluminium permettant les contacts entre les trous est ensuite déposée par évaporation thermique à l'aide d'un pochoir. Ils ont ainsi créé une capacitance [Black, 2004].

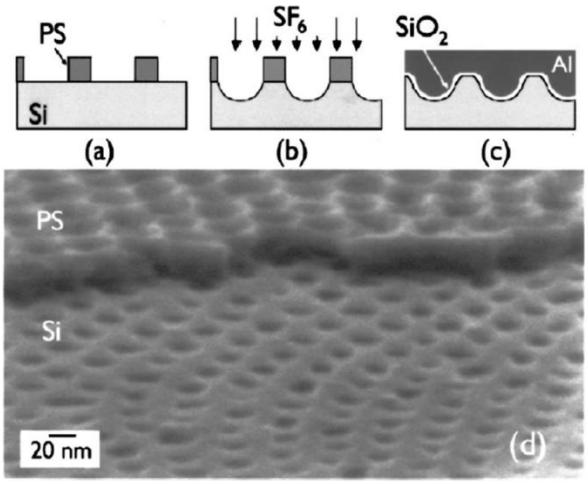


Figure I. 60 : Procédé de formation d'une capacitance MOS[1]. (a) Modèle de trous dans une matrice de PS. (b) Transfert du modèle dans le silicium par gravure SF_6, suivi du retrait de PS par plasma O_2. (c) Oxydation du silicium et dépôt d'une couche d'aluminium. (d) Image MEB du modèle de PS après gravure. Le haut de l'image représente le masque de PS et le bas le transfert du masque dans le silicium [Black, 2001]. Reproduit avec la permission d'AIP Publishing LLC, Copyright©2001

Park *et al.* [Park, 2008] ont introduit en 2008 un nouveau système de CPB de PS-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P4VP) qui permet de créer, lors d'un recuit dans un solvant largement préférentiel pour le bloc de P4VP, des trous en place des domaines de P4VP, et de le ramener à la surface en une couche uniforme. Ce procédé, illustré sur la Figure I. 61, est appelé reconstruction de surface. Par la suite, ils ont évaporé une fine couche d'or, afin de stabiliser le système, et ont ainsi obtenu un masque très résistant à la gravure CF_4. Après gravure dans le silicium, une structure nanoporeuse avec une densité de trous d'environ 10^{11}/cm² fut observée.

[1] Metal-Oxide-Semiconductor

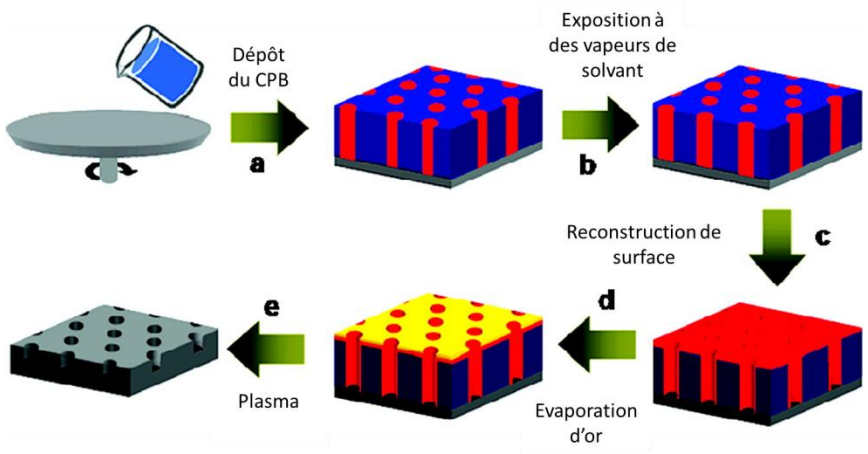


Figure I. 61 : Procédé de fabrication d'une structure nanoporeuse. (a) Dépôt de la solution de PS-*b*-P4VP. (b) Auto-organisation du CPB grâce à l'exposition du film à des vapeurs de solvant. (c) Reconstruction de la surface par trempe du film dans un bain d'éthanol. (d) Évaporation d'or sur la surface reconstruite. (e) Transfert du modèle nanoporeux dans le substrat avec un plasma CF_4 [Park, 2008]. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2008

Quelques années plus tard, Gu *et al.* [Gu, 2012c] utilisèrent le même procédé pour obtenir une structure nanoporeuse à partir d'un film de PS-*b*-P2VP, à la différence près qu'ils n'ont pas déposé d'or après la reconstruction de la surface. Les domaines de P2VP se gravant beaucoup plus rapidement que les domaines de PS, ils n'ont pas rajouté d'étapes dans le procédé afin d'augmenter le contraste entre les blocs.

De la même manière, Choi *et al.* [Choi, 2012] ont aussi utilisé la reconstruction de surface pour un terpolymère poly(isoprène-*b*-styrène-*b*-ferrocenylsilane) (PI-*b*-PS-*b*-PFS) auto-organisé en cylindres de PI et PFS dans une matrice de PS [Son, 2011]. L'hexane étant un bon solvant pour le PI, et un mauvais solvant pour le PS et le PFS, un bain dans ce solvant solubilise les chaînes des domaines de PI qui remontent à la surface pour interagir préférentiellement avec le solvant. L'élimination de la fine couche de PI à la surface par un gaz d'azote permet d'obtenir un réseau hexagonal de trous où les cylindres de PI se situaient. Les cylindres verticaux de PFS se trouvent toujours dans le film malgré la reconstruction de surface. Ensuite, un plasma d'oxygène détruit les domaines de PS et de PI, laissant apparaître les piliers de PFS. Lorsqu'un plasma CF_4 est envoyé sur le masque de PFS, les piliers protègent le substrat de silicium, et les zones hors piliers sont gravées. Après retrait du PFS, un réseau de piliers de silicium est obtenu. De même qu'une structure nanoporeuse peut être obtenue par gravure CF_4 à partir du modèle de trous de PI.

V. Conclusion

Dans ce chapitre bibliographique, nous avons vu les différentes lithographies existantes, celles qui sont actuellement utilisées par les industries de la micro-électronique, mais aussi les techniques émergentes étudiées afin de répondre aux exigences de l'ITRS, qui sont de diminuer la taille des objets (comme les pores, les piliers, les tranchées) ainsi que la période qui les séparent. Dus à leur coût trop onéreux, aux temps de procédés, aux faibles rendements et aux limites de ces techniques, d'autres méthodes sont considérées, telles que la nanoimpression ou la capacité des copolymères à blocs à s'auto-organiser en nanostructure. L'intérêt grandissant porté aux copolymères à blocs est dû aux nombreuses applications qu'ils peuvent engendrer : la fabrication de médias de stockage magnétique [Thurn-Albrecht, 2000; Cheng, 2001; Black, 2004], de nanofils [Thurn-Albrecht, 2000], de plots quantiques [Park, 1997], de cristaux photoniques [Deng, 2003] ou encore de membranes [Yang, 2006] (cette liste est non exhaustive).

Dans cette perspective d'utiliser les CPB en tant que modèles pour l'obtention de substrats présentant des structures nanoporeuses ou nanopiliers, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés d'auto-assemblage, que ce soit en masse ou sous forme de film mince, ainsi qu'aux conditions d'obtention de ces nanostructures à courtes et longues portées, et aux conditions de transfert de ces morphologies dans des substrats de silicium.

Enfin, l'importance d'avoir un CPB avec le plus fort χ possible afin d'obtenir un masque montrant une forte densité d'intégration mais aussi la définition d'un système très fortement résistant à la gravure ont été le fil conducteur de ce travail de thèse. Les deux premières parties de ce travail de thèse ont donc été consacrées à la compréhension de l'auto-assemblage de deux copolymères triblocs de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA présentant deux mesostructures différentes (cylindres ou sphères de PLA dans une matrice de PDMS), et ceci aussi bien à l'état de matériau que de film mince. Un focus particulier a été apporté au contrôle de l'orientation de ces structures à partir des différentes méthodologies exposées dans ce premier chapitre afin de mieux appréhender les paramètres permettant le contrôle de cette orientation pour ce système particulier. Durant ce projet de thèse, un nouveau concept a été mis en place au sein du laboratoire pour créer un ordre latéral de l'auto-assemblage des CPB sur une surface de quelques mm. Une description de la technique de

formation de cette surface possédant un relief contrôlé en forme de vague sera expliquée. Puis, une étude de l'organisation de l'un des films de copolymères à blocs de PLA/PDMS sur cette surface sera menée afin de guider l'orientation des chaînes du CPB à travers tout le film. La Figure I. 62 illustre ces deux méthodes, développées lors de ces travaux dans le but d'obtenir un modèle avec un réseau de motifs parfaitement organisés.

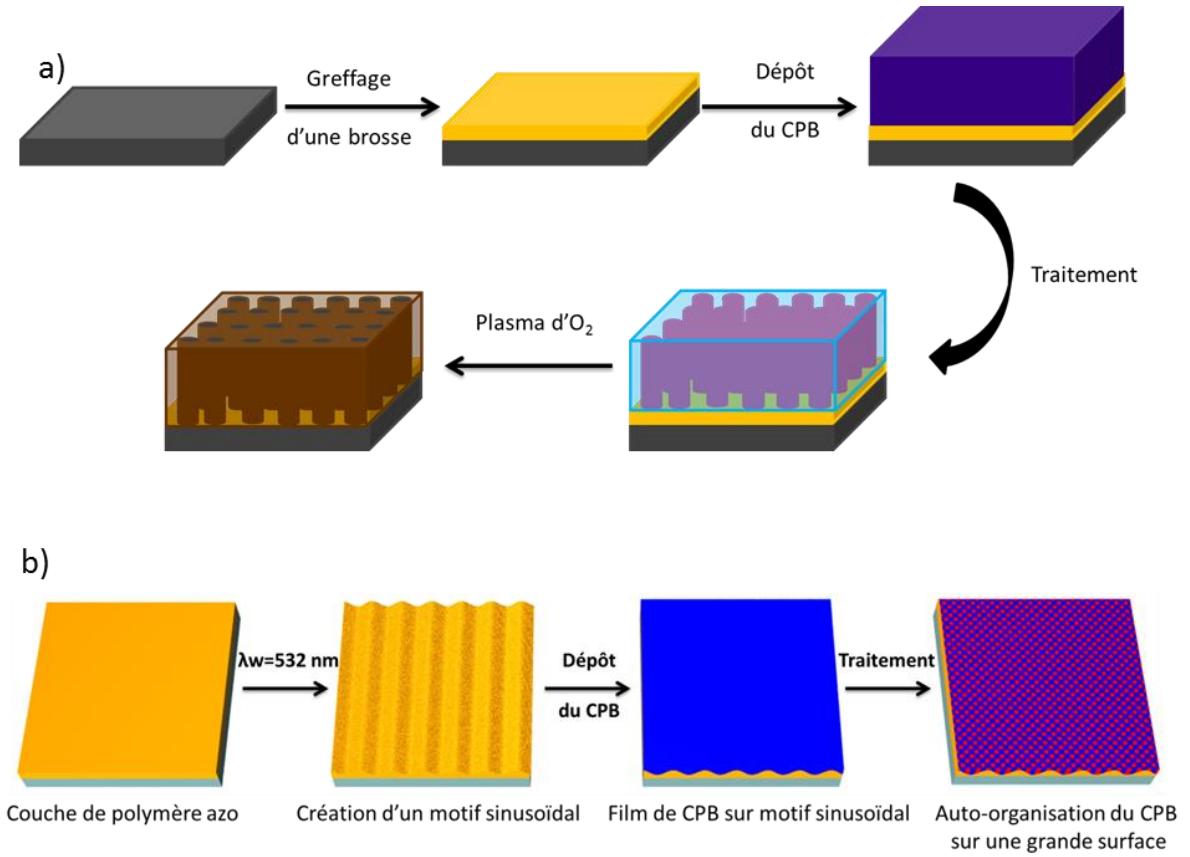


Figure I. 62 : Schémas des procédés utilisés au cours de la thèse. (a) Neutralisation des énergies interfaciales entre le film et le substrat, et le film et l'air. Retrait des domaines de PLA et oxydation de la matrice de PDMS. (b) Formation d'un motif sinusoïdal puis auto-organisation du BCP sur ce motif.

VI. Objectifs de ce projet de thèse

Le masque de PS-*b*-PMMA pour la nanolithographie est le système le plus étudié de la littérature, autant d'un point de vue académique que technique. Premièrement, la synthèse de ce copolymère à blocs est bien maîtrisée et permet d'obtenir, selon la composition de chacun des blocs, une grande variété d'architectures bien définies grâce à la faible dispersité du polymère. Deuxièmement, les monomères de styrène (S) et de

méthacrylate de méthyle (MMA) sont facilement copolymérisable via une polymérisation radicalaire contrôlée pour donner des copolymères statistiques ou à gradient. En contrôlant la composition de ces derniers, une fois greffés au substrat de silicium, la neutralisation des énergies interfaciales entre le CPB et le substrat peut s'accomplir et permettre une orientation perpendiculaire des domaines par rapport au substrat. Cette propriété leur confère un fort avantage, car seulement quelques monomères peuvent se copolymériser de façon statistique. De plus, les domaines de PS et PMMA possèdent des tensions de surface similaires, lorsque le film de polymère est chauffé à haute température, autorisant ainsi une surface neutre entre le CPB et l'air. Par conséquent, l'orientation des chaînes du CPB peut être contrôlée à travers tout le film par un recuit thermique et une brosse de copolymère statistique. L'utilisation d'autres techniques contraignantes pour les industries et la lithographie, telles que l'exposition à des vapeurs de solvant, n'est donc pas nécessaire. Enfin, le PMMA est un polymère facilement dégradable par UV [Han, 2010] ou par un bain d'acide acétique [Chevalier, 2013] par exemple. Cependant, le PS est un mauvais masque pour la lithographie, il se détériore lors de la gravure car il a une faible résistance au plasma, et ne permet donc pas un bon transfert des motifs dans les substrats. D'autre part, le PS-*b*-PMMA possède une valeur assez faible du paramètre de Flory-Huggins χ, de 0, 04 [Keen, 2012] à température ambiante. De ce fait, la ségrégation des phases est faible et les domaines ne sont pas parfaitement définis. Ce paramètre impacte donc aussi sur la définition des motifs dans le substrat. En effet, nous avons vu dans le paragraphe III.1.b.ii, que le système est dans un régime fort de ségrégation de phases lorsque son produit χN est au moins supérieur à 100. Le degré de polymérisation d'un PS-*b*-PMMA doit donc être égal, au minimum, à 200, et par conséquent la masse moléculaire > 20 kg/mol [Han, 2010; Keen, 2012]. Chevalier *et al.* [Chevalier, 2013], en collaboration avec Arkema, ont étudié la définition des morphologies obtenues, de plusieurs PS-*b*-PMMA s'auto-assemblant en réseau hexagonal cylindrique de PMMA dans une matrice de PS (cf. Figure I. 63) ou en réseau lamellaire (cf. Figure I. 64), après avoir sélectivement retiré les domaines de PMMA soit par un bain d'acide acétique, soit par un plasma d'O_2. Pour cela, ils ont fait varier la masse molaire, et donc la période des CPB. Les nanodomaines obtenus sont orientés perpendiculairement au substrat grâce au contrôle des énergies interfaciales par greffage de brosses de PS-*stat*-PMMA et des fortes températures de recuit.

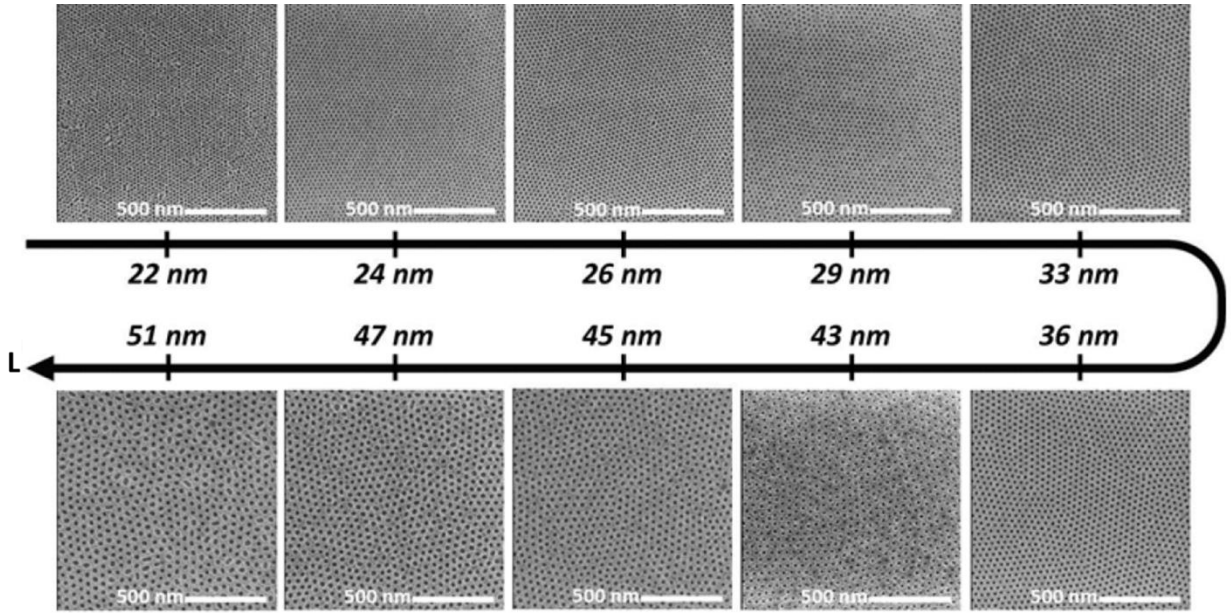


Figure I. 63 : Images MEB vues de haut de CPB PS-*b*-PMMA s'auto-assemblant en nanodomaines hexagonaux de cylindres de PMMA dans une matrice de PS avec des périodes, *L*, variant de 22 à 51 nm [Chevalier, 2013].

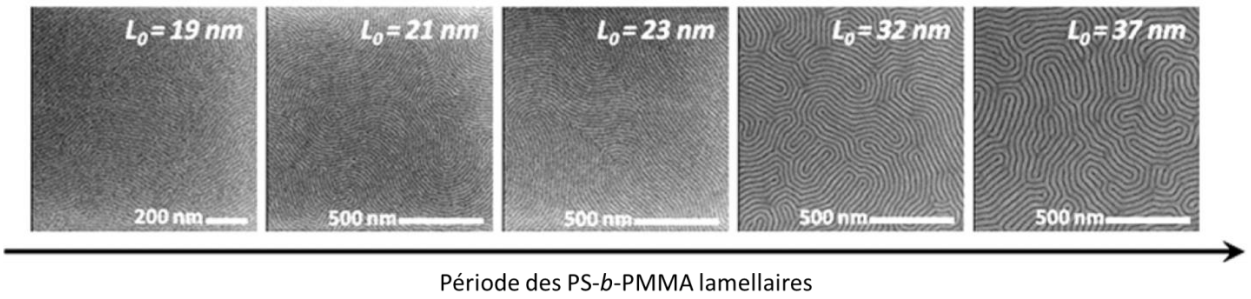


Figure I. 64 : Images MEB vues de haut de CPB PS-*b*-PMMA s'auto-assemblant en lamelles de PMMA dans une matrice de PS avec des périodes variant de 19 à 37 nm [Chevalier, 2013].

Les Figure I. 63 et Figure I. 64 démontrent que les périodes les plus petites pouvant être atteintes par le PS-*b*-PMMA sont d'environ 20 nm. Au-delà de ce seuil, des défauts apparaissent. Pour pallier à ces défauts, Jung et Ross [Jung, 2007] suggèrent d'utiliser un copolymère à blocs possédant une forte valeur de χ, afin d'augmenter les interactions entre les blocs et ainsi mieux définir les domaines [Bang, 2006], et de choisir l'un des blocs très résistants à la gravure. Les blocs contenant des atomes de Silicium (Si) ou de Fer (Fe) ont la particularité de se transformer en leur oxyde sous l'effet de plasma d'oxygène [Jung, 2007; Rodwogin, 2010], devenant alors très résistants à la gravure. Les motifs de ces masques restent donc intacts lors de leur transfert dans les substrats par lithographie. Le Tableau I. 1 référence quelques copolymères à blocs étudiés dans la littérature, leurs morphologies, leur

paramètre de Flory Huggins, ainsi que la nature de la neutralisation de l'énergie interfaciale entre le film et le substrat, si elle a été nécessaire.

Tableau I. 1 : Liste non exhaustive de CPB étudiés dans la littérature.

Copolymère à blocs	Brosse	χ	Morphologie	Référence
PS-PMMA		0,06[1] 0,041[2]	Lamelles	[Mayes, 1994]
			Lamelles	[Carvalho, 1994]
	PS-*s*-PMMA		Lamelles	[Mansky, 1997b]
	PS-*s*-PMMA		Lamelles	[Mansky, 1997c]
	PS-*s*-PMMA		Lamelles	[Huang, 1998]
	SAM d'OTS[3]		Lamelles	[Peters, 2000]
			Cylindres de PMMA	[Kim, 2001]
			Cylindres de PMMA	[Xuan, 2004]
	SAM d'OTS[3]		Cylindres de PMMA	[Niemz, 2006]
	PS-*s*-PMMA-*s*-PHEMA		Lamelles	[In, 2006]
	Mélange avec PS ou PMMA		Cylindres de PMMA	[Kitano, 2007]
	PS-*s*-PMMA-*s*-(PHEMA ou PGMA)		Cylindres/lamelles de PS et de PMMA	[Han, 2008]
	PS-*s*-PMMA		Cylindres de PMMA	[Ryu, 2009]
	PS-*s*-PMMA-*s*-PGMA		Cylindres de PMMA	[Han, 2009]
			Cylindres de PMMA	[Zhang, 2010]
	PS-*b*-PMMA-OH		Cylindres de PMMA	[Han, 2010]
	PS-OH		Cylindres/lamelles de PMMA	[Guo, 2011]
	PS-*s*-PVBzAz[4] PVBzAz Poly(bromo styrène)		Cylindres de PMMA	[Bates, 2011]
			Cylindres de PMMA	[Singh, 2012]
	PS-*s*-PMMA		Cylindres/lamelles de PMMA	[Chevalier, 2013]
	PS-*s*-PMMA-*s*-PGMA		Cylindres de PMMA	[Hu, 2013]

[1] [Jung, 2007]
[2] [Keen, 2012]
[3] Octadecyl trichlorosilane
[4] Poly(4-vinylbenzyl acide) (PVBzAz)

	PS-*s*-PMMA		Lamelles	[Borah, 2013c]
	PS-*s*-PMMA ou Ethylène glycol		Cylindres de PMMA	[Borah, 2013a]
PS-PMAPOSS[1]			Lamelles	[Hirai, 2009]
PMMA-PMAPOSS[1]			Cylindres de PMMA	[Hirai, 2009]
	PS-OH PMAPOSS		Sphères/cylindres de PMMA	[Tada, 2011]
PS-PEO			Cylindres de PEO	[Lin, 2002]
			Cylindres de PEO	[Lin, 2002]
			Cylindres de PEO	[Kim, 2004]
			Cylindres de PEO	[Kim, 2007]
	PS-*s*-PMMA	0,077[2]	Cylindres de PEO	[Kim, 2008b]
		0,04[3]	Lamelles	[Mokarian-Tabari, 2012]
			Cylindres de PEO	[Hong, 2012b]
	PS-*b*-PEO-OH		Cylindres de PEO	[Gu, 2012a]
			Cylindres de PEO	[Hu, 2013]
PS-PB			Cylindres/sphères de PB lamelles	[Henkee, 1988]
			Cylindres de PB lamelles	[Turturro, 1995]
			Cylindres de PS et de PB	[Radzilowski, 1996]
			Cylindres de PB	[Tang, 2011]
			Cylindres de PS	[Tsarkova, 2012a]
PS-PB-PS			Cylindres de PS	[van Dijk, 1995]
			Cylindres de PS	[Kim, 1998]
	PS-OH		Cylindres de PS	[Harrison, 1999]
			Cylindres de PS	[Knoll, 2002] [Knoll, 2004]
PS-PI		0,11[4]	Cylindres de PS	[Sakurai, 1993]
PS-PI-PS	Mélange PS ou PI	0,11[4]	Cylindres de PS	[Mykhaylyk, 2004a] [Mykhaylyk, 2004b]
			Cylindres de PS	[Albert, 2011]
			Cylindres de PS	[Seppala, 2012]
	Benzyl silane et/ou n-butyl silane[5]		Cylindres de PS	[Luo, 2013]

[1] Poly(acrylate de méthylène) (PMA) - Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)
[2] [Keen, 2012]
[3] [Gu, 2013]
[4] [Gu, 2013]
[5] Benzyldimethylchlorosilane (benzyl silane) et *n*-butyldimethylchlorosilane (*n*-butyl silane)

PS-PLLA			Cylindres de PLLA	[Ho, 2005]
	PS-OH et PLLA-OH		Cylindres de PLLA	[She, 2013]
PS-P(D,L-LA)	Mélange PS-OH	0,233[1]	Cylindres de PLA	[Zalusky, 2002]
			Cylindres/lamelles de PLA	[Olayo-Valles, 2005]
			Cylindres de PLA	[Vayer, 2010]
	PS-*s*-PMMA-*s*-PGMA		Lamelles	[Keen, 2012]
PI-PS-PEO	SAM de n-octyldimethyl chlorosilane		Lamelles	[Epps, 2007]
PI-PS-PMMA	Mélanges avec PI ou PS ou PMMA		Cylindres/lamelles/HPL/ giroide	[Tureau, 2012]
PS-P2VP	SAM –OH ou $–CH_3$	0,178[4]	Lamelles	[Heier, 1997]
			Sphères de P2VP	[Yokoyama, 2000]
	PS-*s*-P2VP-*s*-PHEMA		Lamelles	[Ji, 2008]
			Cylindres de P2VP	[Zhang, 2010]
PS-P4VP			Cylindres/lamelles de P4VP	[van Zoelen, 2009]
PS-PFS			Sphères de PFS	[Cheng, 2003]
PS-PFS[2]-P2VP	PS-OH PFS-OH P2VP		Cylindres Cœur PS Enveloppe PFS Matrice P2VP	[Chuang, 2009]
PEP-PEE			Cylindres de PPE	[Karim, 1994]
PS-PDMS		0,191[3] 0,26[4]	Cylindres de PDMS	[Jung, 2009]
	PDMS-OH		Cylindres de PDMS	[Jung, 2010]
			Cylindres de PS	[Chao, 2010]
			Cylindres/sphères de PDMS	[del Valle-Carrandi, 2011]
	PDMS-OH		Cylindres/lamelles de PS	[Wadley, 2012]
	PDMS-OH		Cylindres de PDMS	[Gotrik, 2012]
	PDMS-OH		Cylindres de PDMS	[Jeong, 2013]
	PDMS-OH ou Ethylène		Cylindres de PDMS	[Borah, 2013a]

[1] [Keen, 2012]
[2] Poly(ferrocenyldimethylsilane) (PFS)
[3] [Keen, 2012]
[4] [Nose, 1995]

	glycol			
	PDMS-OH		Cylindres de PDMS	[Borah, 2013b]
	PS-OH		Sphères de PDMS	[Gu, 2013]
P2VP-PDMS			Sphères/cylindres/HPL de PDMS lamelles	[Jeong, 2011]
PS-PTMSS[1]-PS	PMS[2]-*s*-PVBzAz		Lamelles	[Bates, 2012]
PTMSS[1]-P(D,L-LA)		0,46[3]	Lamelles	[Bates, 2012]
			Cylindres de PLA Lamelles	[Cushen, 2012]
P(D,L-LA)-PDMS-P(D,L-LA)		1,4	Cylindres/sphères de PDMS Lamelles	[Rodwogin, 2010]
PDMS-PMPCS[4]			Cylindres de PDMS Lamelles	[Shi, 2012]
PDMS-PMMA			Cylindres de PDMS	[Shi, 2012]

Comme on peut le voir sur le Tableau I. 1, le système étudié avec le plus fort χ à ce jour est le système PLA/PDMS grâce à la forte incompatibilité entre le PLA et le PDMS provenant notamment de leur forte différence de structure (atomes de silicium contenu dans le bloc de poly(diméthyl siloxane)). Rodwogin *et al.* [Rodwogin, 2010] l'ont évalué à 1,4, en comparaison à celui du PS-*b*-PMMA qui est de 0,04 pour une température d'environ 20°C. Ils ont étudié plus particulièrement, la morphologie d'un masque de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA formant des nanodomaines hexagonaux de cylindres de PDMS dans la matrice de PLA. La tension de surface du PDMS étant de 20 mN/m, donc deux fois moins que celle du PLA (40 mN/m), ces chaînes forment une couche fine à la surface du film. Un plasma CF_4 permet de supprimer cette épaisseur. Puis, un plasma d'oxygène est employé pour éliminer la matrice de PLA tout en oxydant les domaines de PDMS en SiOx. Un masque hautement résistant à la gravure est ainsi obtenu.

Très récemment, Pitet *et al.* [Pitet, 2013] ont étudié trois copolymères diblocs de PDMS-*b*-PLA. En masse, et sous forme de film mince, deux de ces diblocs s'auto-organisent en des mesostructures exhibant des sphères de PLA dans la matrice de PDMS, avec des

[1] Poly(triméthylsilylstyrène) (PTMSS)
[2] Poly(4-methoxystyrène) (PMS)
[3] [Cushen, 2012]
[4] Poly(2,5-bis[(4-méthoxyphényl)oxycarbonyl]styrène) (PMPCS)

périodes sphériques de 13,1 et 17,7 nm respectivement, et le dernier dibloc s'auto-assemble en un réseau cylindrique couché dont la période déterminée par SAXS est de 17,5 nm.

C'est pourquoi ce tribloc a été choisi comme candidat très prometteur, et a été étudié lors de cette thèse. De plus, le PDMS possède une grande stabilité thermique et ses chaînes sont hautement flexibles grâce à sa très basse Tg (< 100°C). Par ailleurs, le polylactide (PLA) est facilement dégradable lors de l'étape d'oxydation du PDMS. Dans ce projet de thèse le PDMS est choisi comme étant la matrice de nos systèmes contenant les cylindres de PLA. De plus, l'orientation des chaînes d'un copolymère tribloc est plus facilement contrôlable que pour les chaînes d'un copolymère dibloc. En effet, les blocs de PLA du tribloc de part et d'autre du bloc de PDMS sont de plus petites tailles que le bloc PLA d'un dibloc lié au PDMS. L'objectif principal de cette thèse est de créer un réseau hexagonal dense de trous dans un substrat de silicium. L'obtention des nanotrous à partir du masque de PDMS/PLA est possible en dégradant tout d'abord le PLA, puis en transférant le motif formé dans la matrice de PDMS grâce à un plasma d'oxygène.

VII. Références bibliographiques

Aissou, K. (2008). Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microélectronique. Docteur, *Université de Grenoble Joseph Fourier*.

Albert, J. N. L., W.-S. Young, R. L. Lewis, T. D. Bogart, J. R. Smith and T. H. Epps (2011). "Systematic Study on the Effect of Solvent Removal Rate on the Morphology of Solvent Vapor Annealed ABA Triblock Copolymer Thin Films." *ACS Nano* **6**(1): 459-466.

Alward, D. B., D. J. Kinning, E. L. Thomas and L. J. Fetters (1986). "Effect of arm number and arm molecular weight on the solid-state morphology of poly(styrene-isoprene) star block copolymers." *Macromolecules* **19**(1): 215-224.

Ausserré, D., D. Chatenay, G. Coulon and B. Collin (1990). "Growth of two dimensional domains in copolymer thin films." *J. Phys. France* **51**(22): 2571-2580.

Bain, C. D., H. A. Biebuyck and G. M. Whitesides (1989). "Comparison of self-assembled monolayers on gold: coadsorption of thiols and disulfides." *Langmuir* **5**(3): 723-727.

Bang, J., S. H. Kim, E. Drockenmuller, M. J. Misner, T. P. Russell and C. J. Hawker (2006). "Defect-Free Nanoporous Thin Films from ABC Triblock Copolymers." *Journal of the American Chemical Society* **128**(23): 7622-7629.

Bates, C. M., T. Seshimo, M. J. Maher, W. J. Durand, J. D. Cushen, L. M. Dean, G. Blachut, C. J. Ellison and C. G. Willson (2012). "Polarity-Switching Top Coats Enable Orientation of Sub–10-nm Block Copolymer Domains." *Science* **338**(6108): 775-779.

Bates, C. M., J. R. Strahan, L. J. Santos, B. K. Mueller, B. O. Bamgbade, J. A. Lee, J. M. Katzenstein, C. J. Ellison and C. G. Willson (2011). "Polymeric Cross-Linked Surface Treatments for Controlling Block Copolymer Orientation in Thin Films." *Langmuir* **27**(5): 2000-2006.

Bates, F. S. and G. H. Fedrickson (1990). "Block copolymer thermodynamics: theory and experiment." *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**: 525-557.

Bates, F. S. and G. H. Fredrickson (1999). "Block Copolymers---Designer Soft Materials." *Physics Today* **52**(2): 32-38.

Bita, I., J. K. W. Yang, S. J. Yeon, C. A. Ross, E. L. Thomas and K. K. Berggren (2008). "Graphoepitaxy of self-assembled block copolymers on two-dimensional periodic patterned templates." *Science* **321**(5891): 939-943.

Black, C. T. (2005). "Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors." *Applied Physics Letters* **87**(16): 163116-163113.

Black, C. T., K. W. Guarini, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell and M. T. Tuominen (2001). "Integration of self-assembled diblock copolymers for semiconductor capacitor fabrication." *Applied Physics Letters* **79**(3): 409-411.

Black, C. T., K. W. Guarini, Z. Ying, H. Kim, J. Benedict, E. Sikorski, I. V. Babich and K. R. Milkove (2004). "High-capacity, self-assembled metal-oxide-semiconductor decoupling capacitors." *Electron Device Letters, IEEE* **25**(9): 622-624.

Bodycomb, J., Y. Funaki, K. Kimishima and T. Hashimoto (1999). "Single-Grain Lamellar Microdomain from a Diblock Copolymer." *Macromolecules* **32**(6): 2075-2077.

Bolten, J., N. Koo, T. Wahlbrink and H. Kurz (2013). "Definition of 15 nm half pitch grating structures by electron beam lithography double exposure techniques." *Microelectronic Engineering* **110**(0): 224-228.

Borah, D., M. Ozmen, S. Rasappa, M. T. Shaw, J. D. Holmes and M. A. Morris (2013a). "Molecularly Functionalized Silicon Substrates for Orientation Control of the Microphase Separation of PS-b-PMMA and PS-b-PDMS Block Copolymer Systems." *Langmuir* **29**(9): 2809-2820.

Borah, D., S. Rasappa, R. Senthamaraikannan, J. D. Holmes and M. A. Morris (2013b). "Tuning PDMS Brush Chemistry by UV–O3 Exposure for PS-b-PDMS Microphase Separation and Directed Self-assembly." *Langmuir*.

Borah, D., S. Rasappa, R. Senthamaraikannan, M. T. Shaw, J. D. Holmes and M. A. Morris (2013c). "The sensitivity of random polymer brush-lamellar polystyrene-b-polymethylmethacrylate block copolymer systems to process conditions." *Journal of Colloid and Interface Science* **393**(0): 192-202.

Carvalho, B. L. and E. L. Thomas (1994). "Morphology of Steps in Terraced Block Copolymer Films." *Physical Review Letters* **73**(24): 3321-3324.

Chao, C.-C., T.-C. Wang, R.-M. Ho, P. Georgopanos, A. Avgeropoulos and E. L. Thomas (2010). "Robust Block Copolymer Mask for Nanopatterning Polymer Films." *ACS Nano* **4**(4): 2088-2094.

Cheng, J. Y., C. A. Ross, V. Z. H. Chan, E. L. Thomas, R. G. H. Lammertink and G. J. Vancso (2001). "Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography." *Advanced Materials* **13**(15): 1174-1178.

Cheng, J. Y., C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith and G. J. Vancso (2002). "Fabrication of nanostructures with long-range order using block copolymer lithography." *Applied Physics Letters* **81**(19): 3657-3659.

Cheng, J. Y., C. A. Ross, E. L. Thomas, H. I. Smith and G. J. Vancso (2003). "Templated Self-Assembly of Block Copolymers: Effect of Substrate Topography." *Advanced Materials* **15**(19): 1599-1602.

Chevalier, X., C. Nicolet, R. Tiron, A. Gharbi, M. Argoud, J. Pradelles, M. Delalande, G. Cunge, G. Fleury, G. Hadziioannou and C. Navarro (2013). "Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials: 10nmsized features with PS-b-PMMA." *Pro. of SPIE*: 868006-868006.

Choi, H. K., J. Gwyther, I. Manners and C. A. Ross (2012). "Square Arrays of Holes and Dots Patterned from a Linear ABC Triblock Terpolymer." *ACS Nano* **6**(9): 8342-8348.

Chou, S. Y., P. R. Krauss and P. J. Renstrom (1995). "Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers." *Applied Physics Letters* **67**(21): 3114-3116.

Chou, S. Y., P. R. Krauss and P. J. Renstrom (1996). "Imprint Lithography with 25-Nanometer Resolution." *Science* **272**(5258): 85-87.

Chou, S. Y., P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo and L. Zhuang (1997). Sub-10 nm imprint lithography and applications, Dana Point, California (USA), AVS.

Chuang, V. P., C. A. Ross, J. Gwyther and I. Manners (2009). "Self-Assembled Nanoscale Ring Arrays from a Polystyrene-b-polyferrocenylsilane-b-poly(2-vinylpyridine)Triblock Terpolymer Thin Film." *Advanced Materials* **21**(37): 3789-3793.

Claudia Manuela, M., M. Flavio Carlo Filippo and S. Ralph (2008). "Ordered arrays of faceted gold nanoparticles obtained by dewetting and nanosphere lithography." *Nanotechnology* **19**(48): 485306.

CNRS. (2011). "Nouvelles techniques de lithographie et gravure." from http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/n391/html/n391a09.htm.

Craighead, H. G., R. E. Howard, L. D. Jackel and P. M. Mankiewich (1983). "10-nm linewidth electron beam lithography on GaAs." *Applied Physics Letters* **42**(1): 38-40.

Cushen, J. D., C. M. Bates, E. L. Rausch, L. M. Dean, S. X. Zhou, C. G. Willson and C. J. Ellison (2012). "Thin Film Self-Assembly of Poly(trimethylsilylstyrene-b-d,l-lactide) with Sub-10 nm Domains." *Macromolecules* **45**(21): 8722-8728.

del Valle-Carrandi, L., A. Alegría, A. Arbe and J. Colmenero (2011). "Unexpected PDMS Behavior in Segregated Cylindrical and Spherical Nanophases of PS–PDMS Asymmetric Diblock Copolymers." *Macromolecules* **45**(1): 491-502.

Deng, T., C. Chen, C. Honeker and E. L. Thomas (2003). "Two-dimensional block copolymer photonic crystals." *Polymer* **44**(21): 6549-6553.

Epps, T. H., D. M. DeLongchamp, M. J. Fasolka, D. A. Fischer and E. L. Jablonski (2007). "Substrate Surface Energy Dependent Morphology and Dewetting in an ABC Triblock Copolymer Film." *Langmuir* **23**(6): 3355-3362.

Faridi, N., J. L. Duda and I. Hadj-Romdhane (1995). "Unsteady-State Diffusion in Block Copolymers with Lamellar Domains." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **34**(10): 3556-3567.

Fasolka, M. J., P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett and A. C. Balazs (2000). "Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment." *Macromolecules* **33**(15): 5702-5712.

Flory, P. J. (1953). Principles of Polymer Chemistry.

Frechet, J. M. J., H. Ito and C. G. Willson (1982). "Sensitive Deep UV Resist Incorporating Chemical Amplification." *Proceedings Microcircuit Engineering* **Grenoble**: 260.

Gehlsen, M. D., K. Almdal and F. S. Bates (1992). "Order-disorder transition: diblock versus triblock copolymers." *Macromolecules* **25**(2): 939-943.

Givargizov, E. I. (2008). "Graphoepitaxy as an approach to oriented crystallization on amorphous substrates." *Journal of Crystal Growth* **310**(7-9): 1686-1690.

Goodall, F. N., R. A. Moody and W. T. Welford (1986). "Reduction photolithography by ablation at wavelength 193 nm." *Optics Communications* **57**(4): 227-229.

Gotrik, K. W., A. F. Hannon, J. G. Son, B. Keller, A. Alexander-Katz and C. A. Ross (2012). "Morphology Control in Block Copolymer Films Using Mixed Solvent Vapors." *ACS Nano*.

Gu, W., S. W. Hong and T. P. Russell (2012a). "Orienting Block Copolymer Microdomains with Block Copolymer Brushes." *ACS Nano* **6**(11): 10250-10257.

Gu, W., S. W. Hong and T. P. Russell (2012b). "Orienting Block Copolymer Microdomains with Block Copolymer Brushes." *ACS Nano*.

Gu, W., J. Xu, J.-K. Kim, S. W. Hong, X. Wei, X. Yang, K. Y. Lee, D. S. Kuo, S. Xiao and T. P. Russell (2013). "Solvent-Assisted Directed Self-Assembly of Spherical Microdomain Block Copolymers to High Areal Density Arrays." *Advanced Materials* **25**(27): 3677-3682.

Gu, X., Z. Liu, I. Gunkel, S. T. Chourou, S. W. Hong, D. L. Olynick and T. P. Russell (2012c). "High Aspect Ratio Sub-15 nm Silicon Trenches From Block Copolymer Templates." *Advanced Materials*: n/a-n/a.

Guo, R., E. Kim, J. Gong, S. Choi, S. Ham and D. Y. Ryu (2011). "Perpendicular orientation of microdomains in PS-b-PMMA thin films on the PS brushed substrates." *Soft Matter* **7**(15): 6920-6925.

Hahm, J., W. A. Lopes, H. M. Jaeger and S. J. Sibener (1998). "Defect evolution in ultrathin films of polystyrene-block-polymethylmethacrylate diblock copolymers observed by atomic force microscopy." *The Journal of Chemical Physics* **109**(23): 10111-10114.

Hahm, J. and S. J. Sibener (2001). "Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric PS-b-PMMA ultrathin films: Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology." *The Journal of Chemical Physics* **114**(10): 4730-4740.

Hajduk, D. A., P. E. Harper, S. M. Gruner, C. C. Honeker, G. Kim, E. L. Thomas and L. J. Fetters (1994). "THE GYROID - A NEW EQUILIBRIUM MORPHOLOGY IN WEAKLY SEGREGATED DIBLOCK COPOLYMERS." *Macromolecules* **27**(15): 4063-4075.

Hajduk, D. A., H. Takenouchi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild and K. Almdal (1997). "Stability of the Perforated Layer (PL) Phase in Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **30**(13): 3788-3795.

Hamley, I. W. (1998). The Physics of Block Copolymers.

Han-Hao, C., Y. Anguang, I. Keen, C. Ya-Mi, K. S. Jack, M. J. Leeson, T. R. Younkin, I. Blakey and A. K. Whittaker (2012). "Electron-Beam-Induced Freezing of an Aromatic-Based EUV Resist: A Robust Template for Directed Self-Assembly of Block Copolymers." *Nanotechnology, IEEE Transactions on* **11**(6): 1140-1147.

Han, E., M. Leolukman, M. Kim and P. Gopalan (2010). "Resist Free Patterning of Nonpreferential Buffer Layers for Block Copolymer Lithography." *ACS Nano* **4**(11): 6527-6534.

Han, E., K. O. Stuen, Y.-H. La, P. F. Nealey and P. Gopalan (2008). "Effect of Composition of Substrate-Modifying Random Copolymers on the Orientation of Symmetric and Asymmetric Diblock Copolymer Domains." *Macromolecules* **41**(23): 9090-9097.

Han, E., K. O. Stuen, M. Leolukman, C.-C. Liu, P. F. Nealey and P. Gopalan (2009). "Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions." *Macromolecules* **42**(13): 4896-4901.

Harrison, C., P. M. Chaikin, D. A. Huse, R. A. Register, D. H. Adamson, A. Daniel, E. Huang, P. Mansky, T. P. Russell, C. J. Hawker, D. A. Egolf, I. V. Melnikov and E. Bodenschatz (1999). "Reducing Substrate Pinning of Block Copolymer Microdomains with a Buffer Layer of Polymer Brushes." *Macromolecules* **33**(3): 857-865.

Hazelton, A. J., S. Wakamoto, S. Hirukawa, M. McCallum, N. Magome, J. Ishikawa, C. Lapeyre, I. Guilmeau, S. Barnola and S. Gaugiran (2009). "Double-patterning requirements for optical lithography and prospects for optical extension without double patterning." *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS* **8**(1): 011003-011003.

Heier, J., E. J. Kramer, S. Walheim and G. Krausch (1997). "Thin Diblock Copolymer Films on Chemically Heterogeneous Surfaces†." *Macromolecules* **30**(21): 6610-6614.

Helfand, E. and Y. Tagami (1972). "Theory of the Interface between Immiscible Polymers. II." *The Journal of Chemical Physics* **56**(7): 3592-3601.

Helfand, E. and Z. R. Wasserman (1976). "Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation." *Macromolecules* **9**(6): 879-888.

Henkee, C., E. Thomas and L. Fetters (1988). "The effect of surface constraints on the ordering of block copolymer domains." *Journal of Materials Science* **23**(5): 1685-1694.

Henry, D., J. W. Gemmink, L. Pain and S. V. Postnikov (2006). "Status and future of maskless lithography." *Microelectronic Engineering* **83**(4–9): 951-955.

Hirai, T., M. Leolukman, C. C. Liu, E. Han, Y. J. Kim, Y. Ishida, T. Hayakawa, M.-a. Kakimoto, P. F. Nealey and P. Gopalan (2009). "One-Step Direct-Patterning Template Utilizing Self-Assembly of POSS-Containing Block Copolymers." *Advanced Materials* **21**(43): 4334-4338.

Ho, R.-M., W.-H. Tseng, H.-W. Fan, Y.-W. Chiang, C.-C. Lin, B.-T. Ko and B.-H. Huang (2005). "Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-b-poly(l-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning." *Polymer* **46**(22): 9362-9377.

Hong, S. W., J. Huh, X. Gu, D. H. Lee, W. H. Jo, S. Park, T. Xu and T. P. Russell (2012a). "Unidirectionally aligned line patterns driven by entropic effects on faceted surfaces." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**(5): 1402-1406.

Hong, S. W., D. L. Voronov, D. H. Lee, A. Hexemer, H. A. Padmore, T. Xu and T. P. Russell (2012b). "Controlled Orientation of Block Copolymers on Defect-Free Faceted Surfaces." *Advanced Materials*: n/a-n/a.

Hu, H., S. Rangou, M. Kim, P. Gopalan, V. Filiz, A. Avgeropoulos and C. O. Osuji (2013). "Continuous Equilibrated Growth of Ordered Block Copolymer Thin Films by Electrospray Deposition." *ACS Nano* **7**(4): 2960-2970.

Huang, E., T. P. Russell, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, C. J. Hawker and J. Mays (1998). "Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* **31**(22): 7641-7650.

Huinink, H. P., J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. van Dijk and G. J. A. Sevink (2000). "Asymmetric block copolymers confined in a thin film." *The Journal of Chemical Physics* **112**(5): 2452-2462.

In, I., Y.-H. La, S.-M. Park, P. F. Nealey and P. Gopalan (2006). "Side-Chain-Grafted Random Copolymer Brushes as Neutral Surfaces for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films." *Langmuir* **22**(18): 7855-7860.

ITRS (2004). "International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2004 Edition."

ITRS (2012). International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) 2012 Edition.

Jeong, J. W., Y. H. Hur, H.-j. Kim, J. M. Kim, W. I. Park, M. J. Kim, B. J. Kim and Y. S. Jung (2013). "Proximity Injection of Plasticizing Molecules to Self-Assembling Polymers for Large-Area, Ultrafast Nanopatterning in the Sub-10-nm Regime." *ACS Nano*.

Jeong, J. W., W. I. Park, M.-J. Kim, C. A. Ross and Y. S. Jung (2011). "Highly Tunable Self-Assembled Nanostructures from a Poly(2-vinylpyridine-b-dimethylsiloxane) Block Copolymer." *Nano Letters*.

Jeong, S.-J., H.-S. Moon, B. H. Kim, J. Y. Kim, J. Yu, S. Lee, M. G. Lee, H. Choi and S. O. Kim (2010). "Ultralarge-Area Block Copolymer Lithography Enabled by Disposable Photoresist Prepatterning." *ACS Nano* **4**(9): 5181-5186.

Ji, S., C.-C. Liu, J. G. Son, K. Gotrik, G. S. W. Craig, P. Gopalan, F. J. Himpsel, K. Char and P. F. Nealey (2008). "Generalization of the Use of Random Copolymers To Control the Wetting Behavior of Block Copolymer Films." *Macromolecules* **41**(23): 9098-9103.

Jung, Y. S., J. B. Chang, E. Verploegen, K. K. Berggren and C. A. Ross (2010). "A Path to Ultranarrow Patterns Using Self-Assembled Lithography." *Nano Letters* **10**(3): 1000-1005.

Jung, Y. S. and C. A. Ross (2007). "Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene−Polydimethylsiloxane Block Copolymer." *Nano Letters* **7**(7): 2046-2050.

Jung, Y. S. and C. A. Ross (2009). "Solvent-Vapor-Induced Tunability of Self-Assembled Block Copolymer Patterns." *Advanced Materials* **21**(24): 2540-2545.

Kaplan, S. G. and J. H. Burnett (2006). "Optical properties of fluids for 248 and 193 nm immersion photolithography." *Appl. Opt.* **45**(8): 1721-1724.

Karim, A., N. Singh, M. Sikka, F. S. Bates, W. D. Dozier and G. P. Felcher (1994). "Ordering in asymmetric poly (ethylene--propylene)--poly (ethylethylene) diblock copolymer thin films." *The Journal of Chemical Physics* **100**(2): 1620-1629.

Keen, I., A. Yu, H.-H. Cheng, K. S. Jack, T. M. Nicholson, A. K. Whittaker and I. Blakey (2012). "Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-block-poly(d,l-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition." *Langmuir* **28**(45): 15876-15888.

Khandpur, A. K., S. Foerster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal and K. Mortensen (1995). "Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition." *Macromolecules* **28**(26): 8796-8806.

Khanna, V., E. W. Cochran, A. Hexemer, G. E. Stein, G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, X. Li, J. Wang and S. F. Hahn (2006). "Effect of Chain Architecture and Surface Energies on the Ordering Behavior of Lamellar and Cylinder Forming Block Copolymers." *Macromolecules* **39**(26): 9346-9356.

Kilby, J. S. (1976). "Invention of the integrated circuit." *Electron Devices, IEEE Transactions on* **23**(7): 648-654.

Kim, G. and M. Libera (1998). "Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene−Polybutadiene−Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* **31**(8): 2569-2577.

Kim, H.-C. and T. P. Russell (2001). "Ordering in thin films of asymmetric diblock copolymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **39**(6): 663-668.

Kim, M. I., T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Hasegawa, K. Ito and M. Takenaka (2008a). "Stability of the Fddd Phase in Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **41**(20): 7667-7670.

Kim, S., R. M. Briber, A. Karim, R. L. Jones and H. C. Kim (2007). "Environment-Controlled Spin Coating To Rapidly Orient Microdomains in Thin Block Copolymer Films." *Macromolecules* **40**(12): 4102-4105.

Kim, S. H., M. J. Misner and T. P. Russell (2008b). "Controlling Orientation and Order in Block Copolymer Thin Films." *Advanced Materials* **20**(24): 4851-4856.

Kim, S. H., M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura and T. P. Russell (2004). "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation." *Advanced Materials* **16**(3): 226-231.

Kim, S. O., H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. De Pablo and P. F. Nealey (2003). "Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates." *Nature* **424**(6947): 411-414.

Kitano, H., S. Akasaka, T. Inoue, F. Chen, M. Takenaka, H. Hasegawa, H. Yoshida and H. Nagano (2007). "Control of the Microdomain Orientation in Block Copolymer Thin Films with Homopolymers for Lithographic Application." *Langmuir* **23**(11): 6404-6410.

Klopp, J. M., D. Pasini, J. D. Byers, C. G. Willson and J. M. J. Fréchet (2001). "Microlithographic Assessment of a Novel Family of Transparent and Etch-Resistant Chemically Amplified 193-nm Resists Based on Cyclopolymers." *Chemistry of Materials* **13**(11): 4147-4153.

Knoll, A., A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky and R. Magerle (2002). "Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers." *Physical Review Letters* **89**(3): 035501.

Knoll, A., R. Magerle and G. Krausch (2004). "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: experiments." *The Journal of chemical physics* **120**(2): 1105-1116.

Krausch, G. and R. Magerle (2002). "Nanostructured Thin Films via Self-Assembly of Block Copolymers." *Advanced Materials* **14**: 1579-1583.

Lazzari, M., G. Liu and S. Lecommandoux (2006). Block Copolymers in Nanoscience.

Lee, S., J. Byers, K. Jen, P. Zimmerman, B. Rice, N. J. Turro and C. G. Willson (2008). "An analysis of double exposure lithography options." *SPIE of proceeding*: 69242A-69242A.

Leibler, L. (1980). "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers." *Macromolecules* **13**(6): 1602-1617.

Lin, B. J. (2006). "The ending of optical lithography and the prospects of its successors." *Microelectronic Engineering* **83**(4–9): 604-613.

Lin, Z. Q., D. H. Kim, X. D. Wu, L. Boosahda, D. Stone, L. LaRose and T. P. Russell (2002). "A Rapid Route to Arrays of Nanostructures in Thin Films." *Advanced Materials* **14**(19): 1373-1376.

Liu, C.-C., A. Ramírez-Hernández, E. Han, G. S. W. Craig, Y. Tada, H. Yoshida, H. Kang, S. Ji, P. Gopalan, J. J. de Pablo and P. F. Nealey (2013). "Chemical Patterns for Directed Self-Assembly of Lamellae-Forming Block Copolymers with Density Multiplication of Features." *Macromolecules*.

Liu, Y., W. Zhao, X. Zheng, A. King, A. Singh, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, K. H. Dai and E. J. Kramer (1994). "Surface-Induced Ordering in Asymmetric Block Copolymers." *Macromolecules* **27**(14): 4000-4010.

Luo, M., J. E. Seppala, J. N. L. Albert, R. L. Lewis, N. Mahadevapuram, G. E. Stein and T. H. Epps (2013). "Manipulating Nanoscale Morphologies in Cylinder-Forming Poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) Thin Films Using Film Thickness and Substrate Surface Chemistry Gradients." *Macromolecules* **46**(5): 1803-1811.

Maaloum, M., D. Ausserre, D. Chatenay, G. Coulon and Y. Gallot (1992). "Edge profile of relief 2D domains at the free surface of smectic copolymer thin films." *Physical Review Letters* **68**(10): 1575-1578.

Mansky, P., P. haikin and E. L. Thomas (1995). "Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications." *Journal of Materials Science* **30**(8): 1987-1992.

Mansky, P., Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell and C. Hawker (1997a). "Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes." *Science* **275**: 1458-1460.

Mansky, P., T. P. Russell, C. J. Hawker, J. Mays, D. C. Cook and S. K. Satija (1997b). "Interfacial Segregation in Disordered Block Copolymers: Effect of Tunable Surface Potentials." *Physical Review Letters* **79**(2): 237-240.

Mansky, P., T. P. Russell, C. J. Hawker, M. Pitsikalis and J. Mays (1997c). "Ordered Diblock Copolymer Films on Random Copolymer Brushes." *Macromolecules* **30**(22): 6810-6813.

Matsen, M. W. (2000). "Equilibrium behavior of asymmetric ABA triblock copolymer melts." *The Journal of Chemical Physics* **113**(13): 5539-5544.

Matsen, M. W. (2012). "Self-Consistent Field Theory for Melts of Low-Molecular-Weight Diblock Copolymer." *Macromolecules* **45**(20): 8502-8509.

Matsen, M. W. and F. S. Bates (1996). "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." *Macromolecules* **29**(4): 1091-1098.

Matsen, M. W. and F. S. Bates (1997). "Conformationally asymmetric block copolymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **35**(6): 945-952.

Matsen, M. W. and M. Schick (1994a). "Lamellar phase of a symmetric triblock copolymer." *Macromolecules* **27**(1): 187-192.

Matsen, M. W. and M. Schick (1994b). "Microphase Separation in Starblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **27**(23): 6761-6767.

Matsen, M. W. and M. Schick (1994c). "Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt." *Physical Review Letters* **72**(16): 2660-2663.

Matsen, M. W. and R. B. Thompson (1999). "Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts." *The Journal of chemical physics* **111**(15): 7139-7146.

Mayes, A. M. and M. O. de la Cruz (1989). "Microphase separation in multiblock copolymer melts." *The Journal of Chemical Physics* **91**(11): 7228-7235.

Mayes, A. M., T. P. Russell, P. Bassereau, S. M. Baker and G. S. Smith (1994). "Evolution of order in thin block copolymer films." *Macromolecules* **27**(3): 749-755.

Meuler, A. J., M. A. Hillmyer and F. S. Bates (2009). "Ordered Network Mesostructures in Block Polymer Materials." *Macromolecules* **42**(19): 7221-7250.

Miao, X. and H. C. Lior Huli, Xumou Xu, Hyungje Woo, Chris Bencher, Jen Shu, Chris Ngai, Christopher Borst (2008). "Double Patterning Combined with Shrink Technique to Extend ArF Lithography for Contact Holes to 22nm Node and Beyond." *Pro. of SPIE* **6924**.

Milner, S. T. (1994). "Chain Architecture and Asymmetry in Copolymer Microphases." *Macromolecules* **27**(8): 2333-2335.

Mishra, V., G. H. Fredrickson and E. J. Kramer (2012). "Effect of Film Thickness and Domain Spacing on Defect Densities in Directed Self-Assembly of Cylindrical Morphology Block Copolymers." *ACS Nano* **6**(3): 2629-2641.

Mokarian-Tabari, P., T. W. Collins, J. D. Holmes and M. A. Morris (2012). "Brushless and controlled microphase separation of lamellar polystyrene-b-polyethylene oxide thin films for block copolymer nanolithography." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*: n/a-n/a.

Moon, H.-S., D. O. Shin, B. H. Kim, H. M. Jin, S. Lee, M. G. Lee and S. O. Kim (2012). "Large-area, highly oriented lamellar block copolymer nanopatterning directed by graphoepitaxially assembled cylinder nanopatterns." *Journal of Materials Chemistry*.

Moore, G. E. (1975). Progress in digital integrated electronics. *Electron Devices Meeting, 1975 International*.

Morkved, T. L. (1996). "Local control of microdomain orientation in diblock copolymer thin films with electric fields." *Science* **273**: 931-933.

Mykhaylyk, T. A., S. Collins, I. W. Hamley, S. D. Evans and J. R. Henderson (2004a). "Ordered structures and phase transitions in thin films of polystyrene/poiyisoprene block copolymer and blends with the corresponding homopolymers." *Journal of Materials Science* **39**(6): 2249-2252.

Mykhaylyk, T. A., O. O. Mykhaylyk, S. Collins and I. W. Hamley (2004b). "Ordered Structures and Phase Transitions in Mixtures of a Polystyrene/Polyisoprene Block Copolymer with the Corresponding Homopolymers in Thin Films and in Bulk." *Macromolecules* **37**(9): 3369-3377.

Niemz, A., K. Bandyopadhyay, E. Tan, K. Cha and S. M. Baker (2006). "Fabrication of Nanoporous Templates from Diblock Copolymer Thin Films on Alkylchlorosilane-Neutralized Surfaces." *Langmuir* **22**(26): 11092-11096.

Nose, T. (1995). "Coexistence curves of polystyrene/ poly(dimethylsiloxane) blends." *Polymer* **36**(11): 2243-2248.

Okoroanyanwu, U., T. Shimokawa, J. D. Byers and C. G. Willson (1998). "Pd(II)-catalyzed addition polymerization and ring opening metathesis polymerization of alicyclic monomers: routes to new matrix resins for 193 nm photolithography." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **133**(1–2): 93-114.

Olayo-Valles, R., S. Guo, M. S. Lund, C. Leighton and M. A. Hillmyer (2005). "Perpendicular Domain Orientation in Thin Films of Polystyreneâˆ’Polylactide Diblock Copolymers." *Macromolecules* **38**(24): 10101-10108.

Pain, L. (2011). Les challenges de la lithographie.

Pain, L., S. Tedesco and C. Constancias (2006). "Direct write lithography: the global solution for R&D and manufacturing." *Comptes Rendus Physique* **7**(8): 910-923.

Park, H. J., M.-G. Kang and L. J. Guo (2009a). "Large Area High Density Sub-20 nm SiO2 Nanostructures Fabricated by Block Copolymer Template for Nanoimprint Lithography." *ACS Nano* **3**(9): 2601-2608.

Park, M., C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register and D. H. Adamson (1997). "Block copolymer lithography: periodic arrays of [sim]1011 holes in 1 square centimeter." *Science* **276**: 1401-1404.

Park, S., H. L. Dong, J. Xu, B. Kim, W. H. Sung, U. Jeong, T. Xu and T. P. Russell (2009b). "Macroscopic 10-terabit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order." *Science* **323**(5917): 1030-1033.

Park, S., J.-Y. Wang, B. Kim, J. Xu and T. P. Russell (2008). "A Simple Route to Highly Oriented and Ordered Nanoporous Block Copolymer Templates." *ACS Nano* **2**(4): 766-772.

Peters, R. D., X. M. Yang, T. K. Kim, B. H. Sohn and P. F. Nealey (2000). "Using Self-Assembled Monolayers Exposed to X-rays To Control the Wetting Behavior of Thin Films of Diblock Copolymers." *Langmuir* **16**(10): 4625-4631.

Phillip, W. A., M. A. Hillmyer and E. L. Cussler (2010). "Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation." *Macromolecules* **43**(18): 7763-7770.

Pitet, L. M., S. F. Wuister, E. Peeters, E. J. Kramer, C. J. Hawker and E. W. Meijer (2013). "Well-Organized Dense Arrays of Nanodomains in Thin Films of Poly(dimethylsiloxane)-b-poly(lactide) Diblock Copolymers." *Macromolecules*.

Radzilowski, L. H., B. L. Carvalho and E. L. Thomas (1996). "Structure of minimum thickness and terraced free-standing films of block copolymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **34**(17): 3081-3093.

Ridaoui, H., A. Dirani, O. Soppera, E. Ismailova, C. Brochon, G. Schlatter, G. Hadziioannou, R. Tiron, P. Bandelier and C. Sourd (2010). "Chemically amplified photoresists for 193-nm photolithography: Effect of molecular structure and photonic parameters on photopatterning." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **48**(6): 1271-1277.

Rodwogin, M. D., C. S. Spanjers, C. Leighton and M. A. Hillmyer (2010). "Polylactide-Poly(dimethylsiloxane)-Polylactide Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications." *ACS Nano* **4**(2): 725-732.

Rosedale, J. H., F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen and G. D. Wignall (1995). "Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **28**(5): 1429-1443.

Rotschild, M. W. H., Craig L. Keast, Roderick R. Kunz, Vladimir Liberman, Susan C. Palmateer, Scott P. Doran, Anthony R. Forte, Russell B. Goodman, Jan H.C. Sedlacek, Raymond S.

Uttaro, Dan Corliss, Andrew Grenville (1997). "Photolithography at 193 nm." *The Lincoln Laboratory Journal* **10**: 19.

Ryu, C. Y., M. S. Lee, D. A. Hajduk and T. P. Lodge (1997). "Structure and viscoelasticity of matched asymmetric diblock and triblock copolymers in the cylinder and sphere microstructures." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **35**(17): 2811-2823.

Ryu, D. Y., S. Ham, E. Kim, U. Jeong, C. J. Hawker and T. P. Russell (2009). "Cylindrical Microdomain Orientation of PS-b-PMMA on the Balanced Interfacial Interactions: Composition Effect of Block Copolymers." *Macromolecules* **42**(13): 4902-4906.

Sakurai, S., H. Kawada, T. Hashimoto and L. J. Fetters (1993). "Thermoreversible morphology transition between spherical and cylindrical microdomains of block copolymers." *Macromolecules* **26**(21): 5796-5802.

Sanders, D. P. (2010). "Advances in Patterning Materials for 193 nm Immersion Lithography." *Chemical Reviews* **110**(1): 321-360.

Schift, H. and A. Kristensen (2007). Nanoimprint Lithography.

Schoen, A. H. (1970). "Infinite periodic minimal surfaces without self-intersections." *Nasa Technical Note* **D-5541**(Washington, DC).

Segalman, R. A., A. Hexemer and E. J. Kramer (2003). "Effects of Lateral Confinement on Order in Spherical Domain Block Copolymer Thin Films." *Macromolecules* **36**(18): 6831-6839.

Segalman, R. A., H. Yokoyama and E. J. Kramer (2001). "Graphoepitaxy of spherical domain block copolymer films." *Adv. Mater.* **13**: 1152-1155.

Seisyan, R. P. (2011). "Nanolithography in microelectronics: A review." *Technical Physics* **56**(8): 1061-1073.

Seppala, J. E., R. L. Lewis and T. H. Epps (2012). "Spatial and Orientation Control of Cylindrical Nanostructures in ABA Triblock Copolymer Thin Films by Raster Solvent Vapor Annealing." *ACS Nano*.

She, M.-S., T.-Y. Lo and R.-M. Ho (2013). "Long-Range Ordering of Block Copolymer Cylinders Driven by Combining Thermal Annealing and Substrate Functionalization." *ACS Nano* **7**(3): 2000-2011.

Shi, L.-Y., Y. Zhou, Z. Shen and X.-H. Fan (2012). "Hierarchical Structures in Thin Films of Macrophase- and Microphase-Separated AB/AC Diblock Copolymer Blends." *Macromolecules* **45**(13): 5530-5537.

Singh, G., K. G. Yager, D.-M. Smilgies, M. M. Kulkarni, D. G. Bucknall and A. Karim (2012). "Tuning Molecular Relaxation for Vertical Orientation in Cylindrical Block Copolymer Films via Sharp Dynamic Zone Annealing." *Macromolecules*.

Sinturel, C., M. Vayer, M. Morris and M. A. Hillmyer (2013). "Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films." *Macromolecules* **46**(14): 5399-5415.

Smith, B. W. and Y. F. Anatoly Bourov, Lena Zavyalova, Neal Lafferty, Frank Cropanese (2004). Approaching the numerical aperture of water- Immersion lithography at 193 nm, Proc. of SPIE. **273:** 5377.

Smith, H. I. and D. C. Flanders (1978). "Oriented crystal growth on amorphous substrates using artificial surface-relief gratings." *Appl. Phys. Lett.* **32**(6): 349-350.

Son, J. G., J. Gwyther, J.-B. Chang, K. K. Berggren, I. Manners and C. A. Ross (2011). "Highly Ordered Square Arrays from a Templated ABC Triblock Terpolymer." *Nano Letters* **11**(7): 2849-2855.

Stoykovich, M. P., M. Müller, S. O. Kim, H. H. Solak, E. W. Edwards, J. J. de Pablo and P. F. Nealey (2005). "Directed Assembly of Block Copolymer Blends into Nonregular Device-Oriented Structures." *Science* **308**(5727): 1442-1446.

Sundrani, D., S. B. Darling and S. J. Sibener (2004). "Guiding Polymers to Perfection: Macroscopic Alignment of Nanoscale Domains." *Nano Letters* **4**(2): 273-276.

Tada, Y., S. Akasaka, H. Yoshida, H. Hasegawa, E. Dobisz, D. Kercher and M. Takenaka (2008). "Directed Self-Assembly of Diblock Copolymer Thin Films on Chemically-Patterned Substrates for Defect-Free Nano-Patterning." *Macromolecules* **41**(23): 9267-9276.

Tada, Y., H. Yoshida, Y. Ishida, T. Hirai, J. K. Bosworth, E. Dobisz, R. Ruiz, M. Takenaka, T. Hayakawa and H. Hasegawa (2011). "Directed Self-Assembly of POSS Containing Block Copolymer on Lithographically Defined Chemical Template with Morphology Control by Solvent Vapor." *Macromolecules*.

Takenaka, M., S. Aburaya, S. Akasaka, H. Hasegawa, N. Hadjichristidis, G. Sakellariou, Y. Tada and H. Yoshida (2010). "Formation of long-range stripe patterns with sub-10-nm half-pitch from directed self-assembly of block copolymer." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **48**(22): 2297-2301.

Takenaka, M., T. Wakada, S. Akasaka, S. Nishitsuji, K. Saijo, H. Shimizu, M. I. Kim and H. Hasegawa (2007). "Orthorhombic Fddd Network in Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **40**(13): 4399-4402.

Tang, C., W. Wu, D.-M. Smilgies, K. Matyjaszewski and T. Kowalewski (2011). "Robust Control of Microdomain Orientation in Thin Films of Block Copolymers by Zone Casting." *Journal of the American Chemical Society* **133**(30): 11802-11809.

Thomas, E. L., D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. Handlin and L. J. Fetters (1986). "Ordered bicontinuous double-diamond structure of star block copolymers: a new equilibrium microdomain morphology." *Macromolecules* **19**(8): 2197-2202.

Thomas, E. L., D. M. Anderson, C. S. Henkee and D. Hoffman (1988). "Periodic area-minimizing surface in block copolymers." *Nature* **334**(6183): 598-601.

Thrun, X., K.-H. Choi, M. Freitag, M. Gutsch, C. Hohle, J. Paul, M. Rudolph and K. Steidel (2013). "15 days electron beam exposure for manufacturing of large area silicon based NIL master." *Microelectronic Engineering* **110**(0): 119-122.

Thurn-Albrecht, T. (2000). "Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates." *Science* **290**: 2126-2129.

Tsarkova, L. (2012a). "Distortion of a Unit Cell versus Phase Transition to Nonbulk Morphology in Frustrated Films of Cylinder-Forming Polystyrene-b-polybutadiene Diblock Copolymers." *Macromolecules* **45**(19): 7985-7994.

Tsarkova, L. (2012b). "Distortion of a Unit Cell versus Phase Transition to Nonbulk Morphology in Frustrated Films of Cylinder-Forming Polystyrene-b-polybutadiene Diblock Copolymers." *Macromolecules*.

Tureau, M. S., W.-F. Kuan, L. Rong, B. S. Hsiao and T. H. Epps (2012). "Inducing Order from Disordered Copolymers: On Demand Generation of Triblock Morphologies Including Networks." *Macromolecules* **45**(11): 4599-4605.

Turturro, A., E. Gattiglia, P. Vacca and G. T. Viola (1995). "Free surface morphology of block copolymers: 1. Styrene-butadiene diblock copolymers." *Polymer* **36**(21): 3987-3996.

van Dijk, M. A. and R. van den Berg (1995). "Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy." *Macromolecules* **28**(20): 6773-6778.

van Zoelen, W. and G. ten Brinke (2009). "Thin films of complexed block copolymers." *Soft Matter* **5**(8).

Vayer, M., M. A. Hillmyer, M. Dirany, G. Thevenin, R. Erre and C. Sinturel (2010). "Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-polylactide." *Thin Solid Films* **518**(14): 3710-3715.

Villar, M. A., D. R. Rueda, F. Ania and E. L. Thomas (2002). "Study of oriented block copolymers films obtained by roll-casting." *Polymer* **43**(19): 5139-5145.

Voisin, P. (2007). Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique, *Université Joseph Fourier de Grenoble*.

Wadley, M. L., I. F. Hsieh, K. A. Cavicchi and S. Z. D. Cheng (2012). "Solvent Dependence of the Morphology of Spin-Coated Thin Films of Polydimethylsiloxane-Rich Polystyrene-block-Polydimethylsiloxane Copolymers." *Macromolecules*.

Walton, D. G., G. J. Kellogg, A. M. Mayes, P. Lambooy and T. P. Russell (1994). "A Free Energy Model for Confined Diblock Copolymers." *Macromolecules* **27**(21): 6225-6228.

Watanabe, H. (1995). "Slow Dielectric Relaxation of a Styrene-Isoprene-Styrene Triblock Copolymer with Dipole Inversion in the Middle Block: A Challenge to a Loop/Bridge Problem." *Macromolecules* **28**(14): 5006-5011.

Wei, Y. and D. Back (2007). "193 nm immersion lithography: Status and challenges." *Pro. of SPIE*.

Welander, A. M., G. S. W. Craig, Y. Tada, H. Yoshida and P. F. Nealey (2013). "Directed Assembly of Block Copolymers in Thin to Thick Films." *Macromolecules*.

Xuan, Y., J. Peng, L. Cui, H. Wang, B. Li and Y. Han (2004). "Morphology Development of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film via Solvent Vapor Treatment." *Macromolecules* **37**(19): 7301-7307.

Yang, S. Y., I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang and T. P. Russell (2006). "Nanoporous Membranes with Ultrahigh Selectivity and Flux for the Filtration of Viruses." *Advanced Materials* **18**(6): 709-712.

Yang, X. M., R. D. Peters, P. F. Nealey, H. H. Solak and F. Cerrina (2000). "Guided self-assembly of symmetric diblock copolymer films on chemically nanopatterned substrates." *Macromolecules* **33**: 9575-9582.

Yokoyama, H., T. E. Mates and E. J. Kramer (2000). "Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films." *Macromolecules* **33**(5): 1888-1898.

Zalusky, A. S., R. Olayo-Valles, J. H. Wolf and M. A. Hillmyer (2002). "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene−Polylactide Block Copolymers." *Journal of the American Chemical Society* **124**(43): 12761-12773.

Zhang, X., K. D. Harris, N. L. Y. Wu, J. N. Murphy and J. M. Buriak (2010). "Fast Assembly of Ordered Block Copolymer Nanostructures through Microwave Annealing." *ACS Nano* **4**(11): 7021-7029.

Zhenxing, L., Y. Masahiko and Y. Akinori (2012). "Fabrication of three-dimensional ordered nanodot array structures by a thermal dewetting method." *Nanotechnology* **23**(48): 485303.

Zhulina, E. B. and A. Halperin (1992). "Lamellar mesogels and mesophases: a self-consistent-field theory." *Macromolecules* **25**(21): 5730-5741.

Chapitre II.

Synthèses et caractérisations des polymères

TABLE DES MATIÈRES

I. Introduction *106*

II. Les copolymères statistiques *107*

II.1. PS-*stat*-PMMA par polymérisation radicalaire contrôlée 107

II.2. Caractérisation macromoléculaire des PS-*stat*-PMMA 108

III. Les copolymères à blocs *110*

III.1. Polymérisation par ouverture de cycle des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA 110

III.2. Caractérisation macromoléculaire des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA 112

III.3. Caractérisation en masse du comportement d'auto-assemblage des des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA 117

IV. Polymère azobenzène *120*

IV.1. Synthèse 120

IV.2. Caractérisation macromoléculaire 121

V. Conclusion *125*

VI. Références bibliographiques *126*

I. Introduction

Même si l'auto-assemblage de copolymères à blocs ABA de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA est le fil conducteur de ces travaux de thèse, plusieurs architectures de polymères ont été utilisées. Ces copolymères à blocs ont été synthétisés par ouverture de cycle de D,L-lactide à partir d'un macro-amorceur HO-PDMS-OH. Afin de modifier les interactions entre ces copolymères à blocs et le substrat de silicium, des brosses de copolymères statistiques de PS-*stat*-PMMA ont également été utilisées. Ceux-ci ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée. Cette méthode de polymérisation permet d'obtenir facilement des chaînes de copolymères statistiques de masse et composition contrôlées [Hawker, 2001] à partir des deux monomères. Enfin, dans le but de promouvoir l'auto-organisation à grande échelle des copolymères à blocs, une méthodologie faisant intervenir une couche de polymère azobenzène poly(méthacrylate de N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline-*stat*-2-méthacrylate d'hydroxyéthyle) (PDR1M-*stat*-PHEMA) a été utilisée. Cette couche permet en effet de créer des reliefs en forme de vague pouvant servir au confinement des domaines du copolymère à blocs. Pour cela, le PDR1M-*stat*-PHEMA est synthétisé par une polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation (RAFT) ce qui permet une conversion élevé des deux monomères et le contrôle des paramètres macromoléculaires lors de la synthèse.

Au cours de ce projet de thèse, quelques copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA, ainsi que des triblocs PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA, ont été polymérisés au sein du laboratoire LCPO. Toutefois, à la vue du caractère industriel du projet, les copolymères statistiques et à blocs analysés et utilisés pour les travaux de recherche ont été fournis gracieusement par le Groupement de Recherche de Lacq (GRL) Arkema.

Le but de ce chapitre est de fournir les paramètres macromoléculaires et caractérisations physico-chimiques des polymères étudiés durant ces trois années d'expériences, afin de mieux appréhender par la suite les comportements d'auto-assemblage de ces matériaux aussi bien en masse que dans une configuration de film mince. Ce chapitre est divisé en trois parties, correspondant chacune à un type de polymère. Pour chacune d'entre elles, une description de la synthèse sera faite dans un premier temps. Puis,

les résultats des caractérisations macromoléculaires seront fournis. Concernant les copolymères triblocs, les caractérisations morphologiques en masse de ces copolymères seront aussi décrites afin de fournir un point de départ à leur étude dans la configuration de film mince.

II. Les copolymères statistiques

II.1. PS-*stat*-PMMA par polymérisation radicalaire contrôlée

Les chaînes statistiques de PS-*stat*-PMMA ont été obtenues par polymérisation radicalaire contrôlée des monomères de styrène (S), dont la fraction volumique est notée X, et de méthacrylate de méthyle (MMA), dont la fraction volumique est notée Y, à partir d'une alcoxyamine fonctionnalisée hydroxyle, notée A, appelée BlocBuilder® (MAMA-SG1) commercialisée par Arkema. Le schéma réactionnel autorisant la formation des copolymères statistiques est présenté sur la Figure II. 1.

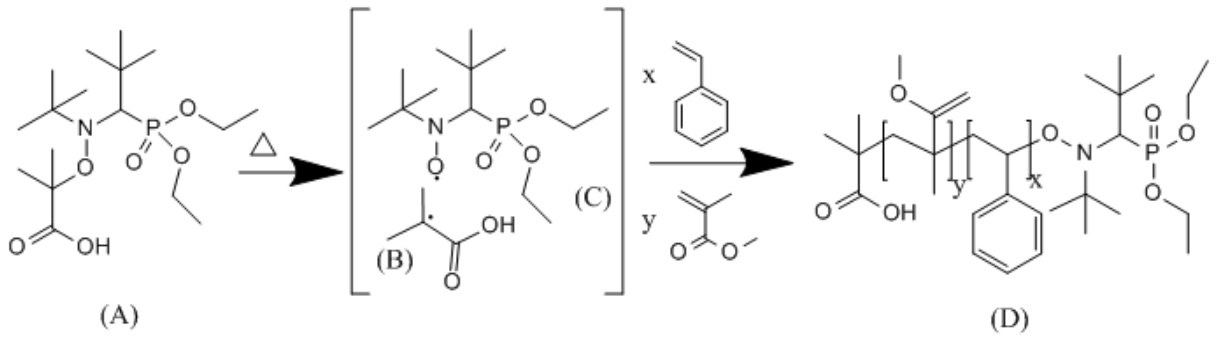


Figure II. 1 : Schéma réactionnel de formation des copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA à partir du BlocBuilder® (MAMA-SG1) fournis par Arkema.

Les monomères de S et de MMA, ainsi que l'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxyle et du toluène, sont introduits dans un réacteur en acier inoxydable à double enveloppe équipé d'un agitateur mécanique. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par un flux d'azote durant 30 min, en maintenant une agitation constante. Puis, la température du milieu réactionnel est portée à 115°C afin d'activer l'alcoxyamine fonctionnalisée hydroxyle.

Lorsque le taux de conversion des monomères atteint 70 %, le réacteur est refroidi à 60°C, puis le solvant résiduel est évaporé. Le polymère obtenu est alors solubilisé dans de la méthyle éthyle cétone (MEK), avec une concentration massique de la solution de l'ordre de 25 %. Puis, cette solution est introduite goutte à goutte dans un erlenmeyer contenant de l'heptane, qui est un non-solvant de ce copolymère statistique mais un bon solvant pour les monomères. Ceci permet de purifier le copolymère statistique, c'est-à-dire d'éliminer les monomères résiduels. Le ratio massique entre la MEK et l'heptane est d'environ 1/10. Le polymère précité est alors filtré sous vide, et la poudre blanche obtenue est séchée dans une étude sous vide durant toute une nuit à 60°C.

Les compositions finales des copolymères statistiques sont contrôlées par le pourcentage massique des monomères introduits dans le réacteur. Plusieurs PS-*stat*-PMMA ont été utilisés durant ce projet, avec des compositions variées, afin de neutraliser les énergies interfaciales entre le film de copolymère à blocs et le substrat. À présent nous allons voir les caractérisations de ces copolymères statistiques.

II.2. Caractérisation macromoléculaire des PS-*stat*-PMMA

Le Tableau II. 1 résume les différentes caractérisations macromoléculaires déterminées pour chacun des PS-*stat*-PMMA utilisés au cours de ces travaux de thèse. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet de déterminer les masses molaires « apparentes » en nombre, $\overline{M_n}$, et l'indice de polydispersité, *D*, en utilisant des standards de polystyrène. Les compositions chimiques sont déterminées par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^{1}H). Afin de comprendre comment sont calculées les fractions volumiques de chacun des blocs, il faut se reporter au chapitre VI. Enfin, l'énergie de surface, *Es*, est calculée à partir de la mesure des angles de goutte de l'eau, du diiodométhane et de l'éthylène glycol. Les détails de la méthode et des calculs sont aussi présentés dans le chapitre VI.

Le spectre de RMN ^{1}H illustré sur la Figure II. 2, obtenu pour SM_{73}, montre les déplacements chimiques des différents groupements du PS-*stat*-PMMA. Les noms donnés

aux copolymères statistiques sont SM_X, où *SM* correspond aux diminutifs de PS et PMMA et *x* est la fraction volumique de PS en %. Ce spectre est un exemple pour tous les copolymères statistiques présentés ici, car les spectres sont similaires, seules les aires des pics varient en fonction de la composition. Le massif situé entre 6,25 et 7,25 ppm est caractéristiques des protons aromatiques du PS, et sera pris comme référence pour déterminer la composition en PS lors des calculs. L'ensemble des multiplets entre 0,2 et 2 ppm correspond aux C<u>H</u> et C<u>H_2</u> du PS [Bevington, 2006], ainsi qu'aux C<u>H_2</u> et C<u>H_3</u> du bloc PMMA. Le massif référence du bloc PMMA correspond aux protons du groupement OCH_3 situés entre 2 et 3,7 ppm [Aerdts, 1991]. Les intégrations caractéristiques de ces différents groupements nous permettent très facilement de remonter à la composition volumique du copolymère statistique synthétisé (voir Tableau II. 1).

La mesure des énergies de surface des brosses de SM_0 à SM_{100} montre une légère augmentation pour une composition s'enrichissant en PS. En effet, l'ajout de polystyrène accroît le caractère hydrophobe du matériau, qui se traduit par une augmentation de l'angle de contact de l'eau et une diminution de celui du diiodométhane par rapport à la surface.

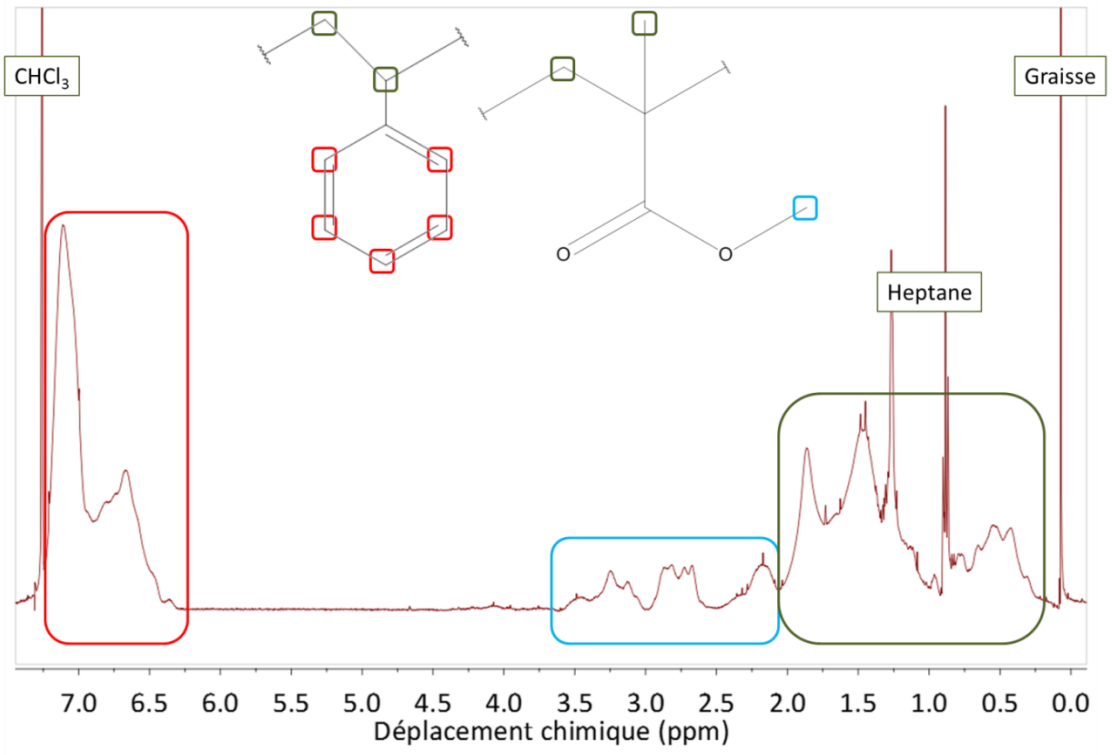


Figure II. 2 : Spectre RMN ^{1}H de SM_{73} dans le chloroforme deutéré.

Tableau II. 1 : Caractérisation moléculaire des copolymères statistiques par analyse RMN ^{1}H, SEC et mesure des énergies de surface, Es, par goniométrie. [a]Les analyses de SEC sont calibrées à partir de standards de PS.

Nom	Structure	Analyse RMN PS/PMMA	Analyse SEC[a]		Es
		f (%)	$\overline{M_n}$ (kg/mol)	D	(mN/m)
SM_0	PMMA	0/100	11,4	1,1	39
$SM_{19,0}$	PS-*stat*-PMMA	19/81	9,6	1,5	41
$SM_{27,2}$	PS-*stat*-PMMA	27,2/72,8	11,0	1,5	41
$SM_{43,1}$	PS-*stat*-PMMA	43,1/56,9	14,1	1,2	41
$SM_{50,3}$	PS-*stat*-PMMA	50,3/49,7	14,2	1,2	41
$SM_{52,3}$	PS-*stat*-PMMA	52,3/45,2	31,5	1,5	40
$SM_{57,8}$	PS-*stat*-PMMA	57,8/42,2	12,8	1,2	42
$SM_{73,0}$	PS-*stat*-PMMA	73/27	12,5	1,2	43
SM_{100}	PS	100/0	6,7	1,1	45

III. Les copolymères à blocs

III.1. Polymérisation par ouverture de cycle des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA

La Figure II. 3 illustre le schéma réactionnel de formation des copolymères triblocs de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA obtenus par polymérisation par ouverture de cycle des lactones [Dechy-Cabaret, 2004; Pratt, 2006; Thillaye du Boullay, 2006; Chuma, 2008; Kiesewetter, 2010; Zhang, 2010], notés B, en présence de l'homopolymère HO-PDMS-OH, noté A, ayant aussi le rôle de macro-amorceur, commercialisé par Sigma-Aldrich. De plus, l'emploi du catalyseur organique triazabicyclodécène (TBD) permet d'éviter toute contamination métallique, ce qui est un avantage en vue de l'application visée dans la micro-électronique (contamination métallique minimum lors de la synthèse du matériau). Cette polymérisation nécessite un milieu réactionnel anhydre sans présence d'oxygène afin d'éviter les réactions de transfert de chaîne et de terminaison. C'est pourquoi toute la verrerie utilisée lors de la

polymérisation est flammée trois fois, et mise sous azote, dès lors qu'elle est connectée au schlenk abritant le milieu réactionnel.

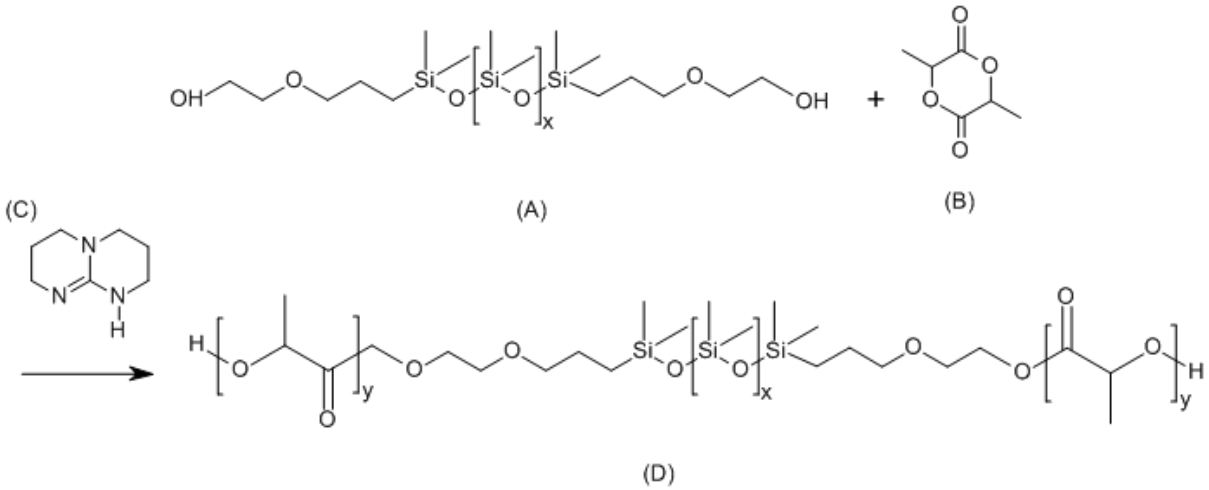


Figure II. 3 : Schéma réactionnel de formation des copolymères à blocs PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA (D) à partir du macro-initiateur HO-PDMS-OH (A), et de D,L-lactide (B), en présence d'un catalyseur organique, le triazabicyclodécène (C).

Dans un premier temps, l'homopolymère HO-PDMS-OH est introduit dans un schlenk sous flux d'azote. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, on introduit entre 5 et 10 mL de toluène dans ce schlenk, que l'on évapore en tirant sous vide. En réalité, nous procédons à une distillation azéotropique permettant d'éliminer plus facilement les traces d'eau présentes dans l'homopolymère. Ceci est réalisé trois fois successivement, puis à la quatrième, 20 mL de toluène anhydre sont introduits, et le tirage sous vide procède toute une nuit. Une fois le toluène et l'eau évaporés, le (D,L-lactide), le catalyseur organique triazabicyclodécène (TBD) et du toluène sont introduits dans le schlenk. Après une dizaine de minutes, de l'acide benzoïque est introduit dans le milieu réactionnel afin d'arrêter la polymérisation. Le solvant est ensuite évaporé par un évaporateur rotatif. Le produit obtenu est alors solubilisé dans du toluène avec une concentration d'environ 25 mg/g, puis précipité goutte à goutte dans du méthanol froid. Cette solution est filtrée, le filtrat contient les monomères d'acide lactique n'ayant pas réagi, ainsi que les éventuelles impuretés. Le gel visqueux obtenu est séché durant une nuit à 60°C.

III.1. Caractérisation macromoléculaire des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA

Lors de ces travaux de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à deux copolymères (LDL_S et LDL_C) présentant des caractéristiques macromoléculaires intéressantes pour notre étude. Les compositions du LDL_S et du LDL_C sont contrôlées par les masses des monomères introduits dans le schlenk, et déterminées ensuite par spectroscopie RMN ^{1}H. Le Tableau II. 2 résume pour ces deux copolymères triblocs les fractions volumiques de chacun des blocs, les masses molaires en nombre $\overline{M_n}$ et l'indice de polydispersité, *D*, les températures de transition vitreuse, Tg, mesurées par calorimétrie différentielle à balayage, et, les températures de dégradation, T_D, à partir desquelles 5 % en masse sont dégradés déterminées par analyse thermogravimétrique.

Tableau II. 2 : Caractérisation moléculaire des copolymères à blocs par analyse RMN ^{1}H et SEC. [a]Les analyses de SEC sont calibrées à partir de standards de PS. Mesure des températures de transition vitreuse par DSC (Tg) et des températures de dégradation pour 5 % en masse (T_D) par TGA sous flux d'air et d'azote N_2.

Nom	Analyse RMN ^{1}H	Analyse SEC[a]		Tg		T_D
	f PDMS/PLA (%)	$\overline{M_n}$ (kg/mol)	D	PLA (°C)	PDMS (°C)	Air/N_2 (°C)
LDL_S	79,7/20,3	13,7	1,1	24	-126	225
LDL_C	72,7/27,3	13,4	1,1	25	-126	286/256

Les compositions de LDL_S et LDL_C sont très proches, expliquant les valeurs similaires des masses molaires en nombre déterminées avec un étalonnage fait avec des standards de polystyrène.

La masse du précurseur HO-PDMS-OH est la même dans les cas du LDL_S et du LDL_C.

Figure II. 4Le déplacement entre les copolymères à blocs LDL par rapport à l'homopolymère HO-PDMS-PDMS vers des valeurs d'élution plus faible est clairement visible sur la Figure II. 4 et permet de confirmer la formation d'une structure de copolymère à blocs.

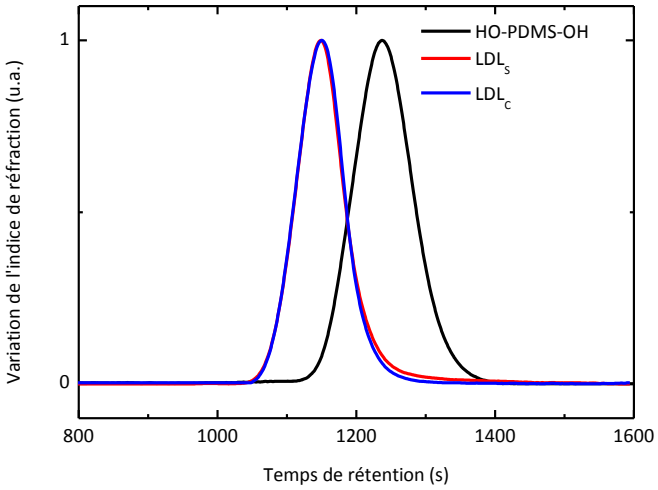


Figure II. 4 : Chromatogrammes d'exclusion stérique dans le THF de l'homopolymère HO-PDMS-OH en noir, du LDL$_S$ en rouge et du LDL$_C$ en bleu.

Les spectres RMN ^{1}H de LDL$_S$ et LDL$_C$, sur la Figure II. 5 en (a) et (b) respectivement, montrent les déplacements chimiques des blocs de PDMS et de PLA. Le massif situé entre -0,5 et 0,5 ppm est caractéristique des deux groupements méthyle C$\underline{H_3}$ du PDMS, pris comme référence pour les calculs. Les multiplets à 0,46 et 3,35 ppm correspondent aux C$\underline{H_2}$ de la chaîne carbonée du PDMS. Le massif à 1,5 ppm contient des C$\underline{H_2}$ du PDMS et des C$\underline{H_3}$ du PLA. Les multiplets à 3,55 et 4,25 ppm correspondent aux C$\underline{H_2}$ et C$\underline{H}$ du PLA. Enfin, le multiplet situé à 5,1 ppm, correspondant au C$\underline{H}$ du PLA, est pris comme référence pour les calculs des fractions volumiques [Ho, 2009].

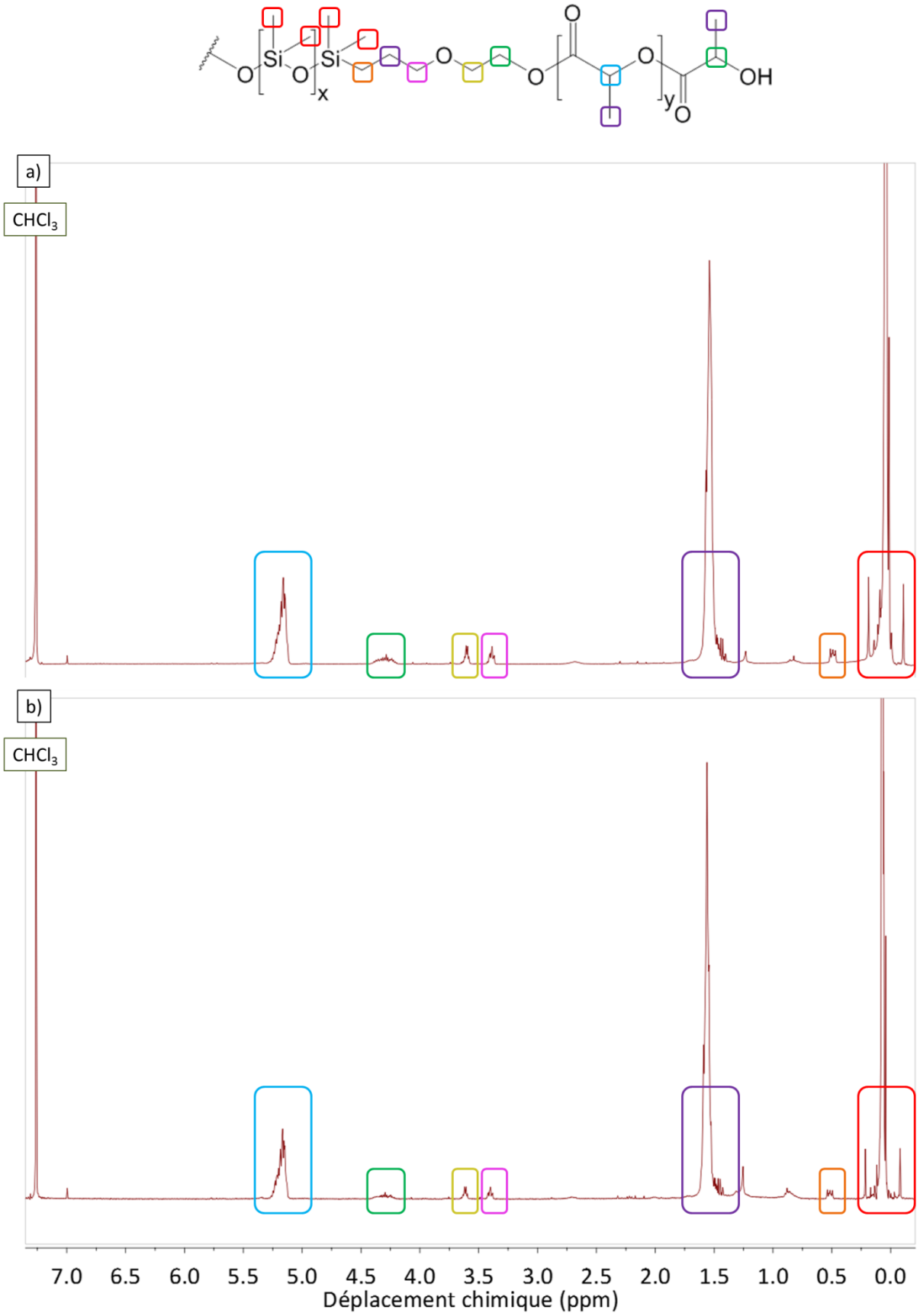


Figure II. 5 : Spectres RMN ^{1}H de (a) LDL_S et (b) LDL_C dans le chloroforme deutéré.

L'analyse de DSC de LDL_S et LDL_C en noir et rouge respectivement sur la Figure II. 6 met en évidence la faible Tg du bloc de PLA, qui est habituellement entre 45 et 50°C pour l'homopolymère. Or, la température de transition vitreuse du PLA augmente avec sa masse molaire [Ahmed, 2009]. Ainsi, Ho *et al.* [Ho, 2009] ont obtenu des valeurs de Tg pour les blocs de PDMS et de PLA similaires à celles observées sur la Figure II. 6, à savoir de -126 et 26°C respectivement, pour un copolymère tribloc PLLA-*b*-PDMS-*b*-PLLA avec une masse molaire déterminée par RMN ^{1}H de 7,2 kg/mol. À partir des fractions molaires et de la masse molaire de HO-PDMS-OH, il est possible de calculer la masse molaire en nombre du tribloc, Mn_{LDL}, avec la relation suivante :

Equation II. 1

$$Mn_{LDL} = Mn_{PDMS} + Mn_{PLA}$$

Où Mn_{PDMS} et Mn_{PLA} correspondent aux masses molaires en nombre des blocs de PDMS et de PLA respectivement. Mn_{PDMS}, fournis par le commercial, Sigma-Aldrich, est égale à 5,6 kg/mol, et Mn_{PLA} est déterminée par l'Equation II. 2.

Equation II. 2

$$Mn_{PLA} = \frac{Mn_{PDMS}}{M_{PDMS}} \times \frac{f_{PLA}}{f_{PDMS}} \times M_{PLA}$$

Où M_{PDMS} et M_{PLA} sont les masses molaires des unités répétitives des homopolymères de PDMS et de PLA, égaux à 74 et 72 g/mol respectivement ; f_{PLA} et f_{PDMS} sont les fractions molaires de PLA et PDMS respectivement. Les Mn_{LDLs} et Mn_{LDLc} déterminées ainsi sont égales à 7,2 et 8,2 kg/mol respectivement.

Par ailleurs, la température de cristallisation, t_c, et la température de fusion, T_f, du bloc de PDMS sont visibles sur les deux thermogrammes. Elles ont pour valeurs -85 et -54°C respectivement. Irbarboure *et al.* [Ibarboure, 2006] ont mesuré des valeurs de t_c et T_f de -99 et -77°C respectivement du bloc de PDMS pour un copolymère tribloc de poly(γ-benzyl-L-glutamate)-*b*-PDMS-*b*-poly(γ-benzyl-L-glutamate). En tenant compte du changement de nature chimique du copolymère et des masses molaires, on peut considérer que ces valeurs sont proches de celles obtenues lors de nos travaux.

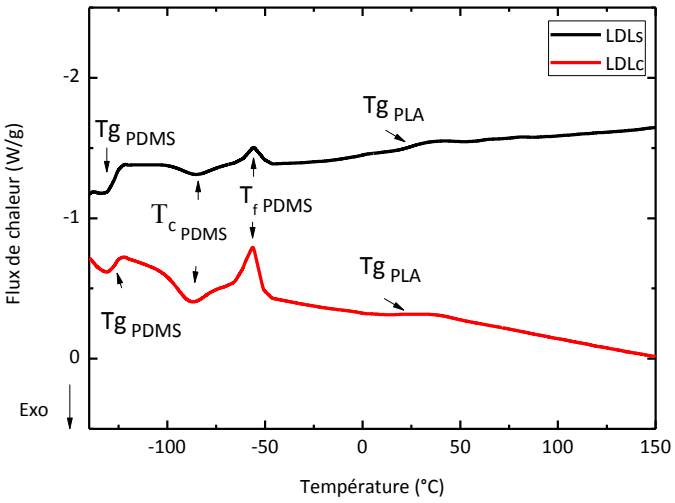


Figure II. 6 : Analyse de calorimétrie différentielle à balayage de LDL_S en noir, et LDL_C en rouge, avec une vitesse de 5°C/min. Mesure des températures de transitions vitreuses (Tg) des blocs de PLA et PDMS, de la température de cristallisation (t_c), et de fusion (T_f) du PDMS.

La Figure II. 7 illustre les thermogrammes de dégradation du LDL_C obtenus sous un flux d'air (en rouge) et d'azote (en noir), avec une perte de masse de 5 % à 286 et 256°C respectivement. On constate ici que le LDL_C est plus résistant lorsque la température augmente sous un flux d'air, que sous un flux d'azote. Ceci est contradictoire avec les résultats obtenus par Tiwari *et al.* [Tiwari, 2004] pour l'homopolymère de PDMS. En effet, ils ont observé une dégradation plus rapide lorsque celle-ci est sous flux d'air. Toutefois, les courbes restent proches, et à partir de 370°C la dégradation sous air devient plus forte que sous azote. Le taux résiduel à 700°C sous air est d'environ 17 %, une valeur proche des 20 % obtenus par Tiwari *et al*, dû à la transformation du PDMS en silice en présence d'oxygène. Une dégradation sous azote à 700°C permet de détruire totalement le copolymère. De plus, les deux transitions franches figurant sur les thermogrammes correspondent à la dégradation du PLA, aux alentours de 250°C, et du PDMS vers 450°C [Handbook, 1999].

Les thermogrammes des dégradations sous flux d'air (en rouge) et d'azote (en noir) du LDL_S sont illustrés sur la Figure II. 8. Les deux courbes montrent des dégradations similaires et sont très proches avec des pertes de masses de 5 % pour une température de 225°C. Deux étapes de dégradation sont aussi observées, pour la dégradation du PLA puis du PDMS. Néanmoins, sous flux d'air, le LDL_S se dégrade légèrement plus vite. Contrairement au LDL_C, les taux résiduels sous flux d'air et flux d'azote du LDL_S sont de 17 et 25 %

respectivement. Une température de 700°C ne permet donc pas de dégrader tout le polymère ni sous flux d'azote ni sous flux d'air.

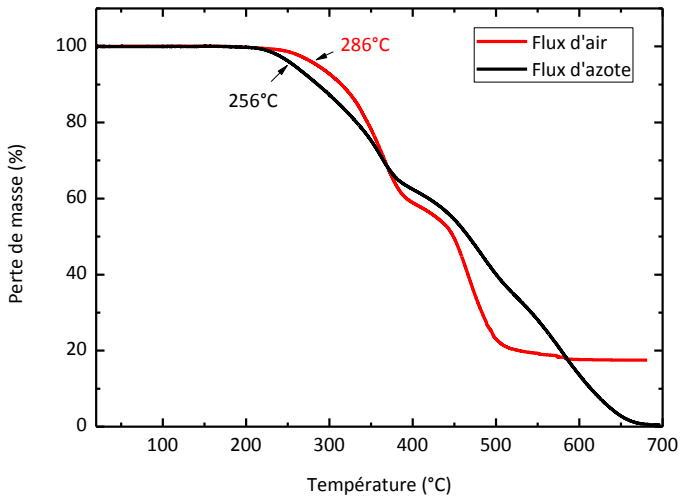


Figure II. 7 : Analyse thermogravimétrique de LDL_C sous air en rouge, et sous flux d'azote en noir, à 10°C/min.

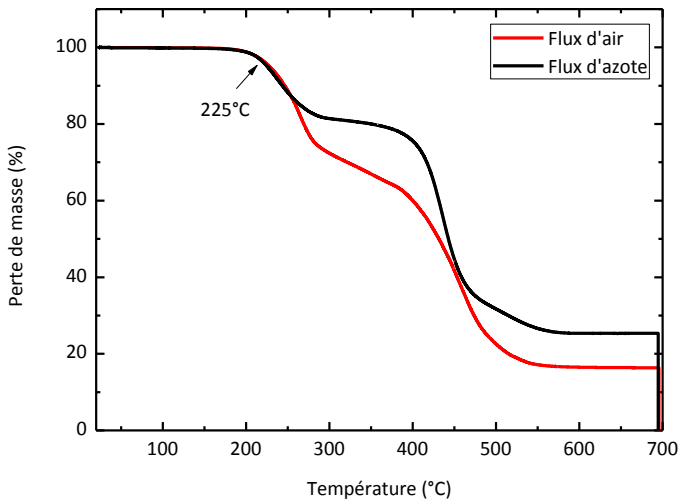


Figure II. 8 : Analyse thermogravimétrique de LDL_S sous air en rouge, et sous flux d'azote en noir, à 10°C/min

III.1. Caractérisation en masse du comportement d'auto-assemblage des PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA

La Figure II. 9 illustre l'analyse de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) du LDL_S. Celle-ci montre que le LDL_S est ségrégé car il exhibe des plusieurs réflexions pouvant

être indexées selon les rapports q/q* (1 : √4 : √6 q/q*). Cependant l'intensité des réflexions d'ordre supérieur est faible et ne permet pas de déterminer sans ambiguïté la mesostructure obtenue lors de l'auto-assemblage en masse du copolymère à blocs LDL_S. Cependant les réflexions visibles sont en accord avec une mesostructure composée de sphères arrangées dans un réseau cubique centré (les réflexions correspondantes à √2 : √3 q/q* n'étant pas apparentes). La période du réseau calculée à partir de q* est égale à 14,3 nm.

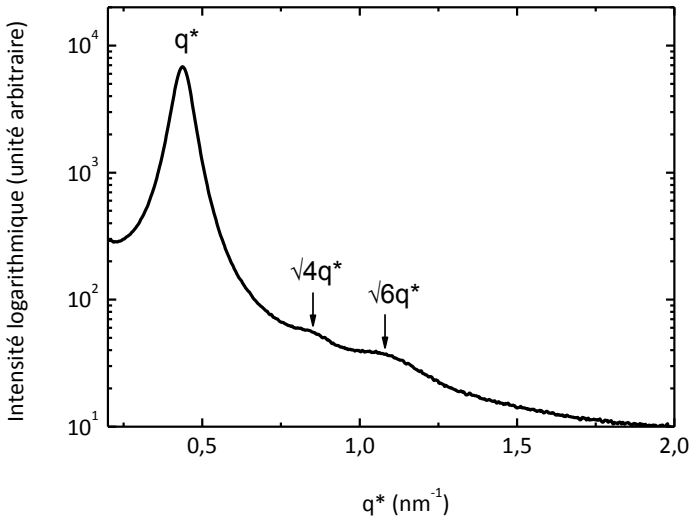


Figure II. 9 : Analyse SAXS du LDL_S à 60°C.

L'analyse de diffusion des rayons X aux petits angles illustrée sur la Figure II. 10, montre que le LDL_C s'auto-assemble en un réseau hexagonal cylindrique avec les pics caractéristiques qui sont (1 : √3 : √4 : √7 : √9 q/q*). Cette morphologie est confirmée par les images de microscopie électronique en transmission (MET) de la Figure II. 11. À partir de l'analyse de SAXS, la période, L_0, est calculée égale à 15,5 nm, le diamètre du cylindre, d, est d'environ 10 nm, et la distance de centre à centre entre deux cylindres, d_{cc}, est de 8 nm. La période et le diamètre des cylindres mesurés sur les images de MET sont égales à 14 et 7 nm respectivement.

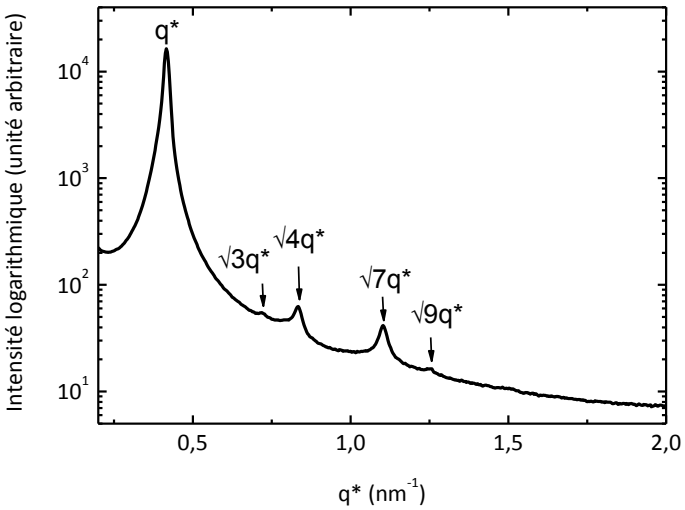
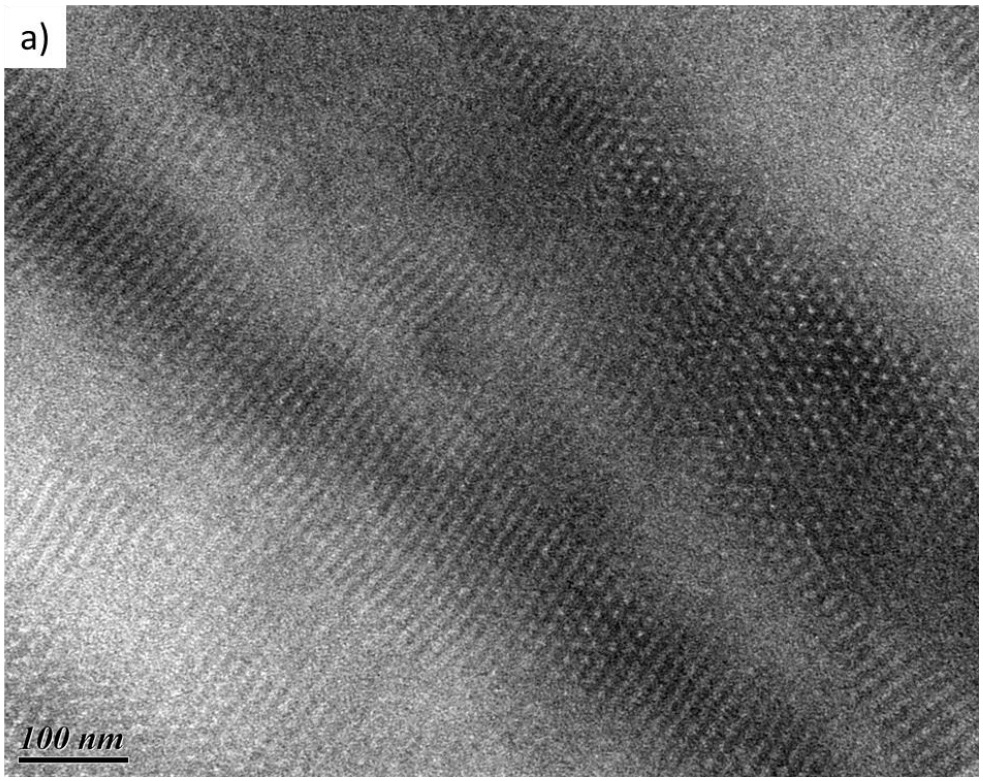


Figure II. 10 : Analyse SAXS du LDL_C à 60°C.



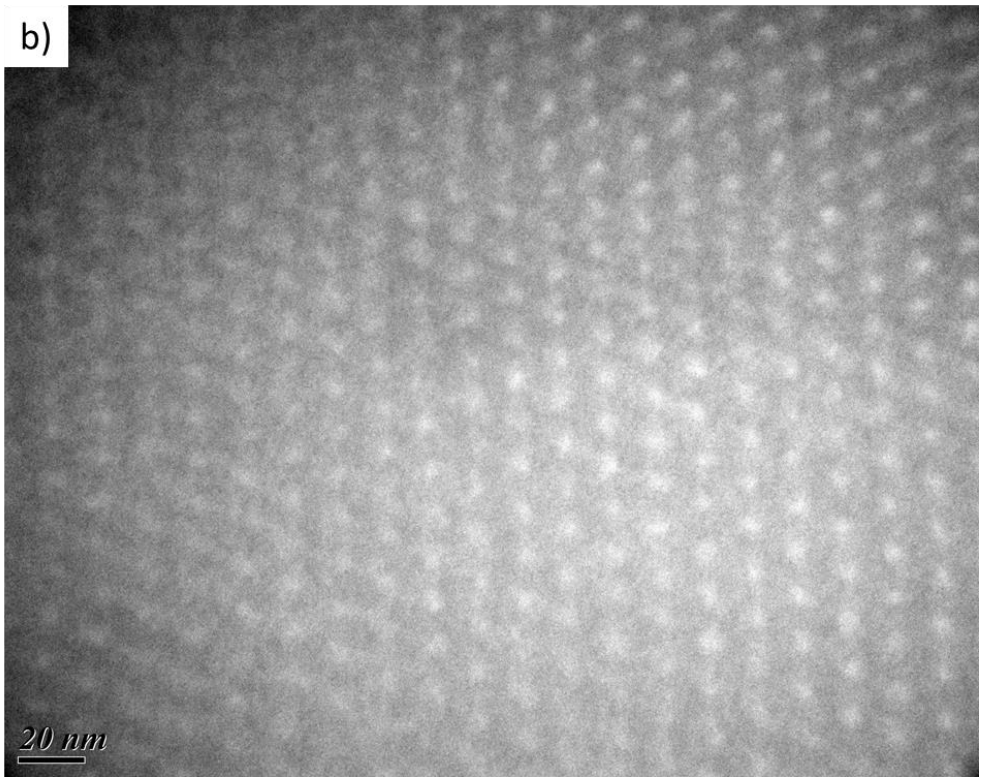


Figure II. 11 : Images de TEM du LDL_C avec une échelle de 100 nm (a), et de 20 nm (b).

IV. Polymère azobenzène

IV.1. Synthèse

Le méthacrylate de N-éthyle-N-(2-hydroxyéthyl)-4-(4-nitrophenylazo)aniline (DR1M) et le HEMA ont été achetés chez Sigma-Aldrich et utilisés tels que reçus. La copolymérisation de ces deux monomères par polymérisation radicalaire est illustrée sur la Figure II. 12.

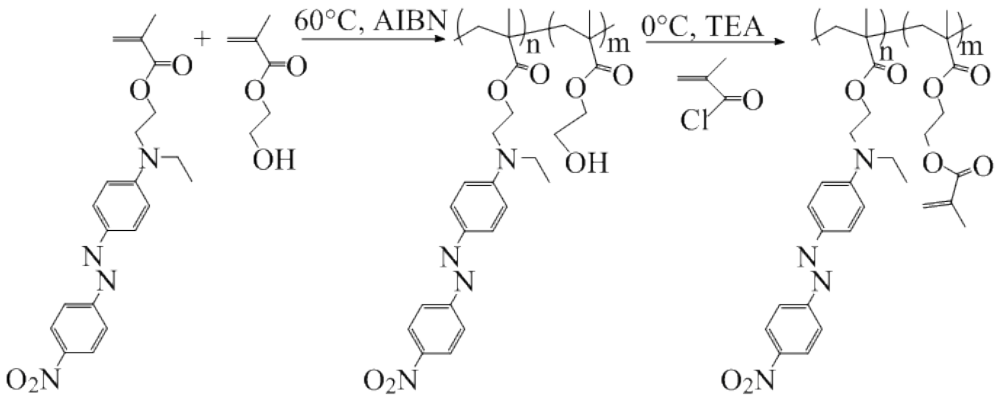


Figure II. 12 : Schéma réactionnel de formation du copolymère statistique azobenzène.

300 mg de DR1M et 32,5 mg de HEMA sont introduits dans un schlenk, contenant 10 mL de tétrahydrofurane (THF) et 9 mg d'amorceur, azobisisobutyronitrile (AIBN). Un flux d'azote durant une dizaine de minutes permet d'éliminer l'oxygène du milieu réactionnel. Ensuite, la solution procède durant 48 h à 60°C, sous agitation magnétique, afin d'obtenir une forte conversion. Puis, le solvant est évaporé par un rotavapeur. Le polymère est alors solubilisé dans du THF avec une concentration d'environ 25 mg/mL, puis précipité goutte à goutte dans du méthanol froid. Une filtration de cette solution permet d'obtenir la poudre rouge correspondant au copolymère statistique PDR1M-*stat*-PHEMA. Celle-ci est séchée dans une étuve sous vide pendant 12h à 60°C.

L'estérification des groupements pendants de PHEMA est ensuite réalisée à l'aide du chlorure de méthacryloyle et de la N,N,N-triéthyle amine (TEA). Pour cela, le PDR1M-*stat*-PHEMA et du toluène sont introduits dans un ballon, refroidis à 0°C dans un bain de glace. 1 mL de TEA et le chlorure de méthacryloyle sont alors introduits. Le milieu réactionnel est maintenu à 0°C durant une heure. Lorsqu'il est revenu à température ambiante, la réaction se poursuit durant une nuit. Le solvant est évaporé, puis la solution est à nouveau solubilisé dans du THF avec une concentration de 25 mg/mL. Elle est ensuite précipitée goutte à goutte dans du pentane froid, filtrée et enfin séchée dans une étude sous vide à 60°C durant une nuit. Ce copolymère statistique contenant PDR1M et PHEMA avec des groupements méthacrylates est appelé polymère azobenzène.

IV.2. Caractérisation macromoléculaire

Le Tableau II. 3 résume les caractérisations moléculaires du polymère azobenzène obtenues après l'estérification du PHEMA, par RMN ^{1}H, SEC, TGA et DSC.

Tableau II. 3 : Caractérisation moléculaire du polymère azobenzène par analyse RMN ^{1}H et SEC. Mesure de la Tg par DSC et des T_D par TGA sous flux d'air et d'azote N_2.

Analyse RMN ^{1}H	Analyse SEC		Tg	T_D
f PDR1M/groupements (%)	$\overline{M_n}$ (kg/mol)	D	(°C)	Air/N_2 (°C)
91,9/8,1	10,0	1,7	109	260

Les fractions volumiques des blocs de PDR1M et des groupements méthacrylates, déterminées par RMN ^{1}H, sont égales à 91,9 et 8,1 % respectivement.

La Figure II. 13 illustre le spectre RMN ^{1}H obtenu. Les pics situés à 8,2, 7,8 et 6,9 ppm correspondent aux protons des cycles aromatiques du bloc PDR1M. Les pics à 6 et 5,6 ppm sont les protons portés par le même carbone de la double liaison en bouts de chaîne des groupements méthacrylates. Le massif situé entre 3,8 et 4,5 ppm correspond aux $OC\underline{H_2}$ et $OC\underline{H_2}C\underline{H_2}$ du PDR1M et des groupements méthacrylates respectivement. Le massif entre 3,5 et 3,8 ppm comprend les protons de $OCH_2C\underline{H_2}$ et $NC\underline{H_2}CH_3$ de PDR1M, ainsi que du THF. Le pic à 2,5 ppm est de l'eau. Le massif situé entre 1,7 et 1,9 ppm comprend les protons $C\underline{H_3}$ en bout de chaîne des groupements méthacrylates. Le doublet situé à 1,3 ppm et le massif aux alentours de 0,1 correspondent à la graisse des rodages. Le pic à 1,1 ppm correspond aux $C\underline{H_2}$ des chaînes carbonées des deux blocs, et le massif à 0,9 ppm correspond aux $\underline{CH_3}$ de ces chaînes.

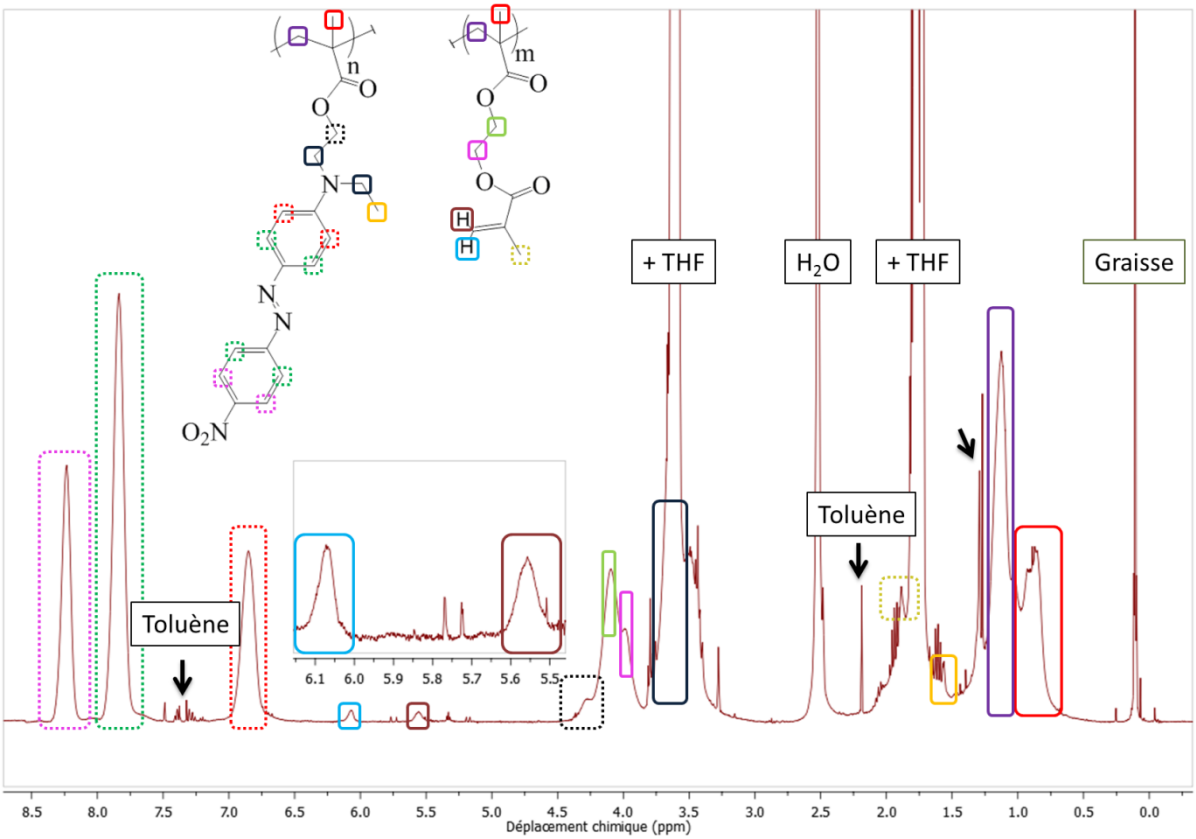


Figure II. 13 : Spectre RMN ^{1}H du polymère azobenzène dans le toluène deutéré.

Le chromatogramme illustré sur la Figure II. 14 possède des masses molaires en nombre de 10 et 16,8 kg/mol, avec une polydispersité de 1,7. La Tg déterminée par DSC, montrée sur la Figure II. 15, est de 109°C, une valeur en accord avec la littérature [Viswanathan, 1999]. La Figure II. 16 montre une dégradation sous air à trois étapes du polymère azobenzène, avec une perte de masse de 5 % à une température de 260°C. Une température de 700°C permet d'atteindre la dégradation totale du polymère.

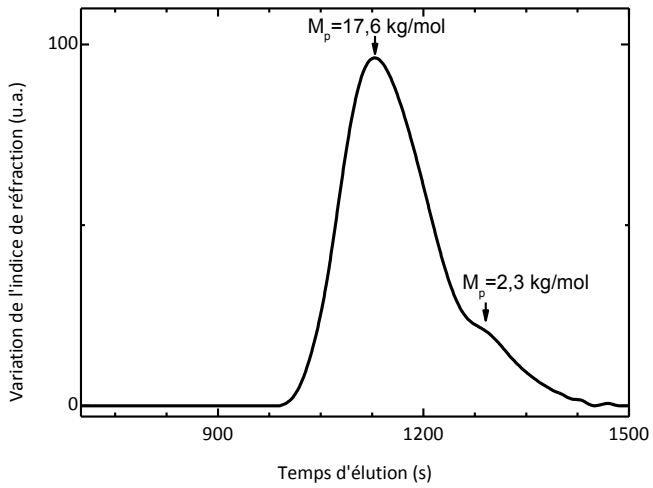


Figure II. 14 : Chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère azobenzène.

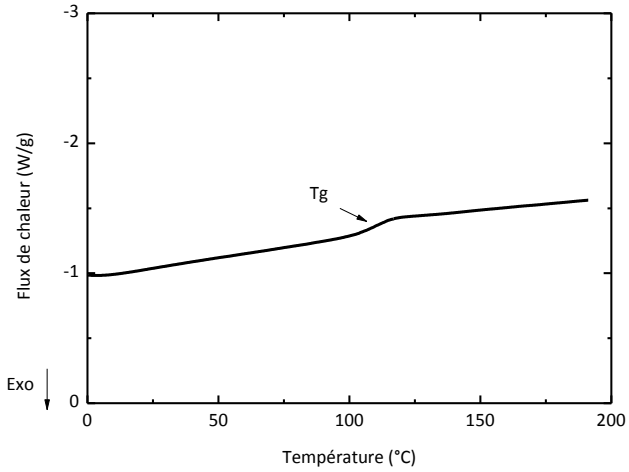


Figure II. 15 : Analyse de calorimétrie différentielle à balayage du polymère azobenzène à 20°C/min.

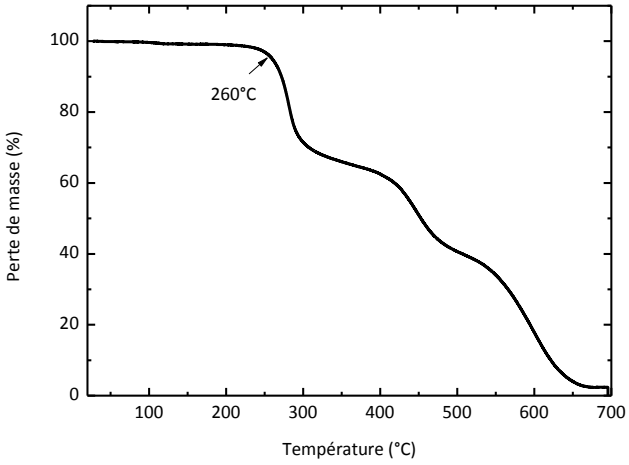


Figure II. 16 : Analyse thermogravimétrique du polymère azobenzène sous air à 10°C/min.

V. Conclusion

Les polymères synthétisés et caractérisés ici sont des polymères communs et connus de la littérature comme nous avons pu le voir lors de ce chapitre de thèse. Leur particularité vient de leur utilisation. Par exemple, les copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA ont un intérêt particulier pour neutraliser les énergies interfaciales entre les blocs d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA (cf. Tableau I. 1 du Chapitre I) ou d'autres CPB mais qui comprennent toujours au moins un bloc similaire, soit PS soit PMMA, tel que PS-*b*-PEO [Kim, 2008]. Or, nous verrons dans cette thèse que ces mêmes copolymères statistiques peuvent neutraliser des énergies interfaciales pour des blocs de CPB de nature chimique différente des blocs des copolymères statistiques.

Par ailleurs, le polymère azobenzène est largement connu dans la littérature [Hua, 1999; Zhang, 2007; Lee, 2012], pour sa capacité à former un relief en forme de vague grâce au changement de configuration cis-trans-cis de ses chaînes lors d'une illumination sous UV. La nouveauté apportée dans ce manuscrit est l'utilisation de ce relief couplé à l'auto-assemblage de copolymères à blocs.

La suite de ce manuscrit de thèse est consacrée à l'utilisation de tous ces matériaux copolymères et principalement à l'étude de l'auto-assemblage des copolymères à blocs sous forme de film mince.

VI. Références bibliographiques

Aerdts, A. M., J. W. De Haan, A. L. German and G. P. M. Van der Velden (1991). "Characterization of intramolecular microstructure of styrene-methyl methacrylate copolymers: new proton NMR assignments supported by 2D-NOESY NMR." *Macromolecules* **24**(7): 1473-1479.

Ahmed, J., J. Zhang, Z. Song and S. Varshney (2009). "Thermal properties of polylactides." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **95**(3): 957-964.

Bevington, J. C. and T. N. Huckerby (2006). "Studies of end-groups in polystyrene using 1H NMR." *European Polymer Journal* **42**(6): 1433-1436.

Chuma, A., H. W. Horn, W. C. Swope, R. C. Pratt, L. Zhang, B. G. G. Lohmeijer, C. G. Wade, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick and J. E. Rice (2008). "The Reaction Mechanism for the Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of l-Lactide Using a Guanidine-Based Catalyst: Hydrogen-Bonded or Covalently Bound?" *Journal of the American Chemical Society* **130**(21): 6749-6754.

Dechy-Cabaret, O., B. Martin-Vaca and D. Bourissou (2004). "Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide." *Chemical Reviews* **104**(12): 6147-6176.

Handbook (1999). Polymer Data Handbook. O. U. Press.

Hawker, C. J., A. W. Bosman and E. Harth (2001). "New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations." *Chemical Reviews* **101**(12): 3661-3688.

Ho, C.-H., C.-H. Wang, C.-I. Lin and Y.-D. Lee (2009). "Synthesis and characterization of (AB)n-type poly(l-lactide)–poly(dimethyl siloxane) multiblock copolymer and the effect of its macrodiol composition on urethane formation." *European Polymer Journal* **45**(8): 2455-2466.

Hua, Z. (1999). Photoinduced Birefringent Properties of Amorphous Polymers Containing Amino-Sulfonyl Azobenzene Groups in Their Side Chains. Degree Master of Science, *University of Queen*.

Ibarboure, E., J. Rodríguez-Hernández and E. Papon (2006). "Thermotropic liquid crystal behavior on PBLG-PDMS-PBLG triblock copolymers." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **44**(15): 4668-4679.

Kiesewetter, M. K., E. J. Shin, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth (2010). "Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis." *Macromolecules* **43**(5): 2093-2107.

Kim, S. H., M. J. Misner and T. P. Russell (2008). "Controlling Orientation and Order in Block Copolymer Thin Films." *Advanced Materials* **20**(24): 4851-4856.

Lee, S., H. S. Kang and J.-K. Park (2012). "Directional Photofluidization Lithography: Micro/Nanostructural Evolution by Photofluidic Motions of Azobenzene Materials." *Advanced Materials* **24**(16): 2069-2103.

Pratt, R. C., B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick (2006). "Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters." *Journal of the American Chemical Society* **128**(14): 4556-4557.

Thillaye du Boullay, O., E. Marchal, B. Martin-Vaca, F. P. Cossío and D. Bourissou (2006). "An Activated Equivalent of Lactide toward Organocatalytic Ring-Opening Polymerization." *Journal of the American Chemical Society* **128**(51): 16442-16443.

Tiwari, A., A. K. Nema, C. K. Das and S. K. Nema (2004). "Thermal analysis of polysiloxanes, aromatic polyimide and their blends." *Thermochimica Acta* **417**(1): 133-142.

Viswanathan, N. K., D. Yu Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar and S. K. Tripathy (1999). "Surface relief structures on azo polymer films." *Journal of Materials Chemistry* **9**(9): 1941-1955.

Zhang, L., R. C. Pratt, F. Nederberg, H. W. Horn, J. E. Rice, R. M. Waymouth, C. G. Wade and J. L. Hedrick (2010). "Acyclic Guanidines as Organic Catalysts for Living Polymerization of Lactide." *Macromolecules* **43**(3): 1660-1664.

Zhang, Y., Z. Cheng, X. Chen, W. Zhang, J. Wu, J. Zhu and X. Zhu (2007). "Synthesis and Photoresponsive Behaviors of Well-Defined Azobenzene-Containing Polymers via RAFT Polymerization." *Macromolecules* **40**(14): 4809-4817.

Chapitre III.
Auto-assemblage de copolymères triblocs PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA en films minces

TABLE DES MATIÈRES

I. Introduction *133*

II. Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-b-PDMS-b-PLA présentant une nanostructure sphérique, LDL_S *136*

II.1. Énergie de surface du substrat non neutralisée 138

II.1.a. Nanostructure de films minces de LDL_S après dépôt à la tournette 138

II.1.b. Choix du solvant 142

II.1.c. Effet d'une exposition de films minces de LDL_S à des vapeurs de solvant sur leurs nanostructures 144

II.1.d. Effet d'un recuit thermique sur la nanostructure de films minces de LDL_S 146

II.1.d.i Étude de la température d'un recuit thermique sur la nanostructure finale des films minces de LDL_S 147

II.1.d.ii Étude de la durée d'un recuit thermique sur la nanostructure finale de film mince de LDL_S 153

II.2. Énergie de surface du substrat modifiée 155

II.2.a. Étude de l'effet du solvant de solubilisation sur la nanostructure finale des films de LDL_S 155

II.2.b. Modification de l'énergie de surface du substrat par traitement chimique 159

II.3. Conclusion 163

III. Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-b-PDMS-b-PLA présentant une nanostructure cylindrique, LDL_C *163*

III.1. Énergie de surface du substrat non neutralisée 164

III.1.a. Nanostructure de films minces de LDL_C après dépôt à la tournette 164

III.1.b. Effet d'une exposition des films minces de LDL_C à des vapeurs de solvant sur leurs nanostructures 169

III.1.c. Effet d'un recuit thermique sur la nanostructure de films minces de LDL_C 171

III.2. Énergie de surface du substrat neutralisée 176

III.2.a. Nanostructure de films minces de LDL_C après dépôt à la tournette 179

III.2.b. Effet de la combinaison d'une brosse et d'un recuit thermique sur la nanostructure de films minces de LDL_C 181

III.3. Conclusion 185

IV. Conclusion *186*

V. Références bibliographiques *189*

I. Introduction

L'étude du comportement de deux copolymères à blocs (CPB) de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA s'auto-assemblant en cylindres, LDL_C, ou en sphères, LDL_S, de domaines de PLA dans une matrice de PDMS a été menée durant ces trois années de thèse. La problématique de ce travail fut de contrôler l'auto-organisation de ces copolymères particuliers dans une configuration de films minces (et plus particulièrement de contrôler l'orientation de la mesostructure), mais également de mieux appréhender les paramètres permettant d'obtenir la configuration désirée. La synthèse de ces triblocs, réalisée au sein de la compagnie Arkema, a été réalisée par polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide à partir d'un macro-amorceur α,ω-PDMS-OH. Afin de prendre en considération le type d'applications visées pour ces copolymères (industrie de la micro-électronique) et donc d'éviter toute contamination métallique résiduelle, le processus de polymérisation a été catalysé par voie organique en utilisant un catalyseur organique, une méthodologie développée par Pratt *et al.* [Pratt, 2006; Thillaye du Boullay, 2006; Zhang, 2010].

Le système à base de PDMS et de PLA fut choisi au vu des propriétés intrinsèques des deux blocs pour l'application visée. Tout d'abord, le fort paramètre de Flory-Huggins, χ, entre les blocs de PDMS et de PLA, a été estimé à 1,4 à 25°C par Rodwogin *et al.* [Rodwogin, 2010] à partir de l'Equation III. 1 reliant χ à la température.

Equation III. 1

$$\chi_{PLA-PDMS} = \frac{360}{T} + 0{,}21$$

Ce paramètre étant élevé, des domaines avec des tailles remarquablement petites peuvent être obtenus grâce à la séparation de phase survenant pour des faibles masses molaires du CPB. Ainsi, très récemment Pitet *et al.* [Pitet, 2013] ont observé des nanodomaines sphériques et cylindriques inférieures à 20 nm avec des copolymères diblocs PDMS-*b*-PLA. De plus, l'utilisation d'un plasma d'oxygène devrait permettre simultanément la dégradation des domaines de PLA, et l'oxydation du PDMS en oxyde de silicium de type SiOx, lui conférant ainsi une forte résistance à une gravure supplémentaire de plasma O_2. Enfin, le PLA et le PDMS ont des températures de transition vitreuse (Tg) faibles autorisant ainsi des traitements thermiques afin de contrôler l'orientation des chaînes des CPB.

Néanmoins, de nombreux challenges sont à considérer en vue de contrôler l'auto-assemblage en film mince de ces systèmes. Par exemple, les températures de transition ordre-désordre (T_{ODT}) de ces CPB sont élevées, malgré leurs faibles masses molaires, pouvant rendre les traitements thermiques problématiques dus à la température de dégradation d'environ 200°C pour le LDL_S et de 250°C pour le LDL_C (cf. Chapitre II).

L'utilisation de masques de copolymère à blocs pour des applications en micro-électronique est soumise à de nombreux prérequis : intégrabilité des procédés de mise en œuvre du copolymère à blocs avec les contraintes de l'industrie (solvant, durée du procédé, contamination métallique…) ; répétabilité de mise en œuvre ; contrôle de l'orientation des mesostructures ; défectivité de l'auto-assemblage ;… Parmi cette liste de contraintes non-exhaustive, le contrôle de l'orientation des domaines du copolymère à blocs vis-à-vis du substrat constitue une condition « *sine qua non* » pour l'application visée. De nombreux paramètres permettent d'influencer l'orientation des domaines de copolymères à blocs dans une configuration de films minces. De ce fait, les paramètres de contrôle accessibles à l'expérimentateur sont décrits hiérarchiquement sur la Figure III. 1. Le premier paramètre qui est l'épaisseur du film est facilement maîtrisé, soit par la concentration de la solution de dépôt contenant le CPB, soit par la vitesse de la tournette lors du dépôt de la solution. Ensuite, la mobilité des chaînes peut être apportée soit par une augmentation de la température, soit par une exposition des films à des vapeurs de solvant. Une température élevée permet d'accroître la diffusivité des chaînes du CPB ; et, l'exposition aux vapeurs de solvant permet de diminuer le coefficient de friction des chaînes du CPB. Ainsi, deux post-traitements ont été envisagés : le recuit thermique et l'exposition à des vapeurs de solvant. Enfin, les énergies de surface entre le film et le substrat, et, le film et l'air peuvent être modifiées grâce au solvant de solubilisation, à la température, à l'environnement du recuit (air, vide, …) ou encore grâce à une modification chimique de la surface du substrat par greffage d'une couche d'accroche.

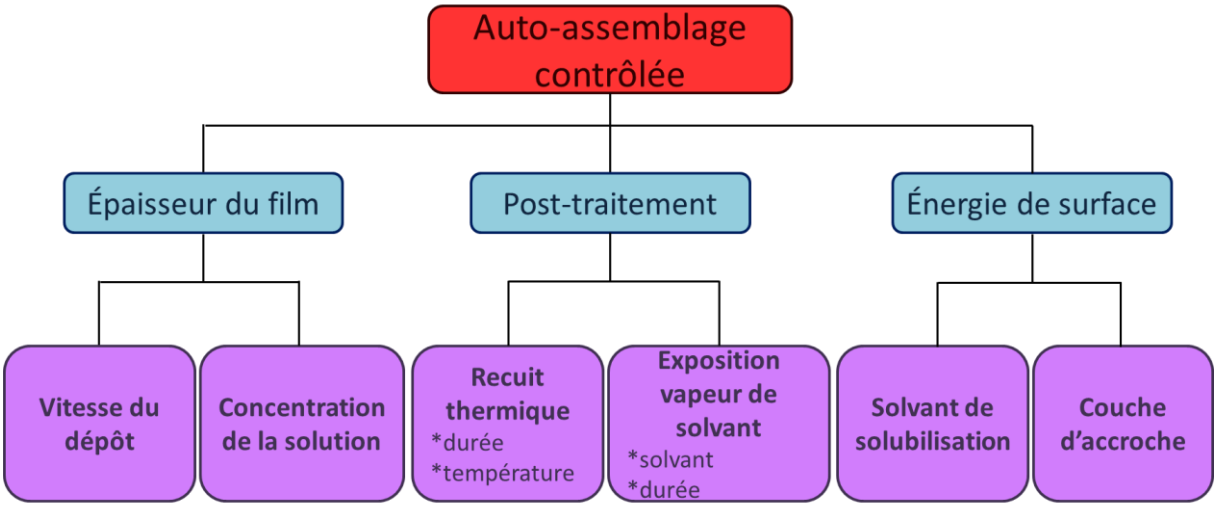


Figure III. 1 : Description des variables influant sur l'auto-organisation contrôlée d'un copolymère à blocs et étudiés lors de ces travaux de thèse.

Trois grandes familles de paramètres peuvent être dégagées (épaisseur du film, post-traitement, énergie interfaciale) et seront ainsi traitées dans ce chapitre afin de mieux appréhender les paramètres régissant l'assemblage contrôlé de copolymère LDL dans une configuration de films minces.

Ce chapitre est décomposé en deux parties distinctes développant les assemblages des copolymères LDL_S et LDL_C. Pour chaque copolymère, nous étudierons les morphologies obtenues lors de la variation des paramètres expérimentaux décrits en Figure III. 1 et développerons un ensemble de méthodologies afin de favoriser les orientations privilégiées pour l'application visée. Plus précisément nous nous attèlerons à la compréhension de l'interdépendance entre les énergies interfaciales film/substrat et film/air, et la mesostructure obtenue et dégageront les paramètres optimaux pour l'utilisation de ces copolymères à blocs en vue de leur utilisation comme masque lithographique.

II. Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA présentant une nanostructure sphérique, LDL_S

Un copolymère à blocs auto-organisé en une monocouche de sphères d'un domaine A dans une matrice B peut aboutir à la formation d'un masque présentant un réseau très dense de trous ou de piliers après la dégradation des domaines de A ou de B respectivement (cf. Figure I. 59) [Park, 1997]. En effet, lorsque le film possède deux périodes de sphères, une première gravure est nécessaire pour supprimer la couche de sphères à la surface du film mince. Les sphères et la matrice sont alors dégradées par le même plasma. Puis une deuxième gravure sélective permettra de dégrader seulement un des deux blocs, et de créer le motif de trous, si le bloc dégradé correspond aux sphères, ou de piliers si c'est la matrice qui est éliminée. Il est facilement compréhensible que lors de la dégradation de la couche à la surface, le plasma peut aussi atteindre celle qui est en contact avec le substrat. Afin d'éviter cela, l'épaisseur du film, et la position des deux couches de sphères doivent être connues avec précision.

La définition des objets obtenus après l'étape de transfert des motifs dans le substrat, dépend de la ségrégation et du contraste chimique à la gravure du CPB. Au vu du paramètre élevé de Flory-Huggins et du fort contraste à la gravure caractérisant le système PLA/PDMS, un copolymère LDL présentant une mesostructure sphérique dans une configuration de film mince apparait très intéressant pour l'application visée.

Les analyses de RMN ^{1}H (cf. Chapitre II) montrent que le LDL_S possède une fraction volumique de 80 % pour le PDMS et de 20 % pour le PLA. Une première approximation de la morphologie attendue d'un copolymère dibloc de type *AB* peut être prédite à partir du diagramme de phase théorique reporté par Matsen et illustré sur la Figure III. 2 [Matsen, 1996], en fonction de sa composition f et du produit χN. Le degré de polymérisation N du LDL_S calculé à partir des masses molaires en nombre M_n et des masses molaires M des unités de répétition du PLA et du PDMS, est égal à 100. Par conséquent, le produit χN de ce CPB est de 140, signifiant que le système se situe dans un régime fort de ségrégation de phase. Les

domaines de PLA et PDMS sont donc fortement différenciés avec des interfaces étroites [Rosedale, 1995].

D'après la Figure III. 2, la mesostructure attendue pour le système LDL_S représentée par le trait de couleur violette pour ces caractéristiques macromoléculaires est une mesostructure hexagonale de cylindres de PLA dans une matrice de PDMS.

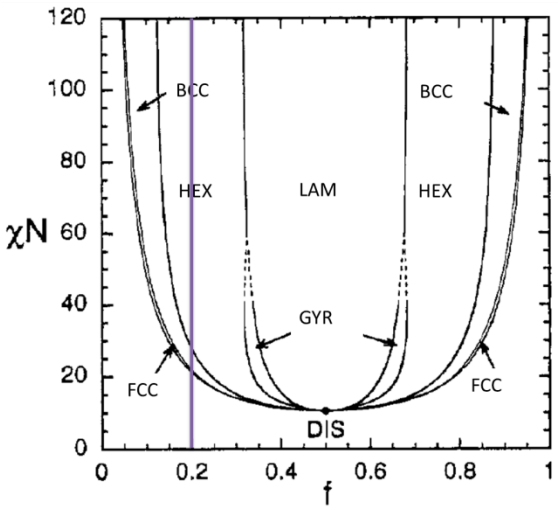


Figure III. 2 : Diagramme de phase théorique calculé par Matsen [Matsen, 1996] pour un dibloc de type AB. Le trait violet est placé pour une composition *f*=0,20 de PLA. Adapté avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©1996

Il n'est pas inattendu que ce système particulier s'auto-organise expérimentalement en un réseau sphérique et non cylindrique. Comme décrit par exemple par Khandpur *et al.* pour le système PS-*b*-PI [Khandpur, 1995] ou Zalusky *et al.* pour le système PS-*b*-PLA [Zalusky, 2002] (Figure III. 3), les diagrammes de phases expérimentaux peuvent fortement dévier des prédictions théoriques, notamment du fait de l'asymétrie conformationnelle entre les motifs polymériques constituant les blocs [Matsen, 1997]. Ainsi, les segments statistiques de PDMS et de PLA sont égaux à 5,61 Å [Beaucage, 1996] et 10 Å [Anderson, 2004] respectivement, appuyant les théories selon lesquelles la différence des segments statistiques entre les domaines A et B résulte en une asymétrie du diagramme de phase théorique.

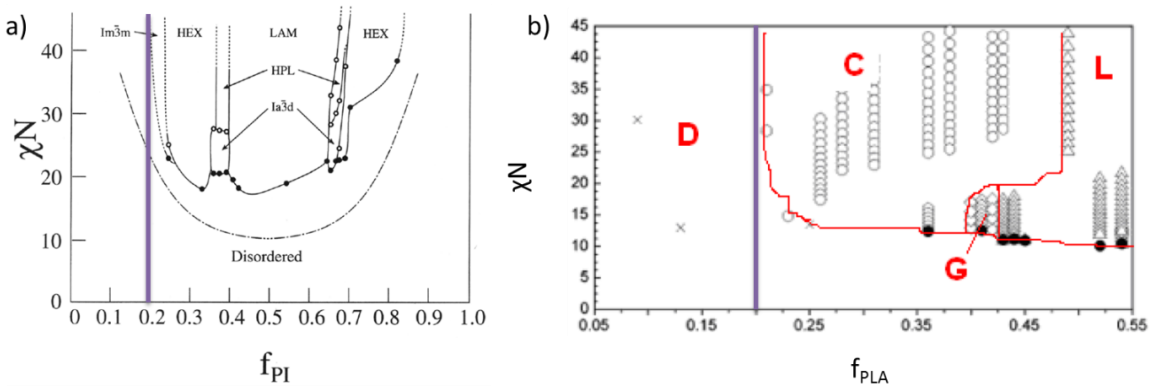


Figure III. 3 : Diagrammes de phases expérimentaux pour une série de copolymères diblocs (a) PS-*b*-PI [Khandpur, 1995], (b) PS-*b*-PLA [Zalusky, 2002]. D ou disordered correspondent à une phase non ordonnée, G ou Ia$\bar{3}$d à une phase gyroide, C ou Hex à une phase hexagonale, L ou Lam à une phase lamellaire, Im$\bar{3}$m à une phase cubique centrée et HPL à une phase lamellaire perforée. Sur le diagramme (b) les points noirs indiquent les transitions ordre-désordre déterminées par rhéologie.

L'étude de l'auto-assemblage du LDL_S en masse a été menée dans le Chapitre II. Les propriétés régissant l'organisation des domaines de copolymères à blocs sous forme de films minces sont plus complexes que celles autorisant l'assemblage du CPB en masse (cf. Figure III. 1). L'objectif de cette partie du manuscrit porte sur la compréhension de l'auto-organisation du CPB sous forme de film mince et l'établissement d'une procédure expérimentale aboutissant à un masque de réseau densifié de sphères en vue d'applications dans les industries de la micro-électronique.

II.1. Énergie de surface du substrat non neutralisée

II.1.a. Nanostructure de films minces de LDL_S après dépôt à la tournette

Lorsque le substrat ne subit aucun traitement en vue de neutraliser son énergie de surface, et qu'aucun post-traitement n'est entrepris sur le film, la morphologie et l'homogénéité de ce dernier dépendent essentiellement de son épaisseur. Or, cette dernière est fonction de la vitesse de dépôt et de la concentration de la solution. La vitesse de dépôt a été adaptée en fonction du solvant choisi pour l'expérience (cf. Chapitre VI) afin d'optimiser l'homogénéité du film de LDL_S.

L'étude menée sur la Figure III. 4 porte donc sur l'effet de la concentration de la solution sur la morphologie des films de LDL_S. Des films de LDL_S ont été déposés à partir de solutions dans l'acétone sur des substrats de silicium à la tournette avec une vitesse de dépôt de 700 rotations par minute (rpm).

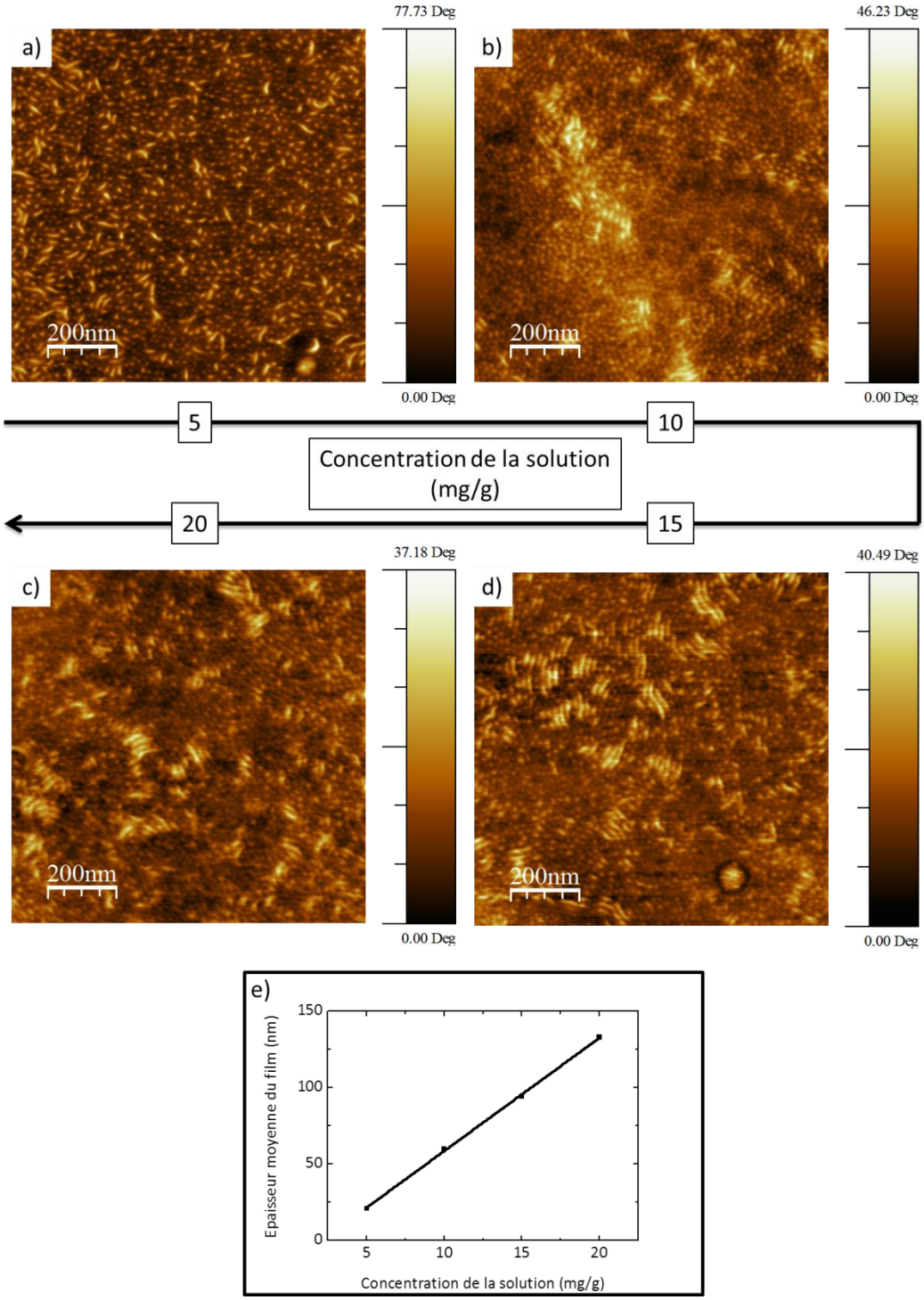


Figure III. 4 : (a) à (d) sont des images AFM de phase illustrant la nanostructure des films de LDL_S en fonction de la concentration des solutions dans l'acétone déposées à 700 rpm. (e) représente le graphe de l'épaisseur de ces films en fonction des concentrations de ces solutions.

La concentration varie de 5 à 20 mg/g, correspondant à des épaisseurs de films de 21 à 133 nm (cf. Figure III. 4 (e)). Des nanostructures similaires sont observées sur les images de phase (a) à (d). Ces mesostructures ségrégées sont composées de domaines circulaires et tubulaires clairs dans une matrice plus sombre. Le contraste entre les domaines de PDMS et de PLA apparaît fortement grâce à la différence de module d'Young entre les deux composants. Le PDMS correspond ainsi aux zones sombres et le PLA aux zones claires [Dirany, 2009; Rodwogin, 2010]. Les domaines tubulaires clairs pourraient correspondre à des cylindres orientés parallèlement à la surface, et les domaines circulaires pourraient être soit des cylindres verticaux, soit des sphères. Dans un premier cas, la nanostructure s'apparente à un réseau cylindrique avec une orientation mixte de cylindres couchés et verticaux ; dans un second cas, la nanostructure correspond à un état métastable de cylindres couchés et de sphères de PLA. Ce changement peut être dû au gradient de concentration du solvant variant de la surface du film à l'interface du film avec le substrat lors de la formation du film à la tournette [Lin, 2002; Kim, 2004]. Par ailleurs, l'acétone, qui est un bon solvant pour les domaines de PLA [Dirany, 2009], préfère s'évaporer en passant par les chaînes de PLA que celles du PDMS, pouvant ainsi créer deux phases métastables [Wadley, 2012] présentes dans un même film de CPB. Cette transition ordre-ordre des cylindres vers des sphères a été étudiée théoriquement [Sakurai, 1993; Koppi, 1994; Qi, 1996; Laradji, 1997; Ryu, 1999; Kimishima, 2000; Matsen, 2001] et les résultats confrontés à l'expérience lors de travaux réalisés par Sakurai *et al*. [Sakurai, 1993; Sakurai, 1996], Mykhaylyk *et al.* [Mykhaylyk, 2004a; Mykhaylyk, 2004b] et Wang *et al.* [Wang, 2008].

La Figure III. 5 illustre la théorie exposée par Sakurai *et al.* [Sakurai, 1993] basée sur le phénomène de la décomposition spinodale. Les cylindres arrangés dans une configuration hexagonale compacte se découpent en plusieurs sphères selon l'axe du cylindre qui est parallèle à la direction [111] du réseau cubique centré de sphère résultant. Sakurai *et al.* [Sakurai, 1993] expliquent cette transition ordre-ordre par une balance énergétique entre les interactions entre les blocs et l'entropie conformationnelle des chaines de copolymères. En effet, comme représenté schématiquement sur la Figure III. 6, lorsque l'étirement des chaînes du cylindre devient trop fort, l'interface entre les deux blocs s'incurve, et par conséquent, les chaînes se séparent pour former des sphères. Bien que l'aire interfaciale pour chaque chaîne soit plus grande, le système est alors plus stable car l'entropie conformationnelle est accrue.

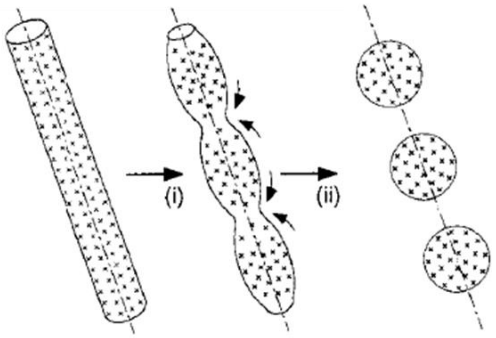


Figure III. 5 : Transformation d'un cylindre dans un réseau hexagonal en une sphère dans un réseau cubique centré par décomposition spinodale. (i) ondulation de l'interface du cylindre (ii) conduisant au découpage du cylindre en plusieurs sphères [Kimishima, 2000]. Adaptée avec la permission d'American Chemical Society, Copyright©2000

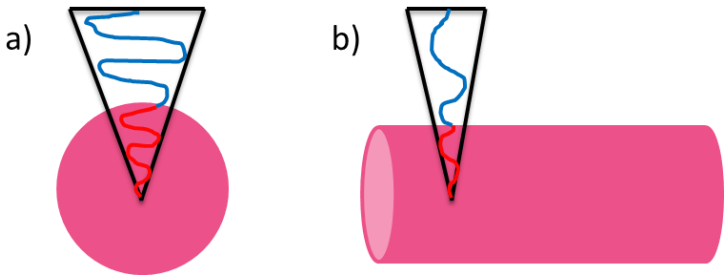


Figure III. 6 : Représentation schématique de la conformation des chaînes (a) d'une sphère, (b) d'un cylindre pour un copolymère dibloc.

Une seconde explication théorique décrite en Figure III. 7 et exposée par Koppi *et al.* [Koppi, 1994], met en exergue le mécanisme de nucléation-croissance : une première rupture d'un cylindre en sphère entrainerait par la suite la propagation de ce phénomène le long du cylindre où le mécanisme aurait pris naissance, mais aussi au sein des cylindres adjacents.

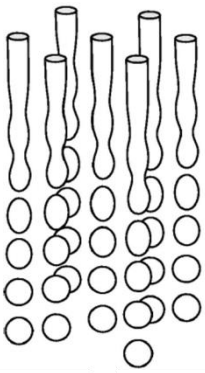


Figure III. 7: Transformation d'un cylindre hexagonal en une sphère dans un réseau cubique centré par nucléation puis croissance [Matsen, 2001]. Adaptée avec la permission d'American Institute of Physics Publishing LLC, Copyright©2001

Ainsi, ces deux mécanismes aboutissent à la transition ordre-ordre d'un cylindre vers une sphère, à la différence que le mécanisme de décomposition spinodale est visible sur un cylindre unique, contrairement au mécanisme de nucléation croissance qui survient sur un groupe de cylindres.

En conclusion, le dépôt d'une solution de copolymère LDL_S sur un substrat de silicium fait apparaître une morphologie résultante complexe composée de deux phases métastables : des cylindres couchés de PLA et des sphères de PLA dans une matrice de PDMS. Malgré l'état métastable de la nanostructure, celle-ci est ségrégée sans post-traitement, mettant en évidence la valeur élevée du paramètre de Flory-Huggins de ce système.

II.1.b. Choix du solvant

Le choix du solvant est un critère important à prendre en compte lors de la formation d'un film mince de copolymère à blocs. Il peut en effet avoir une influence prépondérante sur la mesostructure finale du film mince suivant d'une part, le dépôt d'une solution de copolymères sous forme d'unimaire ou sous forme micellaire, et d'autre part, lors de l'exposition du film mince à des vapeurs de ce solvant. Par ailleurs, son paramètre de solubilité détermine le taux d'interactions préférentielles qui se produira entre lui et chacun des blocs constituant le CPB [Wadley, 2012]. Sa pression de vapeur saturante influe également sur sa vitesse d'évaporation lors de la déposition du film de CPB, et donc sur la morphologie en solution et/ou en film mince [Jung, 2010]. Pour déterminer l'influence du solvant, il convient de calculer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, χ, entre le solvant et les homopolymères constitutifs du CPB, pouvant s'exprimer à partir de l'Equation III. 2.

Equation III. 2

$$\chi_{12} = [V_m(\delta_1 - \delta_2)^2]/RT$$

Où V_m est le volume molaire du solvant (en cm^3/mol), R est la constante des gaz parfaits (8,314 $cm^3.MPa.K^{-1}.mol^{-1}$), T est la température (en K), et, δ_1 et δ_2 sont les paramètres d'Hildebrand de l'homopolymère et du solvant respectivement [Aboud, 1999].

La Figure III. 8 présente les interactions du PDMS et du PLA calculées en fonction du paramètre d'Hildebrand de plusieurs solvants.

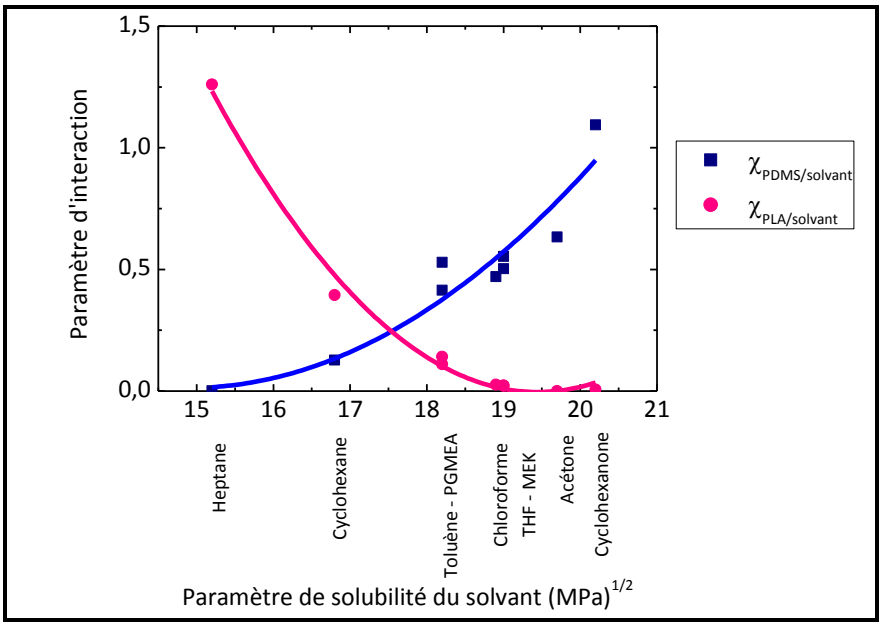


Figure III. 8 : Graphe des paramètres d'interactions entre le PDMS/solvant (■) et le PLA/solvant (●) en fonction du paramètre d'Hildebrand de différents solvants.

Le paramètre d'interaction de PDMS, $\chi_{PDMS/solvant}$, a sa plus petite valeur pour un paramètre de solubilité du solvant, $\delta_{solvant}$, environ égal à 15 $MPa^{1/2}$ (heptane), et augmente avec $\delta_{solvant}$. Le paramètre d'interaction du PLA, $\chi_{PLA/solvant}$, a un comportement opposé, il est au plus élevé pour de faibles valeurs de $\delta_{solvant}$, et diminue avec l'augmentation de ce dernier. À partir de ces évolutions, les paramètres d'interactions $\chi_{PDMS/solvant}$ et $\chi_{PLA/Solvant}$ sont égaux pour des valeurs de l'ordre de $\delta_{solvant}$ = 17,5 $MPa^{1/2}$, donnant ainsi une estimation du paramètre de solubilité d'un solvant neutre pour chacun des blocs. D'autre part, un solvant aura des interactions préférentielles avec l'un des blocs lorsque $\chi_{12} < 0,5$. Par conséquent, en-dessous de $\delta_{solvant}$ = 17,5 $MPa^{1/2}$ les solvants sont préférentiels pour le PDMS, et au-dessus, pour le PLA.

II.1.c. Effet d'une exposition de films minces de LDL_S à des vapeurs de solvant sur leurs nanostructures

L'exposition d'un film de CPB à des vapeurs de solvant permet aux molécules du solvant de s'immiscer entre les chaînes du film mince, d'interagir avec elles et donc de contrôler leur orientation [Vayer, 2010]. De plus, le solvant plastifie le CPB permettant ainsi d'augmenter la mobilité des chaines macromoléculaires et de diminuer également par effet d'écrantage les interactions énergétiquement non favorables entre les blocs [Peng, 2006].

Le solvant choisi pour cette étude est la butanone. Encore dénommée éthyle méthyle cétone (MEK), celui-ci a une solubilité définie par un paramètre d'Hildebrand de 19 $MPa^{1/2}$; il développe des paramètres de Flory-Huggins avec le PDMS et le PLA qui sont respectivement de $\chi_{PDMS/MEK}$ = 0,55 et $\chi_{PLA/MEK}$ = 0,02. La MEK est donc un bon solvant pour le PLA et un solvant θ pour le PDMS. Un solvant θ correspond à un paramètre de $\chi_{polymère/solvant}$ = 0,5, signifiant que le solvant est neutre pour le polymère. La pression de vapeur saturante de la MEK est de 71 mmHg, lui conférant une volatilité modérée. Ce solvant a été choisi pour étudier l'effet d'une exposition des films de LDL_S à des vapeurs d'un solvant sélectif pour les domaines de PLA sur la morphologie de ces films en fonction de la durée de l'exposition.

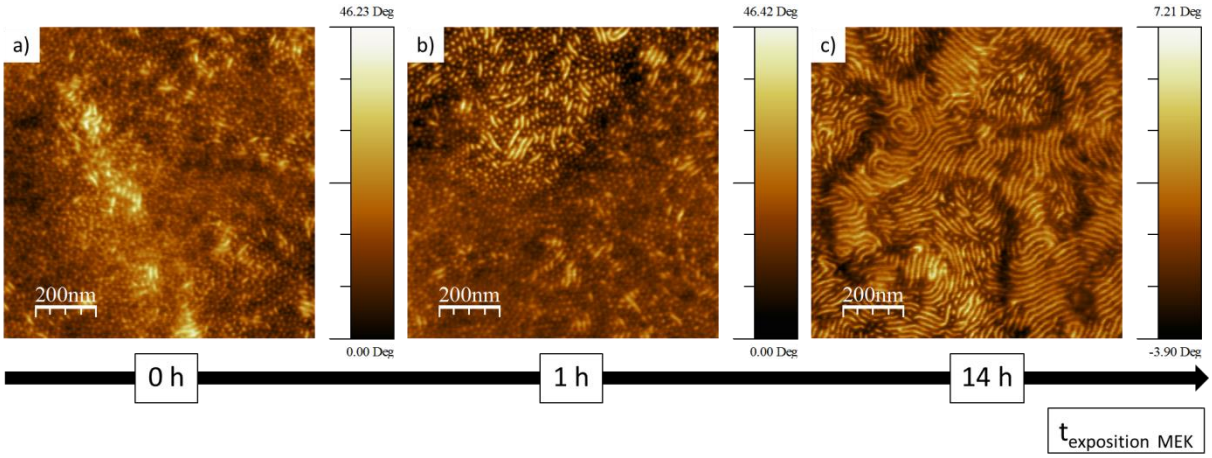


Figure III. 9 : Images AFM de phase comparant la nanostructure d'un film mince de LDL_S (a) sans traitement et (b) et (c) après 1 h et 14 h d'exposition à des vapeurs de MEK.

Les images AFM de phase illustrées sur la Figure III. 9 représentent les morphologies des films de LDL_S obtenues sans post-traitement (cf. image (a)) et après une exposition à des

vapeurs de MEK variant de 1 à 14 h à température ambiante, images (b) et (c) respectivement. Les nanostructures observées sans post-traitement et après 1 h d'exposition présentent une morphologie similaire composée par une majorité de sphères avec la présence de quelques cylindres orientés parallèlement au substrat clairement visible. Ainsi, il apparait qu'une exposition d'une heure de films de LDL_S à des vapeurs de MEK ne modifie pas de façon marquée l'organisation du CPB. Néanmoins, pour t = 14 h, la nanostructure est constituée de longs cylindres couchés, occupant pratiquement toute l'image de 1x1 µm. Il apparait donc qu'une exposition de films de LDL_S à des temps longs de vapeurs de MEK entraine une transition ordre-ordre (OOT) d'une nanostructure sphérique à cylindrique. Par ailleurs, après 14 h d'exposition à la vapeur de MEK, il est intéressant de noter que la période des cylindres s'accroit (de 16 nm, après 1 h à 19 nm après 14 h), démontrant le gonflement des domaines de PLA par le solvant. Ce résultat confirme l'interaction préférentielle de la MEK avec le PLA, gonflant ainsi les domaines et augmentant de part ce fait sa fraction volumique réelle dans le film. La transition d'une mesostructure sphérique à une mesostructure cylindrique est alors permise [Phillip, 2010; Jeong, 2011].

Des phénomènes similaires mais inversés, c'est-à-dire une transition de cylindres couchés vers des sphères, après 37 h d'exposition à des vapeurs de solvant, ont été observés par Wang *et al.* [Wang, 2008]. En effet, après 6 h d'exposition d'un film de copolymère tribloc polystyrène-*b*-polyéthylène butylène-*b*-polystyrène (PS-*b*-PEB-*b*-PS) à des vapeurs de cyclohexane, la mesostructure présente de longs cylindres de PS. Or, ce solvant est sélectif pour les domaines de PEB, donc ses molécules gonflent les chaînes de PEB et une OOT des cylindres vers des sphères est alors observée.

De manière particulièrement intéressante, le profil obtenu selon la ligne discontinue bleue de l'image de topologie de la Figure III. 10, correspondant à l'image de phase (c) de la Figure III. 9, fait apparaitre des différences de hauteur de 15 nm dans le film, spécifique d'une période de cylindre L_0. Ces reliefs sont caractéristiques de l'apparition de vallées et d'îlots relatifs à l'empilement de plusieurs plans de cylindres lors du traitement par vapeur de solvant.

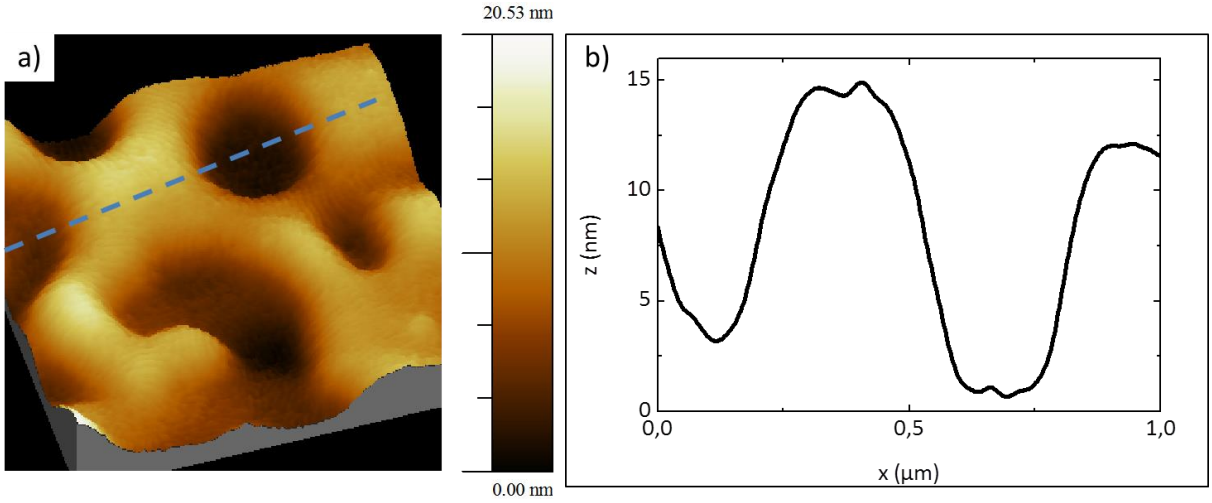


Figure III. 10 : (a) Image AFM 3D topographique, (1x1 µm), correspondant à la Figure III. 9 (c). (b) Coupe obtenue selon la ligne discontinue bleue visible sur l'image (a).

Pour conclure sur l'exposition des films de LDL_S à des vapeurs de solvant, il est clairement visible que de nombreuses heures d'exposition sont nécessaires afin d'obtenir une phase stable. Le choix d'un solvant sélectif pour les domaines de PLA en vue d'atteindre une morphologie unique a permis d'induire une transition ordre-ordre des sphères vers des cylindres permettant ainsi d'obtenir une seule mesostructure dans le film de CPB. Un solvant sélectif pour le PDMS ou θ pour le LDL_S autorise la formation d'une fine couche de PDMS à la surface du film [Schmitt, 1985; Turturro, 1995; Andersen, 2001; Rodwogin, 2010], non désirée lors de notre étude. C'est pourquoi la suite de nos travaux porte sur un traitement thermique afin de favoriser l'obtention d'une mesostructure sphérique dans le film de CPB.

II.1.d. Effet d'un recuit thermique sur la nanostructure de films minces de LDL_S

L'utilisation d'un recuit thermique est la méthode la plus aisée à mettre en œuvre au sein des industries. Les films sont recuits soit dans une étuve sous vide où la température est homogène, soit sur une plaque chauffante où le film subit un gradient de température, avec une température au-dessus de la température de transition vitreuse des blocs du CPB permettant ainsi une mobilité accrue des chaînes. Celles-ci se réorganisent de manière à minimiser l'énergie totale du système [Aissou, 2008]. Un autre avantage de cette technique est sa « non-toxicité ». De nombreuses études portent sur les conditions du recuit thermique

nécessaires afin d'optimiser l'organisation des films, comme par exemple Mansky *et al.*, Olayo-Valles *et al.*, Aissou, Han *et al.*, She *et al.*[Mansky, 1997b; Olayo-Valles, 2005; Aissou, 2008; Han, 2009; She, 2013]. Nous avons étudié l'organisation structurale des films minces de LDL_S en fonction de la température et du temps du recuit thermique, tout en faisant varier la concentration initiale de la solution.

II.1.d.i Étude de la température d'un recuit thermique sur la nanostructure finale des films minces de LDL_S

La Figure III. 11 compare les nanostructures des films de LDL_S possédant des épaisseurs de 60 et 94 nm, obtenues juste après dépôt (images (a) et (b)), avec celles des films obtenues après un recuit thermique de 5 min à 80°C (images (d) et (e)), et 140°C (images (f) et (g)). Après dépôt des solutions de LDL_S concentrées à 10 et 20 mg/g dans l'acétone, les films sur les images (a) et (b), dont les épaisseurs respectives sont de 60 et 94 nm, présentent des nanostructures composées de deux phases métastables de sphères et de courts cylindres couchés de PLA. Après un recuit thermique durant 5 min à 80 et 140°C, les films observés sur les images (c) à (f) montrent une nanostructure hexagonale sphérique avec un ordre à courte portée. Ces résultats font apparaître d'une part, la faible dépendance de l'épaisseur du film, mais également de l'inefficacité d'une température supérieure à 80°C sur l'amélioration de la nanostructure finale des films de LDL_S d'autre part. En effet, une température de 80°C permet d'évaporer le solvant résiduel dans le film et par conséquent, d'établir une mesostructure stable au sein du film.

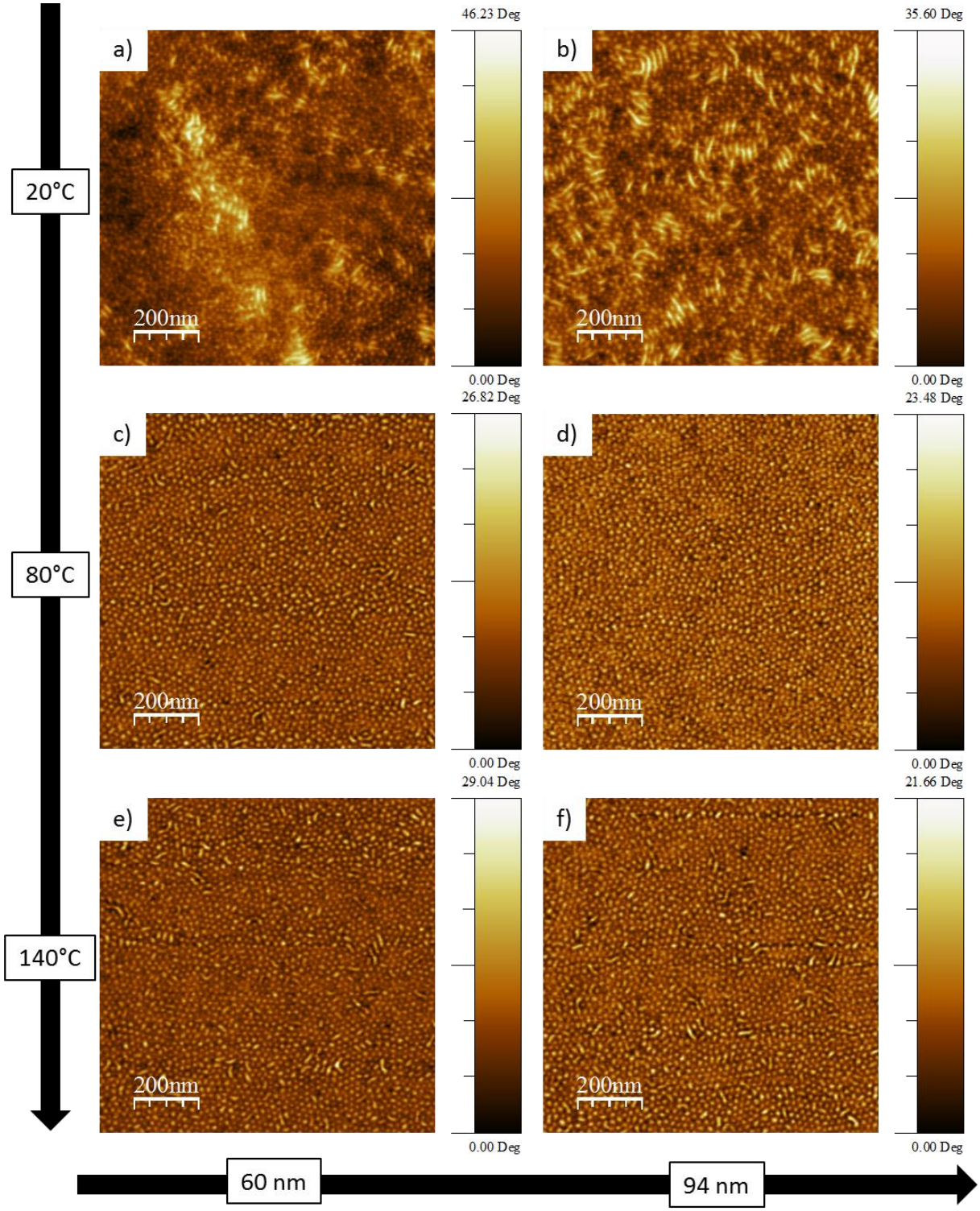


Figure III. 11 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_S en fonction de l'épaisseur du film mince et de la température du recuit thermique d'une durée de 5 min.

Ces résultats, concernant les structures indépendantes de l'épaisseur des films, peuvent être mis en parallèle avec les travaux de Yokoyama *et al.* [Yokoyama, 2000b] qui ont montré qu'une nanostructure sphérique d'un CPB de PS-*b*-PVP peut persister à travers un

film dont l'épaisseur est de 1,3 µm ; cela correspondant à environ 42 plans de sphères de PVP. Ainsi, la stabilité de la mesostructure sphérique est faiblement sensible à l'épaisseur du film. En effet, un interstice de la taille d'une sphère coûterait trop cher en énergie, les sphères préfèrent alors se déformer ou modifier localement la géométrie de la structure, selon les interactions entre les blocs [Thomas, 1987]. D'après Henkee *et al.* [Henkee, 1988], la première couche de sphères en contact avec le substrat possède des chaînes déformées dû à la surface plane du substrat, et les sphères de la deuxième couche se positionnent par rapport aux interstices laissés par les sphères de la couche inférieure (donc la première couche en contact avec le substrat). Dans le cas d'une superposition de plusieurs couches de sphères, une couche se situant entre deux couches de sphères (supérieure et inférieure) aura son organisation induite par ces deux couches, comme ces dernières auront une auto-organisation résultante induite par leurs couches supérieures et inférieures. Toutefois, une couche se situant au milieu de deux autres couches n'aura pas d'effet sur l'auto-organisation sur une couche doublement supérieure ou inférieure, elle aura un impact seulement sur les couches avec lesquelles elle est directement en contact. C'est ainsi que la superposition de couches de domaines sphériques crée un réseau « polycristallin ».

Le deuxième aspect important ici, est l'effet de la température sur la nanostructure du film de LDL_S à une température de recuit de 80°C, et l'inefficacité d'une température supérieure à celle-ci de promouvoir une mesostructure plus fortement organisée. Cela signifie qu'après 80°C le système est dans un état de saturation. Cela peut s'expliquer en prenant en compte le coefficient de diffusion des chaînes du copolymère à blocs. Considérons dans un premier temps un copolymère dibloc asymétrique. Le coefficient de diffusion de l'organisation peut s'exprimer sous la forme $< D > \sim D_0 e^{-\alpha \chi N}$, avec D_0 le coefficient de diffusion à l'état désordonné des chaînes du CPB à une température choisie et α une constante propre à la nature chimique du CPB [Yokoyama, 1998]. Yokoyama *et al.* relient ce formalisme à la diffusion d'une seule chaîne d'un domaine du CPB à un domaine voisin, en passant par la matrice, qu'ils assimilent à un saut de diffusion (cf. Figure III. 12).

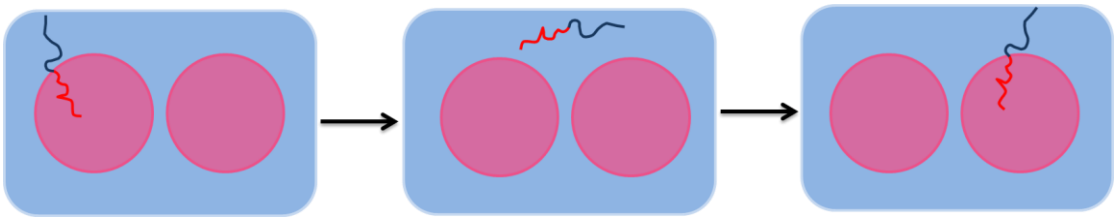


Figure III. 12 : Schématisation du mécanisme de saut de diffusion pour un copolymère dibloc.

Par exemple, pour leur système PS-*b*-PVP, le temps caractéristique d'un saut est de l'ordre de 50000 s ; 144 h de recuit thermique sont donc nécessaires pour effectuer 10 sauts de diffusion (1 chaîne de CPB passant dans 10 domaines sphériques successifs). La chaîne qui diffuse passe donc d'un domaine sphérique à un autre en surmontant une barrière d'énergie libre, *ΔF*, sans bouleverser totalement la structure du domaine sphérique. La diffusion de ce « saut activé » diminue exponentiellement avec $\Delta F/k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann et *T* la température. La barrière d'énergie libre est généralement calculée en fonction du produit *χN* et de la fraction volumique *f*. En ce qui concerne les sphères, $\Delta F \approx \chi N f k_B T$, avec *f* la fraction volumique du domaine minoritaire. En regardant la Figure III. 13, on peut facilement comprendre que les chaînes se situant au cœur (en rouge), formant la sphère, sont entourées des chaînes de la matrice (en bleu).

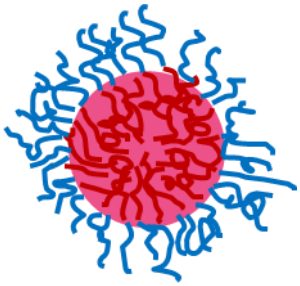


Figure III. 13 : Schématisation d'une sphère d'un dibloc.

Une simplification est alors envisagée, et justifiée par cette représentation : $\Delta F \approx \chi N_{coeur} k_B T$, où N_{coeur} correspond au nombre de segments du bloc minoritaire en contact avec la matrice, et $\chi k_B T$ à l'excédent d'énergie libre.

Considérons à présent le cas d'un copolymère tribloc. Matsen *et al.* [Matsen, 2012] ont démontré que les triblocs ont des comportements très similaires aux diblocs, et que leur comportement de phase peut également être décrit à partir des paramètres *χN* et *f*.

Cependant, les conformations prises par les chaînes de triblocs sont quelque peu différentes car elles peuvent former des ponts ou des boucles, comme illustré sur la Figure III. 14.

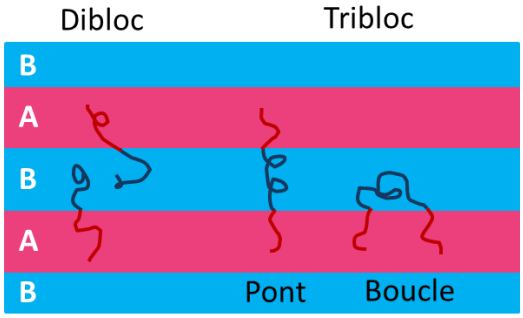


Figure III. 14 : Schéma de la configuration typique des copolymères diblocs et des copolymères triblocs dans une phase lamellaire. Les chaînes des copolymères triblocs peuvent adopter une configuration pont ou boucle.

Dans les années 2000, Yokoyama *et al.* [Yokoyama, 2000a] comparent les mécanismes de diffusion d'un dibloc de type AB et d'un tribloc de type ABA et montrent qu'ils sont équivalents et correspondent à la diffusion d'une chaîne d'un domaine sphérique à un domaine voisin. Selon la valeur du produit χN, ils observent deux mécanismes, schématisés sur la Figure III. 15.

- Si $\chi N < 6$: « diffusion par double activation » (cf. Figure III. 15 (b)). Les deux blocs situés de part et d'autre du bloc central (en rouge) s'activent simultanément, impliquant le saut d'une barrière thermodynamique de $2\chi N_{coeur}$, 2 car il y a deux barrières d'activations. Dans ce cas, les chaînes rouges qui étaient en configuration boucle, sortent totalement du cœur pour être sous forme de pont, puis se remettent à nouveau sous forme de boucle. Ce mécanisme entraîne une double pénalité énergétique mais peut être favorisé si la distance entre deux domaines sphériques est faible, celui-ci limitant de fait l'étirement du bloc central et minimisant donc l'énergie libre du système.

- Si $\chi N > 10$: « diffusion par marche » (cf. Figure III. 15 (a)). La conformation adoptée par les chaînes du tribloc forme un pont entre deux domaines sphériques, et chaque segment rouge appartient à un domaine sphérique différent. Dans ce cas-là, un seul

segment est activé, et va passer d'un domaine sphérique à un autre. La perte thermodynamique est alors proportionnelle à χN_{coeur}.

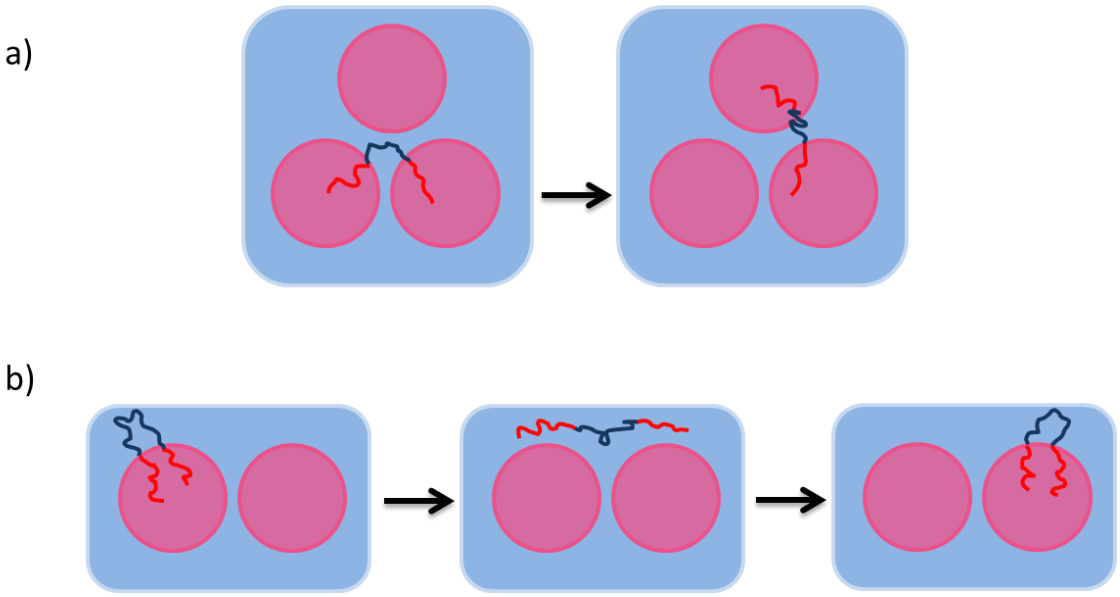


Figure III. 15 : Schématisation de deux mécanismes possibles pour la diffusion de chaînes de tribloc ABA. (a) Diffusion par marche. (b) Diffusion par double activation [Yokoyama, 2000a].

Dans le cas du LDL_S, $\chi N_{coeur} \sim \chi N_{PLA} \sim 34$. En faisant l'hypothèse d'un comportement similaire entre les systèmes PS-*b*-PVP-*b*-PS et PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA, les chaînes du LDL_S présente un mécanisme de diffusion privilégié de type « diffusion par marche ». Par conséquent, une fois la barrière énergétique franchie, c'est-à-dire pour une température de 80°C, le système a atteint son état le plus stable. Ceci est d'autant plus vraie et rapide que les chaînes de notre CPB PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA sont relativement petites, la masse molaire est inférieure à 14 kg/mol, contrairement aux grandes chaînes des copolymères triblocs PS-*b*-PVP-*b*-PS utilisés par Yokoyama *et al.* dont les masses molaires sont supérieures à 67 kg/mol.

II.1.d.ii Étude de la durée d'un recuit thermique sur la nanostructure finale de film mince de LDL_S

Une étude complémentaire a été menée sur l'effet de la durée d'un recuit thermique à 80°C sur la nanostructure des films de LDL_S. Ainsi, la Figure III. 16 montre les nanostructures des films de LDL_S recuits thermiquement à 80°C de 0 à 60 min. Après 2 min de traitement thermique le film possède encore quelques courts cylindres horizontaux, mais à partir de 5 min de traitement thermique, et ce jusqu'à 60 min, les films présentent des morphologies similaires composées de nanosphères de PLA hypothétiquement organisées selon un arrangement hexagonal dans une matrice de PDMS et présentant un faible degré d'ordre à longue portée. Ces observations soulignent l'inaptitude du recuit thermique à promouvoir un ordre translationnel et positionnel important lors de l'auto-assemblage, et consolident les résultats et interprétations faites par Yokoyama *et al.* [Yokoyama, 2000b], qui ont aussi observé l'inefficacité d'un recuit thermique pour ce type de système.

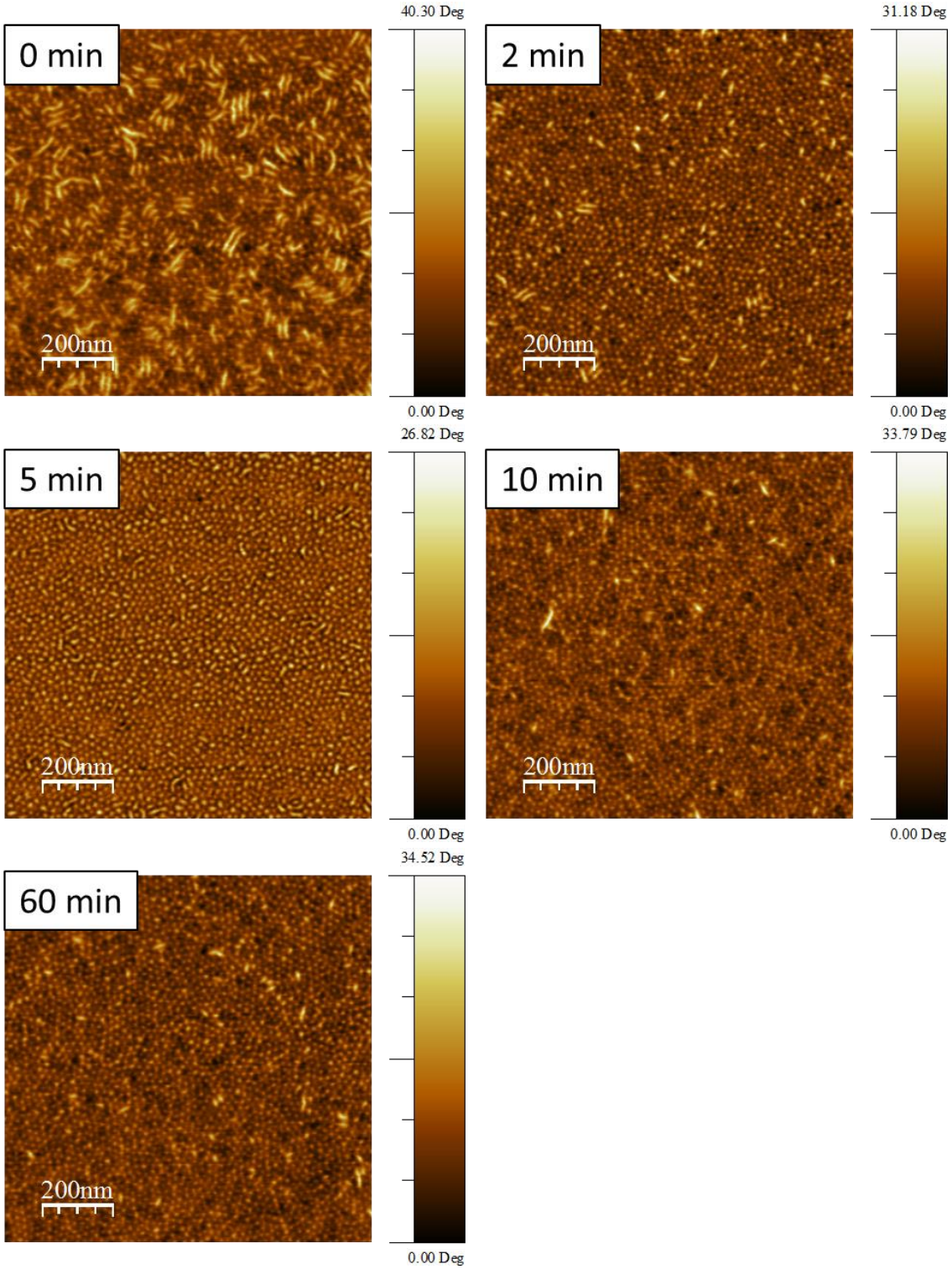


Figure III. 16 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_S d'une épaisseur de 60 nm en fonction de la durée du recuit thermique effectué à 80°C.

En conclusion, un recuit thermique à une température de 80°C durant 5 min permet d'atteindre une phase stable de sphères de PLA dans une matrice de PDMS. Seulement, l'ordre à courte portée des films ne permet pas de les utiliser en tant que masque pour la

lithographie. Cependant, le recuit thermique à 80°C permet de neutraliser les tensions de surface entre le film et l'air mais pas celles entre le substrat et le film [She, 2013]. Han *et al.* [Han, 2009] ont montré que les organisations situées aux interfaces film/air et film/substrat se développaient indépendamment l'une de l'autre, pour se rejoindre à une certaine épaisseur dans le film. Par conséquent, il est envisageable que l'énergie du substrat, et ses interactions préférentielles pour l'un des blocs, soient à l'origine du faible niveau de l'ordre à longue portée de cette organisation observée à la surface des films. Il convient alors de modifier l'énergie interfaciale entre le substrat et le film et d'étudier son influence sur la mesostructure des films de LDL_S.

II.2. Énergie de surface du substrat modifiée

La modification de l'énergie du substrat de silicium peut être obtenue grâce à deux méthodes : le solvant de solubilisation contenant le copolymère à blocs, ou la modification de l'énergie du substrat par des traitements chimiques. En effet, le solvant de solubilisation est plus ou moins préférentiel pour l'un des blocs constitutifs du copolymère à blocs (cf. paragraphe II.1.b), et par conséquent, il modifie également les interactions entre le CPB et le substrat. Deuxièmement, des traitements chimiques tels que des bains de solvant rendant la surface hydrophile ou des greffages de brosses de polymère donnant un fort caractère hydrophobe à la surface, permettent de varier l'énergie du substrat.

II.2.a. Étude de l'effet du solvant de solubilisation sur la nanostructure finale des films de LDL_S

Nous avons vu précédemment qu'un traitement thermique des films minces de LDL_S à une température de 80°C durant au minimum 5 min permettait de neutraliser les énergies interfaciales entre le film mince de CPB et l'air, et ainsi d'obtenir une nanostructure hexagonale sphérique de PLA dans une matrice de PDMS. L'objectif de cette étude est de modifier les énergies interfaciales entre les domaines de PDMS et de PLA et le substrat de silicium. Une première approche est d'utiliser différents solvants de solubilisation afin de

varier les interactions préférentielles entre les blocs et le solvant d'une part, mais également entre les blocs et le substrat d'autre part.

L'énergie de surface du PDMS étant plus faible que celle du PLA (environ 20 et 40 mN/m respectivement [Ringard-Lefebvre, 1994; Handbook, 1999]), le PDMS interagit préférentiellement avec l'air. Les domaines de PDMS auront donc tendance à se positionner en surface du film mince tandis que le PLA mouillera l'interface avec le substrat [Schmitt, 1985; Rodwogin, 2010]. Lorsque la morphologie des domaines du CPB est cylindrique ou lamellaire, ces interactions préférentielles conduisent à la création d'une fine couche du bloc ayant la plus faible énergie de surface à l'interface air/film, favorisant ainsi une orientation parallèle des domaines par rapport au substrat. L'utilisation d'un solvant préférentiel pour le bloc minoritaire, ici le PLA, permet de favoriser la diffusion de ces chaînes à la surface. Ainsi, Rodwogin *et al.* [Rodwogin, 2010] ont étudié la morphologie d'un film de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA déposé à partir de solutions du CPB dans le toluène et le chlorobenzène, et ont pu obtenir des cylindres de PDMS orientés perpendiculairement à la surface. Les paramètres de solubilité d'Hildebrand de ces solvants sont respectivement de 18,2 et 19,4 $MPa^{1/2}$ [Aboud, 1999], affichant donc une préférence pour le PLA. De plus, la ségrégation de phase est d'autant plus rapide et forte si le solvant est sélectif pour un des blocs et non neutre [Ho, 2005].

L'étude présentée en Figure III. 17, porte sur l'effet du paramètre d'interaction χ calculé entre le PLA et le solvant, sur la morphologie finale des films de LDL_S. Les solvants ont été choisis dans une gamme de paramètre d'Hildebrand δ au-dessus de 18 $MPa^{1/2}$, de manière à favoriser les interactions avec le PLA. Les substrats sont lavés au préalable dans un bain du solvant dans lequel le copolymère à blocs est solubilisé. Les films de CPB ont, après l'étape de dépôt, été recuits thermiquement à la température de 80°C durant 5 min.

Les images AFM de phase montrent un réseau caractérisé par une période, L_0, d'environ 16 nm et un diamètre des domaines de PLA $\sim$ 9 nm. Les images obtenues après transformées de Fourier (FFT) présentent des halos, signifiant que les nanostructures de CPB ne présentent pas d'organisation à longue distance (présence d'un réseau « polycristallin ») (cf. Chapitre VI). Cependant, un arrangement des domaines de PLA suivant une symétrie d'ordre 4 avec un hexagone déformé dans le plan 110 semble se dégager à la vue des images AFM, et ceci quel que soit le solvant utilisé. Ainsi, on retrouve sur ces images le

résultat de l'auto-organisation d'un CPB dans une configuration de films minces qui résulte en un assemblage de grains de différentes formes et tailles avec des angles de joints de grain couvrant une large gamme ($0 < \theta < 30°$). Néanmoins, le fait d'observer des nanostructures similaires quel que soit le solvant utilisé, et ne montrant pas de traces de cylindres couchés, confirme que la nanostructure de ce CPB est sphérique et non cylindrique. Par ailleurs, ces résultats démontrent qu'après un recuit thermique, les interactions préférentielles, dues au solvant de solubilisation, entre les blocs et le substrat n'influent pas ou peu sur la nanostructure finale du CPB.

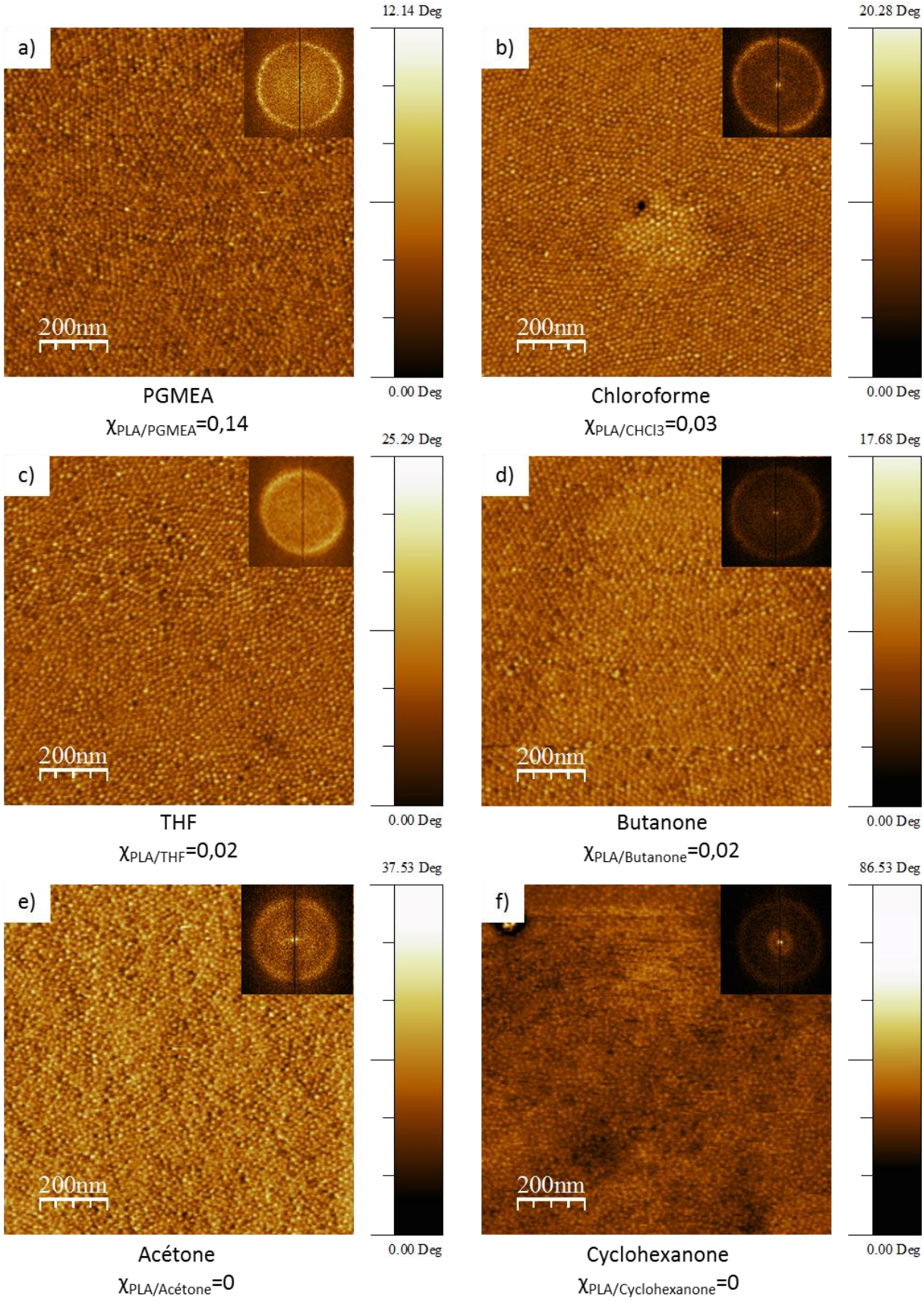


Figure III. 17 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films minces de LDL_S obtenues en fonction du paramètre d'interaction χ calculé entre le PLA et le solvant. Les films sont recuits thermiquement à 80°C durant 5 min après avoir été déposés à la tournette. En encart les images 2D-FFT.

En conclusion, le choix du solvant de solubilisation n'est pas un critère primordial quant à la nanostructure du film lorsqu'il s'agit de sphères. Toutefois, afin de tenir compte des perspectives de développement de ce projet dans le domaine industriel, le choix du solvant de solubilisation des CPB est une donnée importante. Pour cette étude et en tenant compte des contraintes du projet, appuyés par le fait qu'il est un solvant déjà utilisé dans la micro-électronique en raison de sa faible toxicité et de sa volatilité réduite, le propylène glycol monométhyle éther-1,2-acétate (PGMEA) est sélectionné comme solvant de solubilisation pour les futures expériences.

II.2.b. Modification de l'énergie de surface du substrat par traitement chimique

Une deuxième approche pour modifier les énergies de surface du substrat est de procéder à différents traitements afin de rendre la surface plus ou moins hydrophile. Cinq traitements ont été analysés au cours de ces travaux de thèse. Les substrats ont soit été lavés par un bain d'acétone, de toluène ou de PGMEA, soit été traités par une irradiation UV/Ozone suivi d'un bain d'une heure dans une solution d'acide de Caro (acide peroxymonosulfurique), soit greffés d'une brosse de polymère (cf. paragraphe III.2). Le traitement UV/Ozone permet de dégrader les impuretés organiques présentes à la surface et la solution CARO de former des groupements silanols [Borah, 2013b] (cf. Figure III. 18).

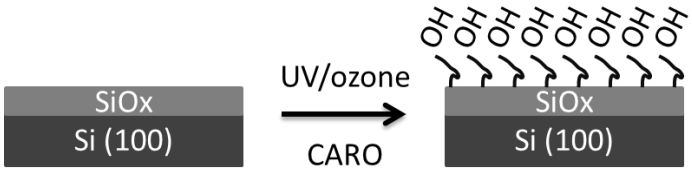


Figure III. 18 : Schéma illustrant la formation de groupements silanols à la surface d'un substrat de silicium après traitement UV/ozone et solution CARO.

Les énergies de surface des substrats après traitements ont été mesurées par goniométrie. Les angles de goutte de l'eau déionisée, du diiodométhane (DM) et de l'éthylène glycol (EG) ont été mesurés afin de déterminer les énergies de surface (E_S) des

films avec la méthode Owens-Wendt [Owens, 1969]. Le Tableau III. 1 résume les valeurs des angles de contact et des énergies de surface obtenus pour les différents traitements.

Tableau III. 1 : Valeurs des angles de contact (°) de l'eau déionisée, du diiodométhane (DM) et de l'éthylène glycol (EG), des énergies de surface (mN/m) des substrats de silicium après différents traitements.

	θ_{eau} (°)	θ_{DM} (°)	θ_{EG} (°)	E_S (mN/m)
Substrat de silicium sans traitement	36	41	12	59
Substrat de silicium après UV/ozone et 1 h CARO	30	42	N.D.[1]	67
Substrat de silicium après un bain dans l'acétone	32	39	5	61
Substrat de silicium après un bain dans le toluène	37	38	12	60
Substrat de silicium après dans le PGMEA	40	42	21	57
Brosse de polystyrène	89	14	59	45

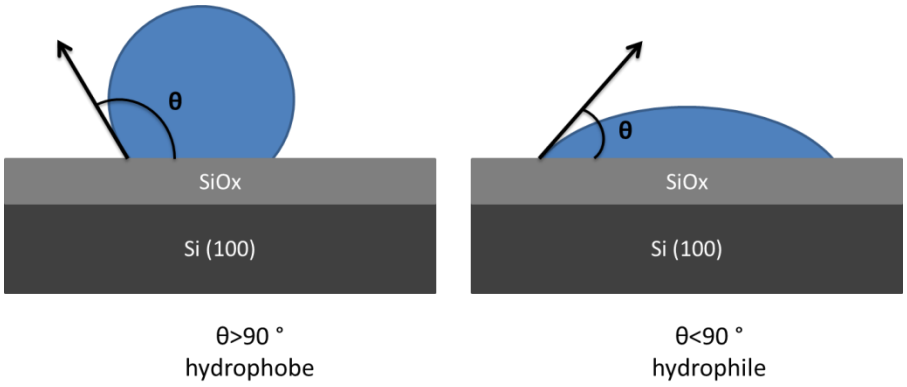


Figure III. 19 : Schéma de mouillabilité d'un liquide.

La Figure III. 19, où sont schématisés les cas où la surface est hydrophobe, $\theta > 90°$, et hydrophile, $\theta < 90°$, aide à comprendre visuellement qu'une augmentation de la valeur de l'angle de contact entre l'eau et la surface signifie que cette dernière devient hydrophobe.

[1] Non déterminée car trop hydrophile

D'après le Tableau III. 1, un traitement par UV/ozone, suivi de la solution CARO, ou par un bain d'acétone, augmente le caractère hydrophile de la surface d'un substrat de silicium, contrairement à un bain de toluène qui ne modifie pas la surface. Ces résultats sont consistants avec la nature hydrophile d'une solution acide et une augmentation de la concentration de groupements silanols à la surface [Borah, 2013b]. En revanche, le greffage d'une brosse de polystyrène augmente considérablement le caractère hydrophobe de la surface, et diminue ainsi l'énergie de surface du substrat.

La Figure III. 20 montre les nanostructures sphériques des films minces de LDL_S obtenues après dépôt d'une solution de 10 mg/g dans du PGMEA, et les niveaux des ordres sont retranscrits par l'intermédiaire des images 2D-FFT figurant en encart de chaque image de phase. Les films sont recuits thermiquement durant 5 min à 80°C. Les mesostructures obtenues présentent dans ce cas un ordre à longue portée fortement amélioré par rapport aux résultats obtenus sans traitements de surface du substrat.

Il est facile de distinguer sur ces images différents grains possédant des orientations différentes et la transformée de Fourier est le reflet de ces différentes orientations (cf. Chapitre VI). Ainsi, quand le nombre de grain augmente, le nombre d'hexagones représentés sur la FFT augmente avec une inclinaison de l'angle. Par conséquent, l'observation d'un halo signifie que la mesostructure ne possède pas un ordre à longue portée. Il est intéressant de noter que cet ordre à grande distance s'améliore avec l'hydrophobicité de la surface du substrat de silicium. Toutefois, lorsque le substrat est très hydrophobe avec une énergie de surface de 45 mN/m, obtenue après le greffage d'une brosse de polystyrène, la nanostructure de l'image (e) montre un réseau fortement polycristallin. L'organisation présentant le moins d'hexagones sur la FFT, c'est-à-dire se rapprochant d'un monocristal, est obtenue lorsque le substrat est rincé dans un bain de PGMEA, le même solvant que celui de la solution de CPB. La période est alors de 15,5 nm et le diamètre moyen des sphères de 9 nm.

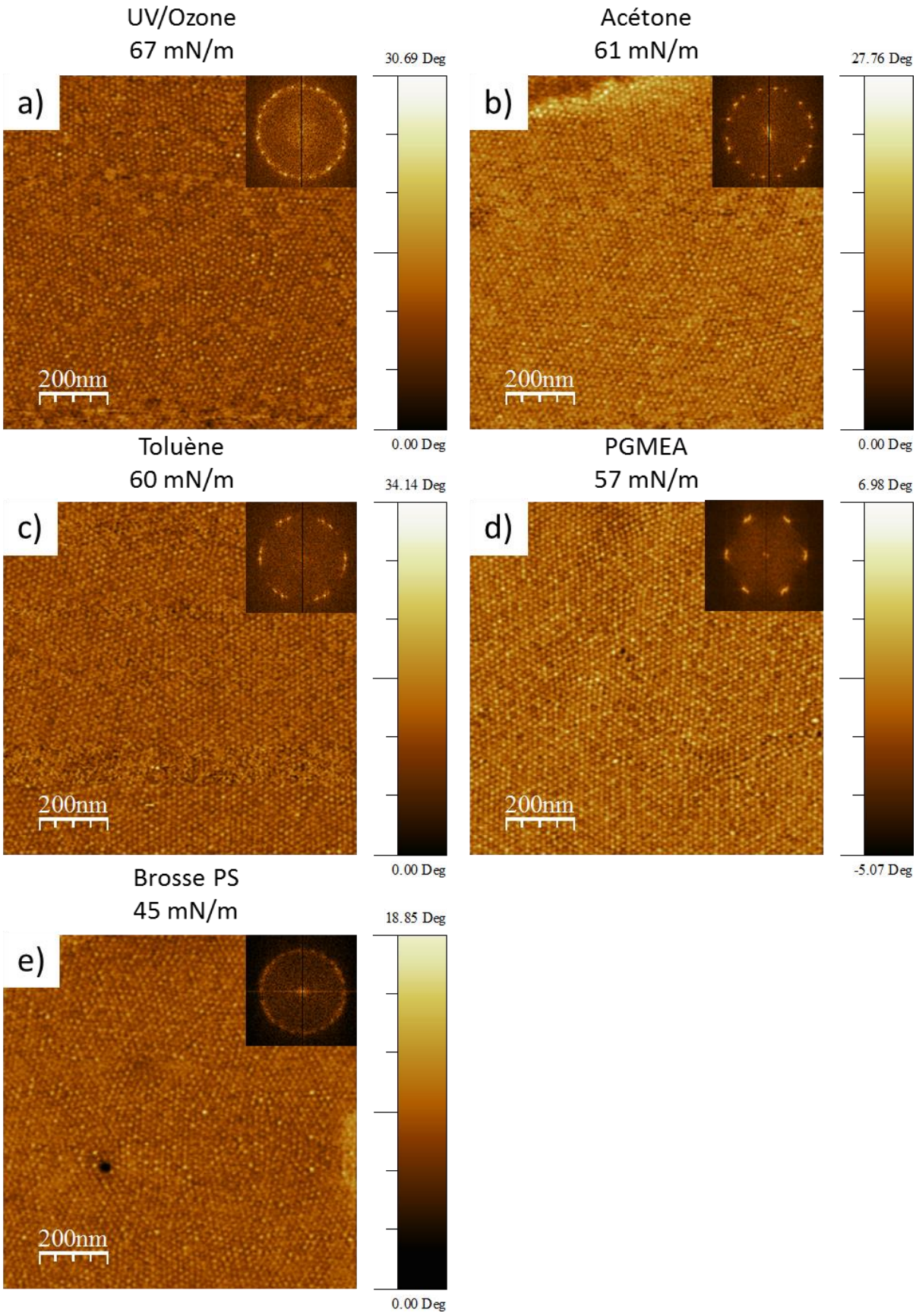


Figure III. 20 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_S et les images 2D-FFT correspondantes en encart, en fonction de l'énergie de surface du substrat.

II.3. Conclusion

L'auto-organisation des films de LDL_S permet d'obtenir des sphères de PLA dans une matrice de PDMS, avec parfois quelques petits cylindres couchés pour des conditions non-optimisées. L'utilisation d'une exposition des films à des vapeurs de solvant a engendré une transition ordre-ordre des sphères vers des cylindres, due à un gonflement des chaînes du PLA. Cependant, la combinaison d'un recuit thermique effectué à une température supérieure à la Tg des blocs du LDL_S (80°C par exemple), avec une modification des énergies interfaciales substrat/film par le nettoyage du substrat de silicium avec un bain de PGMEA, a montré qu'il était possible d'obtenir une mesostructure avec une taille de grain supérieure à 1 µm² avec une période du réseau de 15,5 nm et un diamètre sphérique de 9 nm. Toutefois, le film dont les conditions sont optimisées en vue d'obtenir ce grain quasiment monocristallin possède environ trois couches de sphères. La gravure de cette mesostructure nécessite alors de connaître avec précision les épaisseurs des couches de nanosphères. Ainsi, il sera possible de transférer le motif obtenu par la première couche de sphère, en contact avec le substrat, dans le substrat de silicium grâce à un plasma d'oxygène.

III. Auto-assemblage d'un copolymère tribloc PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA présentant une nanostructure cylindrique, LDL_C

La création d'un réseau dense de trous ou de piliers dans un substrat utile pour l'industrie de la micro-électronique a aussi été démontré à plusieurs reprises en utilisant une mesostructure hexagonale cylindrique d'un copolymère à blocs. On peut citer par exemple les travaux de Park *et al.* qui ont exploité avec brio cette méthodologie [Park, 2008].

En employant une analyse similaire au copolymère LDL_S, nous avons déterminé les fractions volumiques des domaines de PLA et de PDMS, égaux à 27 et 73 % respectivement, et nous avons calculé le degré de polymérisation du LDL_C à 112, à partir des caractéristiques macromoléculaires obtenues par RMN ^1H et SEC. Ce dernier calcul nous permet d'accéder aisément à une estimation de la force de ségrégation du système LDL_C par le produit χN. Le

paramètre de Flory-Huggins du PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA, χ, étant égal à 1,4 à température ambiante, la valeur de χN_{LDLc} est de de 157. Tout comme le LDL_S, le tribloc cylindrique se trouve dans le régime de forte ségrégation de phase. Les analyses de SAXS et de MET montrent qu'à l'état massique, le LDL_C subit une ségrégation de phase conduisant à l'obtention de cylindres de PLA dans la matrice de PDMS avec une période de 15,5 nm et un diamètre moyen des cylindres de 10 nm. À présent, nous allons nous intéresser à l'auto-organisation du LDL_C sous forme de film mince.

III.1. Énergie de surface du substrat non neutralisée

III.1.a. Nanostructure de films minces de LDL_C après dépôt à la tournette

Dans le cas de copolymères à blocs présentant une mesostructure hexagonale compacte dans une configuration de film mince, la concentration de la solution est un facteur très important car elle influe directement sur l'épaisseur du film, et donc sur la commensurabilité entre l'épaisseur du film et la période du copolymère à blocs. Il convient ici de définir plus en détails les paramètres influençant la commensurabilité d'un tribloc ABA qui correspond à notre cas d'étude sur le copolymère LDL_C. Celle-ci dépend d'une part, des interactions préférentielles entre les blocs du CPB et les interfaces, et d'autre part, de l'épaisseur du film. De nombreuses études ont été menées sur la compréhension de ce phénomène pour des diblocs symétriques, c'est-à-dire présentant des mesostructures lamellaires [Maaloum, 1992; Carvalho, 1994; Fasolka, 2000], et elles ont été expliquées en détails dans le Chapitre I. Par la suite, des études se sont focalisées sur les diblocs cylindriques [Aissou, 2008; Tsarkova, 2012]. En revanche, le comportement de la mesostructure résultante en fonction de la variation de l'épaisseur des films de triblocs ABA symétriques, cylindriques par exemple, est moins bien compris [Willson, 2013] du fait des configurations permises ponts ou boucles des chaines de CPB.

La Figure III. 21 illustre les trois cas d'interactions préférentielles possibles avec les configurations des chaînes envisageables pour chacun : chaque bloc interagit avec une interface (mouillabilité asymétrique) ; le même bloc ségrége aux deux interfaces

(mouillabilité symétrique) ; ou encore, les interfaces ne présentent aucune affinité particulière avec les blocs et la surface est alors dite neutre. Les domaines de PDMS sont représentés sur la Figure III. 21 par la couleur bleue, et ceux du PLA par la couleur rose.

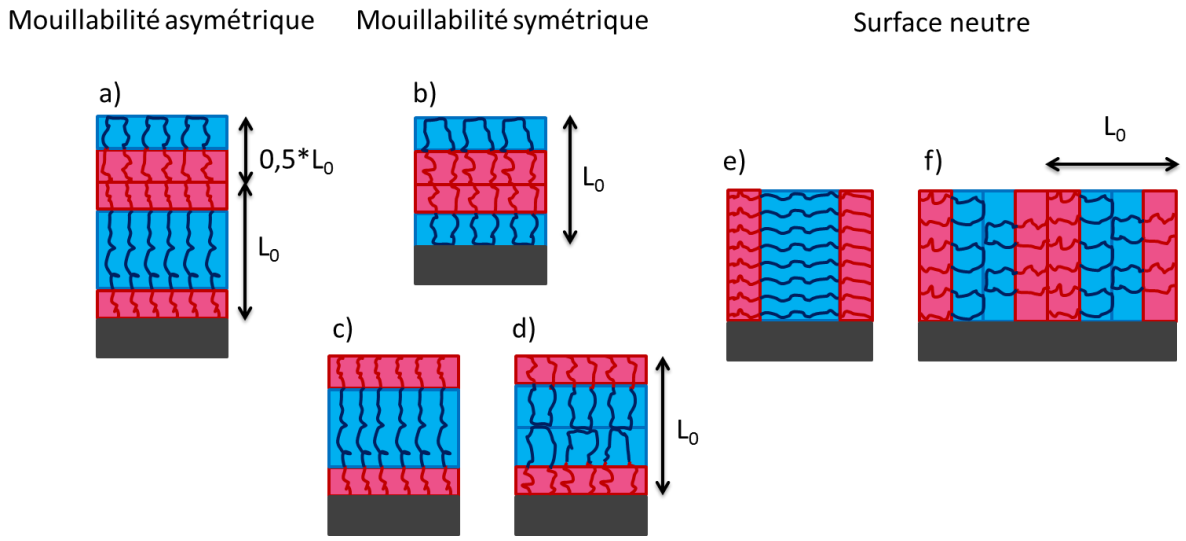


Figure III. 21 : Schématisation des configurations envisageables prises par les chaînes d'un tribloc ABA en fonction des interactions préférentielles entre les blocs de PLA et PDMS, en rose et bleu respectivement, et le substrat, en gris, et l'air.

Lorsque les blocs d'un CPB ont des énergies de surface différentes, celui qui a la plus faible valeur interagit préférentiellement avec l'air, formant ainsi une fine couche à la surface du film. Ceci a par exemple été observé par Rodwogin *et al.* [Rodwogin, 2010] pour le tribloc PLA-*b*-PDMS-*b*-PA s'auto-assemblant en nanostructure hexagonale de cylindres de PDMS dans une matrice de PLA. Par conséquent, sur le schéma (a), le PDMS est placé à l'interface film/air. Étant donné qu'il est le bloc central du tribloc, la seule manière possible d'avoir une fine couche de PDMS à la surface est que le tribloc se positionne en configuration boucle. L'épaisseur du film sera alors de (n+1/2)L_0, avec L_0 la période du CPB.

Lors d'une mouillabilité symétrique, un des deux domaines mouille préférentiellement les interfaces substrat/film et film/air. Si le PDMS se positionne aux deux interfaces comme sur l'image (b), les chaînes formeront une boucle pour les mêmes raisons que précédemment, et une fine couche de PDMS sera présente à chaque interface. L'épaisseur du film, pour satisfaire cette condition, sera alors de la forme nL_0. À contrario, si c'est le PLA qui se place aux deux interfaces, les chaînes peuvent adopter à la fois les configurations ponts et boucles, comme montré sur les images (c) et (d) respectivement. On retrouve une nouvelle fois une épaisseur du film préférentielle de la forme nL_0. Il est très

important de noter que ce type de mouillabilité (symétrique et asymétrique) des domaines aux interfaces conduira à une orientation parallèle de la mesostructure cylindrique par rapport au substrat.

Si les énergies interfaciales sont neutres vis-à-vis des blocs, une orientation perpendiculaire des domaines est très fortement favorisée pour les épaisseurs différentes de nL_0 et (n+1/2)L_0. Dans ce cas, la configuration des chaînes du PDMS n'est pas forcée par la commensurabilité avec l'épaisseur du film et les chaines peuvent former soit des boucles (cf. image (f)), soit des ponts (cf. image (e)).

Si l'épaisseur du film diverge de (n + 1/2)L_0, avec n=0, 1/2 ou 3/2, les chaînes doivent se compresser ou s'étirer, augmentant ainsi l'énergie libre du système (cf. Chapitre I). Des îlots ou des vallées vont alors se former pour minimiser l'énergie libre du film, avec des épaisseurs caractéristiques de (1/2, 1, 2…)L_0 [Aissou, 2008].

Le graphe(a) de la Figure III. 22 montre que l'épaisseur moyenne des films de LDL_C est proportionnelle à la concentration de la solution de dépôt, comme remarqué précédemment pour le LDL_S. Ensuite les images (b), (c) et (d) illustrent les homogénéités des films minces dont les épaisseurs moyennes sont de 17, 29 et 45 nm, correspondant donc à une monocouche, une bicouche et une tricouche de cylindres de PLA dans la matrice de PDMS, avec une période de 15,5 nm déterminée par SAXS. À partir de celles-ci, des coupes obtenues selon les lignes continues bleues sont présentées sur les images (e), (f) et (g) respectivement. Par ailleurs, sur chaque image de topologie (cf. images (b), (c) et (d)) ont été mis en exergue les îlots de couleur blanche (carrés noirs) et les vallées en marron (carrés bleus). Les images de phase (h) à (m) des nanostructures correspondantes à ces aires spécifiques ont leur encadré de la même couleur que les carrés des images de topologie, noirs et bleus.

Le film dont l'épaisseur moyenne (environ 17 nm) est de l'ordre de la période du copolymère (15,5 nm) apparaît sur l'image (a) inhomogène avec de nombreux contrastes dans l'image de topologie relevant ainsi la présence de nombreux îlots et vallées. On retrouve une hauteur moyenne entre ces terrasses supérieures et inférieures de l'ordre de 15 nm correspondant à la période intrinsèque du copolymère à blocs. Par ailleurs, on

observe sur les îlots (carré noir) une mesostructure cylindrique couchée (image (h)), alors que la mesostructure caractéristique des vallées est beaucoup plus désordonnée (image (k)). Ceci peut être relié à des problèmes de commensurabilité entre la période du copolymère à blocs et l'épaisseur du film. En effet, l'épaisseur du film dans les vallées doit correspondre à une demi-période. Des changements de mesostructures pour les zones de hauteurs différentes ont déjà été observés par d'autres équipes. On peut citer par exemple Tsarkova *et al.* qui ont observé une organisation cylindrique pour une épaisseur de film de $3/2L_0$ et une structure composée de demi-cylindres bien plus désordonnée pour une épaisseur de $1/2L_0$ [Tsarkova, 2012] ; ou encore Huinink *et al.* qui ont déterminé une transition ordre-ordre en fonction de l'épaisseur du film de cylindres vers une couche de lamelles perforées [Huinink, 2000]. Dans notre cas il semble donc qu'une mesostructure fortement désordonnée soit la résultante de cette variation d'épaisseur.

Lorsque l'épaisseur est d'environ 29 nm, donc à peu près $2L_0$, l'image (c) révèle quelques îlots d'une hauteur moyenne de 10 nm. Dans l'ensemble, ce film présente une bonne homogénéité. Enfin, une épaisseur moyenne de film d'environ 45 nm ($3L_0$) montre une homogénéité assez pauvre avec des trous d'environ 14 nm. Les différences de hauteur de 10 ou 14 nm correspondent approximativement à $1/2L_0$ et L_0. Toutefois, les nanostructures correspondantes aux îlots et vallées, montrées sur les images (i), (j) et (l), (m) respectivement sont des cylindres couchés. Elles ne semblent donc pas être influencées par les différences de hauteurs, contrairement à la nanostructure observée sur l'image (k), car les vallées ont des épaisseurs mesurant au minimum L_0.

En conclusion, les films minces de LDL_C présentent une nanostructure de cylindres couchés de PLA dans la matrice de PDMS, avec des vallées et des îlots mesurant soit $1/2L_0$, soit L_0. Pour des épaisseurs inférieures à L_0 les cylindres observés sont couchés, voire désordonnés, impliquant donc une mouillabilité asymétrique ou symétrique. Or, nous avons vu qu'il a été démontré à plusieurs reprises que le PDMS formait une fine couche à la surface des films, en raison de son énergie de surface plus faible. Par ailleurs, nous observons des différences de hauteur d'une demi-période. Nous pouvons donc en conclure que notre système présente une mouillabilité asymétrique.

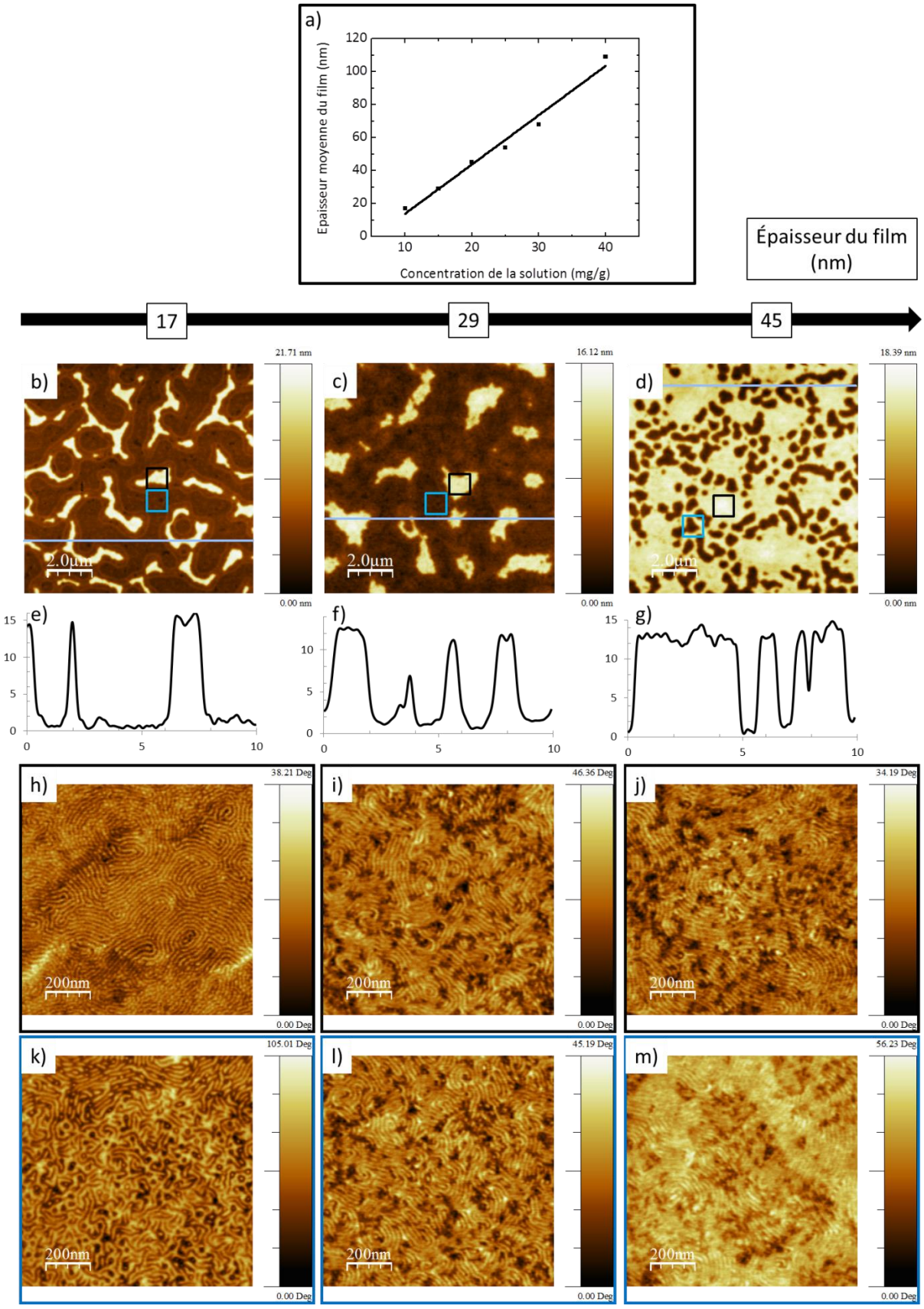


Figure III. 22 : (a) représente le graphe de l'épaisseur des films de LDL_C en fonction des concentrations des solutions. (b), (c), (d) et (e), (f), (g) respectivement sont les images AFM de topologie illustrant l'homogénéité des films minces de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film, et les coupes obtenues selon les lignes continues bleues. (h) à (m) sont les images de phase correspondant aux carrés noirs (îlots) et bleus (vallées) des images (b), (c) et (d).

III.1.b. *Effet d'une exposition des films minces de LDL_C à des vapeurs de solvant sur leurs nanostructures*

Une première approche afin d'obtenir un réseau hexagonal de cylindres de PLA orthogonaux dans la matrice de PDMS a été d'étudier l'auto-assemblage des films minces après une exposition à différents solvants. Dans le but d'étudier seulement l'effet de l'exposition d'une monocouche de cylindres aux vapeurs de solvants sur la nanostructure, le PGMEA a été choisi comme solvant de solubilisation des solutions. Trois solvants ont été sélectionnés selon leurs paramètres d'interactions $\chi_{PLA/solvant}$ et $\chi_{PDMS/solvant}$: l'heptane car il est fortement sélectif pour le PDMS, le PGMEA car il est considéré comme solvant θ pour le LDL_C, et l'acétone car il est fortement sélectif pour le PLA. Les nanostructures des films minces observées après 4 h d'exposition à ces vapeurs de solvant sont illustrées sur la Figure III. 23.

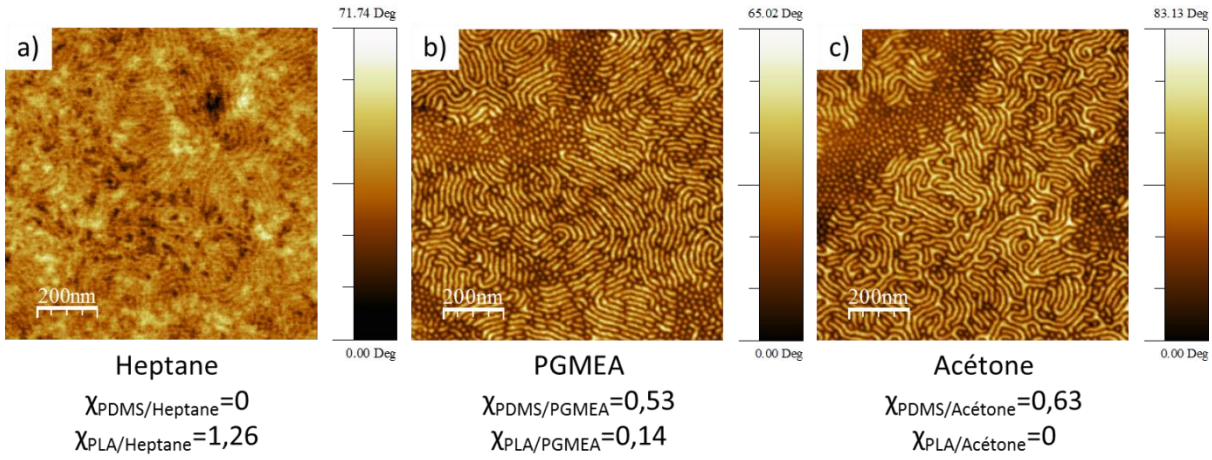


Figure III. 23 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de LDL_C observées après une exposition de 4 h à différents solvants.

Après 4 h d'exposition à des vapeurs d'heptane, la nanostructure observée sur l'image (a) est composée de cylindres couchés. Il semble donc qu'un solvant sélectif pour le PDMS n'ait pas une grande influence sur la nanostructure.

Les images (b) et (c) obtenues pour un solvant θ et un solvant sélectif pour le PLA respectivement montrent des mesostructures similaires composées majoritairement d'une phase de cylindres couchés mais avec des zones de cylindres verticaux.

Un point important à considérer ici, est la formation de cylindres verticaux. Au vu des résultats observés pour des films de LDL_S une question subsiste ici : est-ce que les disques de PLA correspondent à des cylindres verticaux ou à des sphères ?

Dans le cas du LDL_C, les images de MET obtenues sur des échantillons massiques, confirmées par les analyses de SAXS de 20 à 180°C, montrent une nanostructure hexagonale cylindrique, dont la T_{ODT} se situe entre 180 et 190°C (cf. Chapitre II). Toutefois, ces résultats sont significatifs d'un matériau subissant une montée en température et non une exposition à des vapeurs de solvant. De plus, d'après Horvat *et al.* [Horvat, 2007], la structure initiale du film a une grande influence sur les structures obtenues après traitement. Si la transition entre un cylindre parallèle et un cylindre vertical survient tout en laissant les cylindres verticaux interconnectés, c'est-à-dire que ces derniers sont très liés, alors l'espacement des cylindres couchés est plus grand que celui des cylindres verticaux, par un facteur 2/√3 (cf. Figure III. 24). L'espacement cylindrique, $c_{0\ exp}$, mesuré sur l'image (a) de la Figure III. 23 est de 18,3 nm, et l'espacement cylindrique, $a_{0\ exp}$, mesuré sur un hexagone de l'image (c), est d'environ 16 nm. Si on calcule la valeur théorique de $c_{0\ théo}$ à partir de l'espacement $a_{0\ exp}$ mesuré, on obtient $\frac{2*16}{\sqrt{3}} = 18{,}5$ nm, une valeur très proche de c_0 expérimental. Ces résultats confirment donc les analyses SAXS et MET, les cylindres couchés se transforment en cylindres verticaux et non en sphères.

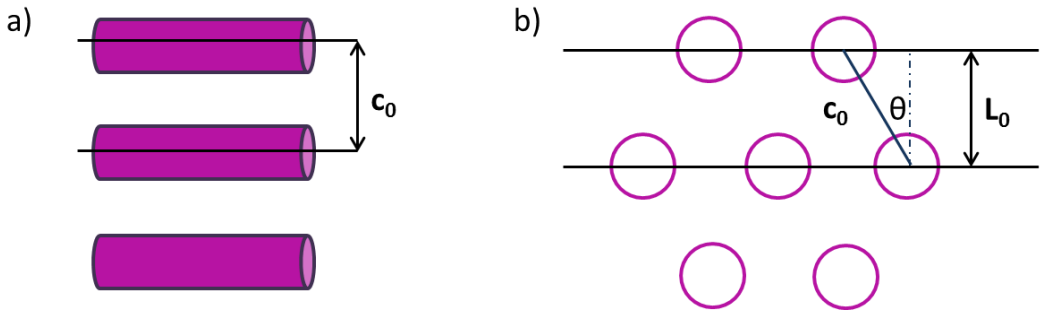


Figure III. 24 : Schéma de l'espacement cylindrique c_0 pour (a) des cylindres couchés, et (b) des cylindres orthogonaux.

En conclusion, l'exposition des films minces de LDL_C à des vapeurs de solvant ne permet pas d'obtenir un réseau hexagonal de cylindres verticaux de PLA. Ceci peut être dû à la dimension très petite des chaînes du copolymère à blocs et au fort paramètre de Flory-Huggins. En effet, nous avons vu dans le paragraphe précédent que le LDL_C présente une nanostructure de cylindres couchés de PLA après dépôt de la solution à la tournette

confirmant que le système est très fortement ségrégé. Lorsque le système possède une orientation de ses chaînes après l'étape de dépôt, il faut apporter une forte énergie au film afin de contrôler l'orientation des chaînes. Le principe d'un traitement par exposition à des vapeurs de solvant est de permettre aux molécules du solvant d'agir comme plastifiant sur les chaînes du CPB, et d'abaisser les Tg des blocs afin d'augmenter la mobilité des chaînes. Or, la Tg du PDMS dans le LDL_C est de -127°C et celle du PLA est de 25°C. Par conséquent, à température ambiante les molécules sont déjà mobiles, et ceci est d'autant plus vrai que les chaînes du LDL_C sont très petites.

Cependant, elle a mis en exergue la formation de cylindres verticaux. Confirmé par les analyses de SAXS et de MET, le calcul théorique de l'espacement cylindrique pour des cylindres couchés, à partir de celui mesuré pour les cylindres verticaux, a démontré que les domaines circulaires de couleur claire sont des cylindres verticaux de PLA et non des sphères.

III.1.c. Effet d'un recuit thermique sur la nanostructure de films minces de LDL_C

Une deuxième approche dans le but d'obtenir une nanostructure de cylindres orthogonaux de PLA dans la matrice de PDMS est de traiter thermiquement les films minces de LDL_C. Nous avons donc étudié la possibilité de contrôler la mesostructure du CPB et son orientation par l'utilisation de recuit thermique sur une plaque chauffante. Ce type de recuit permet une neutralisation des énergies interfaciales entre le film et l'air, et est couramment utilisé afin de promouvoir l'auto-organisation des copolymères à blocs. En effet, il permet d'accroître fortement la mobilité des chaînes de copolymères et est généralement conduit pour des températures comprises entre la Tg des blocs et la T_{ODT} du CPB. Les Tg des blocs du LDL_C étant comparables à celles du LDL_S, nous avons tout d'abord procédé au même recuit thermique, c'est-à-dire en utilisant une température de 80°C durant 5 min et 1 h. Les nanostructures des films de LDL_C n'ont pas connu de changements significatifs lors de ces recuits. Ceci peut être relié à la T_{ODT} déterminée lors des expériences de SAXS en température et se situant entre 180 et 190°C ; la température de 80°C utilisée pour le recuit est trop éloignée de la T_{ODT} pour permettre une mobilité hautement accrue des chaînes de

CPB. En effet, la meilleure organisation d'un film de CPB s'obtient lorsque la température de recuit thermique est proche de la T_{ODT}, car les chaînes ont alors un maximum de degré de liberté [Zhou, 2010]. Une hausse de la température à 140°C, combinée à différents temps de recuit thermique, de 10 min à 5 h, montre la transition des cylindres parallèles au substrat vers des cylindres orientés verticalement avec l'augmentation du temps de recuit à 5 h, comme illustré sur la Figure III. 25.

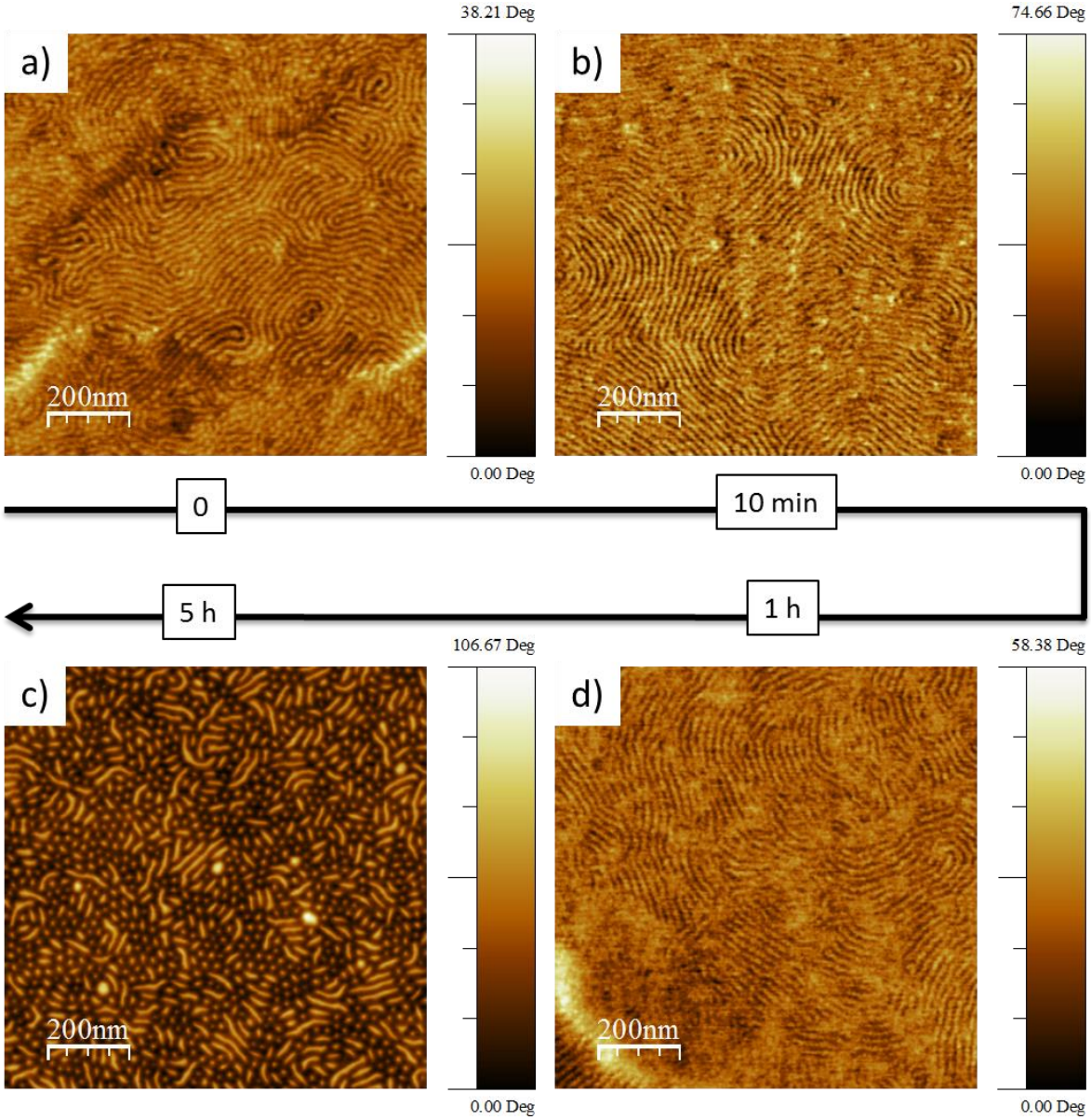


Figure III. 25 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure d'une monocouche de LDL_C en fonction de la durée d'un recuit thermique sur une plaque chauffante à 140°C.

Il apparait donc qu'un traitement thermique à 140°C d'une monocouche de LDL_C ne permet pas le contrôle de l'orientation des chaînes. Deux possibilités peuvent être à l'origine de cette observation. L'effet de confinement d'une monocouche peut être la première raison envisagée. En effet, nous avons vu dans le paragraphe III.1.a que le substrat a un effet important sur l'organisation du film lorsque celui-ci ne possède qu'une couche de cylindres. La deuxième explication peut être due à l'énergie des domaines de PDMS et de PLA qui ne sont pas neutralisés par rapport à l'air. She *et al.* [She, 2013] ont démontré récemment qu'un traitement thermique à haute température permet d'égaliser les énergies de surfaces des blocs, et ainsi, de neutraliser les énergies interfaciales entre le film et l'air. Il convient alors de comparer les énergies de surfaces des films minces des homopolymères PDMS et PLA en fonction de la température du recuit thermique. Les valeurs obtenues sur la Figure III. 26, qui ont été mesurées par goniométrie (cf. Chapitre VI), montrent qu'à température ambiante le PLA et le PDMS ont des énergies de surface de 40 et 34 mN/m. On peut noter ici que l'énergie de surface mesurée pour le PDMS est légèrement supérieure à celle énoncée dans la littérature [Rodwogin, 2010]. Lorsque la température du recuit thermique augmente, les énergies de surface du PDMS et du PLA diminuent. Ainsi, pour une température de 180°C, elles s'égalisent, neutralisant alors les énergies interfaciales entre le film mince de LDL_C et l'air.

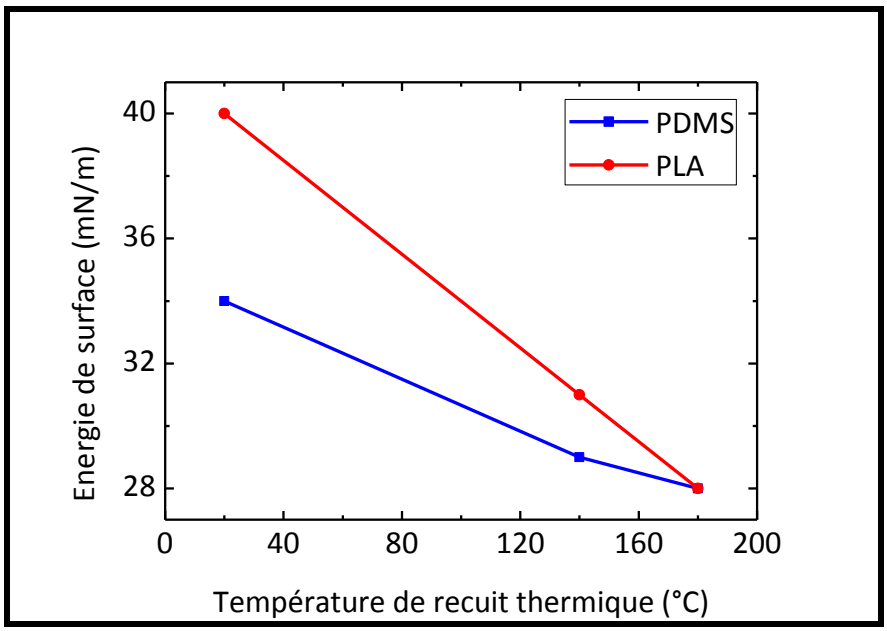


Figure III. 26 : Graphe des énergies de surface des films minces des homopolymères PDMS et PLA mesurées par goniométrie en fonction de la température du recuit thermique.

Afin de poursuivre notre étude, nous avons augmenté l'épaisseur du film à deux couches de cylindres, et avons comparé les nanostructures des films obtenues pour une monocouche et une bicouche, après un recuit thermique d'une durée de 1h30 à 140 et 180°C, comme illustré sur la Figure III. 27.

Premièrement, une majorité de cylindres couchés est observée pour une épaisseur de film de 17 nm sur l'image (a). En revanche, la mesostructure observée sur l'image (b) pour une bicouche après le traitement thermique à 140°C est composée d'une mixité de cylindres orientés parallèlement et perpendiculairement à la surface. L'augmentation de l'épaisseur du film permet donc un meilleur contrôle de l'orientation des chaînes, mais ce n'est pas encore suffisant.

Ensuite, la température est augmentée à 180°C. Les films mesurant 17 et 32 nm, correspondant aux images (c) et (d) respectivement, sont auto-organisés en cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface dans une matrice de PDMS avec une période moyenne entre les cylindres de 22 nm et un diamètre moyen des cylindres de 11,5 nm. Ces valeurs sont plus élevées que celles obtenues par analyses SAXS ou MET, qui sont de 15,5 et 10 nm respectivement. Par conséquent, un traitement thermique à 180°C permet le contrôle de l'orientation des chaînes, mais le niveau d'organisation doit être amélioré. Cependant, She *et al.* [She, 2013] ont démontré sur leur système PS-*b*-PLLA que cette neutralisation interfaciale n'a pas d'influence sur les interactions préférentielles entre le film et le substrat. Par conséquent, les orientations verticales des cylindres visibles à la surface de leurs films ne sont pas constatées à l'interface film/substrat. Il est alors fortement envisageable que pour notre système non plus les énergies interfaciales substrat/film ne soient pas neutralisées. Ces accroissements de la période et du diamètre des cylindres pourraient s'expliquer par le gonflement des chaînes des domaines du PLA dû à la neutralisation des énergies interfaciales des blocs à la surface avec l'air mais pas entre les blocs et le substrat.

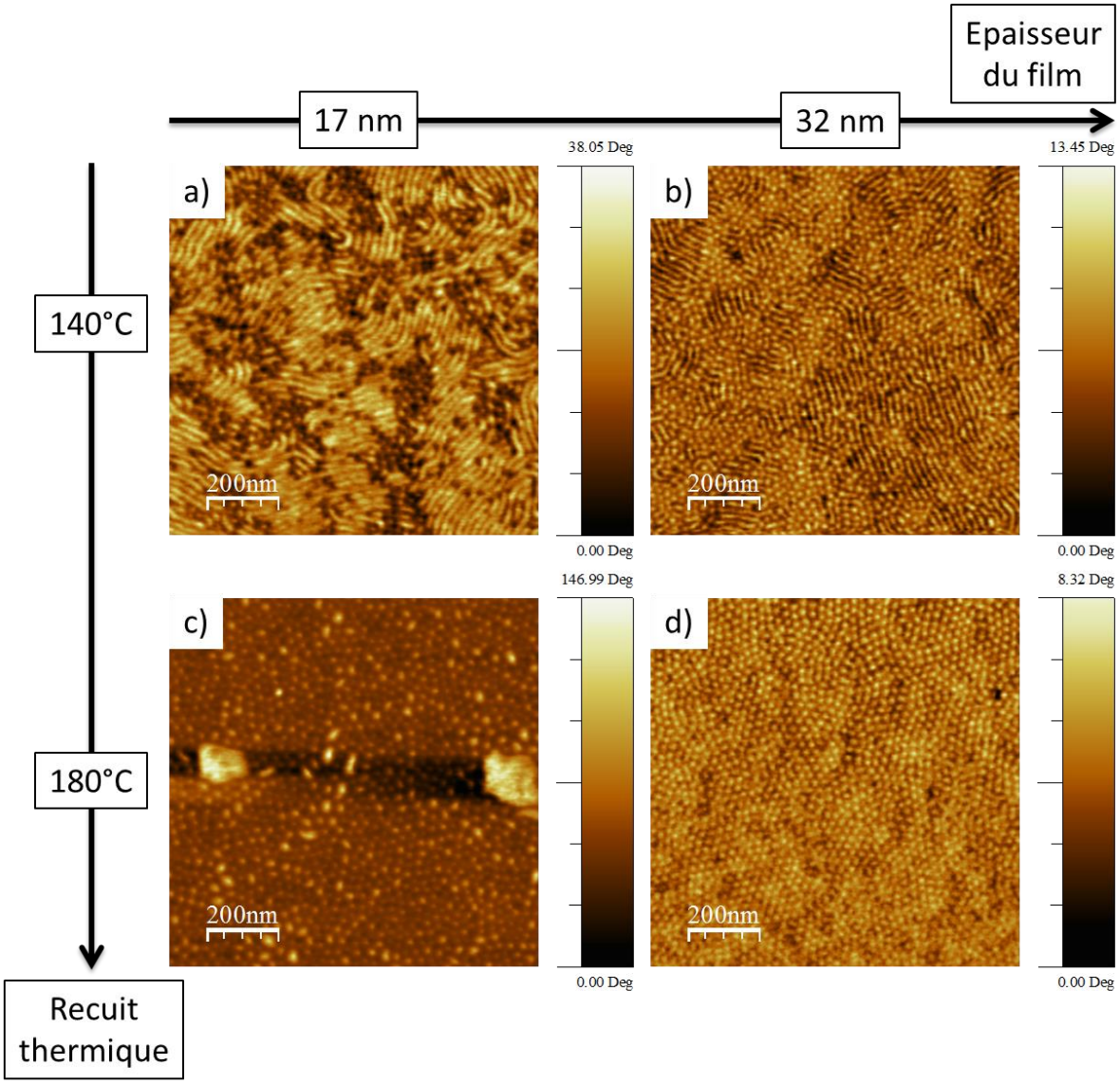


Figure III. 27 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure des films minces de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film et de la température du recuit thermique d'une durée de 1h30.

En conclusion, l'orientation des domaines des films de LDL_C présentant une épaisseur d'une monocouche ou de deux couches de cylindres peuvent être contrôlées par un traitement thermique durant 1h30 à 180°C grâce à la neutralisation des énergies interfaciales film/air à cette température et à la proximité de la T_{ODT} permettant une forte mobilité des chaînes. Toutefois, ces mesostructures présentent quelques défauts pouvant être reliés à la non-optimisation des énergies interfaciales au niveau de l'interface substrat/film. Par conséquent, la neutralisation des énergies interfaciales entre le film et le substrat est apparu comme une voie d'amélioration afin d'obtenir un réseau de cylindres de PLA orientés verticalement par rapport au substrat et de moindre défectivité. De plus ce

type de méthodologie nous confortera quant à la formation d'une mesostructure présentant une orientation verticale dans toute l'épaisseur du film.

III.2. Énergie de surface du substrat neutralisée

La neutralisation des énergies interfaciales substrat/film s'avère intéressante dans le cas d'une nanostructure cylindrique puisqu'elle peut modifier fortement le comportement d'auto-assemblage du CPB et son orientation vis-à-vis du substrat. Pour une morphologie cylindrique, l'orientation des chaînes peut conduire à des cylindres verticaux ou horizontaux (cf. Figure III. 21). Dans le chapitre I sont montrées différentes méthodologies utilisées dans la littérature, comme par exemple le greffage d'une SAM [Niemz, 2006] ou le mélange d'un homopolymère avec le CPB [Kitano, 2007; Tureau, 2012]. La plus commune est le greffage d'une brosse de polymères statistiques. Par exemple, Mansky *et al.* [Mansky, 1997a] ont démontré qu'en variant la composition de la brosse greffée de PS-*stat*-PMMA, l'énergie de surface du substrat pouvait être neutralisée vis-à-vis des deux constituants du copolymère à blocs PS-*b*-PMMA. Grâce à un recuit thermique à forte température les groupements -OH des bouts de chaînes du copolymère statistique réagissent avec les groupements silanols à la surface du substrat à travers une réaction de condensation [In, 2006]. Les chaînes sont alors greffées au substrat et ne peuvent plus être retirées lors de solubilisation supplémentaire. Néanmoins, la synthèse d'un copolymère statistique avec les mêmes monomères que le copolymère à blocs se révèle parfois très compliquée, voire impossible. C'est le cas pour les monomères d'hexaméthylcyclotrisiloxane (D_3) et du lactide.

Une alternative a été envisagée durant ce projet de thèse : neutraliser les énergies interfaciales de films minces de LDL_C par une brosse de PS-*stat*-PMMA. Une étude sur l'auto-organisation de LDL_C en fonction de la composition de brosses de PS-*stat*-PMMA fournis par Arkema a donc été menée. De la même manière, des brosses des homopolymères PDMS-OH et PLA-OH ont aussi été envisagées. Par exemple, Borah *et al.* [Borah, 2013a] ont montré dernièrement un contrôle de l'orientation des domaines cylindriques de PS-*b*-PDMS grâce au greffage d'une brosse de PDMS-OH.

Techniquement, des solutions de PS-*stat*-PMMA de 20 mg/g dans du PGMEA ont été déposées à la tournette sur des substrats de silicium avec une vitesse de 1500 rpm. Les films ont ensuite été recuits dans une étuve sous vide à 170°C durant 48 h. Afin de s'assurer du greffage des brosses de PS-*stat*-PMMA aux substrats de silicium, nous avons mesuré les énergies de surface des films après les avoir rincé dans un bain de PGMEA. La courbe des énergies de surface des copolymères statistiques en fonction de la fraction volumique de PS, fv_{PS}, contenu dans celui-ci est illustrée sur la Figure III. 28. L'énergie de surface du film est de 45 mN/m pour une fv_{PS} = 0 %, et diminue avec l'augmentation de fv_{PS}. Ainsi, pour fv_{PS} = 100 % l'énergie de surface du film est de 41 mN/m. Par ailleurs, l'énergie de surface d'un substrat de silicium est de 60 mN/m (cf. Tableau III. 1), le graphe de la Figure III. 28 montre donc que les brosses sont bien greffées à la surface.

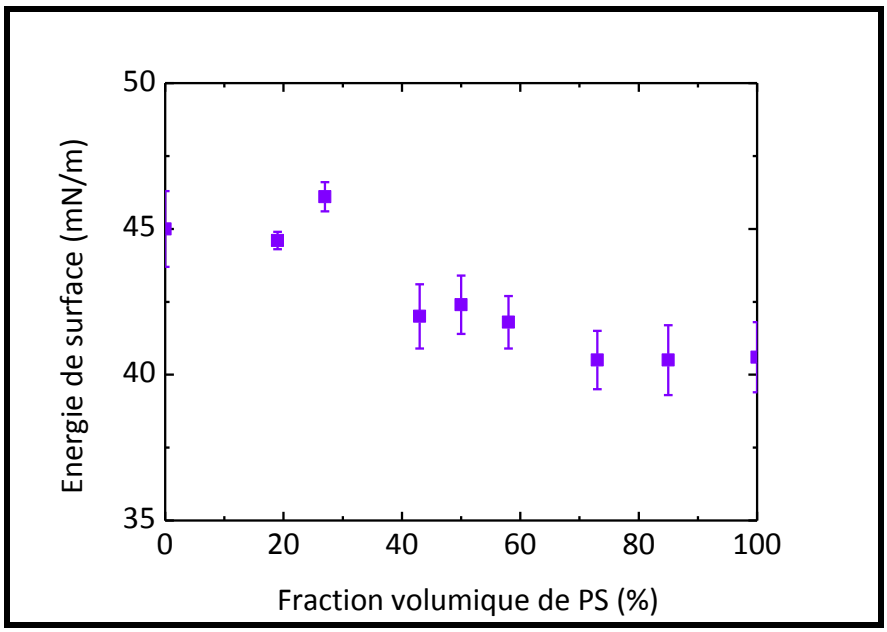


Figure III. 28 : Graphe des énergies de surface des films de copolymères statistiques PS-*stat*-PMMA en fonction de la fraction volumique en PS.

De la même façon, les énergies de surface du PDMS-OH et du PLA-OH après rinçage ont été mesurées égales approximativement à 20 et 41 mN/m respectivement. Ces résultats sont en accord avec les énergies de surface données dans la littérature pour le PS, PMMA, PDMS et PLA de 40,7, 41,1, 20,2 et 40 mN/m respectivement [Wu, 1989; Andersen, 2001; Rodwogin, 2010].

Lorsque la brosse de copolymère statistique est greffée au substrat de silicium, le film interagit avec le copolymère et non plus avec le silicium. Dans le but d'avoir une estimation de la composition d'une brosse neutre pour le film de LDL_C, nous avons calculé les énergies interfaciales entre les films des homopolymères de PDMS et PLA et chacun des films de PS-*stat*-PMMA à partir de l'Equation III. 3 [Keen, 2012] :

Equation III. 3

$$\gamma_{polymer-surface} = \gamma_{polymer} + \gamma_{surface} - \frac{4\gamma^d_{polymer}\gamma^d_{surface}}{\gamma^d_{polymer}+\gamma^d_{surface}} - \frac{4\gamma^p_{polymer}\gamma^p_{surface}}{\gamma^p_{polymer}+\gamma^p_{surface}}$$

Où $\gamma_{polymer-surface}$ est l'énergie interfaciale entre le PDMS ou le PLA et le substrat modifié avec le copolymère statistique ; γ est l'énergie totale de la surface, et, γ^d et γ^p sont les composantes dispersives et polaires de l'énergie totale de la surface. Le graphe de la Figure III. 29 reporte les énergies interfaciales calculées en fonction de la composition en polystyrène des copolymères statistiques. L'énergie interfaciale du PDMS, $\gamma_{PDMS-surface}$, est maximale pour une brosse composée de 0 % de PS, et diminue avec l'augmentation de fv_{PS} dans la brosse. L'énergie interfaciale du PLA, $\gamma_{PLA-surface}$, a le même comportement jusqu'à environ 70 % de PS. Et, de cette composition à 100 % de PS, elle ne varie quasiment plus. Elle devient donc supérieure à l'énergie interfaciale du PDMS. D'autre part, entre 70 et 100 % de PS, les énergies interfaciales du PDMS et du PLA sont très proches, suggérant que les interactions entre ces blocs et la surface du substrat devraient être neutralisées pour des compositions de la brosse se situant dans cette tranche.

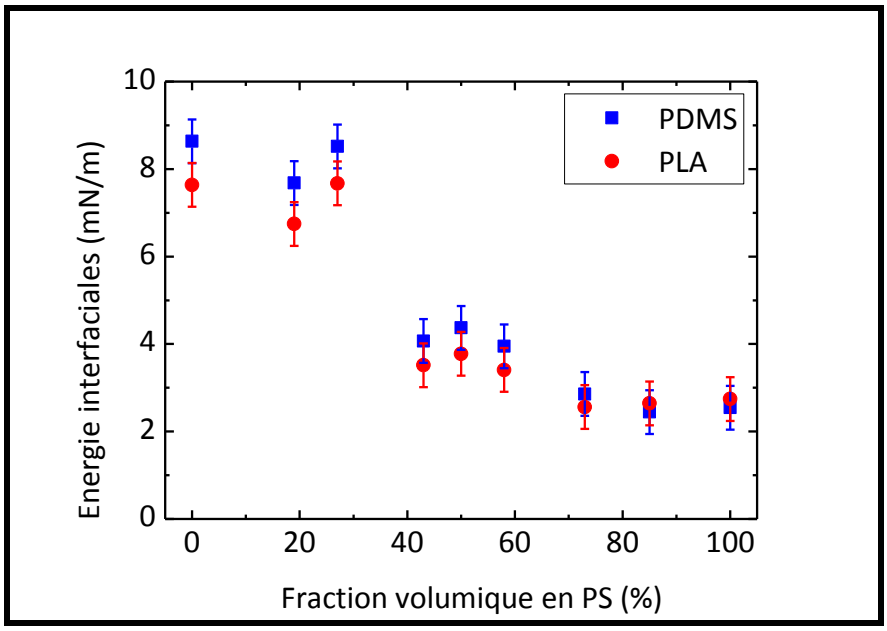


Figure III. 29 : Calculs des énergies interfaciales entre le PDMS ou le PLA et les brosses de PS-*stat*-PMMA à partir de l'Equation III. 3.

III.2.a. Nanostructure de films minces de LDL_C après dépôt à la tournette

La Figure III. 30 montre les nanostructures des films de LDL_C obtenues d'une part, en fonction de la fraction volumique de PS (en %) de la brosse de copolymère statistique greffée au substrat, et d'autre part, des brosses d'homopolymère de PLA ou de PDMS. Les copolymères statistiques sont nommés SM_X où *SM* est le diminutif de PS et PMMA respectivement et *x* correspond à la fraction volumique en PS. Un total de neufs brosses ont été sélectionnées avec une fv_{PS} comprise entre 0 et 100 %.

Lorsqu'aucun traitement de recuit n'est appliqué après le dépôt des films sur le substrat modifié, les mesostructures des films de LDL_C d'une épaisseur de 29 nm sont similaires à celle obtenues sans l'utilisation des brosses (cf. Figure III. 22 (i) et (l)), c'est-à-dire composées de cylindres de PLA horizontaux. Cette constatation est valable quelle que soit la brosse employée comme illustré sur la Figure III. 30 pour les brosses de PS-*stat*-PMMA et celles des homopolymères PDMS et PLA. Par conséquent, la modification de l'énergie interfaciale au niveau substrat/film ne permet pas à elle seule de contrôler l'orientation de la mesostructure du copolymère LDL_C. Ainsi, même si ces brosses produisent un effet au niveau

de cette interface, cet effet n'est pas transféré jusqu'à la surface libre du film de copolymère.

C'est pourquoi dans la suite de notre étude, nous avons envisagé la combinaison des brosses avec des traitements de recuit par voie thermique.

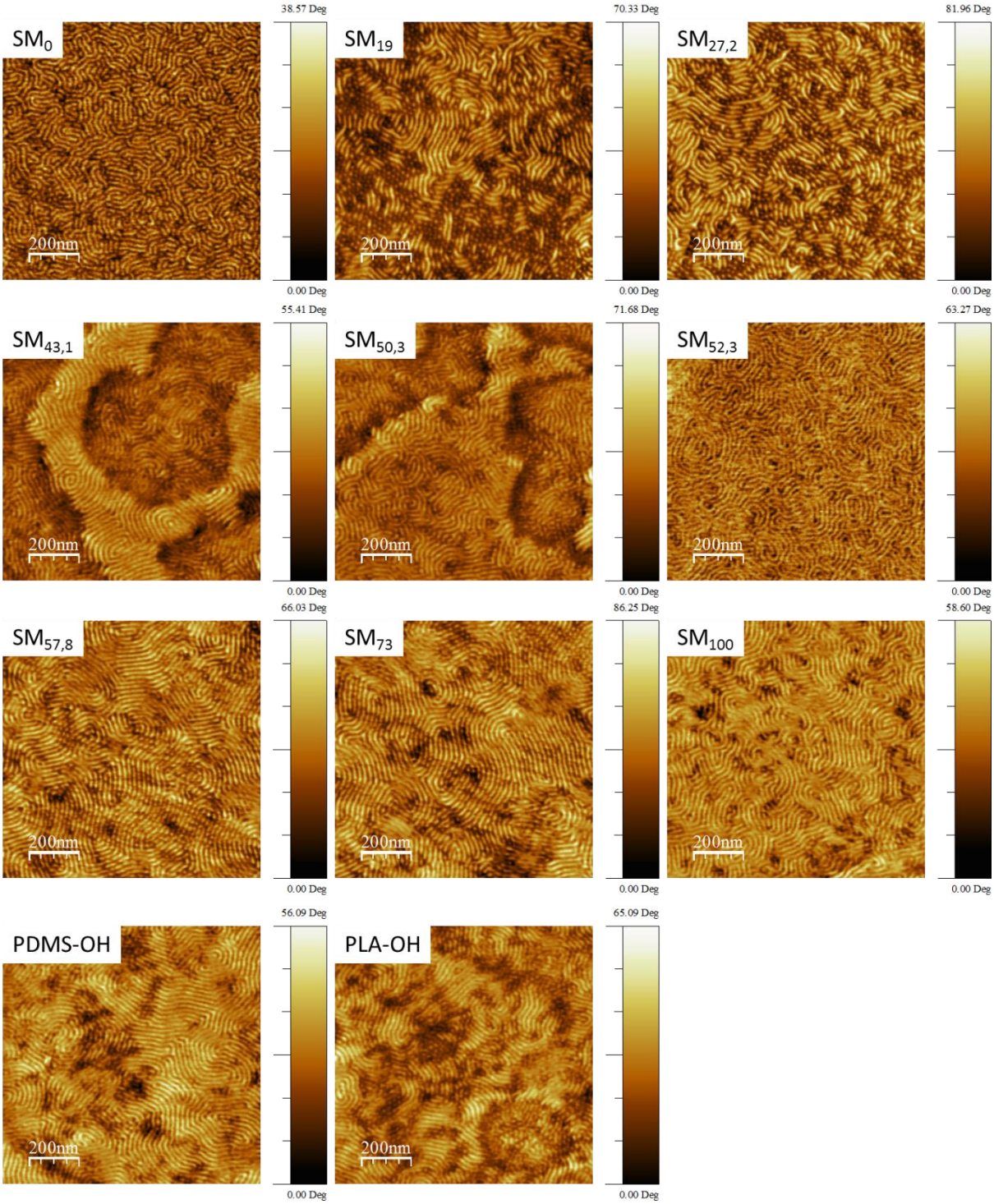


Figure III. 30 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_C en fonction de fv_{PS} contenus dans la brosse de copolymère statistique, et des brosses des homopolymères PDMS-OH et PLA-OH. L'épaisseur initiale des films est de 29 nm. Les films n'ont subi aucun traitement thermique.

III.2.b. Effet de la combinaison d'une brosse et d'un recuit thermique sur la nanostructure de films minces de LDL_C

En raison des résultats obtenus lorsque l'énergie interfaciale substrat/film n'est pas neutralisée, nous avons décidé de combiner le recuit thermique d'une durée de 1h30 à 180°C, qui a permis de neutraliser les énergies interfaciales film/air, avec le greffage de brosses. Ainsi, des brosses identiques au paragraphe précédent ont été utilisées pour cette étude, et des films avec une épaisseur de 29 nm, autorisant deux couches de cylindres, ont été déposés sur celles-ci. Les films ont ensuite été recuits sur une plaque chauffante à 180°C durant 1h30. Les nanostructures de ces films sont présentées sur la Figure III. 31.

Une mesostructure composée d'une majorité de cylindres verticaux avec quelques cylindres couchés est observée lorsqu'une brosse de PMMA, de PS ou de PDMS sont greffées au substrat. Des auto-assemblages de réseaux hexagonaux de cylindres de PLA orientés perpendiculairement à la surface dans la matrice de PDMS sont observés pour les brosses dont fv_{PS} est comprise entre 19 et 73 % et pour une brosse de PLA. Toutefois, les nanostructures présentant les images 2D-FFT les plus ordonnées sont obtenues pour une brosse de $SM_{52,3}$ et une brosse de PLA.

Premièrement, ces résultats confirment que des interactions préférentielles entre les domaines de LDL_C et un environnement favorable au PDMS, comme c'est le cas ici par le greffage d'une brosse de PDMS, ne permettent pas l'obtention de cylindres verticaux sur toute la surface du film, même lorsque les énergies interfaciales film/air sont neutralisées. Deuxièmement, le fait d'observer une nanostructure hexagonale de cylindres verticaux de PLA grâce au greffage d'une brosse de copolymère statistique PS-*stat*-PMMA confirme que la neutralisation des énergies interfaciales substrat/film dépend seulement de l'énergie de surface du substrat et peut être variée par la composition de la brosse. Enfin, la brosse de SM_X qui permet la neutralisation des énergies interfaciales entre le substrat et le film de LDL_C est $SM_{52,3}$, elle contient donc 52,3 % de PS. Or, d'après la Figure III. 29 les brosses qui permettent la neutralisation des énergies interfaciales substrat/film de PLA/PDMS contiennent entre 70 et 100 % de PS. Dans le cas des films minces de LDL_C, la nanostructure de LDL_C observée sur une brosse SM_{73} est fortement polycristalline, et celle sur une brosse SM_{100} n'est pas ordonnée, et montre quelques courts cylindres couchés.

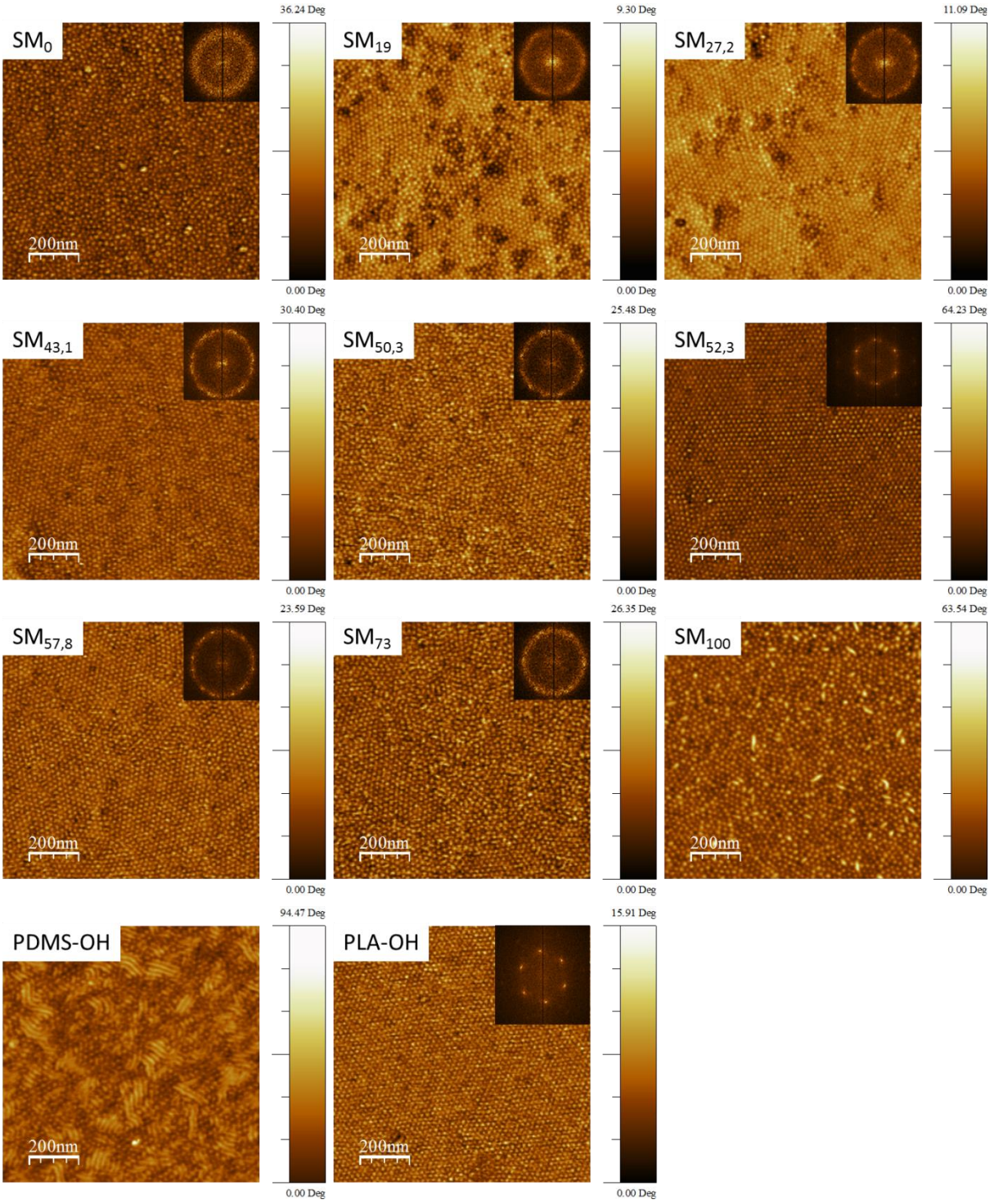


Figure III. 31 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films de LDL_C en fonction de fv_{PS} contenus dans la brosse de copolymère statistique, et des brosses des homopolymères PDMS-OH et PLA-OH. L'épaisseur initiale des films est de 29 nm. Les films sont recuits thermiquement à 180°C durant 1h30. En encart se situent les images 2D-FFT.

La brosse de $SM_{52,3}$, permettant la neutralisation des énergies interfaciales entre le substrat et le film de LDL_C, a été sélectionnée pour approfondir l'étude quant à l'auto-organisation des films minces de LDL_C en fonction des énergies interfaciales substrat/film et

film/air. Afin de confirmer les résultats observés précédemment, c'est-à-dire la neutralisation des énergies film/air pour un traitement thermique à 180°C durant 1h30, une étude identique à la Figure III. 25 a été menée et est présentée sur la Figure III. 32. Des monocouches de LDL_C ont été déposées sur des brosses de $SM_{52,3}$, puis les films ont été recuits thermiquement à 140°C durant 10 min, 1 h et 5 h.

Avant d'être recuit thermiquement à 140°C, le film de LDL_C sur la brosse de $SM_{52,3}$ (cf. image (a)) montre une nanostructure composée de cylindres verticaux et horizontaux, tandis qu'un film de LDL_C sur un substrat de silicium possède seulement des cylindres couchés (cf. Figure III. 25 (a)). Par conséquent, avant la neutralisation des énergies interfaciales film/air, le film de LDL_C est déjà influencé par la brosse. En augmentant le temps du recuit thermique, la proportion de cylindres verticaux s'accroit à la surface du film. Ainsi, après 5 h à 140°C le film montre une majorité de cylindres verticaux et quelques courts cylindres couchés (cf. image (c)). La nanostructure du film de l'image (c) est fortement polycristalline avec des défauts, confirmant qu'un traitement thermique à 140°C ne permet pas la neutralisation des énergies interfaciales film de LDL_C/air.

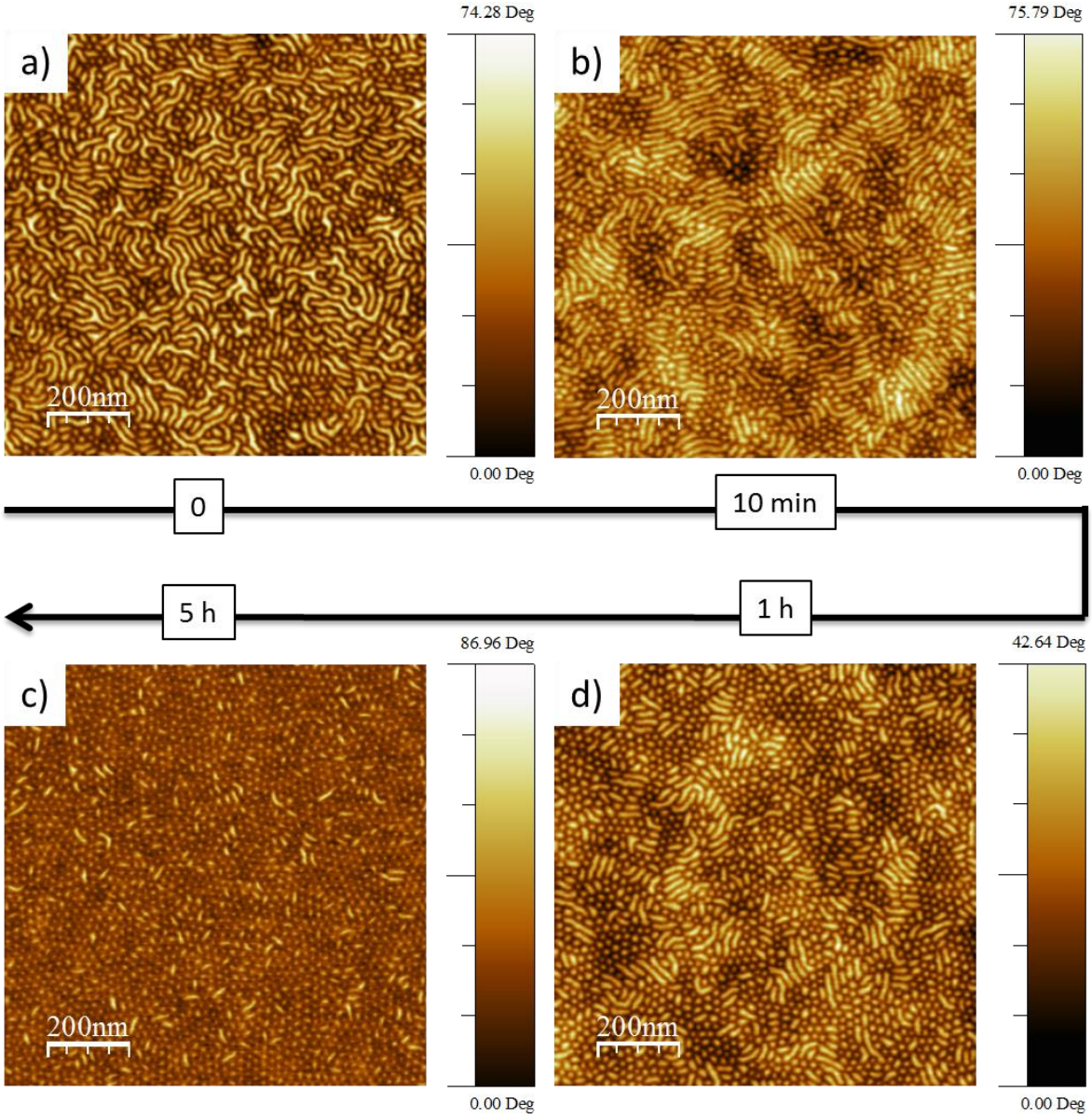


Figure III. 32 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure d'une monocouche de films de LDL_C en fonction de la durée du recuit thermique à 140°C. Le substrat de silicium est greffé par une brosse de $SM_{52,3}$.

Enfin, une dernière étude a été menée sur la Figure III. 33 dans le but de confirmer le fait qu'un film composé de deux couches de cylindres autorisait la meilleure auto-organisation. Ainsi, des films de LDL_C formant une monocouche, une bicouche et une tricouche ont été déposés sur des brosses de $SM_{52,3}$, puis ont été recuits thermiquement à 180°C durant 1h30.

Une monocouche de LDL_C dont la nanostructure est illustrée sur l'image (a), montre quelques défauts, confirmant l'effet de confinement du substrat sur une monocouche. La nanostructure observée pour la bicouche sur l'image (b), aussi observée sur la Figure III. 31, correspond à un réseau hexagonal de cylindres de PLA dans la matrice de PDMS, et la FFT

obtenue montre six points de diffractions du plan (100), ainsi que des points de diffraction des plans (110) et (200) [Niihara, 2008], confirmant le réseau quasi cristallin de ce film. En revanche, lorsque le film possède trois couches de cylindres, la nanostructure observée sur l'image c montre un réseau polycristallin.

Par ailleurs, les périodes, *L*, de ces nanostructures ont été mesurés à partir des images, et il apparait que *L* diminuent lorsque le niveau d'ordre augmente. Ainsi, *L* obtenues pour les images (b) et (c) sont de 17,9 et 18,3 nm respectivement. On peut donc supposer que lors de la formation d'un cristal parfait, la période sera proche de la valeur déterminée par SAXS, à savoir 15,5 nm.

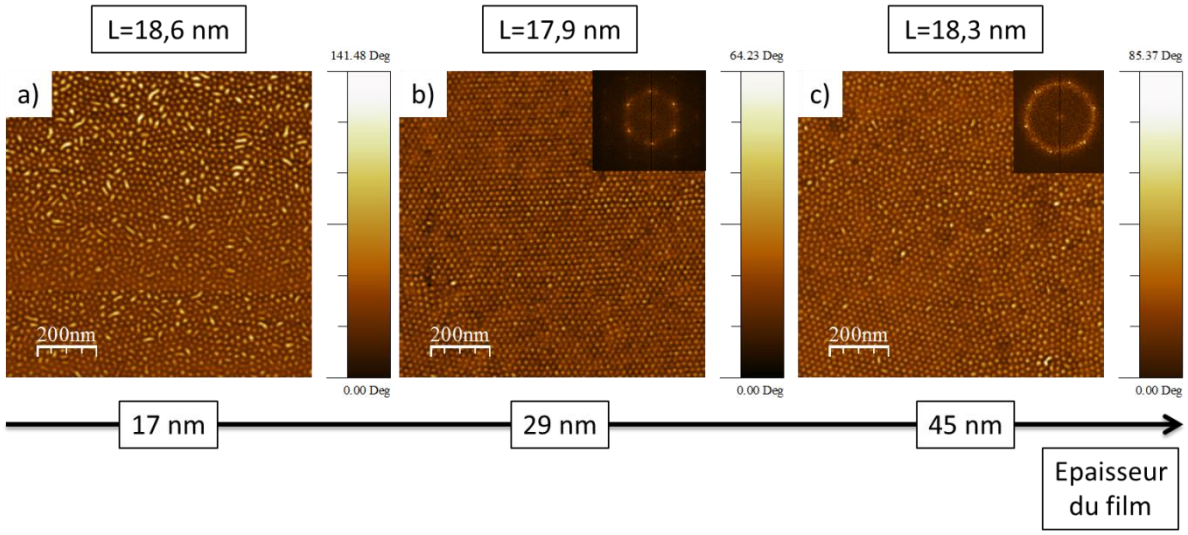


Figure III. 33 : Images AFM de phase illustrant la nanostructure de films minces de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film après un traitement thermique à 180°C durant 1h30. Le substrat de silicium est greffé d'une brosse de $SM_{52,3}$.

III.3. Conclusion

Le LDL_C présente donc un réseau hexagonal de cylindres de PLA dans une matrice de PDMS. Lorsque les énergies interfaciales ne sont pas neutralisées, les domaines de PLA s'orientent parallèlement au substrat.

Lors de ces études nous avons montré qu'un traitement thermique à une température très proche de la T_{ODT} du CPB permettait de neutraliser les énergies interfaciales entre chacun des domaines et l'air, autorisant ainsi le contrôle de l'orientation des chaînes à la surface du film de LDL_C.

Par ailleurs, nous avons réussi à neutraliser les énergies interfaciales entre le substrat et le film de LDL_C grâce au greffage d'une brosse de copolymère statistique PS-*stat*-PMMA ou d'une brosse de PLA. Cette découverte ouvre la recherche scientifique car les énergies interfaciales substrat/film des films de copolymères à blocs, dont la polymérisation en copolymère statistique est très difficile à concevoir, peuvent être neutralisées grâce au greffage d'une brosse de copolymères statistiques de PS-*stat*-PMMA, tout en variant la composition de la brosse.

De plus, il a été démontré que la nanostructure d'une monocouche de LDL_C est considérablement affectée par son confinement vis-à-vis du substrat.

En conclusion, un film mettant en évidence un réseau quasi cristallin de cylindres de PLA dans la matrice de PDMS a été obtenu grâce à la combinaison du greffage d'une brosse de PS-*stat*-PMMA contenant 52,3 % de PS, et d'un recuit thermique du film, d'une épaisseur de 29 nm, à 180°C durant 1h30.

IV. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons étudié les auto-assemblages de deux copolymères à blocs de PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA. Le LDL_S présente une nanostructure sphérique de PLA dans la matrice de PDMS organisée dans un réseau hexagonal, confirmant l'analyse SAXS illustrée dans le chapitre II. Le LDL_C montre un réseau hexagonal de cylindres de PLA dans la matrice de PDMS, confirmé aussi par SAXS et MET.

Dans le cas du LDL_S nous avons observé des films présentant deux phases métastables quand les films ne subissent aucun post-traitement : une phase composée de courts cylindres couchés, et une phase sphérique. Cet état métastable est dû au gradient de concentration survenant lors de l'évaporation du solvant pendant le dépôt de la solution contenant le polymère. Ensuite, nous avons étudié l'influence d'une exposition des films de LDL_S à des vapeurs de solvant. Ainsi, une transition ordre-ordre des sphères vers des cylindres de PLA a été observée après une exposition de 14 h à des vapeurs de MEK, due à un gonflement des chaînes du PLA. En revanche, la combinaison d'une modification chimique de l'énergie de surface du substrat de silicium par un bain de PGMEA avec un

traitement thermique du film de LDL_S à 80°C pendant 5 min permet la formation d'un réseau hexagonal sphérique présentant quasiment un seul grain. Par ailleurs, nous avons démontré que ni l'épaisseur du film, ni une température supérieure à 80°C, ni un temps de recuit thermique supérieur à 5 min autorisaient une meilleure auto-organisation. Cela est dû à la diffusion des chaînes qui atteint sa saturation d'autant plus rapidement que les chaînes du LDL_S sont très petites d'une part, et fortement en contact grâce à leurs configurations ponts et boucles.

Le LDL_C montre une nanostructure de cylindres de PLA couchés dans la matrice de PDMS lorsqu'aucun post-traitement n'est entrepris, et ceci pour une épaisseur formée d'une monocouche, une bicouche et une tricouche. Nous avons démontré que la neutralisation des énergies interfaciales entre le substrat et le film d'une part, et le film et l'air d'autre part, sont indispensables. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet d'un recuit thermique, et découvert que la neutralisation des énergies interfaciales film/air est possible pour une température très proche de la T_{ODT} du LDL_C, c'est-à-dire 180°C. Puis, nous avons montré que le greffage d'une brosse de copolymère statistique de PS-*stat*-PMMA contenant environ 52 % de PS ou une brosse d'homopolymère PLA permet la neutralisation des énergies interfaciales substrat/film de LDL_C. Ainsi, la combinaison de la brosse et du traitement thermique aboutit à la création d'un quasi parfait réseau hexagonal de cylindres orthogonaux de PLA dans la matrice de PDMS.

À notre connaissance, obtenir une neutralisation des énergies interfaciales entre un copolymère à blocs et le substrat par le greffage d'un copolymère statistique dont les motifs répétitifs sont différents des blocs du CPB est démontré pour la première fois dans la littérature. À notre connaissance, à l'heure actuelle au moins un des motifs répétitifs composant le copolymère statistique est identique à l'un des blocs contenus dans le CPB. Ces résultats font l'objet d'un brevet déposé, et une publication est en cours d'écriture. En effet, ces observations laissent à penser que la neutralisation des énergies interfaciales substrat/film grâce à une brosse de PS-*stat*-PMMA peut être possible pour une large gamme de CPB dont les composés sont différents de la brosse, et dont les polymérisations en copolymères statistiques sont très improbables.

La formation de masques de copolymères à blocs en réseaux cylindriques ou sphériques peut aboutir à la création de réseaux densifiés de trous ou de piliers lorsque les motifs sont transférés dans un substrat, de silicium par exemple. Néanmoins, le masque doit contenir une densité de défauts très faibles pour ne pas altérer dans le transfert du masque au substrat. C'est pourquoi des substrats possédant des motifs d'une dimension supérieure à celle du CPB sont utilisés afin de contrôler l'organisation des CPB sur toute la surface d'un substrat de silicium, c'est-à-dire 300 mm de diamètre. L'objet du chapitre V est d'étudier la nanostructure de films minces de LDL_C à grande échelle grâce à la formation d'un relief en forme de vague sur le substrat de silicium.

V. Références bibliographiques

Aboud, J.-L. M. and R. Notari (1999). "Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bon donor solvents." *Pure and Applied Chemistry* **71**(4): 645-718.

Aissou, K. (2008). Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microélectronique. Docteur, *Université de Grenoble Joseph Fourier*.

Andersen, T. H., S. Tougaard, N. B. Larsen, K. Almdal and I. Johannsen (2001). "Surface morphology of PS-PDMS diblock copolymer films." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **121**(1-3): 93-110.

Anderson, K. S. and M. A. Hillmyer (2004). "Melt Chain Dimensions of Polylactide." *Macromolecules* **37**(5): 1857-1862.

Beaucage, G., S. Sukumaran, S. J. Clarson, M. S. Kent and D. W. Schaefer (1996). "Symmetric, Isotopic Blends of Poly(dimethylsiloxane)." *Macromolecules* **29**(26): 8349-8356.

Borah, D., S. Rasappa, R. Senthamaraikannan, J. D. Holmes and M. A. Morris (2013a). "Tuning PDMS Brush Chemistry by UV–O3 Exposure for PS-b-PDMS Microphase Separation and Directed Self-assembly." *Langmuir*.

Borah, D., S. Rasappa, R. Senthamaraikannan, M. T. Shaw, J. D. Holmes and M. A. Morris (2013b). "The sensitivity of random polymer brush-lamellar polystyrene-b-polymethylmethacrylate block copolymer systems to process conditions." *Journal of Colloid and Interface Science* **393**(0): 192-202.

Carvalho, B. L. and E. L. Thomas (1994). "Morphology of Steps in Terraced Block Copolymer Films." *Physical Review Letters* **73**(24): 3321-3324.

Dirany, M. (2009). Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de types PS-PLA. Doctor, *Université d'Orléans*.

Fasolka, M. J., P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett and A. C. Balazs (2000). "Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment." *Macromolecules* **33**(15): 5702-5712.

Han, E., K. O. Stuen, M. Leolukman, C.-C. Liu, P. F. Nealey and P. Gopalan (2009). "Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions." *Macromolecules* **42**(13): 4896-4901.

Handbook (1999). Polymer Data Handbook. O. U. Press.

Henkee, C., E. Thomas and L. Fetters (1988). "The effect of surface constraints on the ordering of block copolymer domains." *Journal of Materials Science* **23**(5): 1685-1694.

Ho, R.-M., W.-H. Tseng, H.-W. Fan, Y.-W. Chiang, C.-C. Lin, B.-T. Ko and B.-H. Huang (2005). "Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-b-poly(l-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning." *Polymer* **46**(22): 9362-9377.

Horvat, A., A. Knoll, G. Krausch, L. Tsarkova, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky and R. Magerle (2007). "Time Evolution of Surface Relief Structures in Thin Block Copolymer Films." *Macromolecules* **40**(19): 6930-6939.

Huinink, H. P., J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. van Dijk and G. J. A. Sevink (2000). "Asymmetric block copolymers confined in a thin film." *The Journal of Chemical Physics* **112**(5): 2452-2462.

In, I., Y.-H. La, S.-M. Park, P. F. Nealey and P. Gopalan (2006). "Side-Chain-Grafted Random Copolymer Brushes as Neutral Surfaces for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films." *Langmuir* **22**(18): 7855-7860.

Jeong, J. W., W. I. Park, M.-J. Kim, C. A. Ross and Y. S. Jung (2011). "Highly Tunable Self-Assembled Nanostructures from a Poly(2-vinylpyridine-b-dimethylsiloxane) Block Copolymer." *Nano Letters*.

Jung, Y. S., J. B. Chang, E. Verploegen, K. K. Berggren and C. A. Ross (2010). "A Path to Ultranarrow Patterns Using Self-Assembled Lithography." *Nano Letters* **10**(3): 1000-1005.

Keen, I., A. Yu, H.-H. Cheng, K. S. Jack, T. M. Nicholson, A. K. Whittaker and I. Blakey (2012). "Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-block-poly(d,l-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition." *Langmuir* **28**(45): 15876-15888.

Khandpur, A. K., S. Foerster, F. S. Bates, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras, K. Almdal and K. Mortensen (1995). "Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition." *Macromolecules* **28**(26): 8796-8806.

Kim, S. H., M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura and T. P. Russell (2004). "Highly Oriented and Ordered Arrays from Block Copolymers via Solvent Evaporation." *Advanced Materials* **16**(3): 226-231.

Kimishima, K., T. Koga and T. Hashimoto (2000). "Order−Order Phase Transition between Spherical and Cylindrical Microdomain Structures of Block Copolymer. I. Mechanism of the Transition." *Macromolecules* **33**(3): 968-977.

Kitano, H., S. Akasaka, T. Inoue, F. Chen, M. Takenaka, H. Hasegawa, H. Yoshida and H. Nagano (2007). "Control of the Microdomain Orientation in Block Copolymer Thin Films with Homopolymers for Lithographic Application." *Langmuir* **23**(11): 6404-6410.

Koppi, K. A., M. Tirrell, F. S. Bates, K. Almdal and K. Mortensen (1994). "Epitaxial growth and shearing of the body centered cubic phase in diblock copolymer melts." *Journal of Rheology* **38**(4): 999-1027.

Laradji, M., A.-C. Shi, J. Noolandi and R. C. Desai (1997). "Stability of Ordered Phases in Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **30**(11): 3242-3255.

Lin, Z. Q., D. H. Kim, X. D. Wu, L. Boosahda, D. Stone, L. LaRose and T. P. Russell (2002). "A Rapid Route to Arrays of Nanostructures in Thin Films." *Advanced Materials* **14**(19): 1373-1376.

Maaloum, M., D. Ausserre, D. Chatenay, G. Coulon and Y. Gallot (1992). "Edge profile of relief 2D domains at the free surface of smectic copolymer thin films." *Physical Review Letters* **68**(10): 1575-1578.

Mansky, P., Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell and C. Hawker (1997a). "Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes." *Science* **275**: 1458-1460.

Mansky, P., T. P. Russell, C. J. Hawker, J. Mays, D. C. Cook and S. K. Satija (1997b). "Interfacial Segregation in Disordered Block Copolymers: Effect of Tunable Surface Potentials." *Physical Review Letters* **79**(2): 237-240.

Matsen, M. W. (2001). "Cylinder <--> sphere epitaxial transitions in block copolymer melts." *The Journal of Chemical Physics* **114**(18): 8165-8173.

Matsen, M. W. (2012). "Self-Consistent Field Theory for Melts of Low-Molecular-Weight Diblock Copolymer." *Macromolecules* **45**(20): 8502-8509.

Matsen, M. W. and F. S. Bates (1996). "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." *Macromolecules* **29**(4): 1091-1098.

Matsen, M. W. and F. S. Bates (1997). "Conformationally asymmetric block copolymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **35**(6): 945-952.

Mykhaylyk, T. A., S. Collins, I. W. Hamley, S. D. Evans and J. R. Henderson (2004a). "Ordered structures and phase transitions in thin films of polystyrene/poiyisoprene block copolymer and blends with the corresponding homopolymers." *Journal of Materials Science* **39**(6): 2249-2252.

Mykhaylyk, T. A., O. O. Mykhaylyk, S. Collins and I. W. Hamley (2004b). "Ordered Structures and Phase Transitions in Mixtures of a Polystyrene/Polyisoprene Block Copolymer with the Corresponding Homopolymers in Thin Films and in Bulk." *Macromolecules* **37**(9): 3369-3377.

Niemz, A., K. Bandyopadhyay, E. Tan, K. Cha and S. M. Baker (2006). "Fabrication of Nanoporous Templates from Diblock Copolymer Thin Films on Alkylchlorosilane-Neutralized Surfaces." *Langmuir* **22**(26): 11092-11096.

Niihara, K.-i., H. Sugimori, U. Matsuwaki, F. Hirato, H. Morita, M. Doi, H. Masunaga, S. Sasaki and H. Jinnai (2008). "A Transition from Cylindrical to Spherical Morphology in Diblock Copolymer Thin Films." *Macromolecules* **41**(23): 9318-9325.

Olayo-Valles, R., S. Guo, M. S. Lund, C. Leighton and M. A. Hillmyer (2005). "Perpendicular Domain Orientation in Thin Films of Polystyrene-Polylactide Diblock Copolymers." *Macromolecules* **38**(24): 10101-10108.

Owens, D. K. and R. C. Wendt (1969). "Estimation of the surface free energy of polymers." *Journal of Applied Polymer Science* **13**(8): 1741-1747.

Park, M., C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register and D. H. Adamson (1997). "Block copolymer lithography: periodic arrays of [sim]1011 holes in 1 square centimeter." *Science* **276**: 1401-1404.

Park, S., J.-Y. Wang, B. Kim, J. Xu and T. P. Russell (2008). "A Simple Route to Highly Oriented and Ordered Nanoporous Block Copolymer Templates." *ACS Nano* **2**(4): 766-772.

Peng, J., D. H. Kim, W. Knoll, Y. Xuan, B. Li and Y. Han (2006). "Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer." *The Journal of Chemical Physics* **125**(6): 064702-064708.

Phillip, W. A., M. A. Hillmyer and E. L. Cussler (2010). "Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation." *Macromolecules* **43**(18): 7763-7770.

Pitet, L. M., S. F. Wuister, E. Peeters, E. J. Kramer, C. J. Hawker and E. W. Meijer (2013). "Well-Organized Dense Arrays of Nanodomains in Thin Films of Poly(dimethylsiloxane)-b-poly(lactide) Diblock Copolymers." *Macromolecules*.

Pratt, R. C., B. G. G. Lohmeijer, D. A. Long, R. M. Waymouth and J. L. Hedrick (2006). "Triazabicyclodecene: A Simple Bifunctional Organocatalyst for Acyl Transfer and Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters." *Journal of the American Chemical Society* **128**(14): 4556-4557.

Qi, S. and Z.-G. Wang (1996). "Kinetic Pathways of Order-Disorder and Order-Order Transitions in Weakly Segregated Microstructured Systems." *Physical Review Letters* **76**(10): 1679-1682.

Ringard-Lefebvre, C. and A. Baszkin (1994). "Behavior of Poly(D,L-lactic acid) Monolayers at the Air-Water Interface. Effect of Spreading Solvents." *Langmuir* **10**(7): 2376-2381.

Rodwogin, M. D., C. S. Spanjers, C. Leighton and M. A. Hillmyer (2010). "Polylactide-Poly(dimethylsiloxane)-Polylactide Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications." *ACS Nano* **4**(2): 725-732.

Rosedale, J. H., F. S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen and G. D. Wignall (1995). "Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts." *Macromolecules* **28**(5): 1429-1443.

Ryu, C. Y. and T. P. Lodge (1999). "Thermodynamic Stability and Anisotropic Fluctuations in the Cylinder-to-Sphere Transition of a Block Copolymer." *Macromolecules* **32**(21): 7190-7201.

Sakurai, S., T. Hashimoto and L. J. Fetters (1996). "Thermoreversible Cylinder−Sphere Transition of Polystyrene-block-polyisoprene Diblock Copolymers in Dioctyl Phthalate Solutions." *Macromolecules* **29**(2): 740-747.

Sakurai, S., H. Kawada, T. Hashimoto and L. J. Fetters (1993). "Thermoreversible morphology transition between spherical and cylindrical microdomains of block copolymers." *Macromolecules* **26**(21): 5796-5802.

Schmitt, R. L., J. A. Gardella, J. H. Magill, L. Salvati and R. L. Chin (1985). "Study of surface composition and morphology of block copolymers of bisphenol A polycarbonate and poly(dimethylsiloxane) by x-ray photoelectron spectroscopy and ion scattering spectroscopy." *Macromolecules* **18**(12): 2675-2679.

She, M.-S., T.-Y. Lo and R.-M. Ho (2013). "Long-Range Ordering of Block Copolymer Cylinders Driven by Combining Thermal Annealing and Substrate Functionalization." *ACS Nano* **7**(3): 2000-2011.

Thillaye du Boullay, O., E. Marchal, B. Martin-Vaca, F. P. Cossío and D. Bourissou (2006). "An Activated Equivalent of Lactide toward Organocatalytic Ring-Opening Polymerization." *Journal of the American Chemical Society* **128**(51): 16442-16443.

Thomas, E. L., D. J. Kinning, D. B. Alward and C. S. Henkee (1987). "Ordered packing arrangements of spherical micelles of diblock copolymers in two and three dimensions." *Macromolecules* **20**(11): 2934-2939.

Tsarkova, L. (2012). "Distortion of a Unit Cell versus Phase Transition to Nonbulk Morphology in Frustrated Films of Cylinder-Forming Polystyrene-b-polybutadiene Diblock Copolymers." *Macromolecules* **45**(19): 7985-7994.

Tureau, M. S., W.-F. Kuan, L. Rong, B. S. Hsiao and T. H. Epps (2012). "Inducing Order from Disordered Copolymers: On Demand Generation of Triblock Morphologies Including Networks." *Macromolecules* **45**(11): 4599-4605.

Turturro, A., E. Gattiglia, P. Vacca and G. T. Viola (1995). "Free surface morphology of block copolymers: 1. Styrene-butadiene diblock copolymers." *Polymer* **36**(21): 3987-3996.

Vayer, M., M. A. Hillmyer, M. Dirany, G. Thevenin, R. Erre and C. Sinturel (2010). "Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-polylactide." *Thin Solid Films* **518**(14): 3710-3715.

Wadley, M. L., I. F. Hsieh, K. A. Cavicchi and S. Z. D. Cheng (2012). "Solvent Dependence of the Morphology of Spin-Coated Thin Films of Polydimethylsiloxane-Rich Polystyrene-block-Polydimethylsiloxane Copolymers." *Macromolecules*.

Wang, Y., X. Hong, B. Liu, C. Ma and C. Zhang (2008). "Two-Dimensional Ordering in Block Copolymer Monolayer Thin Films upon Selective Solvent Annealing." *Macromolecules* **41**(15): 5799-5808.

Willson, C. G. (2013). Block Copolymers for High Resolution Imaging Applications. *Bottom-up Approaches to Nanotechlonogy*, Orléans.

Wu, S. (1989). Polymer Handbook, 3rd Ed.

Yokoyama, H. and E. J. Kramer (1998). "Self-Diffusion of Asymmetric Diblock Copolymers with a Spherical Domain Structure." *Macromolecules* **31**(22): 7871-7876.

Yokoyama, H. and E. J. Kramer (2000a). "Diffusion of Triblock Copolymers in a Spherical Domain Structure." *Macromolecules* **33**(3): 954-959.

Yokoyama, H., T. E. Mates and E. J. Kramer (2000b). "Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films." *Macromolecules* **33**(5): 1888-1898.

Zalusky, A. S., R. Olayo-Valles, J. H. Wolf and M. A. Hillmyer (2002). "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene−Polylactide Block Copolymers." *Journal of the American Chemical Society* **124**(43): 12761-12773.

Zhang, L., R. C. Pratt, F. Nederberg, H. W. Horn, J. E. Rice, R. M. Waymouth, C. G. Wade and J. L. Hedrick (2010). "Acyclic Guanidines as Organic Catalysts for Living Polymerization of Lactide." *Macromolecules* **43**(3): 1660-1664.

Zhou, N., T. P. Lodge and F. S. Bates (2010). "Phase behavior of polyisoprene-poly(butylene oxide) and poly(ethylene-alt-propylene)-poly(butylene oxide) block copolymers." *Soft Matter* **6**(6): 1281-1290.

Chapitre IV.
Mélanges de copolymères statistiques ou d'homopolymères et de copolymère à blocs

TABLE DES MATIÈRES

I. Introduction *198*

II. Caractérisation macromoléculaire des mélanges *199*

III. Caractérisation des films minces des mélanges par AFM *202*

III.1. Étude de mélanges de LDL_C et d'homopolymères 202

III.2. Étude de mélanges de LDL_C et PS-*stat*-PMMA 205

IV. Caractérisation des films minces de $LDL_C/SM_{52,3}$ par spectrométrie d'émission d'électrons Auger *209*

IV.1. Profil de concentration atomique d'un substrat de silicium 210

IV.2. Profil de concentration atomique d'un film mince de $SM_{52,3}$ 211

IV.3. Profil de concentration atomique d'un film mince de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$montr 213

IV.4. Profil de concentration atomique de films minces de mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$ 215

V. Conclusion *218*

VI. Références bibliographiques *220*

I. Introduction

Nous venons de voir qu'une brosse de copolymères statistiques de PS-*stat*-PMMA avec une fraction volumique en PS aux alentours de 55% greffée au substrat de silicium suivie d'un recuit thermique optimisé permet de contrôler l'orientation de la mesostructure du copolymère LDL_C. Lorsque cette brosse est combinée à un recuit thermique proche de la T_{ODT} du LDL_C, les films s'auto-assemblent en un réseau hexagonal de cylindres orthogonaux de PLA dans une matrice de PDMS. Toutefois, ce procédé nécessite une étape de greffage de la brosse qui dure en moyenne 48 h et une étape de lavage de la brosse pour éliminer les chaînes non greffées au substrat. Afin d'éviter ces étapes, et de diminuer le temps de procédé, Kim *et al.* [Kim, 2008] ont mélangé de l'homopolymère PS-OH avec un dibloc PS-*b*-PEO. En variant la concentration de PS-OH ajoutée, ils contrôlent l'orientation des nanodomaines cylindriques de PEO. Ils avancent que sous l'effet d'une exposition à des vapeurs de solvant, les fortes interactions entre le PS-OH et le substrat permettraient aux chaînes de l'homopolymère de migrer vers le substrat pour former une couche entre le substrat et le CPB. Ainsi, le film se comporterait comme s'il y avait une brosse greffée à l'interface. Leur analyse est complétée de mesures de réflectivité de neutrons permettant de déterminer le profil de composition à la verticale du film. Le profil de la réflectivité de neutrons d'un film de PS-*b*-PEO contenant 40 mg/g de PS-OH montre que l'homopolymère forme une couche identique à une brosse greffée lors de l'exposition à des vapeurs de solvant.

Dans la même perspective de résultats, nous avons essayé de mélanger les homopolymères HO-PDMS-OH, et PLA-OH, ainsi que deux copolymères statistiques de PS-*stat*-PMMA ayant des fractions volumiques similaires mais des masses moléculaires différentes. Afin de comprendre le comportement de ces mélanges, dans un premier temps, nous analyserons leurs caractérisations macromoléculaires en SAXS et DSC. Puis, nous étudierons les nanostructures des films minces de ces mélanges grâce à la microscopie à force atomique. Enfin, nous analyserons les profils obtenus par spectrométrie d'émission d'électrons Auger.

II. Caractérisation macromoléculaire des mélanges

Définissons dans un premier temps les noms des mélanges. Pour une comparaison plus rapide des quantités des copolymères statistiques (ou des homopolymères) et de LDL_C dans les mélanges, les noms des mélanges seront composés de la fraction massique du LDL_C/ fraction massique du copolymère statistique ou homopolymère. Par exemple, si 15 mg de LDL_C et 10 mg de $SM_{52,3}$ sont introduits dans une solution d'1 g dans le PGMEA, alors le nom sera $LDL_C/SM_{52,3}$ 60/40 %.

Les analyses de SAXS et de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permettent de comprendre les comportements des mélanges de $LDL_C/SM_{52,3}$ sous forme massique. Les analyses de SAXS de la Figure IV. 1, dont les courbes sont décalées sur un axe z, montrent que les mélanges présentent une mesostructure auto-assemblée en un réseau hexagonal cylindrique. Le LDL_C possèdent les pics caractéristiques d'une morphologie cylindrique, qui sont (1 : √3 : √4 : √7 : √9 q/q*). Les mélanges présentent les pics caractéristiques (1 : √4 : √7 q/q*) indiqués par les flèches noires. Les pics √3q* sont atténués dus au facteur de forme minimal calculé pour ce CPB cylindrique [Förster, 2005]. Par ailleurs, les périodes calculées à partir de la relation $L = {}^{2\pi}/_{q\ *}$, où q^* est la position du premier pic, sont de 15,5 nm pour le LDL_C, 15,3 nm pour les mélanges 90/10 et 75/25 %, et 15,7 nm pour les mélanges 60/40 et 50/50 %. Ces résultats prouvent que l'ajout de copolymère statistique au LDL_C n'influe pas sur la morphologie du CPB laissant envisager une démixtion des composants à l'état massique pour ces compositions de mélanges.

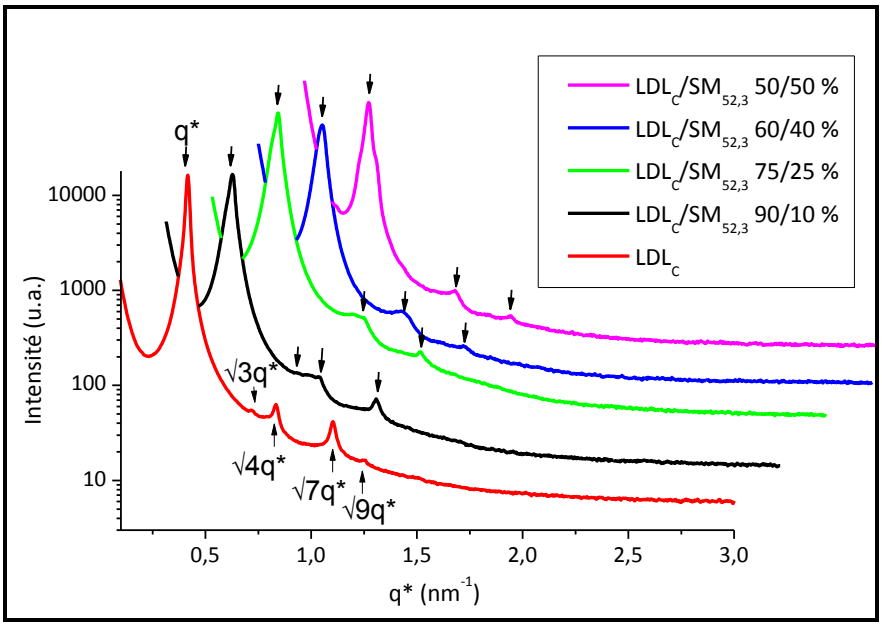


Figure IV. 1 : Analyses de SAXS des mélanges de LDL$_C$ avec SM$_{52,3}$ faites à 60 °C. Les noms correspondent à LDL$_C$/SM$_{52,3}$ %. Les flèches permettent de suivre l'évolution des pics.

Les analyses de DSC des mêmes mélanges, illustrées sur la Figure IV. 2, ont été effectuées à une vitesse de 20°C/min pour une température comprise entre -70 et 130°C. Les Tg du bloc de PDMS sont égales à -127°C et ont été mesurées ultérieurement, les résultats ne sont pas montrés ici. La courbe rouge montre l'analyse du LDL$_C$ et la Tg du PLA observée est environ égale à 25°C. La courbe marron correspond au SM$_{52,3}$ et la Tg du copolymère statistique est d'environ 102°C, correspondant approximativement aux Tg des homopolymères de PS et de PMMA de 90 et 110°C respectivement [Ryu, 2009]. Étant donné la nature statistique du copolymère, une unique Tg est attendue, comme visualisée sur le thermogramme.

Pour les mélanges avec les proportions 50/50 et 60/40 %, c'est-à-dire les mélanges comprenant une grande quantité de SM$_{52,3}$, les Tg du copolymère statistique, signalées par des flèches oranges, et du PLA, signalées par des flèches noires, sont visibles signifiant que le copolymère à blocs et le copolymère statistique ne sont pas miscibles dans ces proportions. À l'opposé, pour les mélanges 75/25 et 90/10 %, contenant une plus faible quantité de copolymère statistique, seule les Tg des blocs de PLA sont visibles. Les mêmes analyses à une vitesse plus faible, 5 °C/min, ont montré des résultats identiques. Deux possibilités sont envisagées : soit le SM$_{52,3}$ est miscible avec le bloc de PLA puisque $\chi_{PLA/PMMA}$ = 0,02, soit la quantité est trop faible par rapport au LDL$_C$ et les Tg des copolymères statistiques ne sont pas visibles. Néanmoins, les Tg de SM$_{52,3}$ sont aux alentours de 100°C, et celles des blocs de

PLA entre 4 et 25°C. Ces dernières sont plus faibles dans les mélanges que dans le tribloc pur. On peut donc supposer que si les blocs étaient miscibles, les Tg visibles sur les analyses correspondraient à des Tg entre 25 et 100 °C et non en-dessous de 25°C.

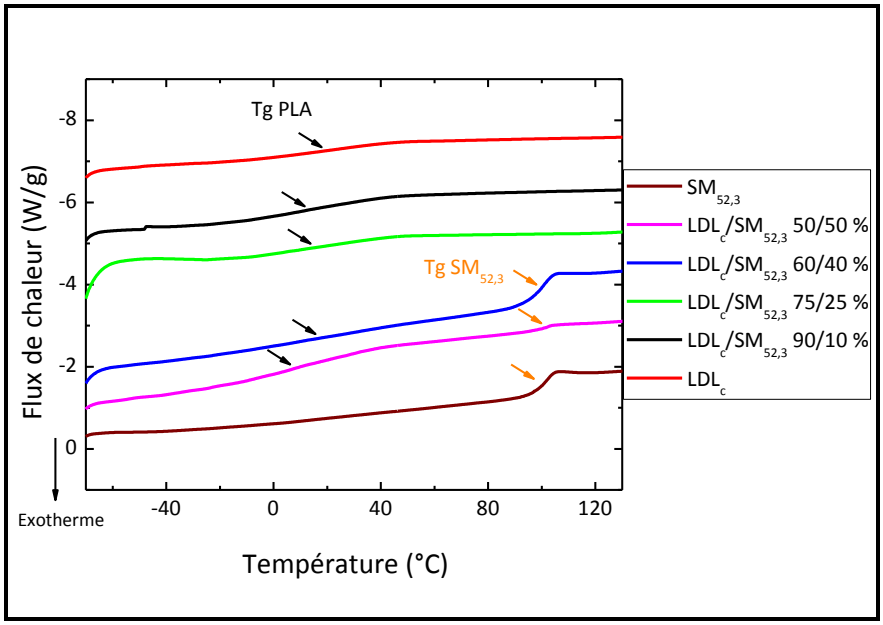


Figure IV. 2 : Analyses de DSC des mélanges de LDL_C avec $SM_{52,3}$ faites à température ambiante. Les noms correspondent à $LDL_C/SM_{52,3}$ %.

En conclusion, les caractérisations macromoléculaires obtenues par SAXS et DSC montrent que les copolymères statistiques et à blocs ne sont pas miscibles d'une part, et que les mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$ ne modifient pas le comportement d'auto-assemblage du LDL_C d'autre part, c'est-à-dire qu'ils présentent un réseau hexagonal de cylindres de PLA dans la matrice de PDMS avec une période moyenne de 15,5 nm.

III. Caractérisation des films minces des mélanges par AFM

III.1. Étude de mélanges de LDL_C et d'homopolymères

Nous avons tout d'abord étudié le mélange du tribloc LDL_C avec l'homopolymère HO-PDMS-OH et avons fait varier la proportion de ce dernier. Sur la Figure IV. 3 sont illustrées les nanostructures de LDL_C/PDMS avant post-traitement pour les fractions massiques 99/1, 67/33 et 50/50 % sur les images (a), (b) et (c) respectivement, ainsi que les nanostructures de ces mêmes mélanges après un recuit thermique de 5 min à 140°C montrées sur les images (d), (e) et (f) respectivement.

Considérons dans un premier temps le cas de LDL_C/PDMS 99/1 %. Le film de l'image (a), après dépôt de la solution, présente une mesostructure mixte de cylindres orientés parallèlement et perpendiculairement à la surface. En comparaison avec un film de LDL_C déposé sur une brosse de PDMS-OH, la mesostructure obtenue sans post-traitement (cf. Figure III. 30) montre des cylindres orientés parallèlement à la surface. Il semble que cette faible quantité ajoutée de PDMS influe la mesostructure en promouvant faiblement l'orientation verticale des cylindres. Toutefois, après un traitement thermique de 5 min à 140°C, le film sur l'image (d) de 1x1 µm montre des trous de grande dimension avec des différences de hauteur de 15 nm, correspondant approximativement à la période déterminée par SAXS. Sur les hauteurs, une mesostructure mixte est observée avec un diamètre des cylindres d'environ 11 nm alors que la mesostructure des trous est fortement désordonnée. Or, après un recuit thermique de 1h30 à 180°C, un film de LDL_C déposé sur brosse de PDMS-OH (cf. Figure III. 31) montre une mesostructure mixte mais l'image de 1x1 µm montre ni trou, ni îlot. Même si les recuits thermiques de ces deux expériences ont été menés dans des conditions légèrement différentes, on peut conclure à partir de ces résultats que l'ajout d'homopolymère PDMS avec le LDL_C influe significativement sur l'homogénéité du film mince.

Considérons à présent les cas de LDL_C/PDMS 67/33 et 50/50 %. Des zones ségrégées apparaissent sur l'image (b) et (c) avec une mesostructure composée de cylindres orientés parallèlement à la surface. De plus, des trous dépourvus de structures apparentes sont visibles et présentent une différence de hauteur d'environ 15 nm avec la surface présentant une nanostructuration. Après un recuit thermique à 140°C durant 5 min, les images (e) et (f) présentent des zones ségrégées et des zones dépourvues de structure. Les zones ségrégées semblent néanmoins montrer des cylindres verticaux. Par ailleurs, les zones dépourvues de structures ont des aires très différentes les unes des autres et ont des coupures nettes avec les zones où une ségrégation de phase apparait. Tous ces éléments confirment que ces espaces dépourvus de structure correspondent à des films minces de PDMS. Par conséquent, l'ajout d'homopolymère de HO-PDMS-OH crée une démixtion entre le PDMS et le LDL_C.

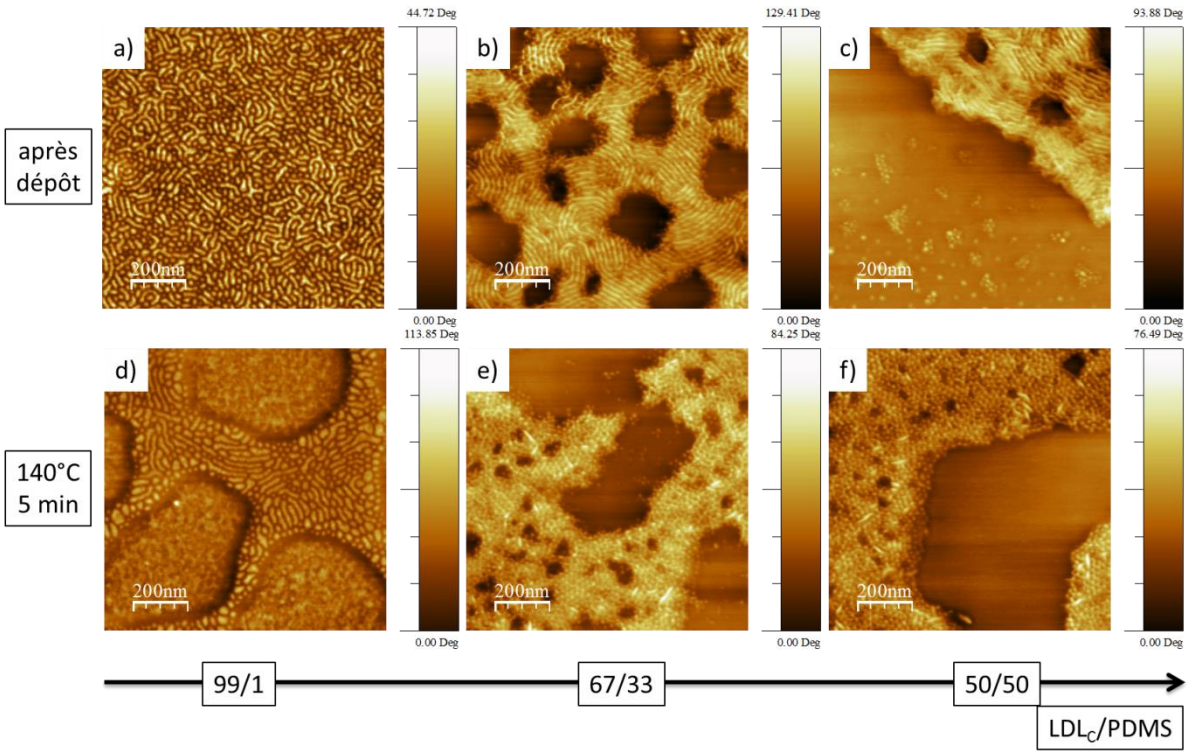


Figure IV. 3 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de mélanges de LDL_C avec l'homopolymère HO-PDMS-OH en fonction de la fraction massique de ces deux polymères (%) avant post traitement et après un recuit thermique des films de 5 min à 140°C.

Dans un second temps, nous avons mené une étude similaire avec un mélange de LDL_C et l'homopolymère PLA-OH avec un rapport 75/25 %. Un traitement thermique de 1h30 à 180°C a été effectué, en raison des résultats obtenus dans le chapitre III. Avant le traitement thermique, le film sur l'image (a) de la Figure IV. 4 présente des longs cylindres de

PLA dans la matrice de PDMS, ressemblant à des filaments. Après le traitement thermique, une belle structure hexagonale de cylindres orthogonaux de PLA dans la matrice de PDMS est observée, avec des grossissements du diamètre moyen cylindrique et de la période, de 11 et 24,4 nm respectivement, par rapport à ceux obtenus lorsque la brosse de PLA est greffée au substrat sur la Figure III. 31, de 8,6 et 16,8 nm respectivement. De plus, des îlots sans ordre et d'une hauteur d'environ 3 nm sont visibles sur l'image (b). Cela signifie que les domaines de PLA sont gonflés par les chaînes de l'homopolymère, et la matière en excès démixe et forme des agrégats. Ce comportement est similaire à la démixtion créée entre le PDMS et le LDL_C lors de l'ajout de HO-PDMS-OH pour les plus fortes compositions.

Ces résultats n'étant pas concluant, nous ne sommes pas allés plus loin dans ces expériences.

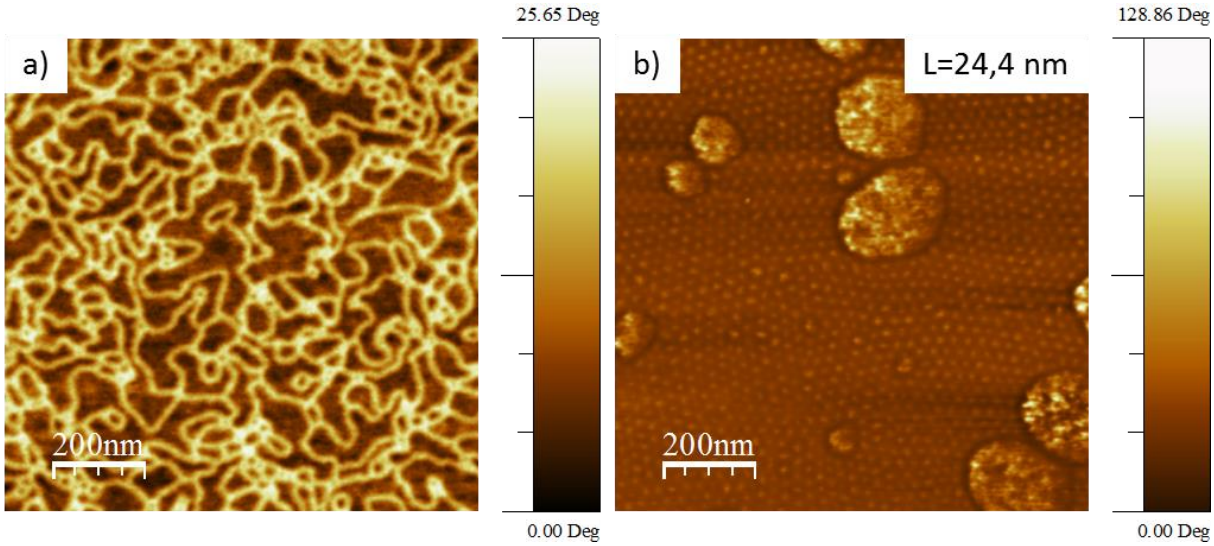


Figure IV. 4 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films d'un mélange de LDL_C avec l'homopolymère PLA-OH, à raison d'un rapport massique de 75/25. L'image (a) correspond au film obtenu sans post-traitement, et l'image (b) à la nanostructure du film après traitement thermique à 180°C durant 1h30.

III.2. Étude de mélanges de LDL_C et PS-*stat*-PMMA

Au vu des résultats obtenus dans le chapitre III, nous avons choisi deux copolymères statistiques de PS-*stat*-PMMA qui permettent les meilleures organisations lorsqu'ils sont greffés au substrat, c'est-à-dire $SM_{52,3}$ et $SM_{57,8}$ (cf. Figure III. 31). Nous avons étudié les nanostructures avant post-traitement et après un recuit thermique de 1h30 à 180°C des films minces de quatre mélanges de $SM_{52,3}$ et $SM_{57,8}$ avec le LDL_C, dont les fractions massiques sont 99,7/0,3, 99,3/0,7, 75/25 et 60/40 %. Les nanostructures des films minces de $LDL_C/SM_{52,3}$ et $LDL_C/SM_{57,8}$ sont représentées sur la Figure IV. 5 et la Figure IV. 6 respectivement.

Ces deux mélanges présentent des comportements similaires lorsque la quantité de SM_x augmente. Avant le traitement thermique, tous les films sont auto-assemblés en cylindres couchés de PLA dans la matrice de PDMS, signifiant que l'ajout de copolymères statistiques n'influe pas ou peu sur les morphologies des films quand il n'y a pas de post-traitement. Après le traitement thermique de 1h30 à 180°C, tous les films montrent des réseaux hexagonaux de cylindres verticaux de PLA dans la matrice de PDMS, à l'exception de l'image (f) de la Figure IV. 5 qui présente une orientation mixte des cylindres. Les périodes des structures déterminées par les images 2D-FFT à partir des images de phase sont indiquées pour les nanostructures présentant seulement une orientation verticale des cylindres. De même que les images 2D-FFT ne sont illustrées que pour montrer le niveau d'ordre des films.

Après le traitement thermique, et quand la concentration des copolymères statistiques est faible, c'est-à-dire pour les rapports 99,7/0,3 et 99,3/0,7 %, soit les domaines de PLA sont gonflés, et les structures ont des périodes supérieures à 18 nm (cf. Figure IV. 5 (e) et Figure IV. 6 (f)), soit les films présentent des petits agrégats de couleur blanche comme sur les images (f) et (e) de la Figure IV. 5 et de la Figure IV. 6 respectivement. Or, les analyses de SAXS et de DSC montrent que ces mélanges ne sont pas miscibles. On peut donc supposer que ces agrégats correspondent au SM.

En augmentant la fraction massique de SM_X à 25 et 40 %, les défauts des films s'éliminent. Les niveaux d'ordre des nanostructures s'améliorent avec l'augmentation de la quantité de SM_X. Ainsi, les images (g) et (h) de la Figure IV. 5 ont des périodes de 18,1 et 17,9 nm respectivement, et les images (g) et (h) de la Figure IV. 6 de 17,9 et 17,1 nm respectivement. La période observée sur l'image (h) de la Figure IV. 6, de 17,1 nm, c'est-à-dire obtenue par le mélange $LDL_C/SM_{57,8}$ 60/40 %, est proche de celle déterminée par SAXS (15,7 nm), et montre par ailleurs, une mesostructure très similaire de celle observée sur la Figure III. 31 pour un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ où la période est égale à 17,6 nm. En revanche, pour le mélange $LDL_C/SM_{52,3}$ 60/40 %, la nanostructure observée sur l'image (h) Figure IV. 5 montre un halo sur son image 2D-FFT, signifiant que cette mesostructure est polycristalline.

Ceci pourrait s'expliquer par la différence des masses molaires en nombre des copolymères statistiques. En effet, les chaînes du copolymère statistique sont supposées interagir avec le substrat durant le traitement thermique, et de ce fait, créer une fine couche entre le CPB et le substrat neutralisant ainsi les interactions préférentielles entre les blocs de PDMS et PLA, et le substrat. Plus les chaînes du copolymère statistique sont longues, plus il leur faudra du temps pour migrer vers le substrat et interagir avec lui. Une compétition entre le mouvement des chaînes du copolymère statistique et celle des chaînes du CPB aurait donc lieu lors du recuit thermique. Lors de leur étude sur l'auto-assemblage de PS-*b*-PEO, Kim *et al.* [Kim, 2008] ont observé qu'une diminution de la concentration de l'homopolymère PS-OH dans le mélange est nécessaire pour une augmentation de sa masse molaire en nombre, afin d'obtenir les mêmes résultats qu'avec un mélange plus concentré contenant un homopolymère d'une masse molaire en nombre plus faible.

En conclusion, les films des mélanges de $LDL_C/SM_{52,3}$ et $LDL_C/SM_{57,8}$ dont les nanostructures sont observées par AFM, montrent des comportements très similaires aux films de LDL_C déposés sur des brosses de $SM_{52,3}$ et $SM_{57,8}$. À partir de ces résultats, nous pourrions confirmer les observations et déductions de Kim *et al.* sur la migration des copolymères possédant des groupements OH en bouts de chaînes vers le substrat lors de recuit thermique dans notre cas (exposition à des vapeurs de solvant dans leur cas). Toutefois, des analyses de spectroscopie vont permettre de conforter ces résultats.

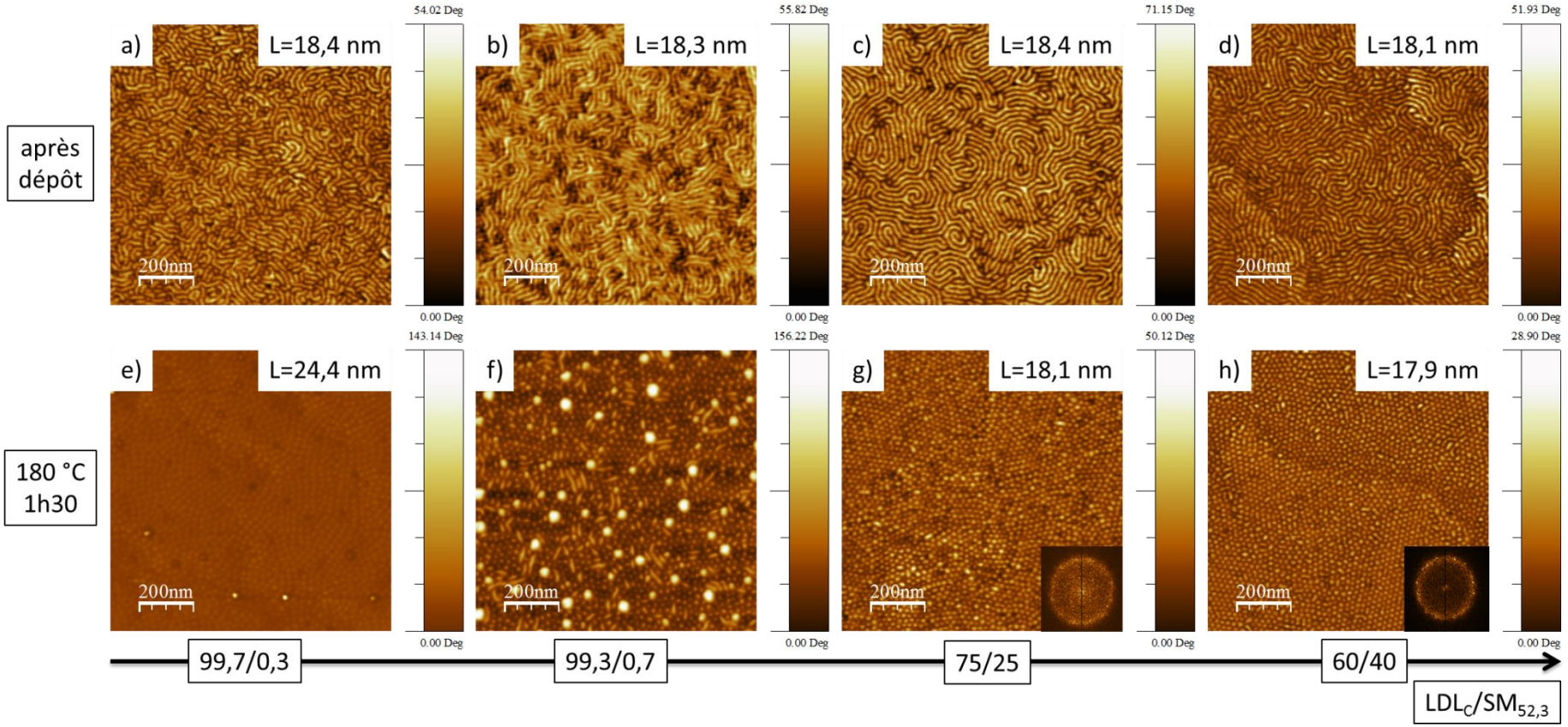


Figure IV. 5 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de mélanges de LDL$_C$ avec SM$_{52,3}$ en fonction de la fraction massique de ces deux polymères (%) avant post-traitement et après un recuit thermique des films à 180°C durant 1h30. *L* correspond à la période du film calculée par la FFT. En encart en bas à droite se trouvent les images 2D-FFT correspondant aux images de phase de 1x1 µm.

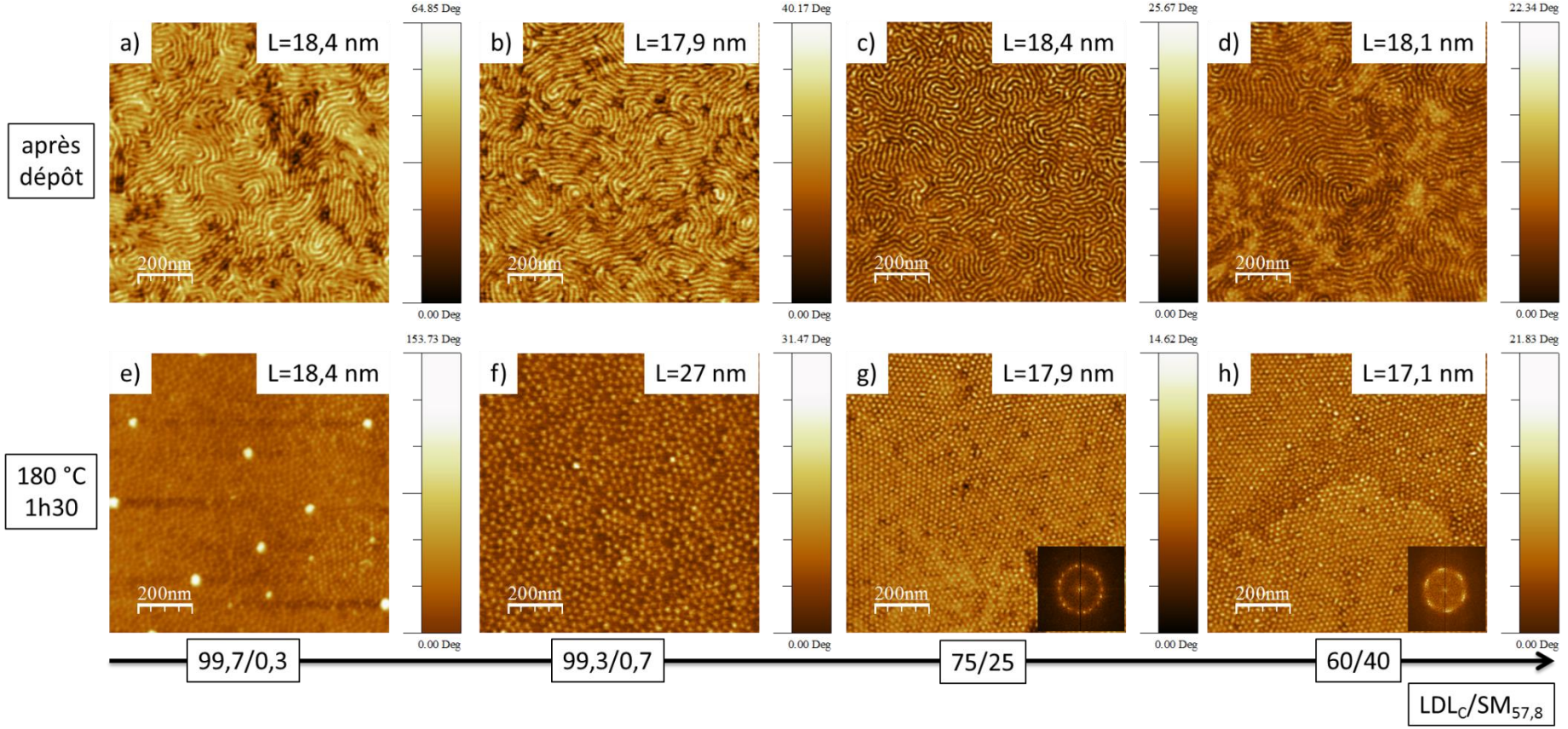


Figure IV. 6 : Images AFM de phase illustrant les nanostructures des films de mélanges de LDL$_C$ avec SM$_{57,8}$ en fonction de la fraction massique de ces deux polymères (%) avant post-traitement et après un recuit thermique des films à 180°C durant 1h30. *L* correspond à la période du film calculée par la FFT. En encart en bas à droite se trouvent les images 2D-FFT correspondant aux images de phase de 1x1 µm.

IV. Caractérisation des films minces de $LDL_C/SM_{52,3}$ par spectrométrie d'émission d'électrons Auger

L'objectif des analyses des films minces de $LDL_C/SM_{52,3}$ par spectrométrie est de comprendre le comportement du copolymère à blocs et du copolymère statistique dans le film. Nous voulons déterminer si le copolymère statistique forme une couche à l'interface entre le film de LDL_C et le substrat au cours du recuit thermique, comme Kim *et al.* [Kim, 2008] ont démontré que l'homopolymère PS-OH formait une couche entre le PS-*b*-PEO lors d'une exposition des films à des vapeurs de benzène, solvant θ pour le PS et le PEO.

Pour cela, nous avons étudié les comportements des films de différents mélanges de $LDL_C/SM_{52,3}$ avec des fractions massiques variées après un traitement thermique de 1h30 à 180°C, par émission d'électrons Auger (Auger).

Les profils de pourcentages atomiques sont obtenus en fonction de l'épaisseur du film. En effet, il est possible de décaper en profondeur le film, c'est-à-dire de creuser le film, permettant ainsi de déterminer les compositions des films à différentes épaisseurs. Toutefois, la quantification de l'Auger est précise à 200 nm près. Les transitions ne sont pas brutales car le faisceau ne creuse pas réellement un seul point vertical au film et ceci jusqu'au substrat, mais comme l'illustre la Figure IV. 7, un certain diamètre de film est creusé. Les bords du creux correspondent à des pentes sur la figure démontrant que plusieurs épaisseurs de films sont analysées lors du décapage. De ce fait, les transitions et les épaisseurs pour lesquelles des courbes de pourcentages atomiques se coupent montrent plusieurs couches (épaisseurs) du film, et pas une couche par couche.

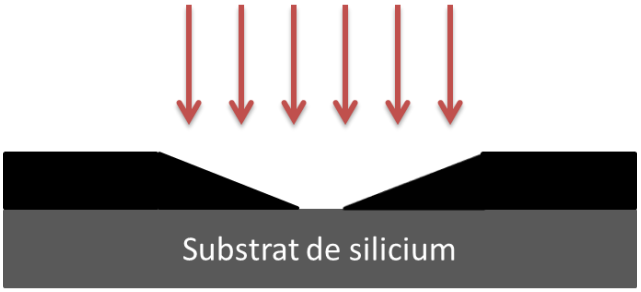


Figure IV. 7 : Schéma d'un film exposé à des électrons Auger.

Cette technique d'analyse va nous permettre de déterminer si le copolymère statistique $SM_{52,3}$ a le même comportement lorsqu'il est dans un mélange de $LDL_C/SM_{52,3}$ ou lorsqu'il est greffé au substrat.

Par ailleurs, pour aider à la compréhension visuelle les couleurs ont été gardées constantes pour toutes les analyses Auger. Ainsi, les courbes des pourcentages atomiques de silicium du substrat (Si), de carbone (C) et d'oxygène (O) sont représentées par les couleurs vertes, noires et bleues respectivement. Par ailleurs, le silicium possède jusqu'à trois signaux différents : le silicium du substrat (Si en vert), le silicium se situant dans la couche d'oxyde native dénommée SiO de couleur orange, et les atomes de silicium contenus dans le PDMS appelés Si (PDMS) de couleur rouge. De plus, les appellations C, O, Si etc… signifient pourcentage des atomes de carbone, d'oxygène, de silicium etc…

IV.1. Profil de concentration atomique d'un substrat de silicium

Avant tout, nous avons analysé le substrat de silicium sur lequel tous les films ont été déposés. L'analyse Auger du substrat de silicium illustré sur la Figure IV. 8 indique une diminution de C et de O tandis que Si augmente, de la surface du film à 3 nm de profondeur, ce qui correspond à la couche d'oxyde naturelle du silicium. Le point important ici est la présence d'oxygène et de carbone dans la couche naturelle d'oxyde, et la conformité de l'absence de carbone et d'oxygène dans le substrat de silicium.

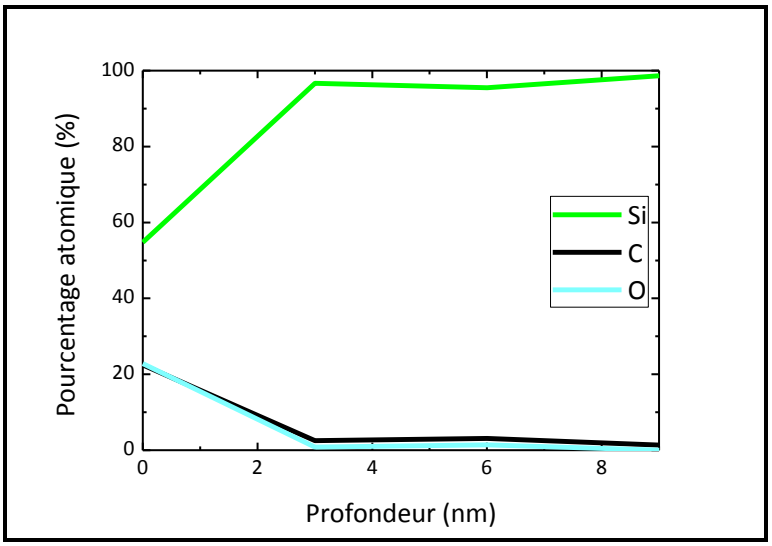


Figure IV. 8 : Profil de concentration atomique d'un substrat de silicium.

IV.2. Profil de concentration atomique d'un film mince de $SM_{52,3}$

Afin de déterminer si le $SM_{52,3}$ forme une couche à l'interface film/substrat lors du recuit thermique d'un film de mélange de $LDL_C/SM_{52,3}$, nous devons d'abord savoir quel est le comportement d'un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ greffée au préalable.

Dans un premier temps, nous nous sommes attelés à confirmer le greffage d'une brosse de $SM_{52,3}$ sur le substrat de silicium. Pour cela, la Figure IV. 9 compare les profils de concentration atomique obtenus pour un film de $SM_{52,3}$ déposé sur le substrat de silicium et après un recuit thermique de 48 h à 170°C (graphe (a)), et pour ce même film suivi de trois lavements successifs dans un bain de PGMEA (graphe (b)). Par AFM, nous avons mesuré une épaisseur d'environ 46 nm pour le film du graphe (a), et de 5 nm pour le film du graphe (b), correspondant aux 45 et 5 nm mesurés approximativement sur les graphes.

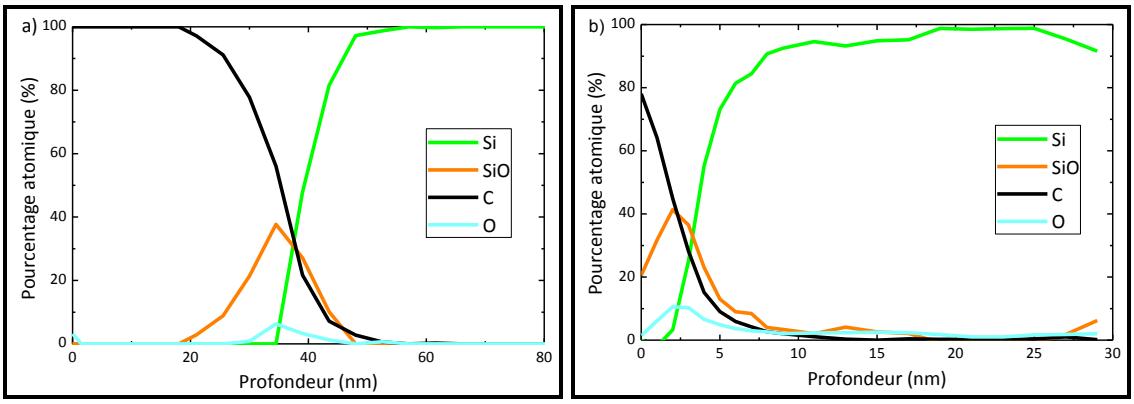


Figure IV. 9 : Profils de concentration de concentration atomique d'un film de $SM_{52,3}$ déposé à partir d'une solution de 20 mg/g après un traitement thermique de 48 h à 170 °C (a) avant, et (b) après lavement dans un bain de PGMEA.

Les deux graphes montrent des comportements similaires que nous allons détailler. Tout d'abord, un nouveau signal de silicium apparait sur ces deux graphes, SiO, qui n'est pas visible sur la Figure IV. 8. Nous supposons que ce signal est dû à la réactivité des atomes d'oxygène contenus dans la couche d'oxyde avec les atomes d'oxygène en bouts de chaînes de $SM_{52,3}$. De plus, le pourcentage d'O augmente proportionnellement avec le pourcentage de SiO, confirmant cette théorie. Ensuite, on constate que les maximums des courbes de SiO et O surviennent lors du croisement des courbes de C et de Si. En effet, le C est contenu dans le $SM_{52,3}$ et non dans le substrat, donc son pourcentage diminue jusqu'à être nul, tandis que le Si n'est pas visible en surface du film puisqu'il correspond au substrat ; son pourcentage s'accroit quand on creuse dans le film car on commence à voir le substrat, jusqu'à atteindre 100 %. Ces observations confirment que :

- le SiO n'est visible qu'à l'interface film/substrat. En conséquence, le SiO correspond aux atomes de silicium accrochés à des atomes d'oxygène, eux-mêmes liés chimiquement à des atomes d'oxygène de $SM_{52,3}$.
- après rinçage de la couche de polymère $SM_{52,3}$, une fine couche reste greffée au substrat dont la surface est composée d'environ 75 % de C et 20 % de SiO et 5 % d'O.

Nous venons donc de confirmer que le PS-*stat*-PMMA dont la fraction volumique en PS est de 52,3 % est greffée au substrat de silicium lors d'un recuit thermique d'une durée de 48 h à 170°C. Ainsi, après des lavages successifs dans un bain de solvant, le polymère lié chimiquement au substrat reste accroché à celui-ci. Par ailleurs, nous nous sommes familiarisés avec l'allure d'un profil de concentration atomique et avons vu que les atomes

de C et d'O correspondent au polymère, les atomes de SiO à l'interface film/substrat, et les atomes de Si au substrat de silicium. Enfin, nous avons identifié une limitation quant à la quantification des pourcentages atomiques en fonction de la profondeur du film, et avons vu que les transitions ne sont, par conséquent, par nettes. C'est pourquoi des approximations d'épaisseurs par rapport aux résultats déterminés par AFM seront faites dans la prochaine étude.

IV.3. Profil de concentration atomique d'un film mince de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$

À présent, nous allons identifier le comportement d'un film de LDL_C d'une épaisseur d'environ 29 nm, déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$, puis recuit thermiquement à 180°C durant 1h30. Ce profil de concentration atomique illustré sur la Figure IV. 10 sera notre référence pour déterminer les comportements des mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$ sous forme de film mince.

Sur la Figure IV. 10 sont représentés en (a) le profil de concentration atomique d'un film de LDL_C sur une brosse de $SM_{52,3}$ et en (b) la coupe de ce film. Des traits en pointillé aident visuellement à comprendre les épaisseurs approximatives du profil en profondeur par rapport aux couches de LDL_C, de la brosse et du substrat de silicium.

La surface du film, représentée en pointillés rose, est composée d'environ 50 % de C, 25 % d'O et 25 % de C. Jusqu'à 5 nm d'épaisseur (*h*), le C augmente très légèrement, et l'O diminue aussi légèrement, en revanche, le silicium du PDMS, donc du LDL_C dénommé Si (PDMS), diminue très rapidement. Ainsi, à h = 10 nm, le Si (PDMS) est pratiquement nul. Entre 5 et 10 nm, le C augmente rapidement jusqu'à son maximum à 75 %, et l'O diminue aussi rapidement pour atteindre 5 %. Cette première étape, entre les pointillés rose et bleu, correspond à l'épaisseur du film de LDL_C. Toutefois, au cours de la deuxième étape, entre les pointillés bleu et gris, le Si (PDMS) est présent en très faible quantité car l'épaisseur de la brosse est très fine, et par conséquent, des électrons de LDL_C sont toujours éjectés.

Entre 10 et 18 nm approximativement, on constate que le C diminue progressivement, le SiO et l'O montrent un maximum puis diminuent à nouveau. De plus, le

silicium du substrat (Si) apparait et augmente rapidement. Vers 15 nm, les courbes de C et Si se croisent, et à ce même point, les courbes de SiO et O sont à leur maximum. Cette étape correspond à la brosse de $SM_{52,3}$ et démontre qu'entre le film de LDL_C et le substrat se trouve la brosse de $SM_{52,3}$.

La dernière étape commence aux pointillés gris et correspond au substrat de silicium. Le Si est à 100 % vers h = 32 nm. On peut donc supposer que l'épaisseur totale du film est environ égale à 30 nm, ce qui est en accord avec l'épaisseur mesurée par AFM de 29 nm.

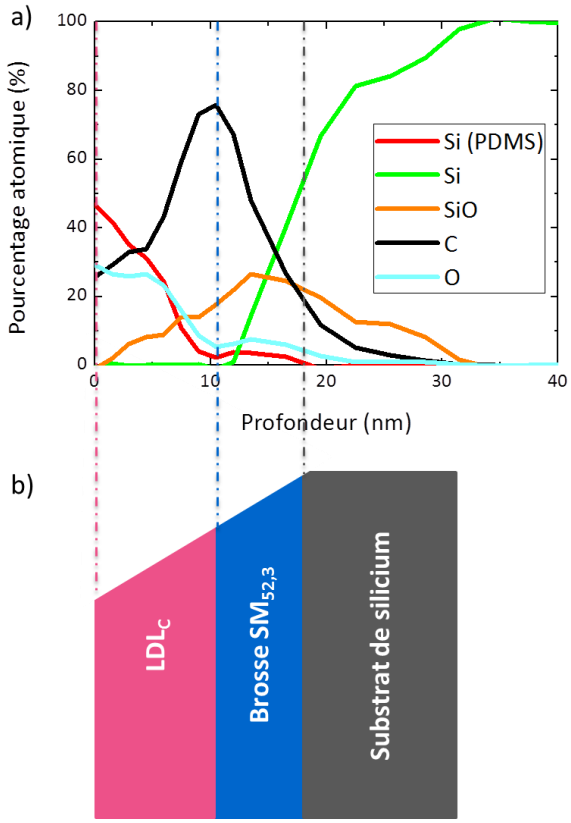


Figure IV. 10 : (a) et (b) sont respectivement le profil de concentration atomique et la coupe d'un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ puis recuit thermiquement à 180°C durant 1h30.

En conclusion, le profil de concentration atomique de la Figure IV. 10 peut être décomposé en 3 couches correspondant respectivement à la couche de LDL_C, de la brosse $SM_{52,3}$ et du substrat de silicium. L'interface entre le film de LDL_C et le substrat est bien caractérisée par une fine couche de la brosse $SM_{52,3}$. Le fait que cette dernière soit fine est démontré par la courbe de SiO qui est présente sur plus de 30 nm d'épaisseur. En effet, cela signifie qu'à toutes les épaisseurs, des électrons de la couche de brosse sont éjectés, et cela

est compréhensible d'après la Figure IV. 7, et renforcé par le diamètre du faisceau d'environ 200 nm.

IV.4. Profils de concentration atomique de films minces de mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$

Dans cette partie, nous étudions les comportements de trois mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$ sous forme de films minces avec les fractions massiques 99,7/0,3, 75/25 et 60/40 %, c'est-à-dire que la proportion de $SM_{52,3}$ augmente dans les mélanges. Pour un rapport 99,7/0,3 %, la proportion de $SM_{52,3}$ est très faible et ne permet pas la formation d'une fine couche sur la totalité de la surface entre le film de LDL_C et le substrat.

Sur la Figure IV. 11, les graphes (b), (c) et (d) illustrent les profils de concentration atomique des films des mélanges $LDL_C/SM_{52,3}$ 99,7/0,3, 75/25 et 60/40 % respectivement. De plus, le profil pris pour référence, correspondant au film de LDL_C déposé sur la brosse $SM_{52,3}$, est rappelé sur le graphe (a).

Tout d'abord, nous pouvons voir que les 4 profils ont des comportements atomiques similaires si l'on ne prend pas en compte la valeur des pourcentages atomiques. C'est pourquoi nous n'allons pas détailler précisément chaque graphe comme cela a été fait pour la référence, nous allons discuter des différences et similitudes des profils. Il est donc très important de se référer à la référence situé en graphe (a).

Les 4 graphes montrent donc des profils similaires, c'est-à-dire que la courbe de Si (PDMS) diminue jusqu'à être nulle, tandis que la courbe de C croît, atteint un maximum et diminue jusqu'à 0 %. Lorsque C est à son maximum, Si devient non nul et augmente progressivement pour atteindre 100 %. Aux croisements de C et Si, SiO et O atteignent un maximum puis diminuent jusqu'à 0 %. Cette dernière observation est vraie pour les graphes (a), (c) et (d) et non pour (b). En effet, le SiO n'apparait pas mais au croisement de C et Si, O atteint un maximum puis décroit progressivement avec C. Cela s'explique par la très faible quantité de $SM_{52,3}$ dans le mélange. En effet, nous avons vu que le profil d'un substrat de silicium seul (cf. Figure IV. 8) ne présente pas le signal de SiO, mais apparait sur les profils où la brosse est greffée (cf. Figure IV. 9). Ces résultats attestent des liaisons chimiques entre les

atomes d'oxygène de la couche d'oxyde du substrat et les fonctions hydroxyles du copolymère statistique. Or, dans le mélange 99,7/0,3 % la proportion de $SM_{52,3}$ est trop faible pour que la quantité de ces liaisons chimiques soient visibles par spectrométrie Auger. En conclusion, ce résultat confirme que le signal SiO est significatif du greffage du copolymère statistique au substrat, et ce à l'interface entre le film de LDL_C et le substrat.

Ensuite, on constate légitimement que les épaisseurs des films augmentent avec la proportion de $SM_{52,3}$ dans le mélange puisque pour un même volume de solution déposée, la quantité de LDL_C reste constante mais celle de $SM_{52,3}$ accroît, et par conséquent la quantité de solvant diminue.

Par ailleurs, les graphes (a) et (c) sont pratiquement identique, à la différence près d'une épaisseur de 50 nm pour le graphe (c) et de 30 nm pour le graphe (a).

Enfin, détaillons à présent le graphe (d). Nous avons vu que l'épaisseur du film de LDL_C mesure environ 29 nm par AFM et 30 nm sur le graphe (a). Or, sur le graphe (d), la courbe de Si (PDMS) est nulle à environ h = 25 nm correspondant donc au film de LDL_C. De plus, le signal du C est visible sur une épaisseur d'environ 60 nm, correspondant bien à deux couches de polymères. Ces résultats démontrent et confirment les observations précédentes : lors du recuit thermique à 180°C durant 1h30, les chaînes du copolymère statistique $SM_{52,3}$ ont suffisamment de mobilité pour migrer vers le substrat, lier leurs atomes d'oxygène se situant en bouts de chaînes à ceux présents sur la couche d'oxyde naturelle du silicium, et ainsi former une fine couche entre le LDL_C et le substrat, neutralisant ainsi les énergies interfaciales.

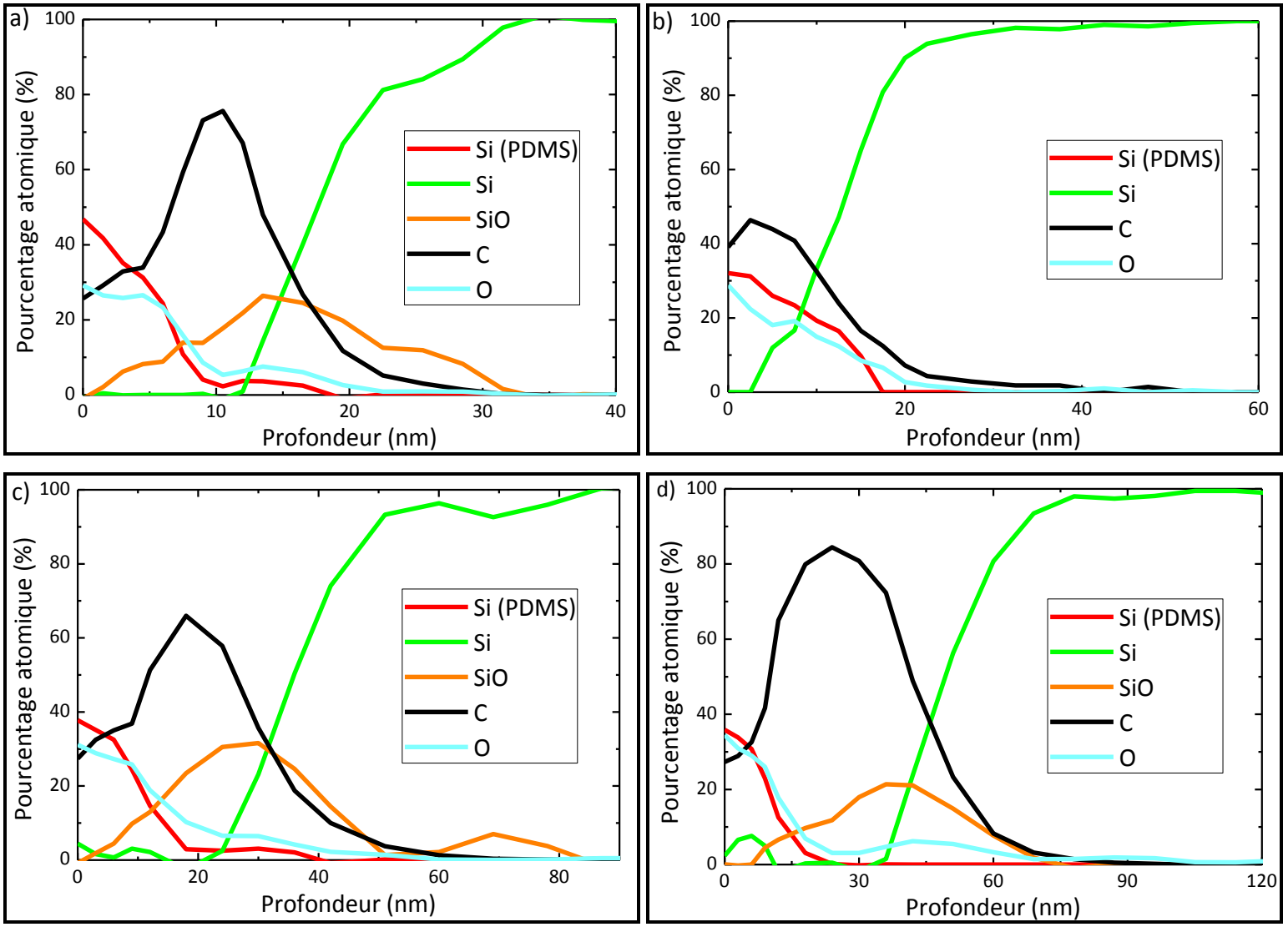


Figure IV. 11 : Profils de concentration atomique. (a) est obtenu pour un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$ et (b), (c) et (d) pour des mélanges de $LDL_C/SM_{52,3}$ de 99,7/0,3, 75/25 et 60/40 % respectivement. Les films ont été recuits thermiquement à 180°C durant 1h30.

V. Conclusion

Au cours de chapitre, nous avons démontré que la spectrométrie par émission d'électrons Auger permet de vérifier le greffage d'une brosse de copolymère statistique PS-*stat*-PMMA au substrat de silicium après un traitement thermique de 48 h à 170°C.

Ensuite, en vue d'éliminer cette étape de greffage, nous avons procédé à des mélanges de copolymères à blocs et de copolymères statistiques avec différentes proportions. Des analyses SAXS et DSC démontrent d'une part, que ces copolymères ne sont pas miscibles, et d'autre part, que les auto-assemblages des CPB LDL_C ne sont pas altérés par l'ajout de SM. Par conséquent, sous forme massique les mélanges s'auto-assemblent en des réseaux hexagonaux de PLA dans la matrice de PDMS avec des périodes moyennes de 15,5 nm, comportement identique au LDL_C massique, et les copolymères à blocs et statistiques démixent comme visualisés sur les images AFM.

Dans un second temps, nous avons analysés les comportements de mélanges de LDL_C avec les homopolymères de PLA-OH et de PDMS-OH par AFM. Des démixtions apparaissent alors dans la configuration de film mince. Puis, nous avons étudié les auto-assemblages obtenus par les mélanges de $SM_{52,3}$ et $SM_{57,8}$ avec LDL_C par AFM. Sans post-traitements des films, ceux-ci montrent des nanostructures similaires à celles observées lorsque la brosse de SM est greffée au substrat, c'est-à-dire des cylindres de PLA couchés dans la matrice de PDMS. Après un traitement thermique des films à 180°C durant 1h30, les mesostructures observées correspondent à un réseau hexagonal de cylindres verticaux dans la matrice de PDMS. Les mélanges de 75/25 et 60/40 % montrent des périodes comprises entre 17 et 18 nm. Ces résultats sont conformes avec ceux observés lorsque la brosse est greffée au substrat de silicium.

Afin de confirmer ces observations, des analyses d'émission d'électrons Auger ont permis de vérifier que lors du recuit thermique le copolymère statistique migre vers le substrat de silicium et forme une fine couche agissant comme une brosse de copolymère statistique greffée. Les profils montrent que les chaînes du copolymère statistique, fonctionnalisées par des groupements hydroxyles, se positionnent aux interfaces film/substrat, confirmant les résultats observés par Kim *et al.* [Kim, 2008] pour un autre système.

À partir des profils de concentration atomique, et des images AFM, nous avons montré que les mélanges de copolymères statistiques et de copolymère à blocs ont des comportements d'auto-assemblages similaires à ceux obtenus lorsque la brosse de copolymère statistique est greffée au préalable au substrat de silicium.

Cette étude est enrichissante car elle montre que l'étape de greffage de la brosse peut être supprimée, et ainsi écourter le temps de mise en œuvre de plusieurs heures. De plus on retrouve ici les mêmes caractéristiques d'auto-assemblage que celles du système étudié dans le chapitre III : la neutralisation des énergies interfaciales entre le film de CPB et le substrat est obtenue par la couche de SM.

VI. Références bibliographiques

Aboud, J.-L. M. and R. Notari (1999). "Critical compilation of scales of solvent parameters. Part I. Pure, non-hydrogen bon donor solvents." Pure and Applied Chemistry **71**(4): 645-718.

Aissou, K. (2007). Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères diblocs en vue d'applications pour la microélectronique. Doctor, Université de Grenoble Joseph Fourier.

Andersen, T. H., S. Tougaard, et al. (2001). "Surface morphology of PS-PDMS diblock copolymer films." Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena **121**(1-3): 93-110.

Borah, D., S. Rasappa, et al. (2013a). "Tuning PDMS Brush Chemistry by UV–O3 Exposure for PS-b-PDMS Microphase Separation and Directed Self-assembly." Langmuir.

Borah, D., S. Rasappa, et al. (2013b). "The sensitivity of random polymer brush-lamellar polystyrene-b-polymethylmethacrylate block copolymer systems to process conditions." Journal of Colloid and Interface Science **393**(0): 192-202.

ca.gov "PGMEA."

Carvalho, B. L. and E. L. Thomas (1994). "Morphology of Steps in Terraced Block Copolymer Films." Physical Review Letters **73**(24): 3321-3324.

Dirany, M. (2009). Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de types PS-PLA. Doctor, Université d'Orléans.

Fasolka, M. J., P. Banerjee, et al. (2000). "Morphology of Ultrathin Supported Diblock Copolymer Films: Theory and Experiment." Macromolecules **33**(15): 5702-5712.

Förster, S., A. Timmann, et al. (2005). "Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials." The Journal of Physical Chemistry B **109**(4): 1347-1360.

Hahm, J. and S. J. Sibener (2001). "Time-resolved atomic force microscopy imaging studies of asymmetric PS-b-PMMA ultrathin films: Dislocation and disclination transformations, defect mobility, and evolution of nanoscale morphology." The Journal of Chemical Physics **114**(10): 4730-4740.

Han, E., K. O. Stuen, et al. (2009). "Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions." Macromolecules **42**(13): 4896-4901.

Handbook (1999). Polymer Data Handbook. O. U. Press.

Ho, R.-M., W.-H. Tseng, et al. (2005). "Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-b-poly(l-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning." Polymer **46**(22): 9362-9377.

Horvat, A., A. Knoll, et al. (2007). "Time Evolution of Surface Relief Structures in Thin Block Copolymer Films." Macromolecules **40**(19): 6930-6939.

Horvat, A., K. S. Lyakhova, et al. (2004). "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Mesoscale modeling." The Journal of chemical physics **120**(2): 1117-1126.

Huinink, H. P., J. C. M. Brokken-Zijp, et al. (2000). "Asymmetric block copolymers confined in a thin film." The Journal of Chemical Physics **112**(5): 2452-2462.

In, I., Y.-H. La, et al. (2006). "Side-Chain-Grafted Random Copolymer Brushes as Neutral Surfaces for Controlling the Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films." Langmuir **22**(18): 7855-7860.

Jeong, J. W., W. I. Park, et al. (2011). "Highly Tunable Self-Assembled Nanostructures from a Poly(2-vinylpyridine-b-dimethylsiloxane) Block Copolymer." Nano Letters.

Jung, Y. S., J. B. Chang, et al. (2010). "A Path to Ultranarrow Patterns Using Self-Assembled Lithography." Nano Letters **10**(3): 1000-1005.

Keen, I., A. Yu, et al. (2012). "Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-block-poly(d,l-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition." Langmuir **28**(45): 15876-15888.

Khandpur, A. K., S. Foerster, et al. (1995). "Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition." Macromolecules **28**(26): 8796-8806.

Kim, S. H., M. J. Misner, et al. (2008). "Controlling Orientation and Order in Block Copolymer Thin Films." Advanced Materials **20**(24): 4851-4856.

Kimishima, K., T. Koga, et al. (2000). "Order−Order Phase Transition between Spherical and Cylindrical Microdomain Structures of Block Copolymer. I. Mechanism of the Transition." Macromolecules **33**(3): 968-977.

Knoll, A., A. Horvat, et al. (2002). "Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers." Physical Review Letters **89**(3): 035501.

Knoll, A., R. Magerle, et al. (2004). "Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: experiments." The Journal of chemical physics **120**(2): 1105-1116.

Koppi, K. A., M. Tirrell, et al. (1994). "Epitaxial growth and shearing of the body centered cubic phase in diblock copolymer melts." Journal of Rheology **38**(4): 999-1027.

Laradji, M., A.-C. Shi, et al. (1997). "Stability of Ordered Phases in Diblock Copolymer Melts." Macromolecules **30**(11): 3242-3255.

Maaloum, M., D. Ausserre, et al. (1992). "Edge profile of relief 2D domains at the free surface of smectic copolymer thin films." Physical Review Letters **68**(10): 1575-1578.

Mansky, P., Y. Liu, et al. (1997). "Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes." Science **275**: 1458-1460.

Matsen, M. W. (2001). "Cylinder <--> sphere epitaxial transitions in block copolymer melts." The Journal of Chemical Physics **114**(18): 8165-8173.

Matsen, M. W. (2012). "Self-Consistent Field Theory for Melts of Low-Molecular-Weight Diblock Copolymer." Macromolecules **45**(20): 8502-8509.

Matsen, M. W. and F. S. Bates (1996). "Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories." Macromolecules **29**(4): 1091-1098.

Mykhaylyk, T. A., S. Collins, et al. (2004a). "Ordered structures and phase transitions in thin films of polystyrene/poiyisoprene block copolymer and blends with the corresponding homopolymers." Journal of Materials Science **39**(6): 2249-2252.

Mykhaylyk, T. A., O. O. Mykhaylyk, et al. (2004b). "Ordered Structures and Phase Transitions in Mixtures of a Polystyrene/Polyisoprene Block Copolymer with the Corresponding Homopolymers in Thin Films and in Bulk." Macromolecules **37**(9): 3369-3377.

Owens, D. K. and R. C. Wendt (1969). "Estimation of the surface free energy of polymers." Journal of Applied Polymer Science **13**(8): 1741-1747.

Park, M., C. Harrison, et al. (1997). "Block copolymer lithography: periodic arrays of [sim]1011 holes in 1 square centimeter." Science **276**: 1401-1404.

Park, S., J.-Y. Wang, et al. (2008). "A Simple Route to Highly Oriented and Ordered Nanoporous Block Copolymer Templates." ACS Nano **2**(4): 766-772.

Peng, J., D. H. Kim, et al. (2006). "Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer." The Journal of Chemical Physics **125**(6): 064702-064708.

Phillip, W. A., M. A. Hillmyer, et al. (2010). "Cylinder Orientation Mechanism in Block Copolymer Thin Films Upon Solvent Evaporation." Macromolecules **43**(18): 7763-7770.

Qi, S. and Z.-G. Wang (1996). "Kinetic Pathways of Order-Disorder and Order-Order Transitions in Weakly Segregated Microstructured Systems." Physical Review Letters **76**(10): 1679-1682.

Ren, Y., T. P. Lodge, et al. (2000). "Synthesis, Characterization, and Interaction Strengths of Difluorocarbene-Modified Polystyrene−Polyisoprene Block Copolymers." Macromolecules **33**(3): 866-876.

Ringard-Lefebvre, C. and A. Baszkin (1994). "Behavior of Poly(D,L-lactic acid) Monolayers at the Air-Water Interface. Effect of Spreading Solvents." Langmuir **10**(7): 2376-2381.

Rodwogin, M. D., C. S. Spanjers, et al. (2010). "Polylactide-Poly(dimethylsiloxane)-Polylactide Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications." ACS Nano **4**(2): 725-732.

Ryu, C. Y. and T. P. Lodge (1999). "Thermodynamic Stability and Anisotropic Fluctuations in the Cylinder-to-Sphere Transition of a Block Copolymer." Macromolecules **32**(21): 7190-7201.

Ryu, D. Y., S. Ham, et al. (2009). "Cylindrical Microdomain Orientation of PS-b-PMMA on the Balanced Interfacial Interactions: Composition Effect of Block Copolymers." Macromolecules **42**(13): 4902-4906.

Sakurai, S., T. Hashimoto, et al. (1996). "Thermoreversible Cylinder−Sphere Transition of Polystyrene-block-polyisoprene Diblock Copolymers in Dioctyl Phthalate Solutions." Macromolecules **29**(2): 740-747.

Sakurai, S., H. Kawada, et al. (1993). "Thermoreversible morphology transition between spherical and cylindrical microdomains of block copolymers." Macromolecules **26**(21): 5796-5802.

Schmitt, R. L., J. A. Gardella, et al. (1985). "Study of surface composition and morphology of block copolymers of bisphenol A polycarbonate and poly(dimethylsiloxane) by x-ray photoelectron spectroscopy and ion scattering spectroscopy." Macromolecules **18**(12): 2675-2679.

Semenov, A. N. (1985). Sov Physics JETP **61**: 773.

Semenov, A. N. (1993). "Theory of block copolymer interfaces in the strong segregation limit." Macromolecules **26**(24): 6617-6621.

She, M.-S., T.-Y. Lo, et al. (2013). "Long-Range Ordering of Block Copolymer Cylinders Driven by Combining Thermal Annealing and Substrate Functionalization." ACS Nano **7**(3): 2000-2011.

Sinturel, C., M. Vayer, et al. (2013). "Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films." Macromolecules **46**(14): 5399-5415.

Tsarkova, L. (2012). "Distortion of a Unit Cell versus Phase Transition to Nonbulk Morphology in Frustrated Films of Cylinder-Forming Polystyrene-b-polybutadiene Diblock Copolymers." Macromolecules **45**(19): 7985-7994.

Turturro, A., E. Gattiglia, et al. (1995). "Free surface morphology of block copolymers: 1. Styrene-butadiene diblock copolymers." Polymer **36**(21): 3987-3996.

Vayer, M., M. A. Hillmyer, et al. (2010). "Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-polylactide." Thin Solid Films **518**(14): 3710-3715.

Wadley, M. L., I. F. Hsieh, et al. (2012). "Solvent Dependence of the Morphology of Spin-Coated Thin Films of Polydimethylsiloxane-Rich Polystyrene-block-Polydimethylsiloxane Copolymers." Macromolecules.

Wang, Y., X. Hong, et al. (2008). "Two-Dimensional Ordering in Block Copolymer Monolayer Thin Films upon Selective Solvent Annealing." Macromolecules **41**(15): 5799-5808.

Willson, C. G. (2013). Block Copolymers for High Resolution Imaging Applications. Bottom-up Approaches to Nanotechlonogy, Orléans.

Wu, S. (1989). Polymer Handbook, 3rd Ed.

Yokoyama, H. and E. J. Kramer (1998). "Self-Diffusion of Asymmetric Diblock Copolymers with a Spherical Domain Structure." Macromolecules **31**(22): 7871-7876.

Yokoyama, H. and E. J. Kramer (2000a). "Diffusion of Triblock Copolymers in a Spherical Domain Structure." Macromolecules **33**(3): 954-959.

Yokoyama, H., T. E. Mates, et al. (2000b). "Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films." Macromolecules **33**(5): 1888-1898.

Zalusky, A. S., R. Olayo-Valles, et al. (2002). "Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene−Polylactide Block Copolymers." Journal of the American Chemical Society **124**(43): 12761-12773.

Zhou, N., T. P. Lodge, et al. (2010). "Phase behavior of polyisoprene-poly(butylene oxide) and poly(ethylene-alt-propylene)-poly(butylene oxide) block copolymers." Soft Matter **6**(6): 1281-1290.

Chapitre V.
Substrat à relief contrôlé pour l'auto-assemblage dirigé de copolymère à blocs

TABLE DES MATIÈRES

I. Introduction *228*

II. Description du procédé de formation d'une surface présentant un relief contrôlé *231*

III. Période des vagues vs angle incident θ *233*

IV. Étude de la ténacité des vagues après recuit thermique *235*

V. Auto-assemblage du LDL_C sur une surface à relief contrôlé *237*

V.1. Étude de l'épaisseur du film de LDL_C sur une surface à relief contrôlé 237

V.2. Étude de la période du relief contrôlé sur la mesostructure du LDL_C..... 241

V.3. Étude de l'amplitude des reliefs sur la nanostructure des films de LDL_C..... 243

VI. Conclusion *246*

VII. Références bibliographiques *248*

I. Introduction

L'auto-assemblage de copolymères à blocs montre un important potentiel dans la mesure où il permet d'obtenir des briques élémentaires organisées dans un réseau à forte densité. À partir de ces réseaux, des objets complexes avec des dimensions d'une dizaine de nanomètres peuvent être obtenus tels que des mémoires ou des RAM. La séparation de phases inhérente à l'immiscibilité des blocs formant le copolymère a donc été largement utilisé au cours des dernières années afin d'aboutir à des nanostructures telles que des lamelles, des cylindres, des gyroides, des sphères, etc… comme nous l'avons vu dans le Chapitre I [Matsen, 1994; Hamley, 1998]. L'intérêt de cette approche réside dans le fait que la taille et la forme des objets nanométriques résultants peuvent être contrôlées à partir des paramètres macromoléculaires du copolymère (masse moléculaire et composition) et des interactions avec son environnement lors du processus de séparation de phases (recuits, champs extérieurs (cisaillement, électrique, magnétique,…), interactions avec le substrat,…). Cependant, leur utilisation dans les industries micro-électroniques requiert d'une part, la maîtrise précise des procédés d'auto-assemblages d'un point de vue des ordres positionnel et orientationnel, et d'autre part, la répétabilité des procédés afin de répliquer ces masques. En effet, lors de la séparation de phase, la mesostructure résultante présente de nombreux grains souvent comparés à un assemblage polycristallin. Ainsi, l'auto-assemblage se caractérise par un ordre local élevé non persistant à longue portée [Lazzari, 2006]. Des recuits thermiques, des expositions à des vapeurs de solvant, des champs extérieurs etc… permettent d'annihiler un certains nombres de ces défauts et ainsi d'augmenter la taille du grain caractéristique de l'auto-assemblage. Toutefois, l'obtention d'une structure sans défauts sur une surface de plusieurs centimètres carrés reste problématique et nécessite l'utilisation de forces externes ou de contraintes spatiales particulières [Mansky, 1997; Thurn-Albrecht, 2000; Han, 2009; Guo, 2011; She, 2013]. Ainsi, afin d'utiliser la méthodologie d'auto-assemblage des copolymères à blocs pour des applications en microélectronique, l'auto-assemblage des CPB a besoin d'être « guidé ». Dans le Chapitre I plusieurs méthodes dont l'aboutissement premier est la formation d'une mesostructure s'apparentant à un monocristal ont été détaillées. On peut citer par exemple la graphoépitaxie, la modification chimique de surface ou les surfaces à facettes. Les deux

premières méthodes impliquent généralement l'utilisation de technologies lourdes telles que la lithographie par faisceau d'électrons et relativement chères. Les surfaces facettées nécessitent des montées en température très élevées, > 1000°C, et par conséquent du matériel résistant à ces températures [Park, 2009; Hong, 2012a; Hong, 2012b].

Au sein du laboratoire, une méthodologie alternative a été développée par Aissou *et al.* [Aissou, 2013], mettant en œuvre une surface présentant des reliefs courbes et permettant de contrôler à grande distance l'organisation d'une mesostructure de cylindres perpendiculaires au substrat après une exposition des films minces à des vapeurs de solvant. Pour cela, ils ont créé une surface à relief, en forme de vague, grâce à une interférométrie classique illustrée sur la Figure V. 1. Cette installation comprenant un miroir de Lloyd permet de générer la photo-isomérisation trans-cis des liaisons diazoiques, et ainsi, de créer le motif sinusoïdal, appelé surface à relief contrôlé. Une description plus détaillée du procédé est présentée dans le paragraphe III. Cette méthode a les avantages d'être rapide, facile, et peu chère. Par ailleurs, elle permet le contrôle de la période et de l'amplitude du motif.

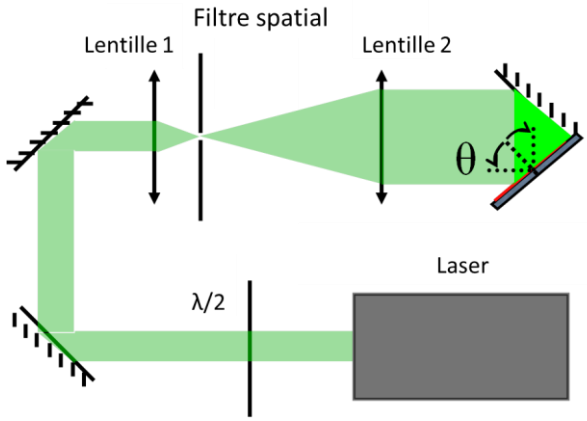


Figure V. 1 : Schématisation du miroir de Lloyd [Aissou, 2013]. Adaptée avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2013

Lors de leur étude, Aissou *et al.* ont déposé un film de copolymères à blocs de PS-*b*-PEO sur cette surface à relief contrôlé. La Figure V. 2 illustre le principe de la méthode. Premièrement, une solution de polymère contenant une fonction azobenzène est déposée sur un substrat, ici en silicium pour des applications en micro-électronique. Une fois le solvant évaporé, le film mince de polymère azobenzène est placé sur le support de l'interféromètre. Grâce à une illumination à une longueur d'onde de 532 nm, les liaisons diazoïques (–N=N-) du polymère azobenzène bascule de la configuration trans à cis, créant

ainsi le relief contrôlé. Ensuite, la solution contenant le CPB est déposée sur cette surface. Enfin, grâce à une exposition à des vapeurs de solvant, le CPB s'auto-organise en un grain monocristallin sur une surface à longue portée, comme le montre la Figure V. 3.

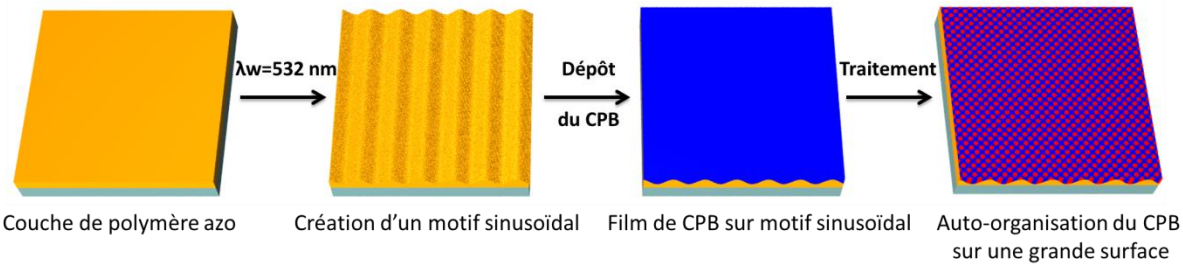


Figure V. 2 : Schéma du procédé de création d'une surface à relief contrôlé suivie de l'auto-organisation d'un film de CPB sur cette même surface [Aissou, 2013]. Adapté avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2013

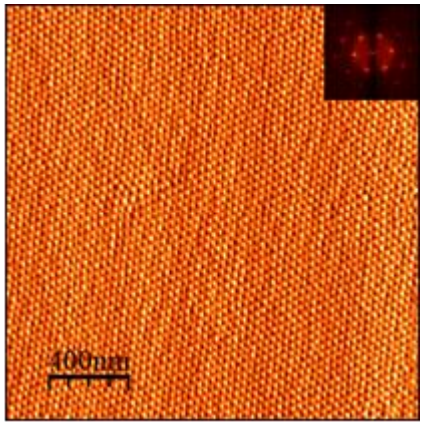


Figure V. 3 : Image AFM de phase d'un film de PS-*b*-PEO parfaitement auto-organisé en un réseau hexagonal de cylindres de PEO dans une matrice de PS après une exposition à un mélange de vapeurs de benzène et d'eau. L'image 2D-FFT en encart montre l'ordre à longue portée de l'image de phase [Aissou, 2013]. Copiée avec la permission de WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright©2013

Dans ce chapitre nous nous proposons de transposer cette méthodologie à l'auto-organisation d'un copolymère tribloc PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA induit par recuit thermique en un réseau hexagonal de cylindres de PLA dans une matrice de PDMS sur une surface à relief contrôlé. Les variables ajustables qui seront explorées au cours de cette étude seront essentiellement inhérentes au substrat présentant le relief (amplitude et période des motifs, taux de remplissage (épaisseur du film de CPB)). Il est important de noter que cette étude se distingue fortement des travaux réalisés par Aissou *et al.* puisque seul des recuits thermiques seront envisagés afin de promouvoir l'auto-assemblage de ce copolymère à blocs. De plus ce dernier chapitre est à considérer comme une étude préliminaire de la

problématique ; de nombreuses expériences et optimisations restant à entreprendre afin de mieux appréhender les tenants et aboutissants de cette méthodologie.

II. Description du procédé de formation d'une surface présentant un relief contrôlé

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, un polymère possédant un groupement fonctionnel de type azobenzène est déposé sur un substrat de silicium. Ce polymère « azobenzène », dont la synthèse est décrite dans le Chapitre II, contient des liaisons photo-isomérisables du monomère PDR1M (liaisons diazoïques -N=N-). Ainsi les fonctions diazoïques peuvent basculer de la configuration trans à cis (cf. Figure V. 4) sous l'effet d'une longueur d'onde correspondante aux bandes d'absorption de ce polymère, en l'occurrence 532 nm [Adamson, 1978]. Inversement, un traitement thermique ou une nouvelle radiation à une autre longueur d'onde stabilise la configuration trans à défaut de la cis [Campbell, 1953; Hua, 1999; Cao, 2010].

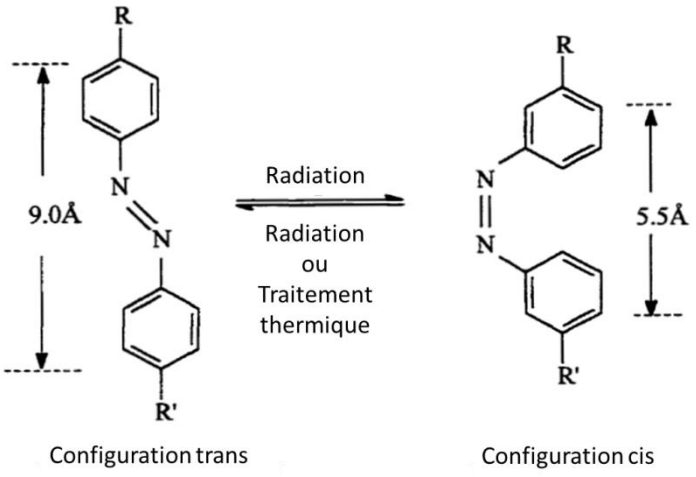


Figure V. 4 : Configuration trans et cis du groupement pendant azobenzène [Hua, 1999].

En effet, la configuration trans d'un polymère azobenzène a été déterminée pour être plus stable que la cis à cause des moments dipolaires résultants de la conformation des atomes d'azote des molécules. Toutefois, il est improbable que toutes les molécules aient

une configuration trans [Campbell, 1953]. Le mécanisme le plus probable d'inversion de configuration est décrit sur la Figure ci-dessous [Hua, 1999].

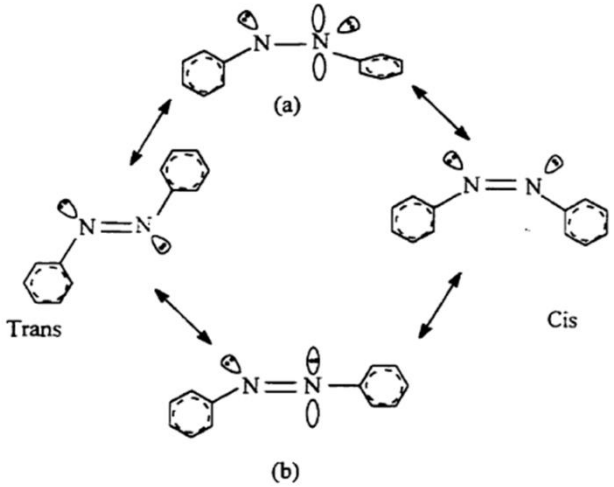


Figure V. 5 : Mécanisme de rotation et d'inversion de l'isomérisation trans-cis-trans. (a) et (b) correspondent aux états de transition de rotation et d'inversement respectivement [Hua, 1999].

Lors de l'illumination polarisée avec le laser, les moments dipolaires qui sont perpendiculaires à la direction de polarisation du faisceau restent inertes à la lumière, contrairement aux moments dipolaires qui sont orientés parallèlement à la direction de polarisation du faisceau [Karageorgiev, 2005]. Ces derniers ont une très forte probabilité d'absorber un photon et de passer dans un état excité, lors de l'illumination, et donc de changer leur configuration de trans à cis. Chauffer à nouveau le polymère à une température supérieure à la Tg permet de revenir à une configuration stable, donc une inversion de configuration de cis à trans survient. Toutefois, de légères profondeurs sont encore observables après une heure de recuit thermique. Ceci peut être dû au temps trop court du traitement thermique, ou au fait que toutes les configurations ne sont pas trans [Viswanathan, 1999]. Toutefois ce changement de configuration des liaisons diazoïques ne permet pas à lui seul d'expliquer la formation de reliefs.

La production d'une surface à relief contrôlé est inhérente à la migration des chaînes du polymère sur de grandes distances [Viswanathan, 1999], par transport de masse, concomitante à l'illumination. En effet, il a été observé que les chaînes du polymère azobenzène migrent des régions exposées vers les régions non exposées [Viswanathan,

1999; Natansohn, 2002; Lee, 2012]. Récemment, Juan *et al.* ont développé un modèle basé sur la diffusion, appelé « modèle de diffusion moléculaire photo-induit » (PIMD), qui se rapproche très fortement de tous les comportements photo-fluidiques des polymères azobenzènes observés jusqu'à présent [Juan, 2009]. Toutefois, ce modèle est à relativiser car il est optimisé pour des systèmes proches des Tg, et il ne conçoit pas le mouvement de molécules trop grandes.

Pour notre configuration, la création de motifs périodiques est obtenue par interférométrie : le faisceau du laser polarisé est divisé en deux faisceaux, un est directement incident au film, et l'autre est réfléchi par un miroir attaché perpendiculairement au film avant de se superposer au premier faisceau. Le recouvrement spatial des deux sources est alors maximal et un motif interférométrique dû à la combinaison des deux ondes précédemment citées est obtenu permettant d'obtenir le réseau de vagues à la surface du film. En variant l'angle incident θ entre le film et le miroir, une grande variété de périodes entre les vagues est alors obtenue. La période entre deux vagues, Λ, suit la relation $\Lambda = \frac{\lambda_w}{2\,sin\theta}$ [Ubukata, 2005; Aissou, 2013].

III. Période des vagues vs angle incident θ

Toutes les surfaces à vagues ont été obtenues par dépôt d'une solution de 30 mg/g d'un polymère PDR1M-*co*-PHEMA dans du tétrahydrofurane (THF), filtrée avec des filtres de 0,2 µm de diamètre de pores. Les films sont ensuite recuits à 140°C durant 20 min afin d'obtenir une surface homogène. Enfin, ils sont positionnés sur un portoir perpendiculaire à un miroir, prêts à recevoir le motif interférométrique.

Dans un premier temps, une étude a été menée sur la relation entre l'angle incident défini par le faisceau se reflétant sur le film par un miroir, et la période des motifs. Le graphe de la Figure V. 6 représente les périodes théoriques en rouge et les périodes expérimentales en noir, et la Figure V. 7 les images AFM de topologie obtenues pour chacune des périodes. Les périodes théoriques sont calculées à partir de la relation $\Lambda = \frac{\lambda_w}{2\,sin\theta}$ [Ubukata, 2005], et les périodes expérimentales sont mesurées à partir des images AFM de topologies. Ces

dernières apparaissent en accord avec les valeurs théoriques, confirmant le bon fonctionnement et la répétabilité de la méthode.

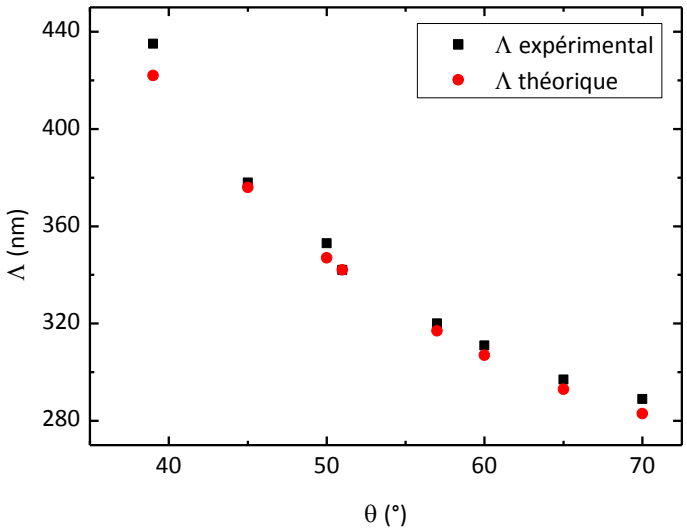


Figure V. 6 : Graphe des périodes, *Λ*, théoriques (points rouges) et expérimentales (carrés noirs) en fonction de l'angle incident *θ* entre le film et le miroir.

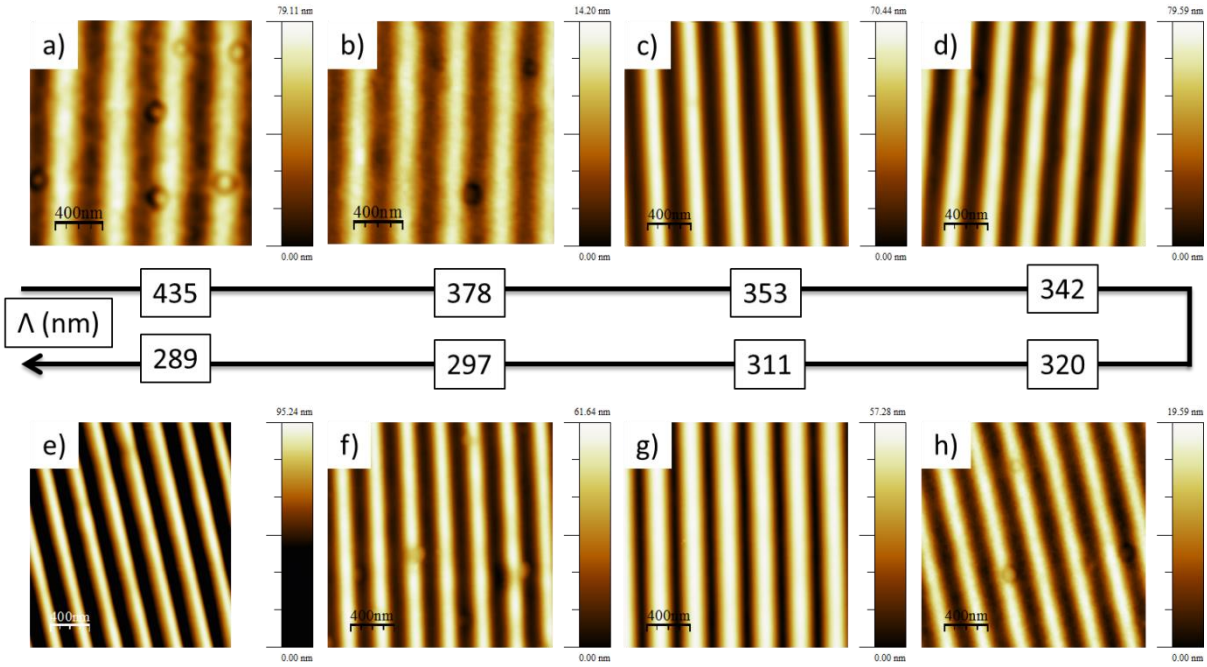


Figure V. 7 : Images AFM de topologies représentant les vagues obtenues en fonction des différentes périodes *Λ* (nm).

IV. Étude de la ténacité des vagues après recuit thermique

En vue de la transposition de cette méthodologie pour l'auto-assemblage de CPB promu par recuit thermique, une étude sur l'effet d'un traitement thermique sur la ténacité des vagues a été menée. La température de transition vitreuse du polymère azobenzène a été déterminée à 109°C par analyse enthalpique différentielle à balayage. Les traitements thermiques d'une durée d'une heure ont été effectués à 80, 100, 140, 160 et 180°C, comme illustrés sur la Figure V. 8. Les profils correspondant aux coupes bleues, placés à droite de chaque image de topologie, montrent l'évolution de la topographie du relief sur une surface de 1x1 µm². Les recuits thermiques effectués sur ces films à 80 et 100°C durant 1 h n'ont pas d'effet sur la topographie du relief. En effet les profondeurs initiales (cf. images (a) et (e)) et après le traitement thermique (cf. images (c) et (g)) sont identiques. En revanche, à partir de 140°C les reliefs commencent à s'atténuer. La profondeur, en prenant pour référence la surface du film, diminue ainsi de moitié (cf. images (i) et (k)), mais la forme des vagues est toujours clairement visible. Si l'on compare les couples d'images (i) et (k), (m) et (o), (q) et (s), les sommets des reliefs sont encore présents après les traitements thermiques. Cependant, sur les profils topographiques correspondants, la forme des reliefs est fortement modifiée suggérant un transfert de matière vers les dépressions du motif (les creux des reliefs se remplissent de matière). En conséquence, on voit clairement que le gradient de température de la plaque chauffante joue un rôle important sur l'évolution du relief. En effet, les films étant placés sur une plaque chauffante et non dans un four, la chaleur est diffusée du substrat jusqu'à l'air à travers le film, créant ainsi un gradient de température pouvant expliquer l'évolution géométrique des motifs avec l'augmentation de la température.

Après des traitements thermiques d'une heure à 160 et 180°C, les reliefs ne sont pratiquement plus visibles, les profondeurs sont alors d'environ 3 nm, comme on peut le voir sur les images (o) et (s) et les profils (p) et (t).

En conclusion les motifs topographiques créés à partir de ce copolymère statistique présentent une bonne stabilité thermique jusqu'à la T_g du copolymère. Cependant des

traitements thermiques à températures trop élevés modifient fortement la topographie du relief jusqu'à sa disparition.

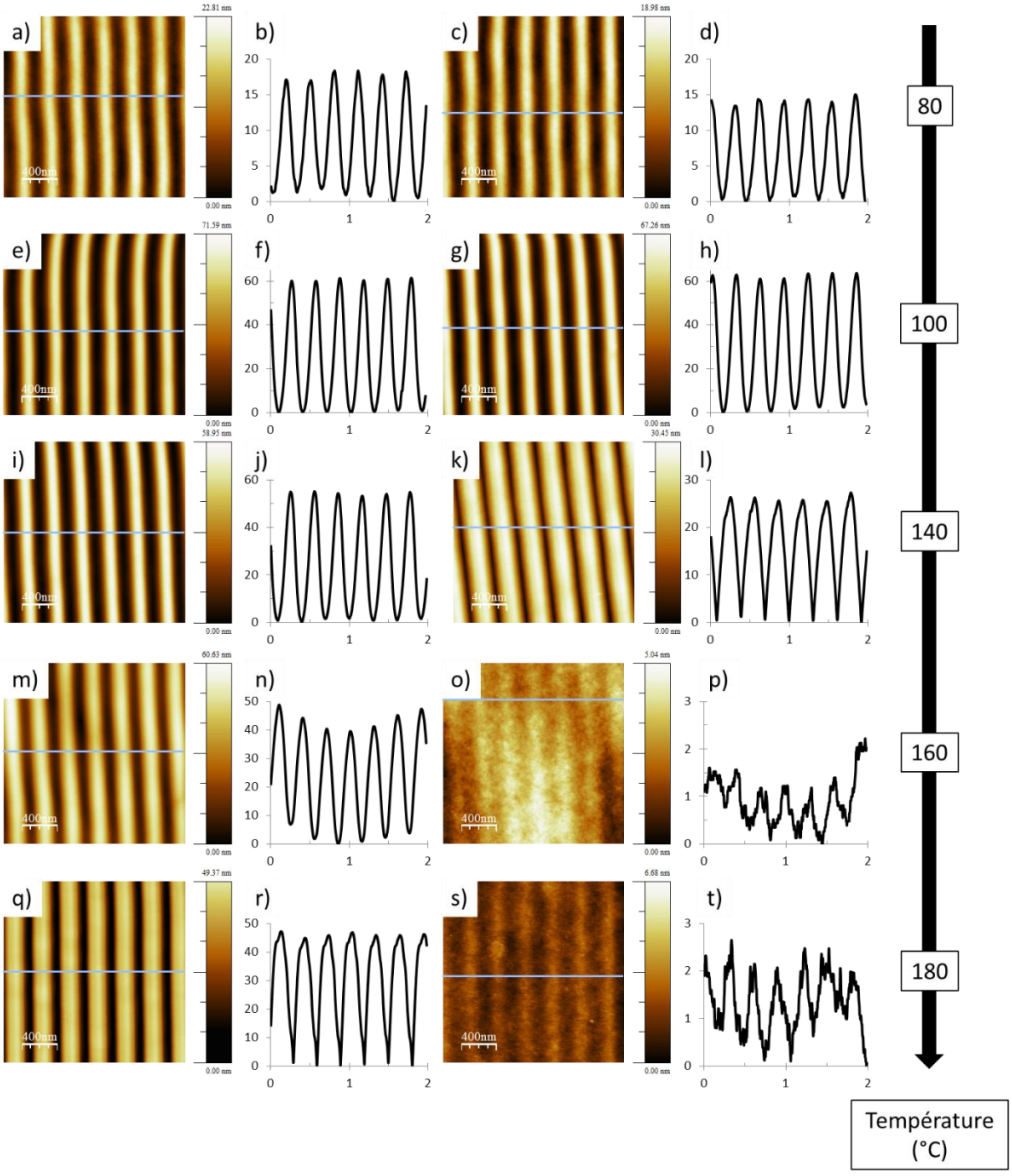


Figure V. 8 : Les images AFM de topologie (c), (g), (k), (o) et (s) correspondent aux images AFM de topologie (a), (e), (i), (m) et (q) après traitement thermique de 1 h à 80, 100, 140, 160 et 180°C respectivement. Les profils à droite de chaque image correspondent aux coupes bleues respectivement, avec la profondeur en axe des ordonnées en nm et l'axe des abscisses en µm. L'angle incident est de 65°, la période moyenne est de 303 nm.

V. Auto-assemblage du LDL_C sur une surface à relief contrôlé

V.1. Étude de l'épaisseur du film de LDL_C sur une surface à relief contrôlé

La Figure V. 9 représente les nanostructures obtenues en fonction de l'épaisseur du film de LDL_C (cf. Figure III. 22) sur des surfaces de 1x1 µm² à relief contrôlé formées de vagues dont la période est d'environ 300 nm. Les images de topologie correspondantes sont illustrées sur la Figure V. 10, avec des coupes obtenues selon les lignes bleues. Ces images représentent des surfaces de 2x2 µm² pour une meilleure appréciation de la topographie des films minces. Pour des épaisseurs de LDL_C inférieures à 45 nm sur surface libre, les mesostructures sur les surfaces à relief contrôlé montrent des cylindres de PLA confinés dans les creux des vagues. Ces cylindres sont orientés parallèlement aux surfaces et suivent la direction des vagues, avec quelques défauts apparents tels que des dislocations. Ce comportement est à relier à une médiation de l'ordre à longue distance de l'auto-assemblage par graphoépitaxie : la topographie du substrat contraint l'auto-assemblage du copolymère à blocs. Un ordre orientationnel est donc obtenu de par la direction imposée par la surface à relief tandis que la contrainte due au guide permet d'obtenir un ordre positionnel des cylindres les uns par rapport aux autres. De façon intéressante, le fait de travailler avec des substrats en forme de vague permet d'obtenir une commensurabilité variable entre les périodes du guide et du copolymère à blocs en faisant varier l'épaisseur du film, comme illustré sur la Figure V. 11. Ainsi, sur la gamme d'épaisseurs de 17 à 45 nm, on visualise le confinement de 8, 9 et 10 périodes du copolymère à blocs illustrant le phénomène précité. Cette observation est facilement corrélable avec l'augmentation de la largeur du film *w* (aire visible en surface) avec l'épaisseur du film pour une même période de relief P_0 (cf. Figure V. 11) : en effet, $w_{h=17\ nm}$ = 135 nm et $w_{h=29\ nm}$ = $w_{h=45\ nm}$ = 202 nm, pour une période constante du relief d'environ 300 nm.

Lorsque l'épaisseur des films de LDL_C sur surface libre est égale ou supérieure à 54 nm, le polymère n'est alors plus contenu dans les vagues et les surpasse. Toutefois, pour *h*=54 nm (cf. Figure V. 9 (f)), l'image de topologie correspondante montrée sur la Figure V. 10

(f) confirme que les vagues sont toujours perceptibles. On peut donc supposer qu'elles ont encore de l'impact sur la nanostructure du film. En revanche, sur les images de topologie des films de LDL_C dont les épaisseurs sont supérieures à 54 nm, illustrées sur les images (d) et (e) de la Figure V. 10, les reliefs des vagues ne sont plus visibles et les surfaces des films montrent des variations de profondeur de 5 nm affichant l'inaptitude des reliefs à interférer dans l'organisation à longue distance des mesostructures. Cependant, la courbure imposée par le substrat a une influence sur la mesostructure résultante de l'auto-assemblage du copolymère à blocs. Ainsi, un mélange de phase est clairement observé sur l'image (d) de la Figure V. 9 au niveau du maximum de courbure correspondant au somment du relief : une phase pouvant correspondre à des lamelles perforées est ainsi visualisée avec une inversion caractéristique des contrastes en AFM.

La méthodologie exposée ci-dessus permet donc d'obtenir un confinement du copolymère à blocs pour des épaisseurs suffisamment faibles (inférieures à 45 nm dans le cas du LDL_C pour une période du relief de 300 nm et une amplitude de 80 nm) s'apparentant à une méthodologie de graphoépitaxie, tandis qu'un remplissage du substrat à relief avec un surplus de matière ne permet pas de contrôler l'ordre à longue distance lors de l'auto-assemblage du copolymère à blocs. Ce résultat est à mettre en perspective avec les résultats obtenus par Aissou et *al.* lors de leur étude de l'auto-assemblage d'un copolymère de PS-*b*-PEO présentant une mesostructure cylindrique orientée verticalement par rapport au substrat après un post-traitement par vapeurs de solvant. En effet, lors de ces travaux, l'ordre à longue distance de la mesostructure de cylindres orientés perpendiculairement au substrat est à relier au confinement des cylindres dans toute l'épaisseur du film de copolymère à blocs obtenu jusqu'à une épaisseur critique supérieure à l'amplitude du relief. L'ordre positionnel des domaines est donc dans ce cas fortement promu et la définition des paramètres optimaux de mise en forme du film permet ensuite l'annihilation des défauts de l'auto-assemblage. En conclusion, la méthodologie présentée ici est à rapprocher de la méthodologie plus commune de graphoépitaxie pour laquelle la commensurabilité entre la période du copolymère à blocs et celle du réseau guidant est le facteur déterminant pour l'obtention d'un ordre à grande distance.

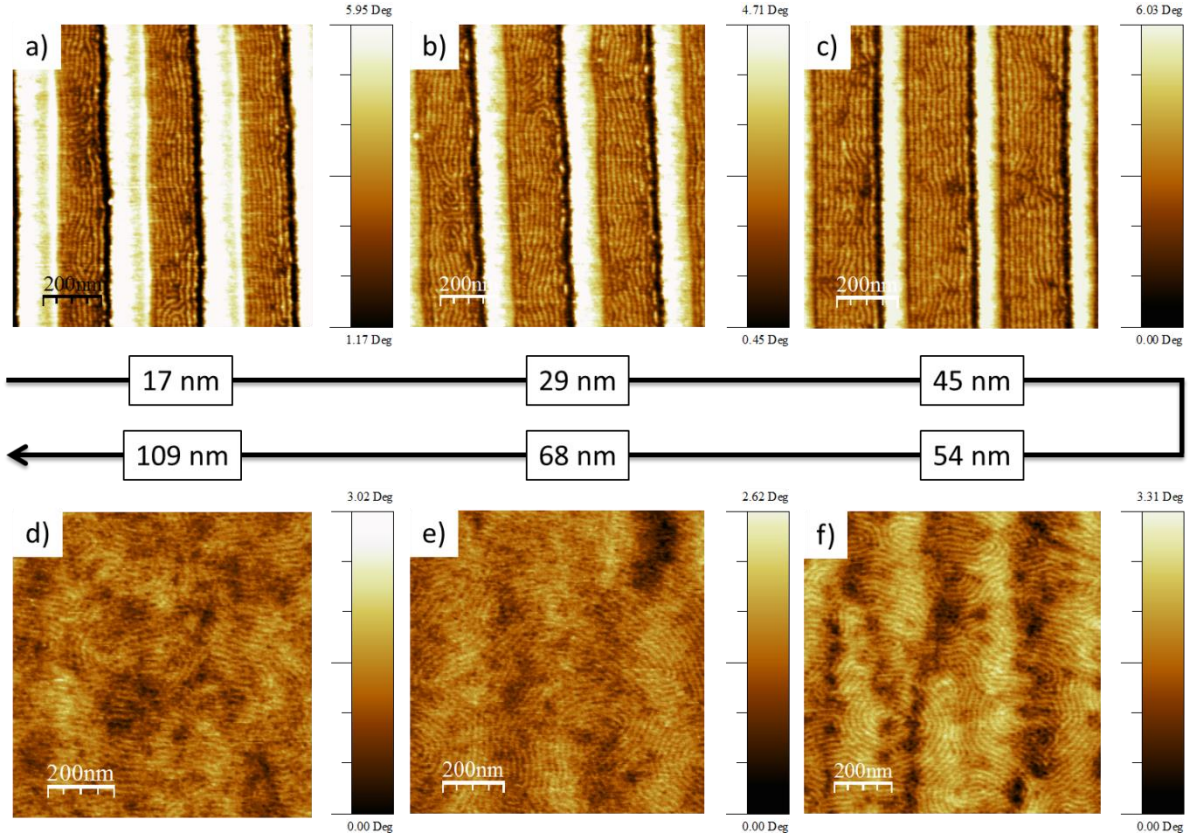


Figure V. 9 : Images AFM de phase 1x1 µm illustrant la nanostructure des films de LDL_C déposés sur des surfaces à vagues, dont la période moyenne est de 300 nm, en fonction de l'épaisseur du film de LDL_C mesurée sur surface libre.

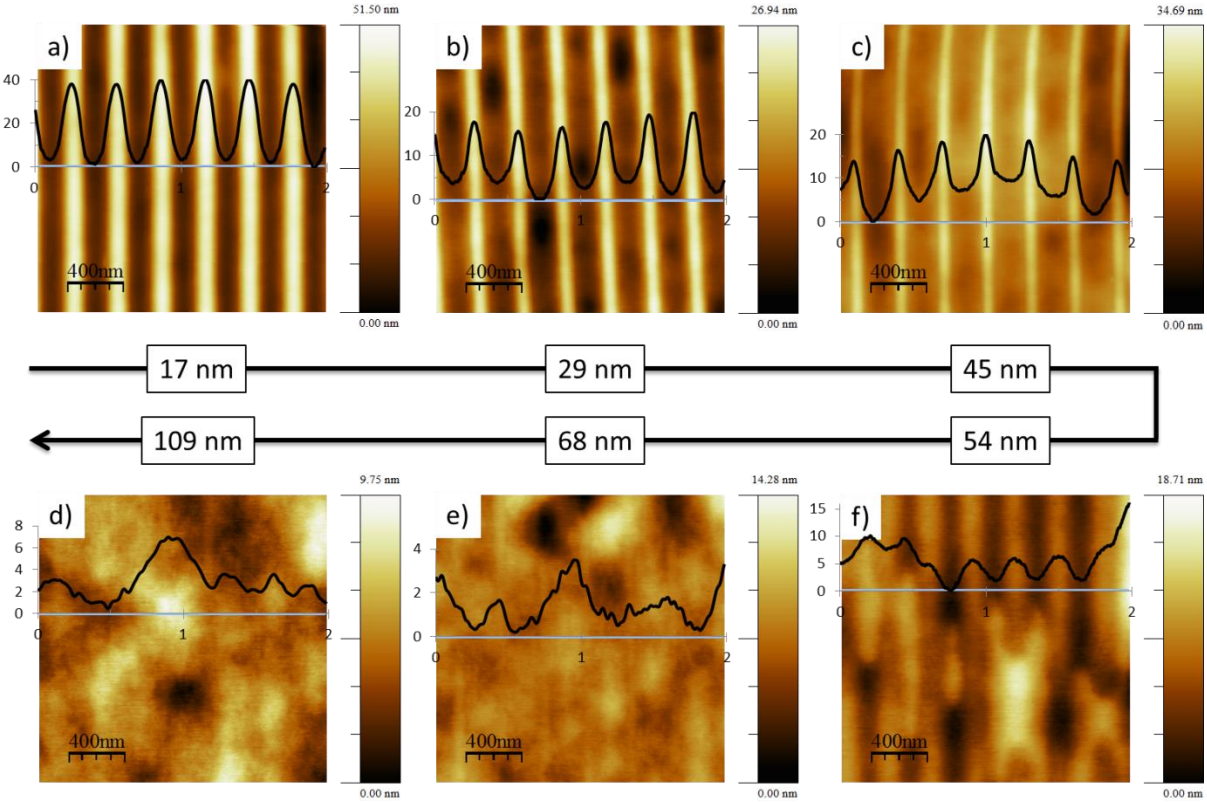


Figure V. 10 : Images AFM de topologie 2x2 µm et profils correspondant illustrant la nanostructure des films de LDL_C en fonction de l'épaisseur du film de LDL_C mesurée sur surface libre. La période des vagues est d'environ 300 nm.

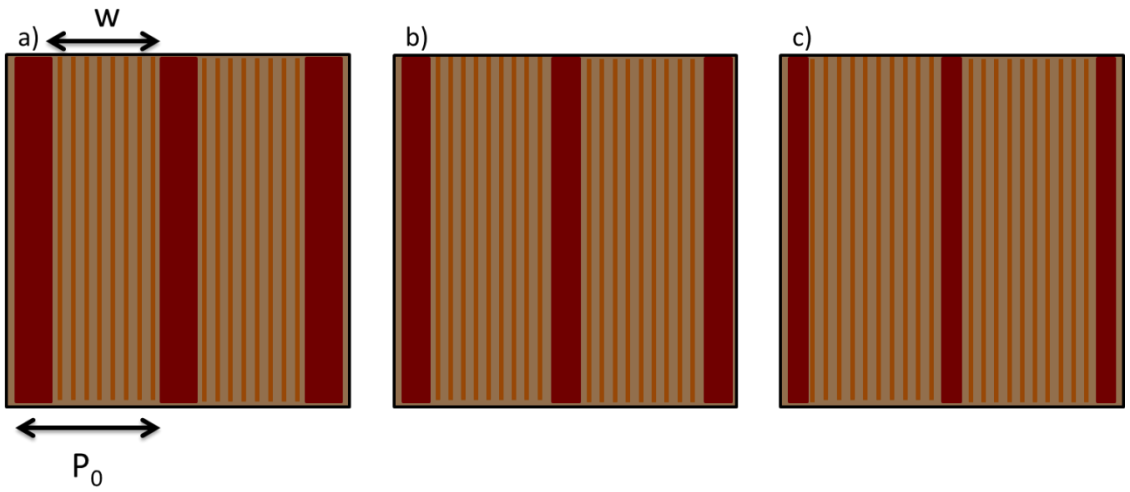


Figure V. 11 : Schémas vue de haut de copolymères à blocs cylindriques auto-organisés et confinés sur des surfaces à relief contrôlé. (a), (b) et (c) ont des épaisseurs de films des CPB telles que $h_{(a)} < h_{(b)} < h_{(c)}$.

En conclusion, le confinement des cylindres dans les creux des vagues est respecté jusqu'à une épaisseur limite du CPB, nommée h_{limite}, ici égale à 45 nm. En-dessous de h_{limite} la mesostructure présente des cylindres orientés parallèlement à la surface et parallèlement à la direction du relief. Au-delà de h_{limite} la mesostructure n'est plus confiné dans les reliefs, et ne présente pas d'ordre à grande distance.

Par ailleurs, les films dont les auto-assemblages sont étudiés dans ce chapitre ne sont pas soumis à des post-traitements tels que des recuits thermiques ou des vapeurs de solvant. De plus, aucune brosse de copolymère statistique n'a été greffée. On peut donc aisément supposer que ni les énergies interfaciales entre le film de polymère azobenzène et le film de CPB, ni celles entre le film de CPB et l'air ne sont neutralisées. Par conséquent, d'autres études faisant intervenir des post-traitements sont requises afin d'élaborer une optimisation de procédé permettant l'orientation verticale des cylindres.

Pour la suite de nos études et afin de comparer les résultats aux chapitres III et IV, nous avons choisi de garder une épaisseur de films de LDL_C sur surface libre de 29 nm.

V.2. Étude de la période du relief contrôlé sur la mesostructure du LDL_C

Dans l'objectif d'obtenir un ordre à grande distance pour les structures obtenues à partir des films de LDL_C sur les surfaces à relief contrôlé, c'est-à-dire d'obtenir un réseau dense de cylindres de PLA tout au long des reliefs, une étude sur la variation de la période des vagues, P_0 (cf. Figure V. 11), a été menée. Pour cela, l'angle incident entre le laser et le miroir (cf. Figure V. 1), est varié de 50° à 70°, et par conséquent, les périodes résultantes varient de 349 à 289 nm. Les mesostructures des films de LDL_C obtenues en fonction de P_0, sont illustrées sur la colonne gauche de la Figure V. 12 par les images AFM de phase, et la colonne droite révèle les images de topologie correspondantes avec un profil représenté à partir des coupes continues bleues. L'épaisseur du film de LDL_C sur surface libre est d'environ 29 nm, l'épaisseur du film de polymère azobenzène est d'environ 165 nm et la profondeur du relief est d'environ 80 nm. Premièrement, on constate qu'une orientation parallèle des cylindres de PLA par rapport à la surface est visible sur les quatre images de phase, donc quelle que soit P_0. Ces mêmes images ((a), (c), (e) et (g)) mettent ensuite en évidence le confinement des cylindres de PLA dans les creux des vagues pour P_0 = 349, 319 et 310 nm, et le dépassement du LDL_C au-dessus des vagues pour P_0 = 289 nm. Les images de topologie correspondantes (b), (d), (f) et (h), accentués des profils, relatent la diminution de la profondeur des vagues à mesure de la diminution de P_0. Par ailleurs, les taux de remplissage des images (a), (c) et (e) sont égaux à 244, 200 et 170 nm respectivement. En diminuant la période des reliefs, on constate donc que pour une même épaisseur de film de LDL_C, les cylindres sont confinés dans les vagues jusqu'à une période critique, et au-delà la matière n'est plus confinée, et recouvre toute la surface.

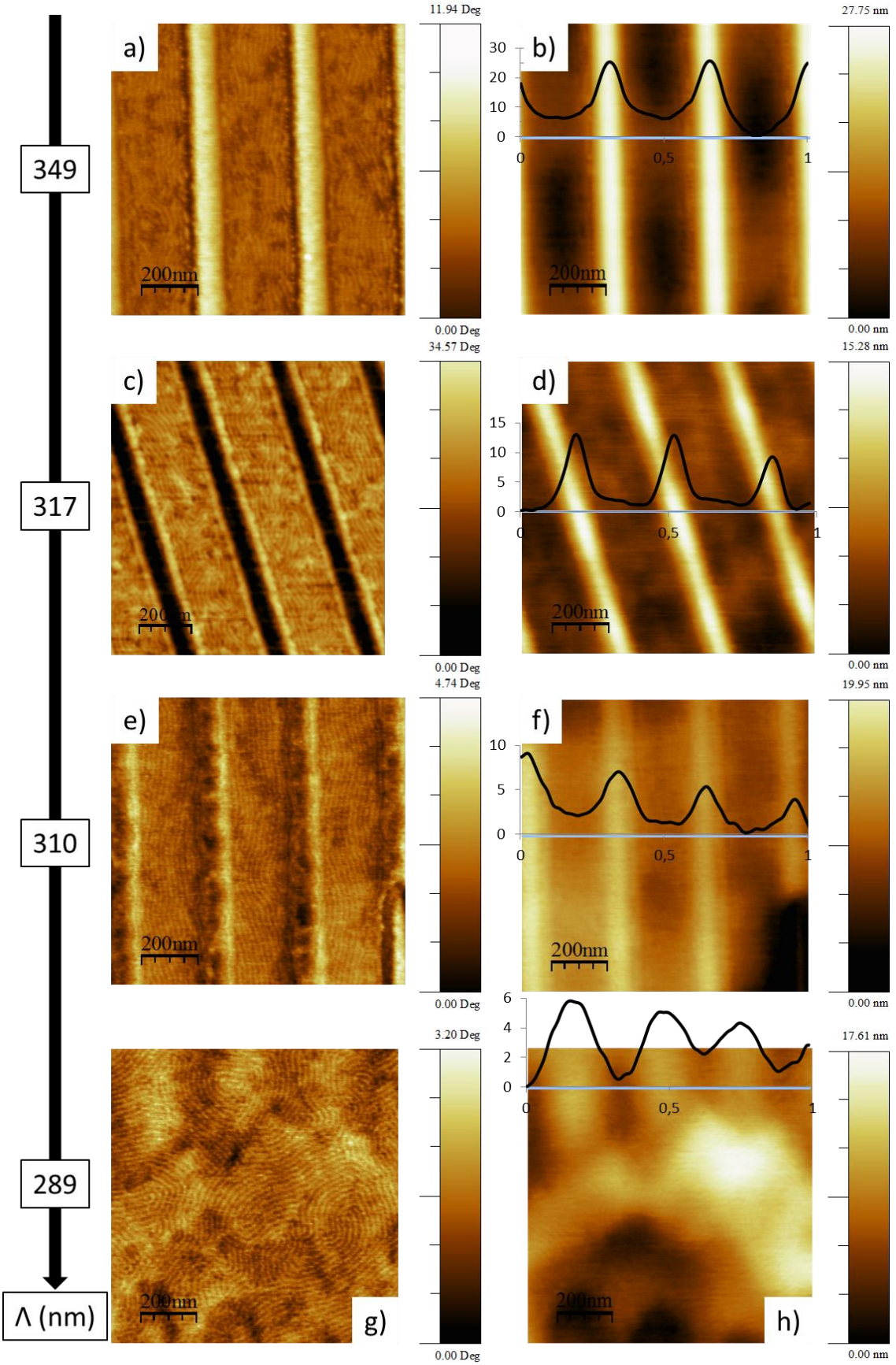


Figure V. 12 : (a), (c), (e), (g) Images AFM de phase illustrant la nanostructure des films de LDL_C, d'une épaisseur sur surface libre de 29 nm, en fonction de la période des vagues sur une surface de 1x1 µm². (b), (d), (f), (h) Images de topologie et coupe correspondantes.

Pour conclure, le même raisonnement que le paragraphe précédent s'applique à cette étude : lorsque le polymère n'a plus assez d'espace dans le creux des vagues pour être confiné, dû soit par une épaisseur de film de LDL_C trop élevée soit par une valeur trop petite de P_0, il préfère s'étaler sur toute la surface, créant ainsi un contact continu entre les cylindres. La mesostructure du film ne présente alors plus d'ordre positionnel à longue distance. Ces résultats confirment que le phénomène contrôlant ici l'auto-assemblage du PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA est la graphoépitaxie.

V.3. Étude de l'amplitude des reliefs sur la nanostructure des films de LDL_C

Un autre paramètre important à considérer lors des expériences est l'effet de l'amplitude des reliefs sur la nanostructure des films. En effet, lors de l'illumination, une partie de l'échantillon n'est pas illuminé afin d'obtenir pour tous les échantillons une origine commune permettant de se repérer spatialement. Cette partie correspond à la partie gauche de la Figure V. 13, entre le bord du film et la marque du faisceau. Cette dernière est due à une trop forte concentration de réflexion du faisceau par le miroir. De plus, la puissance de l'illumination diminue le long de la surface illuminée comme représenté sur la Figure V. 13. Par conséquent, la profondeur des reliefs est décroissante de la marque du faisceau, où le faisceau est très puissant, vers la droite du film où l'on s'éloigne du centre du faisceau. Une méthode alternative pour étudier l'épaisseur du film en fonction de l'amplitude des reliefs est donc de regarder plusieurs positions sur le film, en gardant la même position sur l'axe des abscisses. Ainsi, la Figure V. 13 montre les 3 positions qui ont été retenues pour cette étude.

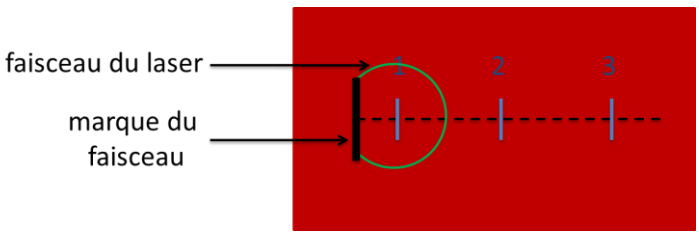


Figure V. 13 : Schéma d'un film de LDL_C déposé sur une surface à relief contrôlé avec les positions des images AFM collectées.

La Figure V. 14 illustre les nanostructures des films de LDL_C observées pour ces trois positions, lorsque l'épaisseur du film de LDL_C sur surface libre est égale à 29 nm. Les images de phase (a), (b) et (c) sont prises sur des surfaces de 2x2 µm² pour une vue d'ensemble, et les images (g), (h) et (i) correspondent à des agrandissements de 1x1 µm² pris aux centres des images (a), (b) et (c) pour mieux identifier les nanostructures des films minces de LDL_C. Par ailleurs, les images de topologie (d), (e) et (f), correspondant aux images (a), (b) et (c) respectivement, et complétés par un profil correspondant aux coupes continues bleues, montrent la différence de hauteur entre les sommets des vagues et le polymère, *k*, et l'amplitude observée de la surface des films.

Premièrement, les images de phase et de topologie confirment la correspondance entre les trois positions et l'épaisseur effective du film de LDL_C. En effet, de la position 1 à la position 3, d'une part *k* diminue de 20 à 7 nm pour les positions 1 et 2 respectivement, puis est proche de zéro pour la position 3, et d'autre part, les cylindres sont confinés dans les reliefs pour les positions 1 et 2, et non pour la 3. On retrouve ici un comportement du film identique au paragraphe V.1, quand l'épaisseur du film de LDL_C est trop élevée, le polymère ne se confine plus dans les reliefs mais recouvre toute la surface du film de polymère azobenzène.

Ensuite, on peut voir que les organisations sont différentes sur les trois positions. Ainsi, les images (a) et (g) montrent des cylindres orientés soit parallèlement soit perpendiculairement aux arêtes des vagues ; les images (b) et (h) montrent une tendance des cylindres à s'orienter parallèlement aux arêtes des vagues ; et, les images (c) et (i) présentent une séparation de phase mixte des cylindres, certains sont couchés et d'autres sont verticaux. De façon très intéressante, on peut remarquer sur la Figure V. 14 (a) et (g), la tendance de la mesostructure de cylindres couchés à s'orienter perpendiculairement à la direction du guide. Cette observation a déjà été observée par Hong *et al.* [Hong, 2012a] sur des surfaces à facettes par exemple, et peut être rationalisée par l'incommensurabilité entre la période des reliefs, P_0, et la distance de centre à centre des cylindres, d_{cc}. En effet, nous avons vu dans le Chapitre I que lors de leur de travaux, Hong *et al.* calculent une orientation orthogonale des cylindres thermodynamiquement stable par rapport aux arêtes des facettes quand $P_0/d_{cc} < 0{,}84$ ou $> 1{,}2$. Or, au cours de nos expériences, P_0 = 300 nm et $d_{cc} = L_0(2/\sqrt{3})$ = 17,9 nm. Donc, P_0/d_{cc} = 16,7, signifiant que P_0 et d_{cc} sont incommensurées.

En conclusion, lorsque l'épaisseur du film de LDL_C est supérieure à h_{limite} le CPB n'est plus confiné dans les creux des reliefs, créant ainsi une structure mixte ne présentant pas d'ordre à grande distance. De plus, l'incommensurabilité entre la période des reliefs et la période du CPB met en évidence la stabilisation d'une part, de l'orientation orthogonale des cylindres par rapport aux guides des sommets des reliefs, et d'autre part, de phase telles que des lamelles perforées.

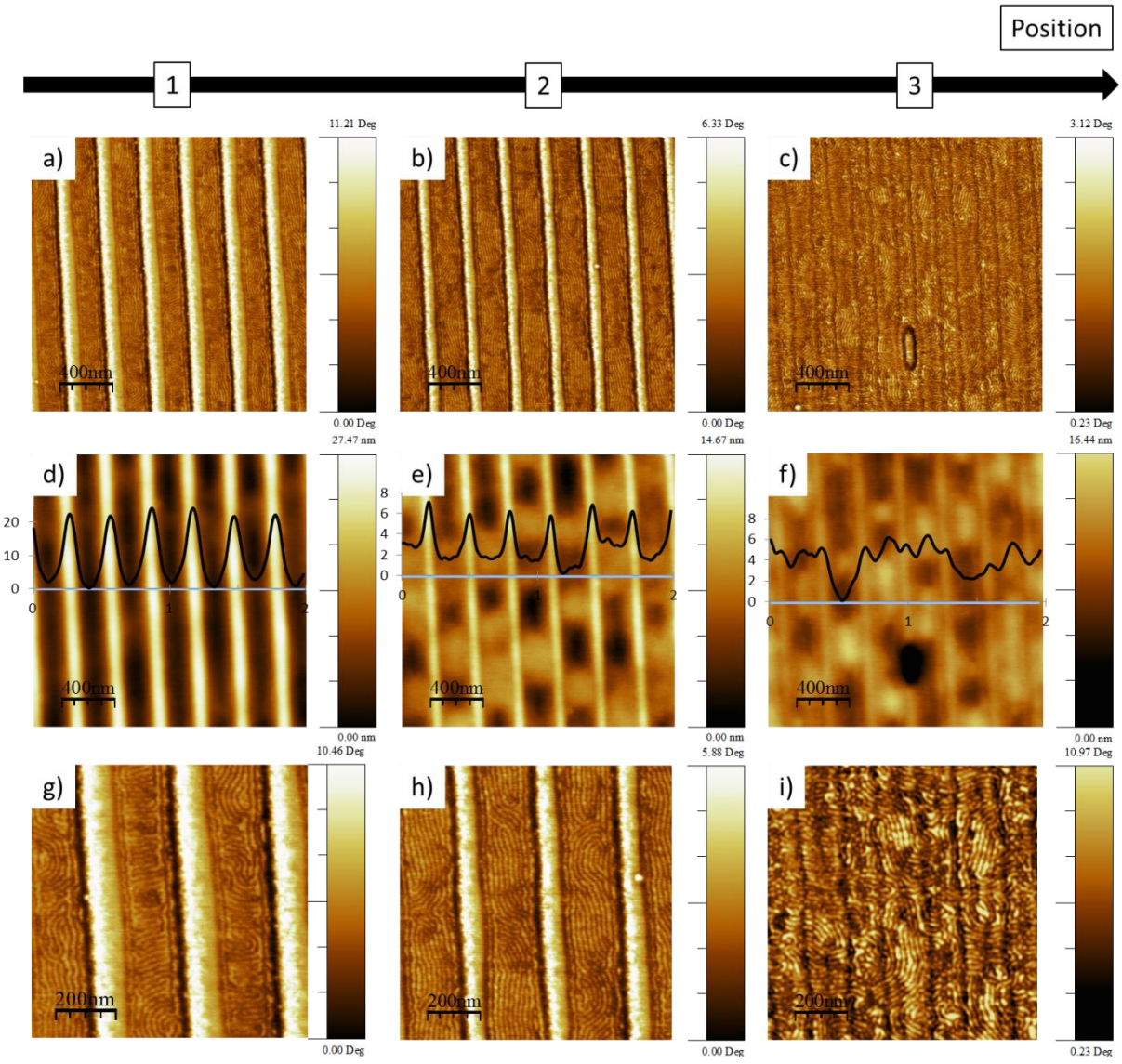


Figure V. 14 : (a), (b), (c), et leur agrandissement (g), (h), (i) respectivement sont des images AFM de phase illustrant la nanostructure des films de LDLC en fonction de l'amplitude des reliefs pour une épaisseur de LDLC de 29 nm. (d), (e), (f) sont des images de topologie complétées d'une coupe obtenue selon les lignes continues bleues. La période des reliefs est d'environ 300 nm.

VI. Conclusion

À travers ce chapitre, nous avons montré que les surfaces à relief contrôlé ont un grand potentiel quant à l'obtention d'un réseau dense à partir de copolymère à blocs. Ce procédé est facilement mis en œuvre, rapide d'utilisation et coûte relativement peu cher contrairement à la photolithographie. Aissou *et al.* ont observé au sein du laboratoire LCPO une mesostructure de cylindres verticaux de PEO dans une matrice de PS parfaitement ordonnée lorsque l'épaisseur du film de CPB est suffisamment élevée pour dépasser les vagues et permettre ainsi une connexion continue de la matrice sur toute la surface du film. Cependant ces résultats ont été obtenus dans une configuration particulière où l'orientation de la mesostructure perpendiculaire à la surface du substrat entraine un confinement des cylindres sur toute l'épaisseur du film de copolymères à blocs (ce confinement diminue une fois que l'épaisseur du film dépasse d'une demi-période le sommet du relief). Ainsi l'ordre orientationnel promu par la direction du relief est couplé à un ordre positionnel du fait de ce confinement. L'obtention d'une mesostructure sans défauts est alors favorisée par la courbure du relief qui permet de localiser les défauts de la structure. Lorsque la surface libre du film de CPB devient lisse, l'annihilation de ces défauts est alors facilitée de par leurs proches localisations permettant ainsi l'obtention d'un mono-grain lors de l'auto-assemblage du CPB. Malheureusement, ce confinement des cylindres pour une mesostructure orientée parallèlement au substrat n'est pas présent pour des épaisseurs supérieures à l'amplitude du substrat à relief. Ainsi l'ordre orientationnel promu par la direction du relief ne permet pas à lui seul d'obtenir un ordre positionnel important pour des épaisseurs supérieures au substrat à relief. Ainsi, dans le cas de cylindres orientés parallèlement au substrat l'ordre positionnel d'un cylindre par rapport à ces proches voisins est faiblement contraint pour des épaisseurs supérieures à l'amplitude du relief. Néanmoins, ces résultats restent une première approche quant à l'organisation à longue portée de CPB sur ces surfaces à relief contrôlé. De futures expériences sont nécessaires afin d'optimiser d'une part le confinement des cylindres dans les creux des vagues, et d'autre part, le procédé. En effet, il serait intéressant d'étudier les effets de post-traitements sur les films de CPB, tels que des recuits thermiques ou des expositions à des vapeurs de solvant, sur l'orientation des cylindres et l'ordre positionnel des domaines. Par ailleurs, il serait aussi

profitable d'analyser les énergies interfaciales entre le film de polymère azobenzène et le film de CPB afin de définir la nécessité de les neutraliser. Une idée pour de telles fins serait d'utiliser un mélange de CPB et de copolymère statistique, comme présenté dans le Chapitre IV. En somme, les surfaces à relief contrôlé ouvrent la recherche scientifique quant à la formation de réseau dense quasiment parfait, à partir de copolymères à blocs par exemple, sur de grandes surfaces relativement vite mises en œuvre peu coûteuse.

VII. Références bibliographiques

Adamson, A. W., A. Vogler, H. Kunkely and R. Wachter (1978). "Photocalorimetry. Enthalpies of photolysis of trans-azobenzene, ferrioxalate and cobaltioxalate ions, chromium hexacarbonyl, and dirhenium decarbonyl." *Journal of the American Chemical Society* **100**(4): 1298-1300.

Aissou, K., J. Shaver, G. Fleury, G. Pécastaings, C. Brochon, C. Navarro, S. Grauby, J.-M. Rampnoux, S. Dilhaire and G. Hadziioannou (2013). "Nanoscale Block Copolymer Ordering Induced by Visible Interferometric Micropatterning: A Route towards Large Scale Block Copolymer 2D Crystals." *Advanced Materials* **25**(2): 213-217.

Campbell, T. W., W. A. McAllister and M. T. Rogers (1953). "The Electric Moments of Some Derivatives of Azobenzene." *Journal of the American Chemical Society* **75**(4): 864-865.

Cao, H., J. Zhu, W. Zhang, X. C. Z. Cheng, J. Wu, Y. Qian and X. Zhu (2010). "Methacrylate copolymers with substituted azobenzene side groups: synthesis, characterization and photo-induced birefringence properties." *e-polymers* **049**.

Guo, R., E. Kim, J. Gong, S. Choi, S. Ham and D. Y. Ryu (2011). "Perpendicular orientation of microdomains in PS-b-PMMA thin films on the PS brushed substrates." *Soft Matter* **7**(15): 6920-6925.

Hamley, I. W. (1998). The Physics of Block Copolymers.

Han, E., K. O. Stuen, M. Leolukman, C.-C. Liu, P. F. Nealey and P. Gopalan (2009). "Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions." *Macromolecules* **42**(13): 4896-4901.

Hong, S. W., J. Huh, X. Gu, D. H. Lee, W. H. Jo, S. Park, T. Xu and T. P. Russell (2012a). "Unidirectionally aligned line patterns driven by entropic effects on faceted surfaces." *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**(5): 1402-1406.

Hong, S. W., D. L. Voronov, D. H. Lee, A. Hexemer, H. A. Padmore, T. Xu and T. P. Russell (2012b). "Controlled Orientation of Block Copolymers on Defect-Free Faceted Surfaces." *Advanced Materials*: n/a-n/a.

Hua, Z. (1999). Photoinduced Birefringent Properties of Amorphous Polymers Containing Amino-Sulfonyl Azobenzene Groups in Their Side Chains. Degree Master of Science, *University of Queen*.

Juan, M. L., J. r. m. Plain, R. Bachelot, P. Royer, S. K. Gray and G. P. Wiederrecht (2009). "Multiscale Model for Photoinduced Molecular Motion in Azo Polymers." *ACS Nano* **3**(6): 1573-1579.

Karageorgiev, P., D. Neher, B. Schulz, B. Stiller, U. Pietsch, M. Giersig and L. Brehmer (2005). "From anisotropic photo-fluidity towards nanomanipulation in the optical near-field." *Nat Mater* **4**(9): 699-703.

Lazzari, M., G. Liu and S. Lecommandoux (2006). Block Copolymers in Nanoscience.

Lee, S., H. S. Kang and J.-K. Park (2012). "Directional Photofluidization Lithography: Micro/Nanostructural Evolution by Photofluidic Motions of Azobenzene Materials." *Advanced Materials* **24**(16): 2069-2103.

Mansky, P., Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell and C. Hawker (1997). "Controlling polymer-surface interactions with random copolymer brushes." *Science* **275**: 1458-1460.

Matsen, M. W. and M. Schick (1994). "Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt." *Physical Review Letters* **72**(16): 2660-2663.

Natansohn, A. and P. Rochon (2002). "Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers." *Chemical Reviews* **102**(11): 4139-4176.

Park, S., H. L. Dong, J. Xu, B. Kim, W. H. Sung, U. Jeong, T. Xu and T. P. Russell (2009). "Macroscopic 10-terabit-per-square-inch arrays from block copolymers with lateral order." *Science* **323**(5917): 1030-1033.

She, M.-S., T.-Y. Lo and R.-M. Ho (2013). "Long-Range Ordering of Block Copolymer Cylinders Driven by Combining Thermal Annealing and Substrate Functionalization." *ACS Nano* **7**(3): 2000-2011.

Thurn-Albrecht, T. (2000). "Ultrahigh-density nanowire arrays grown in self-assembled diblock copolymer templates." *Science* **290**: 2126-2129.

Ubukata, T., T. Isoshima and M. Hara (2005). "Wavelength-Programmable Organic Distributed-Feedback Laser Based on a Photoassisted Polymer-Migration System." *Advanced Materials* **17**(13): 1630-1633.

Viswanathan, N. K., D. Yu Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar and S. K. Tripathy (1999). "Surface relief structures on azo polymer films." *Journal of Materials Chemistry* **9**(9): 1941-1955.

Conclusion générale

À travers ce manuscrit de thèse nous avons mis en exergue l'utilisation d'un masque de copolymère à blocs en vue d'applications dans l'industrie de la micro-électronique. Le procédé « type » nécessite la mise en commun d'expertises pluridisciplinaires allant de la synthèse des (co-)polymères, en passant par l'auto-assemblage de copolymère à blocs sous forme de film mince (contrôle de la mesostructure, de son orientation et de la défectivité dans toute l'épaisseur du film et sur une longue portée), jusqu'au transfert du motif dans le substrat de choix.

Un système prometteur de copolymère à blocs a été choisi pour répondre aux exigences du cahier des charges visant l'obtention de résolutions agressives en lithographie et plus particulièrement pour des applications de rétrécissements ou de multiplications de contacts, à savoir : posséder un fort paramètre de flory-Huggins pour une séparation de phase étroitement définie ; l'un des blocs doit être fortement résistant à la gravure, et le second doit être facilement dégradable ; le réseau à forte densité doit présenter des motifs en forme de nanopiliers ou de nanotrous. Le polydiméthylsiloxane a donc été sélectionné pour sa particularité à se transformer en oxyde, fortement résistant, lors d'un plasma d'oxygène, et le polylactide pour sa dégradation au cours de ce même plasma d'O_2. De plus, ce système possède un paramètre de Flory-Huggins de 1,4 à température ambiante, lui conférant une très forte ségrégation de phases. Montrant un intérêt grandissant pour les applications dans la micro-électronique, les copolymères à blocs et statistiques ont été synthétisés par l'entreprise Arkema, au sein du Groupement de Recherches de Lacq. Leurs caractérisations macromoléculaires et physico-chimiques ont été réalisées au cours de cette thèse, et ont permis d'identifier deux systèmes d'intérêt en vue de l'application visée : un copolymère à blocs présentant une mesostructure de sphères de PLA dans une matrice de PDMS, LDL_S, avec une période de 14,3 nm et un diamètre moyen sphérique de 9 nm ; un copolymère à blocs s'auto-assemblant en un réseau de cylindres de PLA dans une matrice de PDMS, LDL_C, avec une période de 15,5 nm et un diamètre cylindrique de 10 nm.

Ensuite, nous avons étudié les comportements d'auto-assemblage sous forme de film mince de ces deux copolymères à blocs, LDL_S et LDL_C, et avons envisagé différentes méthodologies pour contrôler l'orientation des mesostructures correspondantes. Il a été

démontré que les énergies interfaciales entre d'une part le film et l'air, et d'autre part, le film et le substrat, ont des rôles primordiaux quant aux organisations résultantes des CPB.

Premièrement, une exposition des films à des vapeurs de solvant a été envisagée afin de neutraliser les énergies interfaciales entre les films et l'air Toutefois, les résultats observés n'étant pas concluants, nous avons ensuite réalisé des traitements thermiques sur les films. La combinaison d'un lavage du substrat de silicium dans un solvant identique au solvant de solubilisation avec un recuit thermique du film de 5 min à 80°C permet la formation d'un réseau de sphères de PLA dans le PDMS sur une taille de grain supérieure à 1 µm² avec une période de 15,5 nm et un diamètre sphérique de 9 nm.

Concernant le LDL_C, une brosse de copolymère statistique PS-*stat*-PMMA ou d'homopolymère PLA ou PDMS a été envisagée afin de neutraliser les énergies interfaciales substrat/film. Il a été ainsi démontré qu'une brosse de PS-*stat*-PMMA permettait une neutralisation efficace des énergies interfaciales substrat/film pour le copolymère à blocs LDL_C. Après un recuit thermique à 180°C durant 1h30, un film déposé sur une brosse contenant ~52 % de PS exhibe un réseau hexagonal quasiment parfait de cylindres orthogonaux de PLA dans la matrice de PDMS sur une surface de 1 µm² avec une période 17,9 nm et un diamètre cylindrique de 10 nm. Ce travail a été valorisé par le dépôt d'une demande de brevet et une publication est en cours d'écriture.

Par ailleurs, lors de ces travaux de thèse, une seconde approche fut explorée. Dans le but d'augmenter la productivité du procédé en éliminant l'étape de greffage, un copolymère statistique a été directement introduit dans la solution contenant le copolymère à blocs. Plusieurs compositions ont été étudiées. Il s'avère qu'après un recuit thermique de 1h30 à 180°C, un film contenant 60 % de LDL_C et 40 % de $SM_{57,8}$ exhibe une mesostructure hexagonale cylindrique de PLA dans la matrice de PDMS, avec un degré d'ordre similaire à la structure observée pour un film de LDL_C déposé sur une brosse de $SM_{52,3}$. Les résultats observés par émission d'électrons Auger démontrent que le copolymère statistique $SM_{57,8}$ migre vers le substrat lors du recuit thermique pour former une couche de neutralisation entre le film de CPB et le substrat. Une demande de brevet est en cours de dépôt et une publication sur ce sujet particulier sera écrite prochainement.

Enfin, une étude préliminaire portant sur le confinement de copolymères à blocs obtenu par une surface exprimant un relief sinusoïdal a été menée. Il a été montré qu'un confinement du CPB dans le relief survient jusqu'à une épaisseur limite du film de LDL_C. Lorsque l'épaisseur du film de copolymère à blocs est assez élevée pour surmonter le relief, la perte de confinement latéral entraine la désorganisation de la mesostructure à longue distance. Il est à noter que cette étude complexe nécessite d'autres investigations plus poussées afin de comprendre le comportement des auto-assemblages des CPB sur ces reliefs contrôlés.

Finalement, les deux procédés d'auto-assemblages obtenus par le LDL_S et le LDL_C, faisant intervenir respectivement un réseau sphérique et cylindrique de PLA dans la matrice de PDMS, ont été transférés chez nos partenaires du Commissariat à l'énergie atomique LETI et du Laboratoire des Technologies de le Microélectronique LTM. Afin de poursuivre l'étude permettant de créer un substrat de silicium possédant un réseau dense de nanotrous ou de nanopiliers à partir des masques de copolymères à blocs, les étapes de gravure nécessaires au transfert des motifs dans le substrat sont actuellement considérées au sein de ces équipes.

Les copolymères triblocs PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA ont montré un fort potentiel en vue de leur utilisation en tant que masque pour des applications en micro-électroniques. Toutefois, ces masques doivent posséder des réseaux à forte densité avec très peu de défauts sur des surfaces de plusieurs dizaines de cm^2. C'est pourquoi, les investigations en cours au CEA-LETI quant à l'auto-organisation de ces triblocs à longue portée par des méthodologies plus communes (graphoépitaxie et chemo-épitaxie) sont primordiales afin de définitivement valider l'intérêt de ces matériaux et de la méthodologie développée.

Chapitre VI. ANNEXE

Méthodes expérimentales

TABLE DES MATIÈRES

I. Préparation des substrats *260*

I.1. Origine des substrats 260

I.2. Traitement de surfaces 260

II. Préparation des films minces *261*

II.1. Préparation de la solution 261

II.2. Tournette (Spin-coating) 261

II.3. Exposition à des vapeurs de solvant 263

II.4. Recuit thermique 263

III. Techniques d'analyse moléculaires *264*

III.1. Résonance magnétique nucléaire 264

III.2. Chromatographie d'exclusion stérique 265

III.3. Calorimétrie différentielle à balayage 265

III.4. Thermogravimétrie 265

IV. Techniques d'analyse des films *266*

IV.1. Microscopie à force atomique 266

IV.2. Microscopie électronique à transmission 267

IV.3. Diffusion de rayons X aux petits angles 267

IV.4. Goniomètre 268

IV.5. Spectrométrie Auger 270

IV.7. Interféromètre 270

V. Référence bibliographiques *271*

I. Préparation des substrats

I.1. Origine des substrats

Les substrats utilisés lors de ces travaux de thèse sont des substrats de silicium SiOx avec une orientation cristalline <100>, fournis par Si-Mat. Ils sont dopés de type p, possèdent une résistivité comprise entre 10 et 25 ohm.cm, un diamètre de 200 mm et une épaisseur de 700 µm, et ne sont polis que d'une seule face.

I.2. Traitement de surfaces

Afin d'éviter au maximum le dépôt de poussières et de matière organique, les expériences ont été réalisées dans une salle blanche.

Les substrats sont découpés à l'aide d'une pointe diamant afin d'obtenir des carrés de 1,4x1,4 cm. Deux traitements des substrats sont alors possibles.

Le premier traitement consiste à nettoyer les substrats dans le solvant dans lequel le copolymère déposé en suivant est solubilisé. Le substrat est alors plongé dans un bain de ce solvant, séché à l'air comprimé, et ceci est réalisé successivement trois fois.

Le deuxième traitement permet de reformer la couche d'oxyde/hydroxyde, de nature hydrophile. Pour cela, le substrat est placé sous une lampe UV/ozone durant 20 min, permettant ainsi d'éliminer les impuretés organiques présents à la surface. Ensuite, le substrat est plongé dans une solution C.A.R.O. (2/3 H_2SO_4 / 1/3 H_2O_2) durant une heure afin de former des groupements hydroxyles sur la surface. Puis le substrat est rincé avec de l'eau déionisée et séché à l'air comprimé.

Enfin, il est placé dans une boite neuve prévu à cet effet. Celle-ci est fermée et stockée dans la salle blanche.

II. Préparation des films minces

La création des films minces des copolymères étudiés durant ces trois années est réalisée à partir du dépôt du copolymère en solution dans un solvant à la tournette, méthode plus communément connue sous le nom de « spin-coating ».

II.1. Préparation de la solution

Les solutions préparées ont des concentrations variant de 0,05 à 4 mg/g. Les copolymères et les solvants sont pesés sur une balance de précision à $\pm$ 0,1 mg placée dans un laboratoire extérieur à la salle blanche. Après trois jours, la solubilisation du copolymère dans le solvant est considérée comme totale. La solution est alors soumise aux ultrasons durant 5 min dans la salle blanche, puis filtrée à l'aide de filtre de 0,2 µm de diamètre de pores.

II.2. Tournette (Spin-coating)

La tournette utilisée, une Brewer Science® Cee® 200CBX, est équipée d'un côté du système de dépôt des solutions pour des substrats avec des diamètres de 1 à 20 cm, et de l'autre d'une plaque chauffante avec une température variant de la température ambiante à 300°C.

Le substrat est traité comme vu précédemment, puis déposé sur la tournette. La Figure VI. 1 illustre schématiquement le principe de la tournette. Le substrat de silicium est maintenu par une aspiration sous vide placé au centre du support sur lequel il est positionné. Ce support tournant à la vitesse et l'accélération choisies permet de répartir la solution de façon uniforme sur le substrat par force centrifuge. 100 µL de solution de copolymère sont déposés sur le substrat à l'aide d'une micropipette, recouvrant toute la surface. Puis le programme est mis en marche, et la vitesse de la tournette augmente jusqu'à une valeur sélectionnée.

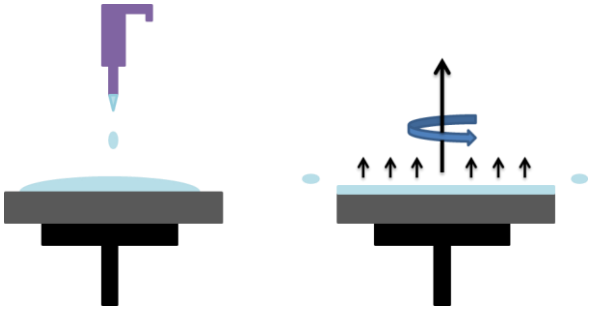


Figure VI. 1 : Schéma illustrant le principe de la tournette.

Le réglage de la vitesse de la tournette est important car il conditionne l'aspect physique du film, tel que l'épaisseur et l'homogénéité. La vitesse de dépôt dépend fortement du solvant de la solution, et plus particulièrement de sa vitesse d'évaporation, et par conséquent de sa pression de vapeur saturante. Par exemple, l'acétone s'évaporera plus vite que le toluène car ils ont des pressions de vapeur saturante, *Ps*, égales à 228 et 31 hPa respectivement [Handbook, 1999]. Il a déjà été observé par Dirany [Dirany, 2009] qu'une solution déposée avec un solvant possédant une trop forte *Ps* (l'acétone), résultait en un film inhomogène macroscopiquement. Toutefois, ces défauts peuvent être contrôlés par la vitesse, si l'on utilise un solvant avec une forte *Ps*, la vitesse de la tournette devra être diminuée. L'inconvénient ici est l'épaisseur résultante du film qui augmente lorsque la vitesse diminue, car moins de solution, donc de polymère, est éjectée du substrat. En effet, à partir de la Figure VI. 1 on comprend facilement que lors du dépôt de la solution, des gouttes de cette dernière sont éjectées du substrat à cause de la force centrifuge.

En conclusion, la vitesse de dépôt doit être choisie en fonction du solvant utilisée et du visuel de l'homogénéité du film. Ainsi, pour des solutions dans l'acétone, une vitesse de 700 rotations par minutes (rpm) a été déterminée pour fournir des films homogènes. Pour des solutions dans le toluène, le tétrahydrofurane (THF) et le propylène glycol méthyl éther acétate (PGMEA), la vitesse est de 1500 rpm. Pour tous les films, l'accélération est de 5000 rpm/s et la durée de 30s.

Une fois le solvant évaporé, le film est replacé dans la boite, et stocké dans la salle blanche. Il est alors prêt à être soumis à des traitements ultérieurs tels que des recuits thermiques ou des expositions à des vapeurs de solvant.

II.3. Exposition à des vapeurs de solvant

L'exposition d'un film de CPB à des vapeurs de solvant permet aux chaînes de se mouvoir dans le film par effet de plastification. Des molécules de solvant s'introduisent dans le film, diminuant les transitions vitreuses (Tg) de chacun des blocs, et augmentant ainsi la mobilité des chaînes du CPB [Sinturel, 2013].

Techniquement, le film est placé sur un pilulier dans un dessiccateur d'une contenance de 2,4 L. 100 µL de solvant sont aussi placés dans un pilulier ouvert dans le dessiccateur, comme illustré sur la Figure VI. 2. Ce dernier et son arrivée d'air sont ensuite fermés. Dans ces conditions, seulement quelques minutes sont nécessaires pour que la pression saturante du solvant soit atteinte dans tout le dessiccateur. Les temps d'exposition varient de 1 à 14 h.

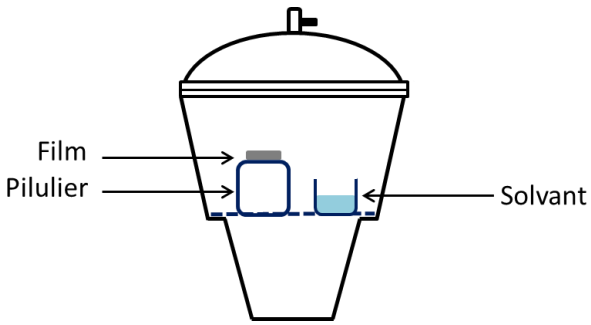


Figure VI. 2 : Schéma d'exposition d'un film à des vapeurs de solvant dans un dessiccateur.

II.4. Recuit thermique

Le recuit thermique des films est une méthode facilement mise en œuvre et non toxique. Deux méthodes de recuit thermique ont été utilisées. La première consiste en un recuit thermique des films de PS-*stat*-PMMA dans une étuve sous vide durant 48 h à 170°C. La deuxième permet la réorganisation structurale des copolymères à blocs. Les films sont placés sur la plaque chauffante de la tournette. La température des recuits doit être supérieure aux Tg des copolymères et proche de la T_{ODT} des CPB afin d'augmenter la mobilité des chaînes. Toutefois, elle doit être inférieure aux températures de dégradation des polymères et d'ordre-désordre de la mesostructure.

III. Techniques d'analyse moléculaires

III.1. Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton proviennent d'un spectromètre Brucker AC-400 utilisé à température ambiante. La fréquence de résonance est de 400 MHz pour le proton et la référence utilisée est le tetramethylsilance (TMS). Pour les analyses faites dans le chloroforme deutéré $CDCl_3$, le pic résiduel pris en tant que référence pour la calibration correspond à δ_H = 7,26 ppm à température ambiante ; pour les analyses faites dans le toluène deutéré, δ_H = 3,58 ppm à température ambiante.

Si l'on considère un copolymère AB, à partir des intégrations de pics caractéristiques des spectres, les fractions molaires, f_m, et volumiques, f_v, peuvent être calculées à l'aide de l'Equation VI. 1 et l'Equation VI. 2 respectivement.

Equation VI. 1

$$f_{m_A} = \frac{{I_A}/{H_A}}{{I_A}/{H_A} + {I_B}/{H_B}}$$

Equation VI. 2

$$f_{v_A} = \frac{f_{m_A} \times {M_A}/{\rho_A}}{f_{m_A} \times {M_A}/{\rho_A} + f_{m_B} \times {M_B}/{\rho_B}}$$

Où H_A et H_B correspondent aux nombres de protons que contiennent les intégrations I_A et I_B des pics choisis pour les blocs A et B respectivement ; M_A, ρ_A et M_B, ρ_B sont les masses molaires en g/mol des unités répétitives des blocs A et B respectivement.

III.2. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est effectuée à une température de 40°C. Les solutions sont préparées dans un mélange composé de THF et de trichlorobenzène (TCB) comme marqueur de débit, dans des proportions de 1 L / 2 mL respectivement, avec des concentrations de 10 mg/mL pour les copolymères statistiques et 40 mg/mL pour les copolymères triblocs. Les solutions sont filtrées au préalable sur des filtres de porosité 0,45 µm. Le système est composé de trois colonnes microstyragel de TOSOH montées en séries, avec une taille de pores de 20, 75 et 200 Å. L'élution des échantillons, avec un flux de 1 mL/min, est contrôlée simultanément par un détecteur réfractométrique et un spectromètre UV-visible. Les temps d'élution sont convertis en masses molaires grâce à une courbe d'étalonnage basée sur des étalons standards de polystyrène (PS) de faible dispersité.

III.3. Calorimétrie différentielle à balayage

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) ont été mesurés sur deux DSC Q100 de TA instruments, l'une peut descendre en température jusqu'à -180°C et l'autre peut atteindre -80°C. La masse des échantillons est comprise entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont d'abord chauffés à 150°C, maintenus durant 3 min à cette température, puis refroidi à -150 ou -70°C, maintenus durant 3 min, et enfin chauffé à nouveau à 150°C. La vitesse est soit de 5°C/min, soit de 20°C/min. Les thermogrammes figurants dans ce manuscrit représentent la deuxième montée en température, et l'exotherme est dirigé vers le bas.

III.4. Thermogravimétrie

Les analyses de thermogravimétrie (TGA) sont mesurées sur une Q-500 TA instrument. Les masses des polymères sont comprises entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 700°C soit sous un flux d'air, soit sous un flux d'azote, à une vitesse de 10°C/min.

IV. Techniques d'analyse des films

IV.1. Microscopie à force atomique

Les images de phase et de topographies, ainsi que la détermination des épaisseurs des films ont été obtenues par microscopie à force atomique (MFA) sur un appareil Dimension FastScan de chez Brucker, opérant en TappingMode™ à température ambiante. Chaque image scannée consiste en 512 lignes.

Les pointes utilisées pour les images de phase et de topographie ont une raideur de 17 N/m et une fréquence de résonance de 1250 MHz. La taille des images capturées varie de 1 à 10 µm². La vitesse de balayage a été variée de 2 à 4 Hz.

Pour les mesures d'épaisseur, des pointes d'une raideur entre 32 et 54,4 N/m, et une fréquence de résonance de 75 KHz ont été utilisées. La vitesse de balayage est de 1 Hz. Une entaille est effectuée sur la surface, et la pointe de l'AFM balaye l'entaille afin de déterminer l'épaisseur.

À partir des images de phase, le logiciel de traitement d'images WSxM permet d'obtenir les transformées de Fourier. Ces images 2D, dont un exemple est illustré sur la Figure VI. 3, aide visuellement à savoir le niveau d'ordre de la morphologie. En effet, sur cette figure plusieurs couleurs sont visibles : bleu, bordeaux et orange, contenant chacune des disques représentant des structures hexagonales de sphères ou de cylindres verticaux (cf. image (a)). Chaque couleur correspond à un grain avec une orientation propre. L'image (b) montre la FFT obtenue à partir de cette schématisation d'image de phase. Chaque couleur possède 6 points de réflexion, et les trois couleurs sont discernables. Sur ces représentations les couleurs permettent de comprendre visuellement qu'en présence de plusieurs grains, un halo est formé sur l'image 2D-FFT.

En conclusion, si les images 2D-FFT obtenues à partir des images de phase exhibent des halos, alors la mesostructure est polycristalline ; si un seul hexagone apparait, alors la mesostructure est monocristalline.

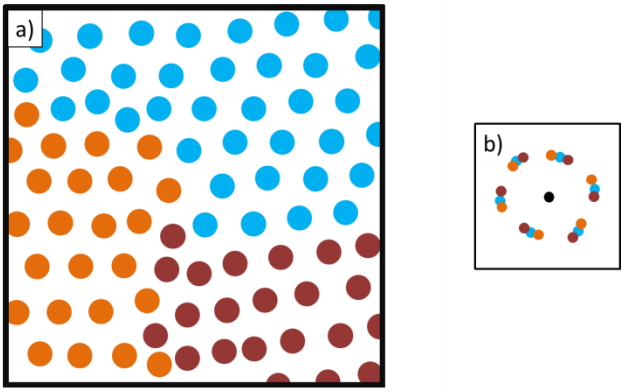


Figure VI. 3 : (a) Schématisation d'une nanostructure hexagonale sphérique ou cylindrique vue de haut. (b) Schématisation de l'image 2D-FFT correspondante. Chaque couleur représente un grain avec sa propre orientation.

IV.2. Microscopie électronique à transmission

Les morphologies des copolymères à blocs en masse ont été regardées par microscopie électronique en transmission sur un microscope Hitachi H7650 opérant avec une tension d'accélération de 80 kV. Les observations ont été effectuées sur des coupes très fines préparées par ultra microtomie à froid (-70°C) sur un appareil LEICA UC7. Afin de réaliser ces coupes, des solutions des copolymères à blocs concentrées à 15 – 20 mg/mL dans du PGMEA ont été déposées dans des supports en téflon. Les solutions sont laissées à l'air libre pour que le solvant s'évapore lentement. Une fois le solvant évaporé, les films obtenus sont recuits à 150°C durant 1 h dans une étuve sous vide. Les coupes peuvent alors être produites.

IV.3. Diffusion de rayons X aux petits angles

Deux appareils de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont été utilisés au cours de ces travaux de thèse.

Une première partie des expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil Nanostar fabriqué par la société Bruker et situé au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Talence, en France. Il comporte un tube à anode de cuivre fonctionnant sous une tension de 40 kV et un courant de 35 mA. Une optique constituée de deux miroirs de

Goebbels sélectionne la raie Kα (λ=1,54 Å) du cuivre. Le faisceau sous vide est collimaté et défini par trois trous, les « Pinholes ». Un détecteur à fils « HiStar » de Bruker de dimensions 22x22 cm² est placé à une distance de 106 cm de l'échantillon et permet d'acquérir un spectre bidimensionnel. On obtient ainsi l'intensité diffusée I(q) en fonction du vecteur de diffusion $q = \left({}^{4\pi}/_{\lambda}\right) \sin\theta$, où 2θ est l'angle de diffusion. La gamme du vecteur d'onde est de 0,01 à 0,23 $Å^{-1}$.

Une deuxième partie des expériences de SAXS a été menée à la station BM-26B de la ligne DUBBLE (Dutch-Belgian Beamline) à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) situé à Grenoble, en France. Un détecteur *Pilatus 1M* a été utilisé pour collecter les images en 2 dimensions (2D), et une distance de 250 cm entre le détecteur et l'échantillon a été choisie. L'énergie du faisceau de rayons X est de 11 keV, correspondant à une longueur d'onde de 1,127 Å, et la gamme du vecteur d'onde est de $0{,}1 < q < 3$ nm^{-1}, avec une magnitude du vecteur de diffusion égale à $q = \left({}^{4\pi}/_{\lambda}\right) \sin\theta$, où 2θ est l'angle de diffusion. Une moyenne radiale au centre du faisceau directement incident au détecteur est faite dans le but d'obtenir les profils d'intensité isotropique à partir des images 2D. Le motif de diffusion du Béhénate d'argent permet de calibrer l'échelle du vecteur d'onde des courbes de diffusion. Enfin, les données sont normalisées par rapport à l'intensité du faisceau incident afin de corriger les fluctuations d'intensité du premier incident.

IV.4. Goniomètre

Les énergies de surface des polymères ont été déterminées grâce aux mesures des angles de contact entre trois solvants, l'eau, le diiodométhane et l'éthylène glycol, et le film de polymère à température ambiante sur un Krüss DSA-100. Cet appareil est doté d'un système optique avec une caméra monochrome munie d'un objectif de focalisation relié à un ordinateur avec un logiciel d'acquisition de vidéo. Il possède aussi un plateau avec des possibilités de déplacement selon les trois axes x, y et z, une vis de poussée micrométrique afin de faire tomber une goutte de solvant avec précision, une source lumineuse réglable en

intensité, une mollette pour régler le grossissement de la caméra et une autre pour la netteté de l'image.

L'énergie de surface est liée aux propriétés chimiques des molécules présentes à la surface, telles que l'hydrophobicité et la polarité. Elle correspond à l'énergie nécessaire afin d'accroître la surface de l'interface d'1 m². Son unité est soit mJ/m², soit mN/m. La Figure VI. 4 illustre une goutte de liquide, *L*, sur une surface, *S*, avec l'angle θ formé par la tension de surface entre le solide et le liquide, γ_{SL}, et celle du liquide avec l'air, γ_L. γ_S correspond à la tension de surface entre le solide et l'air.

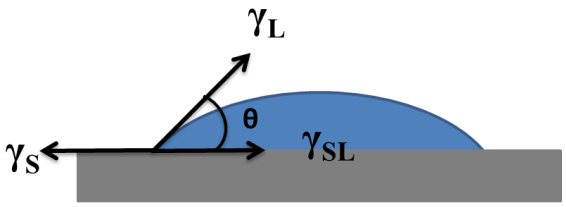


Figure VI. 4 : Schéma d'une goutte sur un solide.

Les angles de contact entre les trois solvants et le film sont donc mesurés. Puis, l'énergie de surface est déterminée suivant le modèle d'Owens-Wendt. Les tensions de surface de ces liquides, γ_L, sont nécessaires et connues pour les calculs (cf. Equation VI. 3), ainsi que leurs composantes polaires et dispersives, γ_L^p et γ_L^d respectivement. Les inconnues sont la tension de surface du film, γ_S, et ses composantes dispersives et polaires, γ_S^d et γ_S^p respectivement (cf. Equation VI. 4).

Equation VI. 3

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p$$

Equation VI. 4

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p$$

En transformant l'équation d'Owens-Wendt, Equation VI. 5, on peut calculer les points en abscisses et en ordonnées de chacun des liquides à partir de x et y [Owens, 1969].

Equation VI. 5

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_S^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \gamma_S^p}$$

$$x = \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} \qquad y = \frac{\gamma_L(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$$

Où θ est l'angle de contact mesuré pour chacun des solvants. On trace ensuite les droites de type y = ax + b à partir des points obtenus pour les trois solvants, et par régression linéaire, on peut déterminer $\gamma_S^p = a^2$, et $\gamma_S^d = b^2$. Enfin, la tension de surface du film est égale à $\gamma_S = \gamma_S^p + \gamma_S^d$.

IV.5. Spectrométrie Auger

La sonde Auger utilisée est une VG Microlab 310 F de chez Thermo. Elle permet de déterminer des profils de concentration atomique en profondeur obtenus par décapage avec des ions Ar^+. Pour un substrat conducteur de silicium, le canon à électrons a été activé à 1,5 kV et 200 nA. La source d'électrons à haute résolution a été activée à 10 kV et 5 nA. Le faisceau d'électrons balaye une surface de 10x10 µm². Le décapage est balayé sur une surface de 1x1 mm².

IV.6. Interféromètre

Un système comprenant un interféromètre de Lloyd et un laser dont la longueur d'onde est de 532 nm a été monté dans la salle blanche. L'interféromètre est composé d'un miroir placé perpendiculairement au film sur lequel on veut inscrire le motif. La puissance utilisée lors des expériences est comprise entre 30 et 40 $mW.cm^{-2}$. Le diamètre du faisceau est d'environ 0,5 cm.

V. Référence bibliographiques

Dirany, M. (2009). Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de types PS-PLA. Doctor, *Université d'Orléans*.

Handbook (1999). Polymer Data Handbook. O. U. Press.

Owens, D. K. and R. C. Wendt (1969). "Estimation of the surface free energy of polymers." *Journal of Applied Polymer Science* **13**(8): 1741-1747.

Sinturel, C., M. Vayer, M. Morris and M. A. Hillmyer (2013). "Solvent Vapor Annealing of Block Polymer Thin Films." *Macromolecules* **46**(14): 5399-5415.

AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMÈRES À BLOCS À HAUTE FORCE DE SÉGRÉGATION DANS UNE CONFIGURATION DE FILM MINCE

RÉSUMÉ : Ce manuscrit de thèse porte sur la formation de masques de réseaux denses de nanopiliers ou nanotrous à partir de l'auto-assemblage de copolymères à blocs (CPB) à haute force de ségrégation, pour des applications dans la micro-électronique. Des copolymères à blocs, de type ABA, constitués d'un bloc central de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de deux blocs terminaux de polylactide (PLA) ont été synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle. Les caractérisations de deux CPB d'intérêt en masse et sous forme de film mince montrent une mesostructure hexagonale sphérique et cylindrique de PLA dans la matrice de PDMS, avec des périodes de 14,3 et 15,5 nm respectivement. Afin de contrôler l'organisation des domaines, les auto-assemblages des films minces des deux CPB ont été étudiés en fonction de plusieurs facteurs : paramètres de dépôt et post-traitements (exposition à des vapeurs de solvant et recuit thermique). Dans le cas du réseau hexagonal cylindrique, le contrôle des énergies interfaciales entre le film et le substrat de silicium a été obtenu grâce au greffage d'une couche de copolymères statistique ayant des blocs chimiquement différent des blocs contenus dans le CPB. Par ailleurs, à des fins industrielles, les mesostructures doivent montrer une organisation à grande échelle (plusieurs micromètres) dépourvue de défauts. Dans cette perspective, l'auto-assemblage des CPB a aussi été étudié sur des surfaces à topographie contrôlée (graphoépitaxie) montrant un relief sinusoïdal.

MOTS CLEFS : copolymère à blocs, PLA-PDMS, film mince, auto-assemblage, surface à relief sinusoidal.

HIGH SEGREGATION STRENGTH BLOCK COPOLYMER SELF-ASSEMBLY IN THIN FILM

RESUME : This manuscript is related to the formation of high density masks of nanoholes or nanodots made from high segregation strength block copolymer (BCP) for applications in the microelectronic industry. Two block copolymers, ABA type with a polydimethylsiloxane (PDMS) center block and two terminal polylactide (PLA) blocks, where synthetized by a ring opening polymerization. BCP characterizations in bulk and in thin film show a hexagonal array of PLA spheres and cylinders in a PDMS matrix, with 14,3 and 15,5 nm pitches respectively. In order to control the domain organization, thin film BCP self-assembly were studied in function of several parameters : spin coating process and post-treatments (vapour and thermal annealing). In the case of the hexagonal array of cylinders, the control of the interfacial energy between the film and the silicon wafer has been obtained by grafting a random copolymer layer. Due to their microelectronic applications, the mesostructures need to be defectless at a large scale (several micrometres). In this way, the self-assembly of one of the two BCP has also been studied by graphoexpitaxy on a sinusoidal surface-relief gratings.

KEY WORDS : block copolymer, PLA-PDMS, thin film, self-assembly, sinusoisal surface-relief grating.