



Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs de forte incompatibilité comprenant un bloc carbohydate pour des applications de nano-Lithographie

Djamila Ouhab

► To cite this version:

Djamila Ouhab. Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs de forte incompatibilité comprenant un bloc carbohydate pour des applications de nano-Lithographie. Polymères. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAV006 . tel-01416545

HAL Id: tel-01416545

<https://theses.hal.science/tel-01416545>

Submitted on 14 Dec 2016

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Sciences des Polymères**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Djamila OUHAB

Thèse co-dirigée par **Redouane BORSALI**, **Raluca TIRON** et
Sami HALILA

préparée au sein du **Centre de Recherche sur les
Macromolécules Végétales** et du **Laboratoire d'Electronique
des Technologies de l'Information**
dans l'**École Doctorale Chimie et Science du Vivant**

Auto-assemblage dirigé de copolymère à blocs de forte incompatibilité comprenant un bloc carbohydrate pour la nano- lithographie

Thèse soutenue publiquement le **10 février 2016**,
devant le jury composé de :

Monsieur Éric DROCKENMULLER

Professeur à l'Université de Lyon 1, Rapporteur

Monsieur Christophe SINTUREL

Professeur à l'Université d'Orléans, Rapporteur

Monsieur Étienne DUGUET

Professeur à l'Université de Bordeaux, Examineur

Monsieur Olivier SOPPERA

Directeur de Recherche à l'IS2M - CNRS, Examineur

Monsieur Thierry BARON

Directeur de Recherche au LTM-CNRS, Examineur

Madame Raluca TIRON

Chargée de Recherche au LETI-CEA, Co-encadrante

Monsieur Sami HALILA

Chargé de Recherche au CERMAV-CNRS, Co-encadrant

Monsieur Rédouane BORSALI

Directeur de Recherche au CERMAV-CNRS, Directeur de thèse



REMERCIEMENTS

Je voudrais, en premier lieu, remercier mes directeurs de thèse, Monsieur Rédouane Borsali, directeur du CERMAV-CNRS et directeur de l'équipe « Physico-chimie des Glycopolymères » ; et Madame Raluca Tiron, chargée de recherche au « Département Technologies du Silicium » au sein du LETI-CEA, de m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet aussi enrichissant qu'original. Leurs conseils et leur confiance m'ont permis de mener à bien ce projet. Je remercie vivement Monsieur Sami Halila, chargé de recherche au CERMAV, pour toute son aide. Je suis ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car en plus de son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse. J'adresse toute ma reconnaissance à Monsieur Thierry Baron pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Mes remerciements à Messieurs Eric Drockenmuller et Christophe Sinturel qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs. Leurs remarques et suggestions m'ont permis d'améliorer la qualité de mon rapport. Je tiens à remercier Messieurs Olivier Soppera et Etienne Duguet d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse. Les discussions que nous avons eues m'ont permis d'éclaircir quelques points. Je désire témoigner ma gratitude et ma reconnaissance aux personnes qui ont collaboré de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse, notamment Isabelle Jeacomine, Michael May, Ahmed Gharbi, Maxime Argoud, Camille Marie, Frederic Dubreuil, Denis Mariolle, Cyrille Rochas, Mireille Maret, Guillaume Freychet, et Patrice Gergaud. Au cours de ces trois années j'ai eu la chance de travaillé au sein de deux équipes formidables dans lesquelles j'ai rapidement été intégrée. Les discussions que j'ai pu avoir durant les réunions d'équipe avec les différents membres m'ont beaucoup apporté. Je remercie donc tous mes anciens collègues. Je tiens aussi à remercier Isabelle Caldara, Lucile Verdun, Martine Morales, Marie-France Metral pour leur gentillesse et leur aide. Un grand merci aussi pour leur soutien et leurs encouragements à Carolina Noronha, Soraia Zaioncz, Anna Wolnik, Tatiane Popiolski, Shayma Bouanani, Guillaume Claveau, Ilham Mkedder, Camille Cuier, Cheikh-Tidiane Diagne, et Christophe Brun. Ils m'ont beaucoup aidé et sont devenus des amis à qui je souhaite tout le courage qu'ils m'ont apporté. Mes derniers remerciements vont à mes parents, mes frères ainsi que tous mes proches qui ont toujours cru en moi et qui m'ont permis de me changer les idées quand cela devenait nécessaire. Un grand merci à vous tous !

Je dédie cette thèse à ma chère maman.

LISTE DES ABREVIATIONS

a : dimension caractéristique d'un monomère en Å	CuAAC : cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le Cuivre
A : ampère	CuBr bromure de cuivre
Å : angström	d : distance inter-domaine
AcXGO oligosaccharide acétylé de Xyloglucane	D : longueur de chaîne
AE : acétate de d'éthyle	DCM dichloromethane
AFM Atomic Force Microscopy (microscopie à force atomique)	DHB : acide 2,5-dihydrobenzoïque
Ar : argon	DMAP 4-diméthylaminopyridine
ATRP : polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom transfer radical polymerization).	DMF : diméthyle formamide
b : bloc	DP : degré de polymérisation
BCP : copolymère à blocs (Block Copolymers)	DSC : calorimétrie différentielle à balayage
BCP _{5K} : AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5K}	DRAM : mémoire dynamique à accès direct
BCP _{3,4K} : AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4K}	DSA : auto-assemblage dirigé (Direct Self-Assembly)
BuOH : butanol	ESRF : European Synchrotron Radiation Facility
CD : dimension critique : résolution (critical dimension)	EtOH : éthanol
CDCl ₃ : chloroforme deutéré	Et ₃ N : triéthylamine
CEA : commissariat à l'énergie atomique	EUV : lithographie extrême ultraviolet
CERMAV : CEntre de Recherche sur les Macromolécules Végétales	f : fraction volumique
CCM : chromatographie sur couche mince	FFT : transformée de Fourier
CMC : carboxyméthyle cellulose	FTIR Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier
CMOS : (Complementary Metal-Oxide-Semiconductor)	GISAXS : diffusion centrale des rayons X en incidence rasante
	GPC : Chromatographie sur gel perméable

GST : Gaussian-to-Stretched (coil) Transition	MST : microphase separation transition
h : épaisseur	n : indice de réfraction
H ₂ O : eau	N : degré de polymérisation
H ₂ SO ₄ : acide sulfurique	NA : ouverture numérique
I _p : indice de polydispersité	NaCl : chlorure de sodium
IPA : isopropanol	NaN ₃ : azoture de Sodium
IR : infrarouge	Na ₂ SO ₄ : sulfate de sodium
ITRS : International Technology Roadmap for Semiconductors	NIL : lithographie par nanoimpression
k _B : constante de Boltzman	nm : nanomètre
KI : iodure de potassium	OOT : transition ordre-ordre
L ₀ : période des BCP	PB : polybutadiène
LELE : lithography-etching lithography-etching	PDMS : poly(diméthylsiloxane)
M : masse molaire d'une unité répétitive	PE : polyéthylène
MALDI-TOF : Source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI : Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionisation)	PEB : poly(éthylène butylène)
MEB : microscopie électronique à balayage (SEM)	PEO : poly(oxyde d'éthylène)
MeOH : méthanol	PFS : poly(ferrocenyldiméthysilane)
MET : microscopie électronique à transmission (TEM)	PGMEA : propylène glycol monoéthyle éther 1,2-acétone
MH : maltoeptaose	PI : poly(isoprène)
MIR : réflexion interne multiple (Multiple Internal Reflection)	PLA : polylactide
ML2 : lithographie sans masque (Maskless Lithography)	PMMA : polyméthacrylate de méthyle
MMA : méthacrylate de méthyle	PP : poly(propylène)
Mn : masse molaire	ppm : partie par million
MOS : metal-oxide semiconductor	PS : polystyrène
	PVP : poly(vinylpyrrolidone)
	q : vecteur de diffusion
	r : statistique (random)

RAFT : transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation

R_g : rayon de giration

RIE : gravure ionique réactive

RMN¹H : spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton

rpm : rotations par minute

S : styrène

SAXS : diffusion des rayons X aux petits angles

Si : silicium

SiARC : silicon anti-reflective coat

SiO₂ : oxyde de silicium

SOC : spin-on-carbon

SSL : limite de ségrégation forte (Strong Segregation Limit).

SVA : Recuit sous vapeur de solvant (Solvent Vapor Annealing)

T : température

T_{eb} : température d'ébullition

TertBuOH : tert-butanol

T_{deg} : température de dégradation

T_g : température de transition vitreuse

TGA : analyse thermogravimétrique

THF : tétrahydrofurane

T_{ODT} : température de transition ordre-désordre

T_{OOT} : température de transition ordre-ordre

TsCl : chlorure de tosyl

V_m : volume molaire

XG : Xyloglucanes

XGO(s) oligosaccharide(s) de Xyloglucane

XGT : Xyloglucane issu des graines de Tamarin

XPS : spectroscopie photoélectronique X

XRR : réflectivité des rayons X

λ : longueur d'onde

μm : micromètre

χ : paramètre de Flory-Huggins

δ : paramètre d'Hildebrand

βCyD : β -Cyclodextrine

TABLE DES MATIERES GENERALE

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I. Etude bibliographique	4
I.1 Contexte général.....	6
I.2 La lithographie en micro-électronique	9
I.2.1 Lithographie optique	11
I.2.2 Techniques de lithographies alternatives	14
I.2.3 Les copolymères à blocs (BCPs).....	17
I.3 Copolymères à blocs, définitions	18
I.3.1 Micro-séparation de phase.....	19
I.3.2 Cas du dibloc AB	21
I.3.3 Régimes de ségrégation de phase des copolymères « flexibles »	25
I.3.4 Copolymères diblocs et phases	27
I.3.5 Synthèse des BCPs	35
I.3.6 Films minces (dans le cas des copolymères diblocs)	39
I.3.7 Neutralisation des interfaces	41
I.3.8 Organisation avec apport d'énergie (mobilité des chaines)	43
I.4 Auto-assemblage de BCPs pour la lithographie (DSA)	45
I.4.1 Méthodes pour diriger l'auto-assemblage des BCPs.....	46
Introduction au copolymère hybride high- χ : le AcXGO- <i>b</i> -PDMS	49
Références bibliographiques.....	50
CHAPITRE II. Elaboration du système AcXGO- <i>b</i> -PDMS	57
II.1 Introduction	59
II.2 Oligosaccharides de Xyloglucane	59

II.2.1	Xyloglucane issu des graines de Tamarin (<i>Tamarindus indica</i>)	59
II.2.2	Formation d'oligosaccharides, fonctionnalisation et protection	60
II.3	Le poly(diméthylsiloxane) – PDMS	69
II.3.1	Les PDMS-OH commerciaux	70
II.3.2	Activation de la fonction hydroxyle par tosylation	74
II.3.3	Azidation	76
II.4	Couplage des blocs par chimie « click »	80
II.4.1	La chimie « click »	80
II.4.2	Couplage des PDMS azoture et du XGO-alcyne	81
II.4.3	Couplage des PDMS azoture et du AcXGO-alcyne.....	82
II.5	Caractérisations physico-chimiques des blocs et des copolymères	89
II.5.1	Analyses thermiques	89
II.5.2	Analyses morphologiques - SAXS in-situ	95
	Conclusion	102
	Références bibliographiques.....	103
CHAPITRE III. Méthodes de préparation et de caractérisation des films minces de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surface libre		106
III.1	Introduction	108
III.2	Préparation des films minces de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surface libre et caractérisation	109
III.2.1	Choix du substrat.....	109
III.2.2	Préparation du substrat et Modification de surface	110
III.2.3	Formulation et dépôt du film mince de BCP.....	129
III.2.4	Auto-assemblage des BCPs et caractérisation	136
III.2.5	Révélation de l'organisation du film mince de BCP	141
	Conclusion	146
	Références bibliographiques	147
CHAPITRE IV. Auto-assemblage des films minces de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surface libre .		149

IV.1	Introduction	151
IV.2	Effet de la température sur l'auto-assemblage des films minces de BCP _{5k}	151
IV.3	Effet du temps de recuit thermique sur la micro-séparation de phase du système AcXGO- <i>b</i> -PDMS	153
IV.4	Etude d'ordre à longue distance et cinétique	154
IV.4.1	Diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS)	154
IV.4.2	Etude de réflectivité des rayons X (XRR) in situ	159
	Conclusion	180
	Références bibliographiques.....	181
CHAPITRE V. Auto-assemblage dirigé de copolymères à bloc sur des surfaces à relief		182
V.1	Introduction et objectifs	183
V.2	Auto-assemblage dirigé de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surfaces à motifs	183
V.2.1	Procédé de formation d'un substrat SiARC-SOC sur Silicium.....	183
V.2.2	Formation de tranchées par photolithographie – Masque OCHA2.....	184
V.2.3	Formation de contacts par lithographie à faisceau d'électrons – Masque Didascalie	190
V.2.4	Contacts shrink à partir du PS- <i>b</i> -PMMA C35	195
	Conclusion	199
	Références bibliographiques.....	200
Conclusion et Perspectives.....		201
Annexes		205

INTRODUCTION GENERALE

La nécessité de stocker et de gérer toujours plus de données numériques a focalisé la recherche sur l'élaboration de dispositifs toujours plus performants et plus petits, présentant une faible consommation d'énergie, et repoussant ainsi les limites de la microélectronique. Des microprocesseurs ayant une grille de transistor de 22 nm ont pu être obtenus par photolithographie, mais cette technique est confrontée à des limites physiques et technologiques ne permettant pas de pousser la résolution des motifs formés. D'autres méthodes lithographiques ont émergé afin d'augmenter la résolution avec des dimensions de motifs inférieures à la trentaine de nanomètres, telles que la lithographie électronique, la nano-impression ou encore la lithographie dans l'extrême ultraviolet. Néanmoins ces techniques sont très coûteuses et nécessitent un temps de production élevé. Ainsi à l'heure actuelle, il n'est pas possible de réduire les dimensions des dispositifs en forte densité et de suivre la loi de Moore avec les techniques conventionnelles de lithographie.

L'industrie de la microélectronique ayant longtemps travaillé sur l'approche « top-down », focalise sa recherche depuis plus d'une dizaine d'années sur l'approche « bottom-up » bien moins onéreuse pour les applications lithographiques. Les copolymères à blocs (BCPs pour *Block Copolymers*) sont les principaux candidats puisque, sous forme de film minces, ils présentent la propriété de s'auto-assembler et de générer des nanostructures définies de manière compatible avec la technologie silicium actuellement utilisée. Ils présentent aussi de très hautes résolutions directement liées à la taille de la chaîne (sub-20nm) leur permettant de jouer le rôle de masque dur.

A ce jour, le système PS-*b*-PMMA, un copolymère à blocs issu de la chimie du pétrole, est le plus étudié pour la lithographie auto-alignée car les synthèses du copolymère à blocs et du copolymère statistique à partir de monomères de styrène et de méthacrylate de méthyle sont maîtrisées. Néanmoins ce système donne accès à des domaines ne dépassant pas 11 nm de résolution. En effet, les dimensions et les structures des copolymères à blocs sont intimement liées au degré de polymérisation, à la composition chimique et au paramètre d'interactions de Flory-Huggins, χ , reflétant les interactions (attractives ou répulsives) entre les blocs. Pour le système PS-*b*-PMMA ce dernier paramètre est faible signifiant que les interactions répulsives entre les blocs de PS et de PMMA sont faibles. Ainsi l'auto-assemblage de copolymères à blocs à fort χ permet l'utilisation de petites masses de copolymère à blocs et donc d'augmenter la

résolution jusqu'à atteindre des dimensions inférieures à 20 nm. Ross et al. ont proposé l'utilisation de systèmes de types PS-*b*-PDMS présentant des dimensions inférieures à 15nm. Cette barrière a pu être poussée en dessous des 10 nm en utilisant une nouvelle classe de glycopolymères (type PS-Maltoheptaose, PCL-Maltoheptaose, Xyloglycan-PSSI, oligosaccharide-PTMSS) développés par l'équipe de « Physico-chimie des glycopolymères » du Cermav (Centre de la Recherche sur les MACromolécules Végétales) dirigée par R. Borsali. La forte incompatibilité des blocs permet à ces BCPs de s'auto-organiser avec une résolution de 5nm, dépassant ainsi largement la résolution atteinte aujourd'hui par les seuls copolymères à blocs issus du pétrole type PS-PMMA. En parallèle, durant les cinq dernières années, le Cea/Leti (Laboratoire d'Electronique et de Technologie de l'Information) a validé le potentiel des procédés basés sur l'auto assemblage des copolymères à bloc type PS-*b*-PMMA comme solution alternative aux techniques de lithographie actuelles en développant des schémas d'intégration pour des applications type ligne/espace ou contact. En combinant l'expertise du Cermav dans la conception de films minces de très haute résolution obtenus par auto-assemblage de glycopolymères biosourcés et le savoir-faire du LETI sur les procédés de lithographie innovante, l'objectif de ce projet de thèse est d'évaluer ces nouveaux copolymères biosourcés -associant des oligosaccharides- comme solution alternative pour la nano lithographie de demain.

Dans mon projet de thèse, je me suis intéressée à la synthèse et l'étude d'un système dibloc de type « rod-coil » (rigide-*b*-flexible) pour des applications lithographiques. Celui-ci comprendra un bloc organique issu de la biomasse et un bloc inorganique issu de la synthèse. Pour le bloc oligosaccharidique, j'ai choisi de travailler avec le Xyloglucane issu des graines de Tamarin pour son faible coût et un savoir-faire de synthèse et d'analyse déjà existant au laboratoire Cermav. Le bloc inorganique choisi pour ce travail est le PDMS pour sa résistance au plasma d'oxygène et aux hautes températures.

Ainsi mon travail de thèse repose sur (i) la synthèse et la caractérisation structurale du nouveau copolymère à blocs hybride associant des oligosaccharides, (ii) l'élaboration de glycofilms minces nano-organisés ainsi que à l'identification des facteurs importants jouant sur la nano-organisation, (iii) et finalement le contrôle de l'organisation à l'échelle nanométrique par grapho-épitaxie pour des applications lithographiques. Deux applications seront visées : le contact et la ligne (phases cylindriques et lamellaires). La compatibilité du procès avec les contraintes de la micro-électronique sera également détaillée.

Ce manuscrit de thèse est partagé en cinq chapitres et débute par un chapitre d'étude bibliographique, le Chapitre I, dans lequel seront exposées les différentes techniques conventionnelles et émergentes de lithographie permettant de former des motifs. Les comportements de micro-séparation et d'auto-organisation des BCPs seront présentés. De plus, nous exposerons les objectifs et perspectives de ce projet de recherche.

La synthèse du système AcXGO-*b*-PDMS sera présentée dans le Chapitre II. Nous y décrivons la formation des oligosaccharides de Xyloglucane par hydrolyse du polysaccharide ainsi que la fonctionnalisation des deux blocs en bout de chaîne permettant leur couplage par chimie « click » catalysée par le Cuivre. La caractérisation chimique et structurale appuiera la validation de la synthèse pour chacune des étapes du protocole suivi. La technique de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) utilisée sur le BCP en masse de manière in-situ permettra de connaître les morphologies et les périodes obtenues pour ce système en fonction de la température.

Le Chapitre III présentera la préparation et la caractérisation des films minces permettant l'obtention de films minces homogènes. Nous verrons dans cette partie, l'effet de la surface et de l'air sur l'auto-assemblage du BCP dans une configuration de film mince en surface libre. Le choix du recuit utilisé sera aussi défini suivant la qualité de la microséparation de phase ainsi que le temps de recuit et la facilité du procédé. L'effet du plasma O₂ sur la structure sera aussi soumis à la discussion.

Celui-ci sera complété par les études cinétiques d'auto-assemblage du film mince de AcXGO-*b*-PDMS en surface libre en fonction de la température présentées dans le Chapitre IV. L'effet du recuit sur l'ordre à grande distance sera détaillé et caractérisé par des techniques de diffusion et de réflectivité des rayons X.

Enfin, nous présenterons, dans le Chapitre V, des résultats préliminaires d'auto-assemblage dirigé de notre système par grapho-épitaxie suivant différentes surfaces à motifs (tranchées et contacts). Nous définirons les relations entre la géométrie du substrat à reliefs et les auto-assemblages résultants.

CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I. Etude bibliographique.....	4
I.1 Contexte général.....	6
I.2 La lithographie en micro-électronique	9
I.2.1 Lithographie optique	11
I.2.2 Techniques de lithographies alternatives	14
I.2.2.1 La lithographie dans l'extrême ultraviolet	14
I.2.2.2 La lithographie à faisceau d'électrons	15
I.2.2.3 La Nanoimpression (<i>Nanoimprint</i>)	16
I.2.2.4 Auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs	17
I.2.3 Les copolymères à blocs (BCPs).....	17
I.3 Copolymères à blocs, définitions	18
I.3.1 Micro-séparation de phase.....	19
I.3.2 Cas du dibloc A- <i>b</i> -B.....	21
I.3.2.1 Effet de l'enthalpie.....	21
I.3.2.2 Effet de l'entropie	22
I.3.3 Régimes de ségrégation de phase des copolymères « flexibles »	25
I.3.4 Copolymères diblocs et phases	27
I.3.4.1 Les copolymères diblocs en lithographie.....	31
I.3.4.1.1 Le PS- <i>b</i> -PMMA et ses limites.....	31
I.3.4.1.2 Systèmes hautement incompatibles.....	32
I.3.4.1.2.1 Les BCPs totalement organiques.....	32
I.3.4.1.2.2 Les BCPs contenant un bloc inorganique	33
I.3.5 Synthèse des BCPs	35
I.3.5.1 Polymérisation anionique.....	36
I.3.5.2 Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)	36

I.3.5.3	Chimie Click CuAAC	37
I.3.6	Films minces (dans le cas des copolymères diblocs)	39
I.3.6.1	Structure lamellaire	39
I.3.6.2	Structure cylindrique	41
I.3.7	Neutralisation des interfaces	41
I.3.7.1	Neutralisation de surface.....	42
I.3.7.2	Neutralisation à l'interface avec l'air.....	42
I.3.8	Organisation avec apport d'énergie (mobilité des chaînes)	43
I.3.8.1	Recuit thermique (<i>Thermal Annealing</i>)	43
I.3.8.2	Recuit sous vapeur de solvant (<i>SVA-Solvent Vapor Annealing</i>).....	45
I.4	Auto-assemblage de BCPs pour la lithographie (DSA)	45
I.4.1	Méthodes pour diriger l'auto-assemblage des BCPs.....	46
I.4.1.1	Procédé de Grapho-épitaxie	46
I.4.1.2	Procédé de Chemo-épitaxie	47
	Introduction au copolymère hybride high- χ : le AcXGO- <i>b</i> -PDMS	49
	Références bibliographiques.....	50

I.1 CONTEXTE GENERAL

Cela fait plus d'une soixantaine d'années que la puce électronique a vu le jour et depuis, son utilisation ne cesse de se généraliser. Une grande partie des appareils qui nous entourent en sont constitués (ordinateurs, téléphones portables, tablette électroniques,...). La nécessité de stocker et de gérer toujours plus de données numériques a focalisé la recherche sur l'élaboration de dispositifs toujours plus performants et plus petits, présentant une faible consommation d'énergie, repoussant ainsi les limites de la microélectronique.

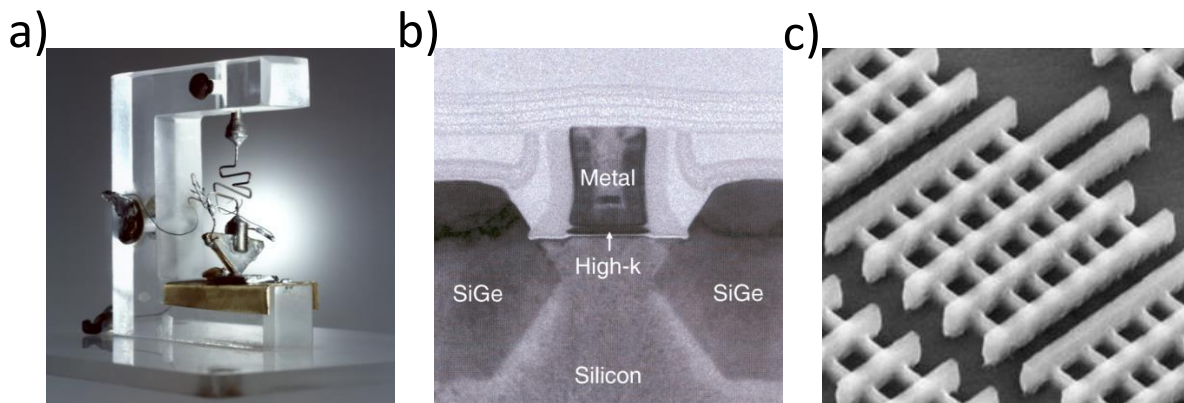


Figure I-1 (a) Le premier transistor réalisé dans les laboratoires Bell en 1948, (b) Image TEM d'un transistor MOSFET (Metal-oxide-semiconductor field-effect transistor) de la technologie 45nm (taille de grille) d'Intel (2007), et (c) image TEM d'un transistor tri-gate 22nm avec plusieurs ailettes augmentant les performances (2011).

En 1948, John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley, trois physiciens américains des laboratoires Bell réalisent le premier transistor bipolaire en germanium (Figure I-1 a) (Bardeen and Brattain, 1948). Le transistor (de l'anglais *transfer resistor*, résistance de transfert) est l'élément de base de la microélectronique, il remplace le tube à vide dans les appareillages électroniques et peut être utilisé comme amplificateur de signal ou comme interrupteur laissant ou non passer le courant dans les circuits. Un transistor est composé d'un émetteur d'électrons, d'un collecteur et d'une base. À partir des années 1950 les transistors sont réalisés en silicium (Si) dû à la qualité du semi-conducteur présentant une interface naturelle avec l'oxyde de silicium (SiO_2), qui sert d'isolant. En 1958, Jack Kilby invente le premier circuit intégré en fabriquant cinq composants sur le même substrat (Kilby, 1976) (Figure I-2 a). Les années 1970 verront le premier microprocesseur d'Intel et les premières mémoires. Depuis, la complexité des circuits intégrés ne cessera de croître exponentiellement grâce à la reproduction de transistor au plus petit format possible. Cette course à la miniaturisation avait été prédite par Gordon Moore, cofondateur d'Intel qui exprima en 1965 la fameuse loi de Moore dans

« Electronics Magazine » prévoyant un doublement du nombre de transistors sur une même surface de circuit intégré tous les ans à coût constant (Moore, 1965). Cette extrapolation empirique s'est révélée avérée même si la densité des transistors double plutôt tous les deux ans depuis 1975. En effet, en 1971, Intel commercialise le premier microprocesseur nommé « Intel 4004 », composé de 2300 transistors comprenant une taille de grille de 12 μm (Figure I-2 b). En 2015, le 18 core-Xeon Haswell-EP d'Intel présente plus de 5,7 milliards de transistors dans une CPU (Central Processing Unit, « Unité centrale de traitement ») avec une taille de grille de 22 nanomètre (Figure I-2 c). Ainsi, en 40 ans, la capacité de traitement de données est passée de 4 à 64 bits.

Depuis l'invention du transistor, de grands progrès scientifiques ont permis de réduire son coût de fabrication par un million tout en augmentant sa puissance. Sa taille de grille, directement liée au nœud technologique, a été réduite par 200 000 depuis les années 1960, passant de 10 000 microns à 45 nanomètres pour les microprocesseurs les plus puissants (George et al., 2007) (Figure I-1 b). En 2011, Intel présente sa première ligne de microprocesseurs appelé Ivy Bridge (Siers et al., 2012) basés sur le procédé de fabrication 22 nanomètres, obtenu en utilisant une technologie appelée 3D Tri-Gate (*transistor à trois grilles*) (Figure I-1 c). Ces transistors sont si petits, que l'on pourrait en disposer plus de 4000 sur la largeur d'un cheveu humain (90 microns de diamètre).

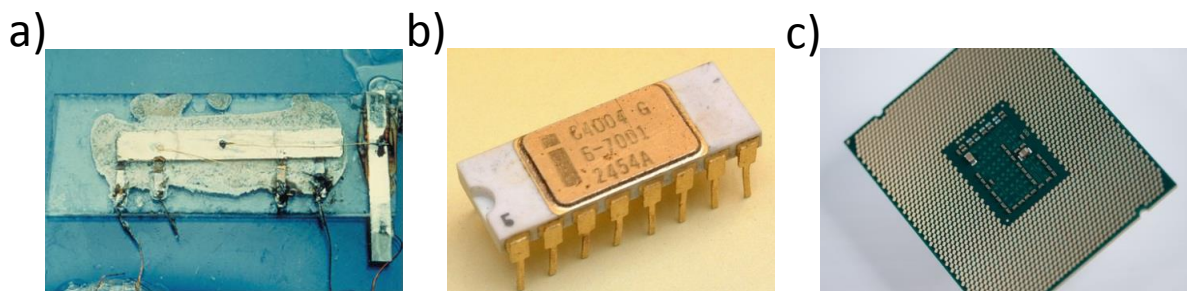


Figure I-2 (a) Le premier circuit intégré créé en 1958 par J. Kilby. (b) le microprocesseur Intel 4004 commercialisé en 1971 et (c) le microprocesseur Intel 18 core-Xeon Haswell-EP commercialisé en 2015.

Le Tableau I-1 répertorie les largeurs et demi-pas visés pour les transistors FinFET, les DRAM et les MPU. Par exemple, pour l'année 2015, le nœud technologique est de 10 nanomètres, correspondant à une largeur de grilles de 22 nanomètres pour la production des microprocesseurs.

Tableau I-1 Données ITRS 2013 pour les nœuds de la technologie CMOS (ITRS, 2013).

Année de production	2013	2015	2017	2019	2021
Nom du nœud technologique	16/14	10	7	5	3.5
½ période (nm)	40	32	25	20	15
½ période des ailettes du transistor FinFET* (nm)	30	24	19	115	12
Largeur des ailettes du transistor FinFET* (nm)	7.6	7.2	6.8	6.4	6.1
DRAM** ½ pas dans la résine (nm)	28	24	20	17	14
Largeur de grille des MPU*** après gravure (nm)	20	17	14	12	10

* Fin Field-Effect Transistor : Transistor à effet de champs à ailettes.

** MicroProcessor Unit : Microprocesseur.

*** Dynamic Random Acces Memory : Mémoire vive dynamique.

Afin de fabriquer des objets à l'échelle nanométrique, deux approches sont possibles. La première est l'approche « top-down » (*du haut vers le bas*). Elle est issue de la microélectronique et est basée sur un procédé traditionnel faisant intervenir différents outils (masque, source de lumière, substrat dans le cas de la photolithographie) afin de délimiter et former dans le substrat des structures de petites tailles. Avec les techniques de lithographie conventionnelle, la voie « top-down » s'est confrontée à des limites technologiques et dimensionnelles ne permettant plus de suivre la loi de Moore. De nouvelles méthodes de lithographie se sont développées telles que l'E-beam et l'extrême UV permettant de réduire encore les dimensions des dispositifs. Cependant, les temps de procédés et les sources coûteuses de lumière ne favorisent pas la production à grande échelle.

L'approche « Bottom-Up » (*du bas vers le haut*) basée sur les interactions physiques des matériaux, repose sur l'auto-assemblage de molécules polymériques donnant accès à des structures régulières à l'échelle nanométrique. Cette voie présente l'avantage d'une mise en œuvre simple et peu coûteuse à conditions d'utiliser les matériaux adaptés.

I.2 LA LITHOGRAPHIE EN MICRO-ELECTRONIQUE

La lithographie est l'étape définissant les motifs à fabriquer sur une puce. Les dimensions des composants et leur densité d'intégration sont les deux paramètres déterminant les performances des processeurs. Afin d'augmenter ces performances, l'industrie de la microélectronique fait de grands progrès technologiques en réduisant de manière constante les dimensions tout en diminuant les coûts de fabrication des dispositifs. Depuis le début de l'industrie microélectronique, la lithographie optique a été la technique préférée pour la fabrication de masse des circuits intégrés puisque qu'elle s'est toujours adaptée aux attentes de la microélectronique, notamment en repoussant les limites de résolution. Celle-ci est donnée par la relation de Rayleigh (équation I-1) :

$$R = k_1 \times \frac{\lambda}{NA} \quad (I-1)$$

Ainsi pour diminuer la résolution R , il faut réduire la constante k_1 et la longueur d'onde λ ; et augmenter l'ouverture numérique NA (*Numerical Aperture*) du système optique.

Les progrès les plus importants ont été faits au niveau de la diminution de la longueur d'onde des sources de lumière. En effet, λ est passée de 436 nm (ligne g) à 405 nm (ligne h) avec les lampes à vapeur de mercure, et a diminué jusqu'à 248 nm (laser KrF) puis 193 nm (laser ArF) grâce à la radiation dans l'ultraviolet profond.

Néanmoins, la lithographie s'est confrontée à des phénomènes de diffraction de la lumière limitant les résolutions d'impression. Les sources de lumière à plus faible longueur d'onde étant très onéreuses, il a fallu augmenter l'ouverture numérique en développant des lentilles de projection de plus en plus performantes. Les lentilles ayant un diamètre de plus en plus grand, cette solution est vite devenue coûteuse et contraignante.

La constante k_1 est dépendante des résines utilisées, des paramètres d'imagerie (type d'illumination), et de la qualité des masques (avec ou sans correction). Ce facteur k_1 était de

0,82 pour la lithographie 365 nm (résolution de 500 nm) et est de 0,29 pour la lithographie 193 nm (résolution de 65 nm).

Cependant, il est devenu de plus en plus difficile de diminuer les dimensions des composants en utilisant la lithographie conventionnelle puisqu'elle se confronte aux limites de résolution. Ainsi, d'autres techniques utilisées seules ou en combinaison, ont fait leur apparition afin de poursuivre la course à la miniaturisation. La feuille de route de l'ITRS prévoyait déjà en 2009 la production de circuits intégrés à partir de la combinaison de différentes techniques de lithographie telles que la nano-impression, le multi-patterning, l'EUV (*Extrême Ultraviolet*) et l'auto-assemblage de copolymères à blocs (Figure I-3).

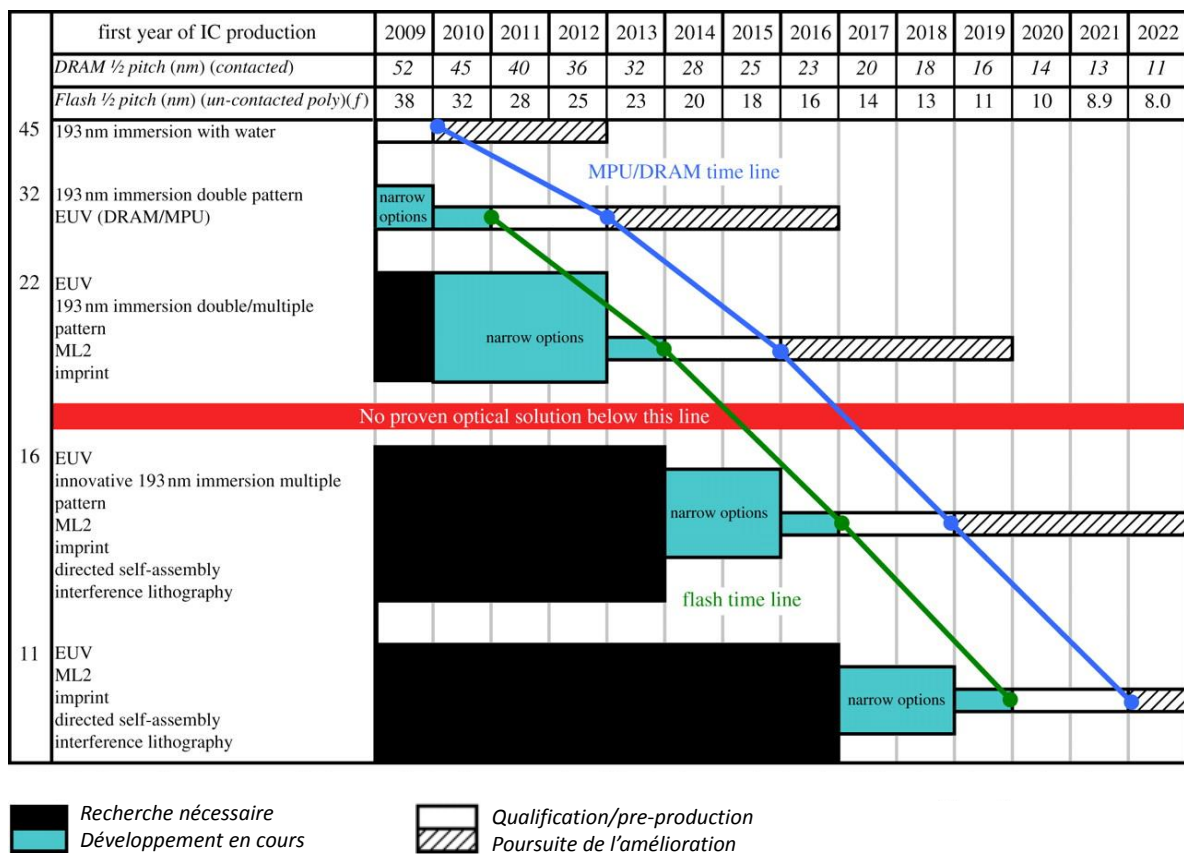


Figure I-3 Les solutions lithographiques proposées par l'ITRS en 2009. La légende indique le temps pendant lequel la recherche, le développement et la qualification / pré-production devraient avoir lieu pour l'obtention du nœud technologique visé (ITRS, 2009).

I.2.1 LITHOGRAPHIE OPTIQUE

La lithographie optique par projection, appelée photolithographie (*graver par la lumière*) est le procédé principal de fabrication des circuits intégrés en microélectronique (Figure I-4). L'appareil de lithographie optique par projection se compose d'un système d'illumination, d'un masque, et d'un système de lentilles de projection. Une couche polymérique, appelée résine photosensible, est dans un premier temps appliquée sous forme d'un film mince sur une plaque de silicium (*wafer*) à l'aide d'un procédé de type spin-coating. Elle sera ensuite exposée à une radiation lumineuse d'intensité contrôlée et de longueur d'onde d'exposition fixe. Les rayonnements la composant ont préalablement été collectés, filtrés et focalisés par un condenseur, puis passent à travers les zones transparentes d'un masque de motifs que l'on souhaite reproduire sur la plaque. Les zones opaques protègent la résine de l'irradiation tandis que les zones exposées subissent une réaction photochimique. Ainsi l'exposition aux radiations va soit permettre la dissolution de ces zones lors de l'étape de développement dans le cas d'une résine positive, soit induire une réticulation les rendant insolubles dans le développeur dans le cas d'une résine négative (Figure I-5).

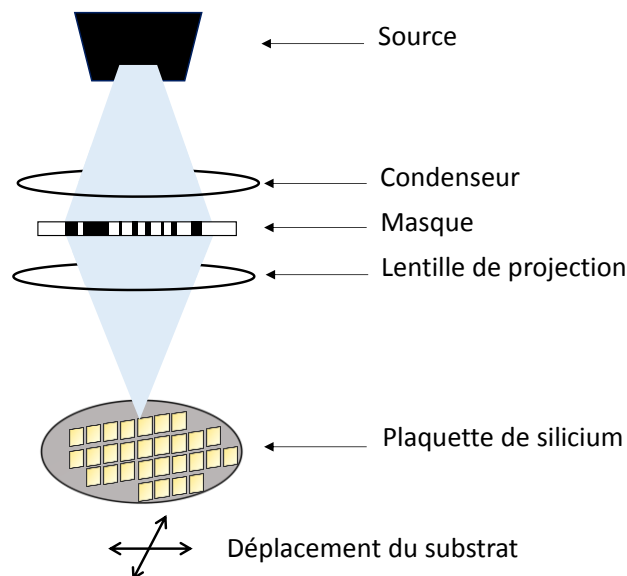


Figure I-4 Schéma du principe de la lithographie optique par projection.

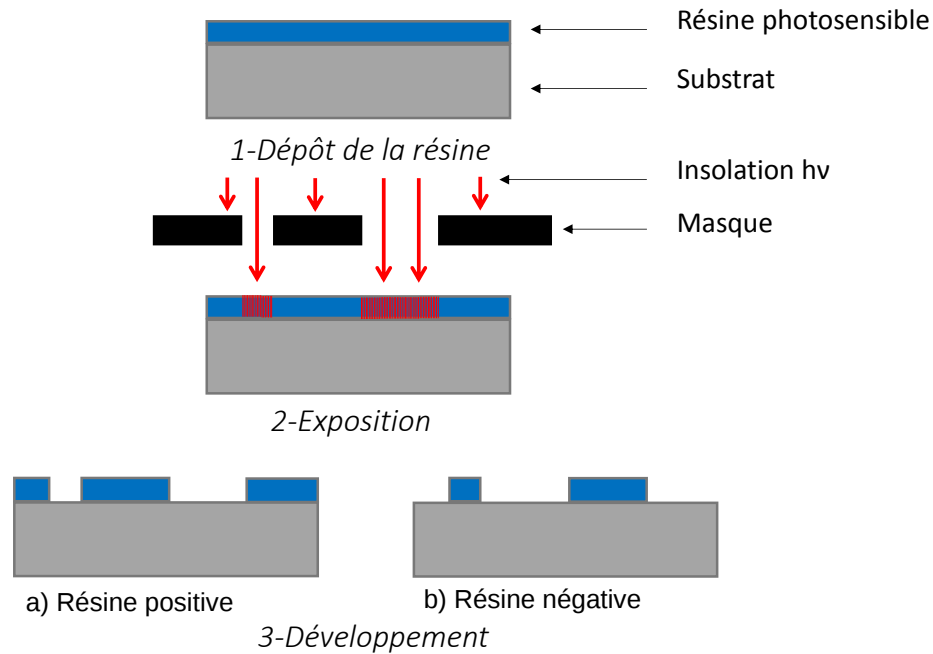


Figure I-5 Les trois étapes du procédé de lithographie optique faisant intervenir (a) une résine positive ou (b) négative.

L'ouverture numérique NA est déterminée par $NA = n \sin \theta$, où n est l'indice de réfraction du milieu et θ le demi angle maximal du cône de lumière sortant de la lentille. Ainsi, pour augmenter NA, il est possible d'augmenter n en changeant de milieu. En effet, la lithographie optique qui se faisait à l'air ($n = 1,00$), peut se faire dans l'eau ($n = 1,44$) grâce au développement de la lithographie 193 nm à immersion en 2002 (Lin, 2004). Cette technique a été introduite massivement dans l'industrie en 2007 et a permis le passage au nœud technologique de 32 nm.

Ainsi, la photolithographie est une technique qui s'est adaptée aux changements technologiques à travers le temps, puisqu'elle a pu être utilisée pour passer aux nœuds technologiques 45 nm et 32 nm. Aujourd'hui, la lithographie optique atteint ses limites de résolution et de nouvelles techniques de lithographie sont à l'étude afin de permettre l'aboutissement des nœuds technologiques futurs.

Tableau I-2 Prévisions ITRS 2013 : Techniques de lithographie utilisées pour les nœuds technologiques visés.

Année de production	2012	2015	2018	2021	2025
Nom du nœud technologique	16/14	10	7/5	3.5	1.8
Technologies de lithographie envisagées pour l'industrie	193 im. DP	193 im. QP	193 im. QP EUV DSA	193 im QP EUV DP EUV (fort NA) DSA ML2 Nano-impression	EUV DP EUV (fort NA) DSA ML2 Nano-impression
Résolutions visées (nm)	30-20	<20-15	<20-15	<15-11	<11-8

193 im. : Lithographie optique 193 nm à immersion dans l'eau

DP et QP : Double et Quadruple patterning. Technique de lithographie de multiplication de densité.

EUV : Lithographie optique 13.5 nm dans l'extrême ultraviolet

DSA : Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs (Direct Self Assembly)

ML2 : (Maskless Lithography) technique de lithographie sans masque telles que les lithographies électroniques à faisceau(x) simple ou multiples.

Par exemple la lithographie optique 193 nm à immersion a été combinée aux techniques de dépôt permettant de doubler, quadrupler voir octupler la densité des motifs (Tableau I-2). Ce procédé, mis en production, est connu sous le nom de multi-patterning. Il a, notamment, permis le passage à des nœuds technologiques inférieurs à 22 nm (Zimmerman, 2009). La technique standard de double exposition est la LELE (*Lithography-Etching Lithography-Etching*), c'est aussi la plus simple. Elle comprend une étape de lithographie initiale suivie par une étape de gravure, puis le même processus est répété pour obtenir le motif final (Figure I-6). L'aspect négatif de cette technique est l'utilisation de deux masques pour créer le modèle final. Cela

augmente directement le temps et le coût de fabrication. Un autre inconvénient est la possibilité d’avoir un désalignement du second motif, souvent le cas pour des motifs de petite taille.

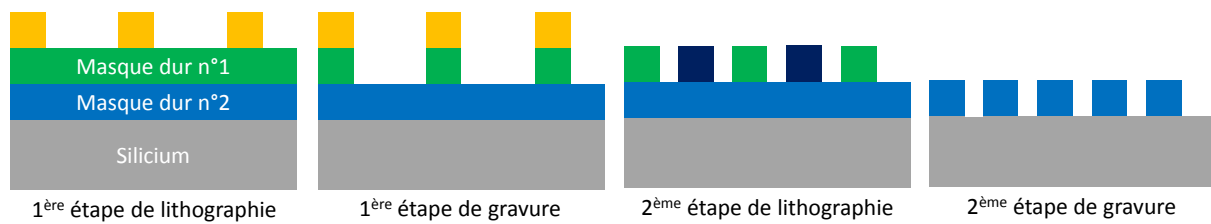


Figure I-6 Représentation schématique en coupe de la méthode LELE (Litho-Etch/Litho-Etch)

I.2.2 TECHNIQUES DE LITHOGRAPHIES ALTERNATIVES

Les technologies de lithographie optique les plus avancées ont permis d’atteindre une taille de motif de 20 nm. Afin de passer cette limite, des techniques de lithographie alternatives ont été développées. Dans cette partie seront présentées quelques techniques de lithographies émergentes (la lithographie EUV, la lithographie à faisceaux d’électrons, la nano-impression, et la lithographie utilisant l’auto-assemblage des copolymères à blocs) permettant de dépasser les limites de résolutions.

I.2.2.1 La lithographie dans l’extrême ultraviolet

La lithographie dans l’extrême ultraviolet (EUV) est une technique de photolithographie par projection proposée en 1988 par Hawryluk et al. (Andrew M. Hawryluk, 1988). La source lumineuse utilisée émet un rayonnement UV de 13,5 nm (Gwyn et al., 1998) appartenant à la gamme des rayons-X mous. De plus, l’ouverture numérique utilisée est plus petite que celle utilisée en lithographie conventionnelle (0.25-0.45 NA contre 0,93 à 1,35 NA). Les matériaux utilisés étant absorbants à cette longueur d’onde, le système optique qui fonctionnait en transmission, dans le cas de la lithographie optique, est remplacé par une série de miroirs de précision fonctionnant en réflexion (miroirs de Bragg) (Figure I-7).

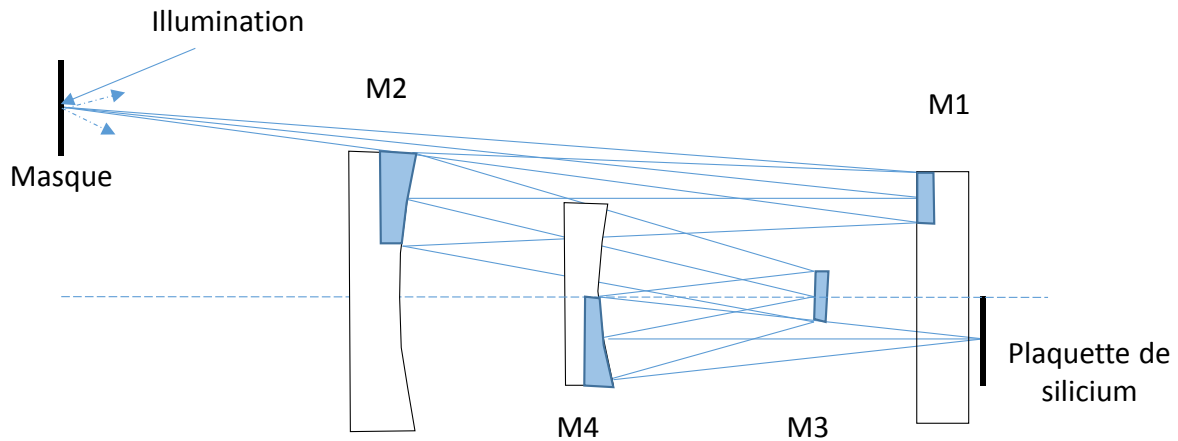


Figure I-7 Schéma du système optique utilisé en lithographie EUV et les surfaces de miroir impliquées dans la réflexion (miroirs M1 à M4).

La lithographie dans l'extrême UV est une technologie prometteuse pour l'élaboration de motifs avec des résolutions inférieures à 10 nanomètres. Cependant ce procédé présente encore des désavantages qui nécessitent d'être levés afin que cette technique devienne une technologie de production à grande échelle. En effet, les sources lumineuses EUV nécessaires sont coûteuses et peu puissantes, et les résines présentent une forte rugosité de bord. Elles sont, aussi, peu sensibles et peu résolvantes. De plus, le contrôle de la défectivité n'est pas encore développé. Le principal inconvénient reste le coût des masques et du système de lentilles qui devra fonctionner sous vide.

I.2.2.2 La lithographie à faisceau d'électrons

La lithographie électronique (ou lithographie à faisceau d'électrons) est une technique de lithographie sans masque (ou *Mask Less Lithography* : ML2) fonctionnant avec un faisceau d'électrons. Le premier appareil de lithographie à faisceau d'électrons a été développé dans la fin des années 1960 au centre de recherche Thomas J. Watson d'IBM (Chang et al., 1976). L'utilisation d'un faisceau d'électrons permet de dessiner des motifs sur une surface avec des résolutions allant jusqu'au nanomètre (correspondant au diamètre du faisceau électronique). Des électrons incidents de basse énergie sont utilisés pour insoler la résine. Cette technique présente une grande flexibilité par rapport à la géométrie des motifs exposés, cependant elle nécessite des temps d'exposition beaucoup trop longs pour l'industrie de la microélectronique. Elle est néanmoins utilisée dans la recherche où elle est combinée à d'autres méthodes lithographiques, telles que l'auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs, le « DSA » (*Direct Self-Assembly*).

I.2.2.3 La Nanoimpression (*Nanoimprint*)

La nanoimpression est une technique de lithographie de faible coût qui produit des motifs dans la résine par contraste topographique. Elle se différencie des techniques de lithographie conventionnelles nécessitant un faisceau lumineux afin de reproduire les motifs d'un masque dans une résine photosensible par contraste chimique. Cette technique permet de structurer un matériau polymérique par réplication des motifs tridimensionnels présents sur la face active d'un moule, dans la résine. En effet, le moule est pressé contre la résine qui remplit ses cavités. Deux approches de nanoimpression permettent de figer les structures formées avant de retirer le moule. La nanoimpression thermique nécessite de travailler à une température supérieure à la température de transition vitreuse de la résine afin de rendre celle-ci malléable et de favoriser sa structuration à l'aide du moule (Chou et al., 1995). Les structures formées sont par la suite figées grâce à une décente en température (sous la T_g) permettant de retirer le moule.

La nanoimpression assistée par UV répond, quant à elle, aux exigences industrielles puisqu'elle est rapide et permet d'aligner deux niveaux de fabrication grâce à l'utilisation d'un moule transparent. Elle a été proposée pour la première fois en 1996 (Jan Haisma, 1996).

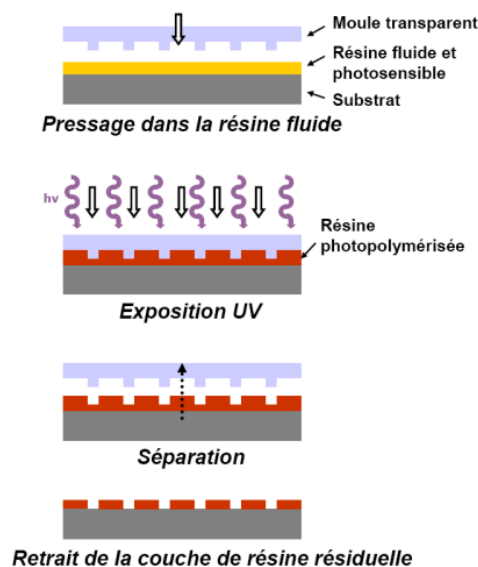


Figure I-8 Principe général du procédé de lithographie par nanoimpression assistée par UV

Le moule utilisé est transparent et la résine photosensible est fluide à température ambiante. Les deux sont mis en contact avec une faible pression afin que la résine remplisse les cavités du moule. Un rayonnement UV permet d'exposer la résine à travers le moule entraînant sa photo-polymérisation. Le moule et le substrat sont finalement séparés (Figure I-8).

Les techniques de nanoimpression présentent néanmoins une limite de résolution dépendante de la taille des motifs formés sur le moule.

I.2.2.4 Auto-assemblage dirigé des copolymères à blocs

Les procédés de lithographie par extrême UV ou de lithographie électronique sont confrontés à des difficultés technologiques et nécessitent des coûts très élevés. Les copolymères à blocs se révèlent être une alternative intéressante pour la formation de domaines nano-organisés résolus. Dans un premier temps, les BCPs présentent un avantage en termes de résolution puisque la taille des domaines et la période des structures dépendent directement de la taille des blocs et de la taille des chaînes respectivement ou plus précisément de la masse molaire. Ainsi plus la chaîne de copolymère est petite plus les domaines nano-organisés seront petits. Dans un deuxième temps les BCPs sont faciles à synthétiser et sont peu coûteux. Enfin l'auto-assemblage dirigé des BCPs peut se soumettre facilement aux attentes industrielles puisque les BCPs sont facilement déposables sur le substrat par un procédé de spin-coating et leur organisation peut être favorisée par un recuit thermique rapide.

Le challenge de l'auto-assemblage dirigé des BCPs est l'accès à des systèmes de copolymères suffisamment résolus, impliquant la présence d'une forte incompatibilité entre les blocs distincts.

I.2.3 LES COPOLYMERES A BLOCS (BCPs)

Les copolymères à blocs (BCPs pour *Block Copolymers*) sont les principaux candidats de l'approche « bottom-up » pour les applications lithographiques en microélectronique puisque sous forme de film minces, ils présentent la propriété de s'auto-assembler et de générer des nanostructures définies de très hautes résolutions (sub-20nm) leur permettant de jouer le rôle de masque dur. Contrairement aux autres techniques de lithographies donnant accès à toute sorte de motifs, les BCPs donnent des nanostructures à motifs simples tels que les lignes et les cercles. Ils doivent être transférables dans le substrat sous-jacent afin d'y former des colonnes ou des tranchées pour des applications de contacts et de lignes respectivement.

Les copolymères à blocs présentent de nombreux avantages, ils sont faciles à synthétiser et peu coûteux mais surtout leur utilisation en lithographie ne nécessite pas la mise en place de nouveaux appareils. L'auto-assemblage des copolymères à blocs présente, ainsi, une option attrayante pour étendre la feuille de route de la technologie des semi-conducteurs. Selon la

feuille de route de l'ITRS 2013 (ITRS, 2013), cette technologie serait la moins coûteuse pour les applications de type lignes ou contacts. Son utilisation dans l'industrie de la microélectronique était initialement prévue pour 2016, mais se fera finalement dans les prochaines années dû à un contrôle de défektivité et de conception pas assez rigoureux.

Les copolymères à blocs doivent respecter un cahier de charges spécifique afin d'être utilisés en tant que masque pour des applications lithographiques : les polymères ne doivent pas contenir d'impuretés métalliques ; la morphologie du système et ses dimensions caractéristiques (période, tailles des domaines) doivent être contrôlées et reproductibles ; le retrait d'un des blocs par rapport à l'autre doit être sélectif après l'étape d'auto-organisation ; l'épaisseur du film mince doit être homogène et suffisante pour demeurer après l'étape de transfert.

I.3 COPOLYMERES A BLOCS, DEFINITIONS

Un polymère (du grec *pollus* : plusieurs, *meros* : partie) est une molécule constituée de plusieurs unités répétitives (mères) liées entre elles par liaison covalente. Un homopolymère se constitue du même motif (monomère) se répétant un certain nombre de fois, alors qu'un copolymère est une molécule qui présente deux ou plusieurs motifs se répétant le long de la molécule. Il existe trois types de copolymères : les copolymères alternés, les copolymères statistiques et les copolymères à blocs (Figure I-9). Lorsque dans un copolymère, les unités monomères A et B sont distribuées en alternance on parle de copolymère alterné (Figure I-9 a). Un copolymère statistique est une macromolécule où la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques connues (Figure I-9 b). Ces deux types de copolymères sont appelés « copolymères à structure homogène », puisqu'ils se comportent telle une seule phase ne formant pas de nanostructures et présentant une seule température de transition vitreuse. Ils se différencient des « copolymères à structure hétérogène » comportant au moins deux phases (donc deux T_g) et permettent la formation de nanostructures variées et définies. Les copolymères à blocs entrent dans cette deuxième catégorie (Figure I-9 c). Ils se constituent de deux ou plusieurs homopolymères d'espèces chimiques différentes connectés entre eux par des liaisons covalentes. Les copolymères à blocs peuvent être arrangés selon une architecture moléculaire bien définie et peuvent être linéaires, cycliques, en étoile, ou ramifiés. Un copolymère à blocs constitué de deux chaînes d'homopolymères A et B liées à leur extrémité est un dibloc noté A-b-B.

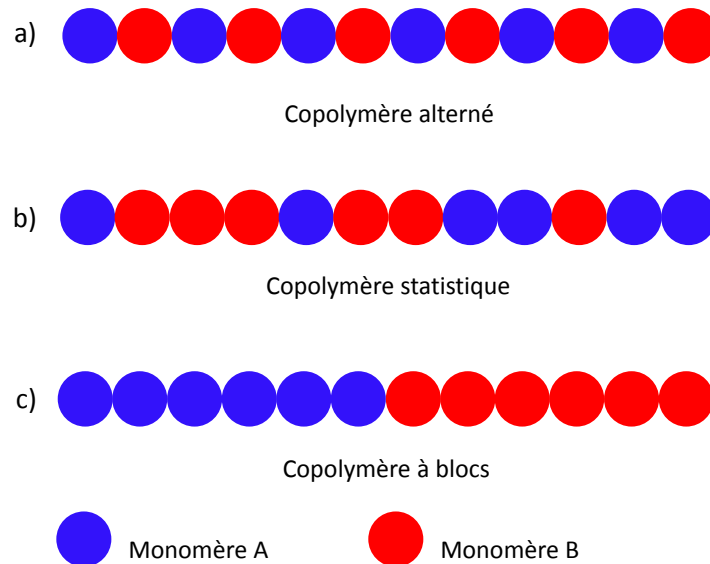


Figure I-9 Représentation schématique des 3 types de copolymères. Les copolymères peuvent être (a) alternés, (b) statistiques ou (c) à blocs.

Les copolymères à blocs s'auto-organisent en différentes architectures qu'ils soient en solution ou sous forme de film mince dû au phénomène de micro-séparation de phase.

I.3.1 MICRO-SEPARATION DE PHASE

Pour améliorer les propriétés, notamment mécaniques, d'un polymère, on peut tout d'abord lui ajouter en petite quantité un second polymère différent, qui par ses caractéristiques, peut palier, par exemple, un problème de fragilité. Cependant il n'est pas toujours aisé de mélanger deux polymères différents car ils ont tendance à vouloir se dissocier l'un de l'autre inéluctablement en domaines de taille macroscopique, séparés par des interfaces faibles dû aux interactions répulsives des composants. Le matériau final est souvent de moins bonne qualité que les polymères de départ pris séparément. Ce phénomène de dissociation des phases s'appelle la macro-séparation de phase. Afin d'éviter la démixtion, les homopolymères sont associés chimiquement au sein d'une même molécule formant ainsi des copolymères à blocs. Les blocs étant liés par une liaison covalente, la séparation de phase se fait à plus petite échelle et permet la création de nanodomaines bien définis et de petite taille (10 à 100 nanomètres). On parle alors de micro-séparation de phase.

La taille des domaines dépend de la minimisation de l'énergie libre du copolymère. Cette énergie est régie par deux composantes énergétiques traduisant deux effets qui s'opposent :

- la minimisation de l'enthalpie libre favorisant la formation de domaines de grande taille afin de limiter au maximum les surfaces de contact entre les blocs chimiquement différents.

- la maximisation de l'entropie du système qui favorise le désordre, réduisant ainsi la taille des domaines.

En effet, thermodynamiquement il est possible de définir la solution de copolymère A-b-B comme un mélange constitué de blocs A et B de nature chimique différente. La stabilité d'un tel mélange dépend de la variation et du signe de l'énergie libre de mélange ΔG_m . Tout système libre tend vers un équilibre se définissant par une énergie libre G minimale, et tout système thermodynamique tend vers un état de désordre maximum (entropie S maximale).

Soit ΔG , la variation de l'énergie libre:

$$\Delta G_m = G_m - G_d$$

Les indices « m » et « d » désignent les états de mélange et de démixtion (séparation de phase) respectivement.

Ainsi, $\Delta G_m < 0$ pour $G_m < G_d$: c'est-à-dire que l'énergie libre du système homogène (mélange) est inférieure à l'énergie libre du système hétérogène (démixtion). Le système évolue vers l'état nécessitant le moins d'énergie soit l'état de mélange.

Si $\Delta G_m > 0$, alors $G_m > G_d$: c'est-à-dire que l'énergie libre du système homogène (mélange) est supérieure à l'énergie libre du système hétérogène (démixtion) favorisant une évolution du système vers un état de séparation de phase. Ainsi les micro- ou macro- séparations de phase sont définies par : $\Delta G_m > 0$.

Selon le second principe de thermodynamique, toute transformation réelle s'effectue avec création d'entropie S , signifiant que le bilan entropique ΔS_m doit être positif. Or, pour un mélange d'homopolymères ou pour un copolymère à bloc, l'enthalpie libre de mélange ou énergie de Gibbs (ΔG_m) régissant la thermodynamique de mélange, est fonction de l'enthalpie (ΔH_m) et de l'entropie (ΔS_m) du système (équation I-2) :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (I-2)$$

Ainsi le signe de ΔG_m dépend du signe de ΔH_m et de la valeur de celui-ci comparée à $T\Delta S_m$.

Le mélange (formation d'une seule phase) est favorisé lorsque $\Delta G_m < 0$, ceci est vérifié dans deux cas :

- Quand $\Delta H_m < 0$
- Ou lorsque $\Delta H_m > 0$ dans le cas où $\Delta H_m < T\Delta S_m$

Pour qu'il y ait démixtion (et donc séparation de phase), il faut que $\Delta G_m > 0$, ceci n'est possible que lorsque :

- $\Delta H_m > 0$ dans le cas où $\Delta H_m > T\Delta S_m$

C'est la condition à remplir pour qu'il y ait séparation de phase dans un copolymère à blocs.

I.3.2 CAS DU DIBLOC A-b-B

Dans le cas d'un copolymère dibloc A-b-B, le comportement de phase dépend de trois paramètres expérimentaux: le degré de polymérisation (N), la composition (f), et le paramètre d'interaction A-B de Flory-Huggins (χ).

I.3.2.1 Effet de l'enthalpie

Le paramètre d'incompatibilité de Flory-Huggins χ , traduisant l'enthalpie du système, est fonction de la variation d'énergie $\Delta\epsilon$ associée à la mise en contact d'une molécule A avec une molécule B à partir des espèces pures telles que $AA + BB \rightarrow 2AB$. Cette variation dépend des énergies d'interaction ϵ_{AA} , ϵ_{BB} et ϵ_{AB} entre les molécules A et B qui sont des interactions du type Van der Waals (équation I-3) :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2 \quad (I-3)$$

la variation d'énergie du système causée par l'interaction dipolaire entre les deux blocs A et B de nature chimique différente est représentée par le paramètre de Flory-Huggins (Mueller et Binder, 1995) :

$$\chi_{AB} = \frac{\Delta\varepsilon}{k_B T} = \frac{1}{k_B T} \left(\varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right) \quad (I-4)$$

La contribution enthalpique pour un copolymère dibloc A-b-B se déduit par :

$$\Delta H_m = k_B T \chi_{AB} N f_A f_B \quad (I-5)$$

Ainsi c'est le paramètre de Flory-Huggins qui détermine le signe de ΔH_m . De manière générale, χ_{AB} est positif car la répulsion entre les espèces chimiques différentes est plus forte que leur attraction cela signifie que les interactions entre A et B favorisent les contacts A-A et B-B plutôt que les contacts A-B.

I.3.2.2 Effet de l'entropie

Contrairement à l'enthalpie, l'entropie ne dépend pas de la température mais du degré de polymérisation des deux blocs (N_A et N_B). Ce terme est toujours positif indiquant que l'entropie favorise le désordre. Il est inversement proportionnel au degré de polymérisation ainsi il diminue lorsque N augmente.

L'entropie limite la séparation de phase entre les blocs A et B à l'échelle mesoscopique. Cependant lorsque l'enthalpie est suffisante, elle favorise la séparation de phase. Le système passe d'un état désorganisé à un état ordonné entraînant une diminution forcée de l'entropie du système.

En effet, dans un copolymère A-b-B, les interactions répulsives entre les espèces de nature chimique différente conduisent les blocs à minimiser les hétéro-contacts en formant des nano-domaines de plus en plus grands. Cette croissance constante est la cause du confinement des points de jonction liant les blocs dans une région interfaciale réduite. Dans ce cas c'est la composante entropique interfaciale notée S_{int} qui diminue.

D'un autre côté, la croissance des nano-domaines contraint les chaînes constituant les phases au réarrangement. Celles-ci s'étirent afin de convenir à l'architecture du système diminuant l'entropie de configuration S_{conf} .

Prenons le cas d'un copolymère dibloc symétrique où : $f_A = f_B = 0,5$. Lorsque χN est inférieur à 10,5, le copolymère ne présente pas de séparation de phase et sa morphologie est désordonnée.

La séparation de microphase se fait que pour des valeurs de χN supérieures à 10,5. Puisqu'il y a autant de bloc A que de bloc B en volume, ce copolymère diblocs dit « dissymétrique », s'auto-assemble en lamelles de période D (Figure I-10 a) ou 2D (Figure I-10 b), D étant la longueur d'une chaîne.

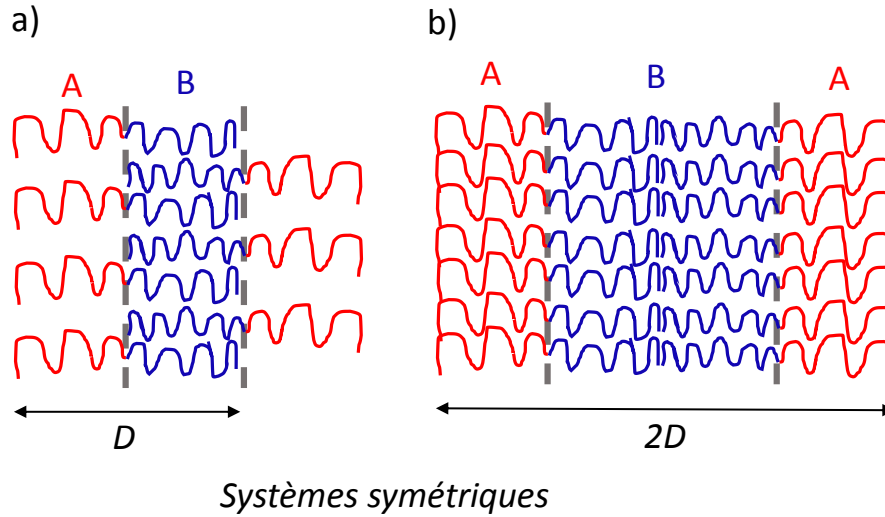


Figure I-10 Représentation schématique des conformations de chaînes possibles pour un système symétrique. La période peut être égale à (a) D ou (b) à 2D, avec D : la longueur de la chaîne.

La valeur minimale de séparation de phase, χN_T égale 10,5 a été déterminée suite au calcul de la contribution de deux forces: les interactions répulsives entre les blocs A et B et la perte d'entropie de configuration (Leibler 1980, Semenov, 1985).

Dans un régime de ségrégation forte, les segments A et B sont complètement séparés exceptés au niveau d'une zone interfaciale restreinte maintenue par les interactions enthalpiques répulsives entre les deux blocs. L'énergie libre d'interface F_i mise en jeu dépend de l'énergie interfaciale entre A et B (γ_{AB}), et de l'aire occupée par une chaîne sur l'interface (σ_{AB}) :

$$F_i = \gamma_{AB} \sigma_{AB} \quad (I-6)$$

L'énergie interfaciale γ_{AB} a été calculée en 1990 par Broseta (Broseta et al., 1990), telle que:

$$\gamma_{AB} \sim \frac{k_B T}{a^2} \left(\frac{\chi}{6} \right)^{(1/2)} \quad (I-7)$$

γ_{AB} est de l'ordre de 1 mJ/m et a est la dimension caractéristique d'un monomère en Å.

Le volume total V d'une chaîne s'écrit suivant sa longueur D tel que :

$$V = \sigma_{AB} D = N a^3 \quad (I-8)$$

L'énergie libre interfaciale déduite est :

$$\frac{F_i}{k_B T} = \left(\frac{\chi}{6}\right)^{(1/2)} \frac{N a}{D} \quad (I-9)$$

Pour les copolymères à blocs, les forces répulsives sont contrebalancées par des forces entropiques. Les chaînes vont s'étirer et adoptent une certaine configuration afin de minimiser l'aire σ_{AB} ainsi que l'énergie interfaciale. Des domaines de A et de B vont se former en vue de garder A et B le plus éloigné l'un de l'autre. En admettant que l'étirement des chaînes est uniforme il est possible de déterminer la force entropique F_e correspondant à cet étirement en la définissant comme l'énergie d'une chaîne gaussienne étirée sur toute sa longueur (Bates and Fredrickson, 1999; Semenov, 1985):

$$F_e = \frac{k_B T 3 D^2}{2 N a^2} \quad (I-10)$$

Ainsi la somme des énergies d'interaction F_i et élastiques F_e par chaîne de copolymère d'une phase lamellaire s'écrit :

$$\frac{F_l}{k T} = \left(\frac{\chi}{6}\right)^{(1/2)} \frac{N a}{D} + \frac{3 D^2}{2 N a^2} \quad (I-11)$$

F_e augmente et F_i diminue lorsque D augmente. L'énergie libre est minimale pour une période des lamelles D telle que:

$$D \propto a N^{(2/3)} \chi_{AB}^{(1/6)} \quad (I-12)$$

Hashimoto et al. ont prédit que la période des domaines lamellaires variait avec le degré de polymérisation à la puissance 2/3 (Hashimoto et al., 1980). Cet exposant différencie l'étirement

des chaines à celui d'une chaine gaussienne. Afin de déterminer la limite ordre-désordre dans la phase lamellaire, l'énergie libre par chaine se déduit (Bates and Fredrickson, 1999):

$$\frac{F_l}{k_B T} \approx 1,19(\chi_{AB}N)^{(1/3)} \quad (I-13)$$

et dans la phase désordonnée :

$$\frac{F_d}{k_B T} \approx \chi_{AB}N f_A f_B = \chi_{AB}N/4 \quad (I-14)$$

Les deux termes sont égaux pour : $\chi_{AB}N \cong 10,5$

Pour conclure, les contributions enthalpiques et entropiques de l'énergie libre de mélange sont dirigées par χ et N^{-1} respectivement. Ainsi c'est le produit $\chi_{AB}N$, dit le paramètre d'incompatibilité, qui dicte l'état de ségrégation de phase des copolymères à blocs (Matsen and Bates, 1996). En effet, la séparation de microphase pour des systèmes diblocs de composition symétrique ($f = 0,5$) a lieu lorsque le produit χN est de l'ordre de 10. Pour $\chi N > 10,5$, la microséparation de phase conduit à une auto-organisation des chaines en lamelles. Pour $\chi N < 10,5$, les chaines sont désordonnées, le mélange est uniforme (Leibler, 1980).

I.3.3 REGIMES DE SEGREGATION DE PHASE DES COPOLYMERES « FLEXIBLES »

Les copolymères diblocs flexibles (dits coil-coil) sont constitués de deux blocs dont la configuration correspond à celle d'une pelote statistique.

Pour des valeurs de χN suffisamment élevées, différentes structures ordonnées peuvent être formées. Cinq régimes de ségrégation de phase sont possibles (Figure I-11).

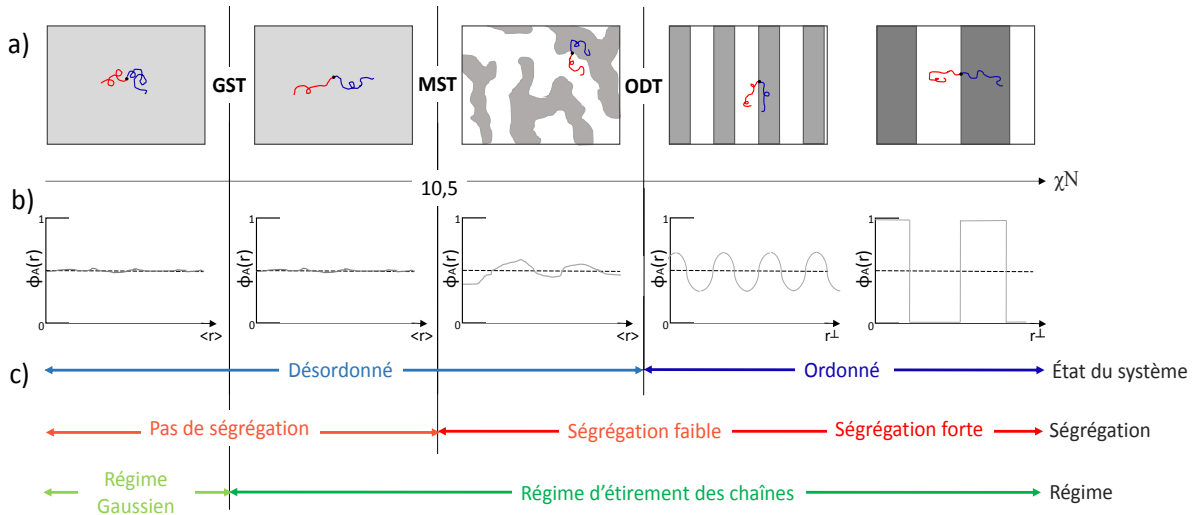


Figure I-11 Evolution d'un copolymère dibloc dans les cinq régimes de ségrégation de phase possibles en fonction de χN : (a) morphologies adoptées par le système, (b) profils de la fonction de densité des segments A en fonction de la distance $\langle r \rangle$ suivant la direction perpendiculaire aux domaines et (c) états du système et régimes d'arrangement des chaînes en fonction de l'état de ségrégation de phase et des transitions.

Lorsque $\chi N \ll 10.5$, le système est dans la limite du régime de ségrégation faible, c'est-à-dire que le copolymère est désordonné et que les interactions de répulsion entre les blocs de composition différente sont beaucoup trop faibles pour permettre une démixtion. Les chaînes adoptent un comportement de type gaussien, où la période est proportionnelle au rayon de giration tel que (Rosedale et al., 1995):

$$L_0 \propto R_g = \frac{aN^{1/2}}{6} \quad (I-15)$$

Dans ce cas, la fonction de densité est constante.

Lorsque χN croît légèrement ($\chi N < 10.5$), les forces de répulsion augmentent favorisant un étirement des chaînes. Ainsi, les macromolécules passent d'une configuration gaussienne à une configuration étirée. Ce phénomène est caractéristique de la transition GST (Gaussian-to-Stretched (coil) Transition). Rosedale et al. ont déterminé expérimentalement la GST pour le système PE-*b*-PEE ($\chi N = 6$) (Rosedale et al., 1995). La fonction de densité ne change pas.

Celle-ci commence à fluctuer lorsque $\chi N = 10.5$ (pour $f = 0.5$). Les interactions répulsives entre les blocs sont suffisantes pour créer une microséparation de phase. En effet, l'augmentation de leur incompatibilité permet une transition de phase appelée MST (microphase séparation transition) pendant laquelle le système subit une décomposition spinodale. Le mélange

désordonné et uniforme va se transformer en une multitude de regroupements sphériques désordonnés. Dans un second temps, le système va subir une phase de nucléation-croissance (Fredrickson and Helfand, 1987) lors de la transition ordre-désordre (ODT) afin de former des microdomaines à interfaces larges. Le système est ordonné mais les chaînes ne sont pas complètement étirées.

Lorsque $\chi N \gg 10.5$, le copolymère passe en régime de ségrégation forte. L'épaisseur des interfaces se réduit de plus en plus jusqu'à devenir très étroite correspondant à la limite de ségrégation forte SSL (*Strong Segregation Limit*). Les domaines sont clairement définis aux interfaces et la fonction de densité est de type créneau.

On peut, ainsi, avoir accès à une gamme de structures de copolymères à blocs qui dépendent de χN ainsi que de la fraction volumique de chacun des deux blocs.

I.3.4 COPOLYMERES DIBLOCS ET PHASES

Dans un copolymère A-b-B, le paramètre d'incompatibilité $\chi_{AB}N$ indique si il y'a séparation de phase (démixtion), cependant c'est la composition du système qui régit l'architecture des nanodomaines. La fraction volumique f représente la proportion d'un bloc par rapport à l'autre telle que :

$$f_A + f_B = 1 \quad (I-16)$$

avec :

$$f_A = \frac{N_A v_A}{N_A v_A + N_B v_B} \quad (I-17)$$

N_i est le degré de polymérisation du bloc i et v_i est le volume du monomère i tel que :

$$v_i = \frac{M_{ni}}{dN_i} \quad (I-18)$$

où M_{ni} est le poids moléculaire du monomère i et d , sa densité.

La forme de l'interface entre les deux blocs dépend de la longueur relative des chaînes.

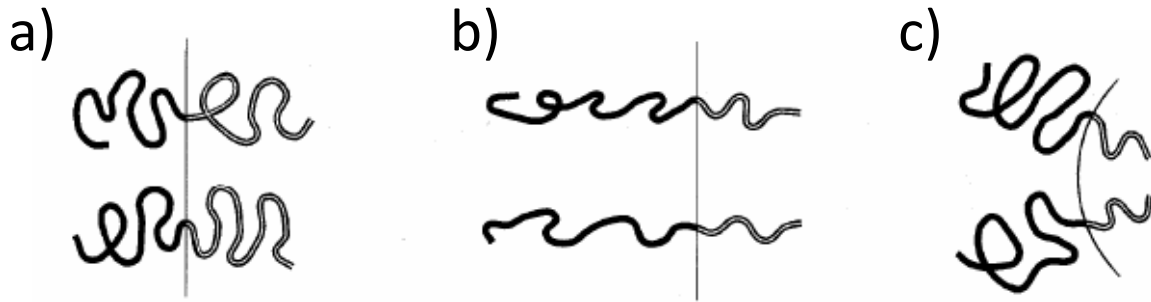


Figure I-12 Schéma de la conformation de la chaîne à l'état de séparation de microphase (a) interface plane et stable pour un copolymère A-b-B de composition symétrique lorsque $f_A = f_B = 0.5$, (b) interface plane instable dans le cas où $f_A \gg f_B$ et (c) interface stable et courbée dans le cas où $f_A \gg f_B$ (Matsen and Schick, 1994) (Matsushita, 1998).

Lorsque la fraction volumique des deux composants A et B est la même alors le copolymère est symétrique. Dans ce cas, l'interface est plane (Figure I-12 a) (Matsushita, 1998). Lorsque la fraction volumique d'un des deux composants augmente (f_A) le copolymère devient asymétrique. Les chaînes composant le bloc A doivent suffisamment s'étirer afin de maintenir l'interface plane traduisant une perte d'entropie conformationnelle pour le bloc majoritaire trop élevée (Figure I-12 b). Afin de stabiliser la configuration, les chaînes du bloc minoritaire s'étirent pour compenser l'étirement des chaînes du bloc majoritaire moins important. La géométrie des domaines est modifiée augmentant la surface de contact entre les deux blocs. Les chaînes du bloc minoritaire B peuvent se concentrer au centre du domaine plus étroit que le domaine A. En conséquence, l'interface devient convexe vers le composant mineur (Figure I-12 c). Cette courbure de l'interface AB devient de plus en plus prononcée lorsque la composition de copolymère devient de plus en plus asymétrique.

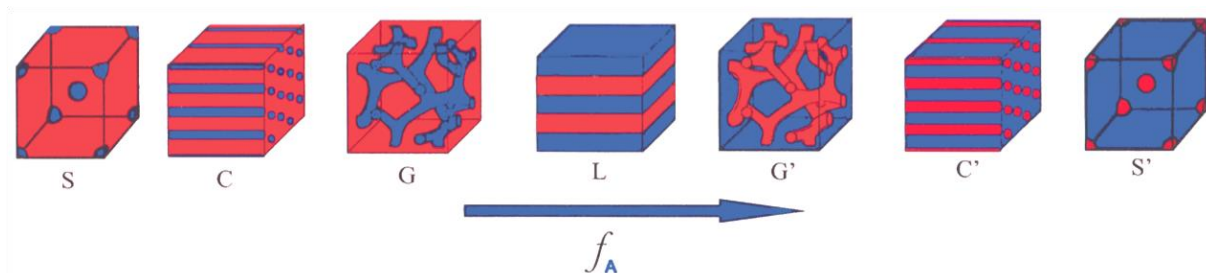


Figure I-13 Les différentes morphologies adoptées par un copolymère dibloc A-b-B « coil-coil » en fonction de la fraction volumique du bloc A, f_A .

Plusieurs morphologies peuvent être obtenues suivant la composition du copolymère dibloc (Figure I-13). Le copolymère peut ainsi adopter une structure sphérique (S avec le bloc A majoritaire, et S' dans le cas où le bloc A est minoritaire), cylindrique (C et C'), gyroïde (G et

G') ou lamellaire (L). Le diagramme de phase théorique calculé à partir de la théorie du champ moyen par Matsen et al., répertorie les différentes morphologies admises lors de la séparation de phase des blocs suivant le produit χN et la composition volumique d'un copolymère dibloc A-b-B de type « coil-coil » (Matsen and Schick, 1994) (Figure I-14).

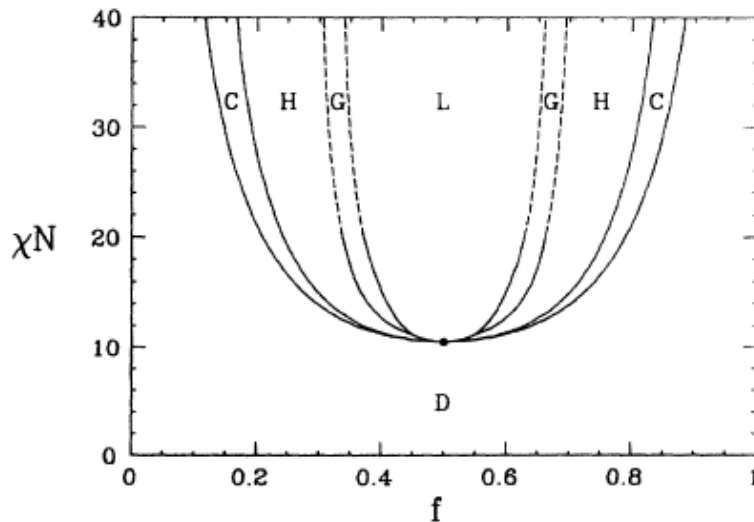


Figure I-14 Diagramme de phase théorique calculé pour un copolymère dibloc de type « coil-coil » (D : désordonnée, C : cubique, H : hexagonale, G : gyroïde, L : lamellaire) (Matsen and Schick, 1994).

Le diagramme de phase comporte deux grands domaines : le domaine désordonné qui se caractérise par un système homogène; et un domaine ordonné, composé de plusieurs sous-domaines (phases) traduisant les différentes morphologies que peut adopter un copolymère dibloc de type « coil-coil ». Ces deux grands domaines sont séparés par une frontière appelée : transition ordre-désordre.

Dans le domaine ordonné, le copolymère dibloc le plus asymétrique possède une morphologie sphérique (C pour cubique). Celle-ci est obtenue pour des fractions volumiques du bloc minoritaire inférieures à 0,15. Les sphères sont organisées dans une structure cubique face centrée. Pour des fractions volumiques légèrement plus élevées (0,15 à 0,3), le copolymère adopte une morphologie cylindrique où le bloc minoritaire forme des cylindres organisés parallèlement entre eux dans une structure hexagonale (H pour hexagonale). Sept cylindres sont organisés de telle sorte que les axes de six d'entre eux passent par le sommet d'un hexagone et le septième cylindre se place au milieu de la structure. Une augmentation supplémentaire de la fraction du bloc minoritaire (0,3 et 0,35) serait favorable à une organisation gyroïde (G : gyroïde). Cette morphologie considérée comme étant une phase stable, consiste en

l'interpénétration du réseau tétragonal formé par le bloc minoritaire dans le domaine « continu » formé par le bloc majoritaire (Hajduk et al., 1994). Le copolymère adopte une structure frustrée, avec plusieurs rayons de courbure, privilégiant tantôt un bloc, tantôt l'autre bloc. Pour une fraction volumique se rapprochant de 0,5 le système se stabilise thermodynamiquement en adoptant une structure lamellaire où chaque bloc forme une lamelle (L : lamellaire). Pour des fractions volumiques supérieures à 0,5 les structures adoptées seront inversées avec, dans l'ordre, un passage aux organisations : lamellaire, gyroïde, hexagonale et sphérique. Il est important de noter que les structures ne sont pas forcément limitées aux valeurs de fractions volumiques suggérées ici.

Expérimentalement, les mêmes morphologies sont obtenues sur des plages de fractions volumiques variables selon les spécificités du copolymère. C'est le cas pour le copolymère PS-*b*-PI (Poly(styrène)-*b*-poly(isoprène)) pour lequel Khandpur et al. ont obtenues expérimentalement cinq différentes microstructures qu'ils ont répertorié dans un diagramme de phase différent du diagramme de phase théorique (Khandpur et al., 1995) (Figure I-15). Contrairement au diagramme théorique, le diagramme expérimental du PS-*b*-PI comprend une transition de microséparation de phase (*MST*) définissant la limite entre la phase désordonnée homogène et la phase désordonnée de fluctuations. Une microstructure nommée HPL pour *Hexagonal Perforated Layer* a aussi été observée, cette structure est considérée comme étant une phase métastable de longue durée de vie. Le diagramme de phase n'est pas symétrique par rapport à $f = 0,5$ car les volumes des monomères de styrène et d'isoprène ne sont pas les mêmes (Bates and Fredrickson, 1994).

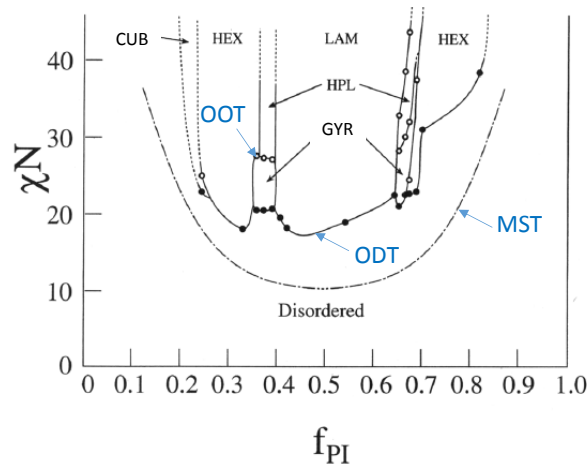


Figure I-15 Diagramme de phase expérimental du PS-*b*-PI suivant la fraction volumique du poly(isoprène) (Khandpur et al., 1995). (Les cercles vides représentent les transitions ordre-ordre tandis que les cercles pleins représentent la transition ordre-désordre. La ligne en pointillée définit la transition de microséparation de phase).

I.3.4.1 Les copolymères diblocs en lithographie

I.3.4.1.1 *Le PS-*b*-PMMA et ses limites*

Les recherches en DSA se sont d'abord focalisées sur les copolymères diblocs totalement organiques. En 2007, IBM prévoyait d'utiliser, industriellement, l'auto-assemblage du PS-*b*-PMMA (poly(styrène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle)) en combinaison avec la lithographie optique pour la fabrication de puces de technologie CMOS (IBM, 2007). Le système PS-*b*-PMMA a été choisi suite à des résultats expérimentaux illustrant le potentiel de ce système pour des applications lithographiques (Black, 2005). Les monomères de styrène étant plus résistant à la gravure par plasma O₂ que les monomères de méthacrylate de méthyle, le système PS-*b*-PMMA est devenu un copolymère de choix pour jouer le rôle de masque pour des applications de contacts (Guarini et al., 2002; Xu et al., 2003) ou de lignes (Park et al., 2007).

Sachant que la taille des domaines nano-organisés dépend de la longueur totale N des chaînes du copolymère, il faut diminuer celles-ci afin de diminuer la résolution tout en conservant la micro-séparation de phase. Comme vu précédemment, c'est le produit d'incompatibilité χN qui fixe la limite de ségrégation du copolymère. Le PS-*b*-PMMA étant un système de type « coil-coil », $\chi_{PS-PMMA}N$ doit être supérieur à 10,5 pour qu'il y ait une séparation de phase et donc une organisation. Le paramètre de Flory-Huggins de ce système est relativement faible à température ambiante ($\chi = 0,04$) et diminue avec la température comme indiqué par la relation I-19 (Russell et al., 1990):

$$\chi = \chi_s + \frac{\chi_H}{T} \quad (I-19)$$

Les contributions entropique χ_s et enthalpique χ_H ont été calculées par Bates et al. sur un copolymère dibloc symétrique PS-*b*-PMMA donnant les constantes $\chi_s = 0,028$ et $\chi_H = 3,9$. Le degré de polymérisation du copolymère doit être suffisamment grand pour palier un χ faible. Sa valeur minimum peut se calculer de la sorte :

$$N = \frac{10,5}{\chi_{PS-PMMA}} = \frac{10,5}{0,04} = 263$$

Ainsi la masse molaire minimum du copolymère doit être de 28000g/mol correspondant à des domaines organisés présentant une période de 24 nm (Charles T. Black, 2007; Sivaniah et al., 2008).

La séparation de phase pour un le PS-*b*-PMMA est aussi limitée par la largeur interfaciale entre les deux blocs. Sa valeur a été déterminée de manière théorique et pratique telle que $\Delta_{\text{PS-PMMA}}$ est de l'ordre de 5 nanomètres (Anastasiadis et al., 1989; Green et al., 1988). Dans un régime de ségrégation faible, cette valeur peut fortement varier suivant la taille des chaînes jusqu'à ne plus dissocier les domaines. Pour avoir des domaines bien définis et de taille réduite (sub 10 nm) il faut utiliser un copolymère dont le paramètre d'incompatibilité χ est beaucoup plus grand que pour le PS-*b*-PMMA. Ces copolymères se composent de blocs hautement incompatibles. On appelle ces systèmes les copolymères à blocs « High- χ ».

I.3.4.1.2 **Systèmes hautement incompatibles**

I.3.4.1.2.1 Les BCPs totalement organiques

La plupart des systèmes de BCP organiques issus de la chimie du pétrole, tels que le PS-*b*-PMMA, présentent une faible incompatibilité des blocs limitant la résolution. De plus, ces systèmes se composent de blocs de chimies assez proches ce qui signifie que la sélectivité de gravure entre les blocs peut être faible, limitant le facteur d'aspect. Les techniques de gravure humide dites « wet etching », sont généralement limitées à de faible facteur d'aspect en raison du risque d'effondrement des domaines (Delcambre et al., 2010).

La production de copolymères diblocs avec des valeurs de χ supérieures peut être atteint en incorporant des blocs de polymère qui ont des interactions fortes entre les monomères de même type et qui présentent une forte incompatibilité (répulsion) avec les monomères du deuxième type de bloc. Par exemple, le PS-*b*-PDLA (polystyrène-*b*-D,L-lactide) est un système complètement organique qui associe un bloc synthétique et hydrophobe (PS) à un bloc naturel et hydrophile (PDLA). Cette nature amphiphile permet au système d'avoir un facteur d'incompatibilité $\chi_{\text{PS-}b\text{-PDLA}}$ plus élevé d'une valeur de 0,23 (Keen et al., 2012). A titre comparatif, quelques paramètres d'incompatibilité à température ambiante de différents systèmes de BCP totalement organiques étudiés dans la littérature ont été répertoriés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 Quelques systèmes de BCP totalement organiques étudiés dans la littérature et présentant une séparation de phase, et leur χ correspondants à 25°C.

Copolymère à blocs	χ à 25°C	Référence
PS- <i>b</i> -PMMA	0,04	(Russell et al., 1990)
PS- <i>b</i> -PEO	0,077	(Frielinghaus et al., 2001)
PS- <i>b</i> -P2VP	0,178	(Dai and Kramer, 1994)
PS- <i>b</i> -PDLA	0,233	(Keen et al., 2012)
PS- <i>b</i> -PI et PS- <i>b</i> -PI- <i>b</i> -PS	0,11	(Lecommandoux, Borsali et al., 2004)

Une micro-séparation de phase a été observée pour d'autres systèmes tels que le PS-*b*-PB (Tsarkova, 2012), PS-*b*-PB-*b*-PS (Knoll et al., 2004), PS-*b*-PLLA (She et al., 2013), PI-*b*-PS-*b*-PEO (Epps III et al., 2007), PI-*b*-PS-*b*-PMMA (Tureau et al., 2012), PS-*b*-P4VP (Van Zoelen and Ten Brinke, 2009), PEP-*b*-PEE (Karim et al., 1994), PCHE-*b*-PMMA (Kennemur et al., 2014), donnant des structures variées.

Ainsi, produire des domaines avec des rapports d'aspect plus élevés est possible à partir de copolymères à blocs organiques, mais cela nécessite généralement des étapes de traitement supplémentaires pour éliminer sélectivement un bloc, puis transférer le motif dans un métal ou un substrat semi-conducteur. Les BCPs contenant un bloc inorganique répondent à cette problématique car ils permettent d'avoir une sélectivité de gravure élevée et une bonne résolution due à une forte incompatibilité des blocs.

I.3.4.1.2.2 Les BCPs contenant un bloc inorganique

Les BCPs contenant un bloc inorganique sont de plus en plus étudiés pour la formation de films nano-organisés car leur propriété de sélectivité à la gravure oxygène et les résolutions de domaines observées sont favorables aux demandes de l'industrie microélectronique. En effet, des recherches antérieures ont montré que l'incorporation d'une quantité suffisante de silicium dans un des blocs permet de former un masque d'oxyde inorganique lorsque ce bloc est exposé à un plasma d'oxygène. Les paramètres de Flory-Huggins de certains de ces BCPs organiques-inorganiques présentant une forte sélectivité de gravure ont été référencés dans le Tableau I-4.

Tableau I-4 Quelques systèmes de BCP de type organiques-inorganiques étudiés dans la littérature et présentant une séparation de phase, et leur χ correspondants à 25°C.

Copolymère à blocs	χ à 25°C	Référence
PS- <i>b</i> -PDMS	0,26	(Nose, 1995)
PTMSS- <i>b</i> -PDLA	0,46	(Cushen et al., 2012b)
PDLA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -PDLA	1,4	(Rodwogin et al., 2010)
PS- <i>b</i> -PFS	0,08	(Mansky et al., 1997)
PS- <i>b</i> -MH	0,58	(Tallegas, Borsali et al., 2016)

D'autres systèmes de BCP contenant un bloc inorganique ont été synthétisés et ont montré une séparation de phase donnant une variété de structures de taille nanométrique mais surtout un fort contraste de gravure entre les blocs organiques et inorganiques: PS-*b*-PMAPOSS, PMMA-*b*-PMAPOSS (Hirai et al., 2009), PS-*b*-PFS-*b*-P2VP (Chuang et al., 2009), P2VP-*b*-PDMS (Jeong et al., 2011), PS-*b*-PTMSS-*b*-PDLA (Bates et al., 2012), PDSM-*b*-PMPCS , PDMS-*b*-PMMA (Shi et al., 2012) ou encore les polymères hybrides contenant un bloc oligosaccharidique et un bloc inorganique (Cushen et al., 2012a),

Avec ces polymères, le bloc organique peut ainsi être complètement éliminé en une étape de gravure afin de créer des domaines de taille nanométrique.

Ross et al. ont développé la technique de grapho-épitaxie en utilisant le copolymère dibloc PS-*b*-PDMS de morphologie hexagonale (Jung et al., 2010). Les motifs de lignes obtenus par ce système sont distancés par une période de 17 nm, leur largeur est de 8 nm (sub 10 nm) et ils présentent une très bonne organisation à longue distance (Figure I-16) nécessitant un recuit sous vapeur de solvant.

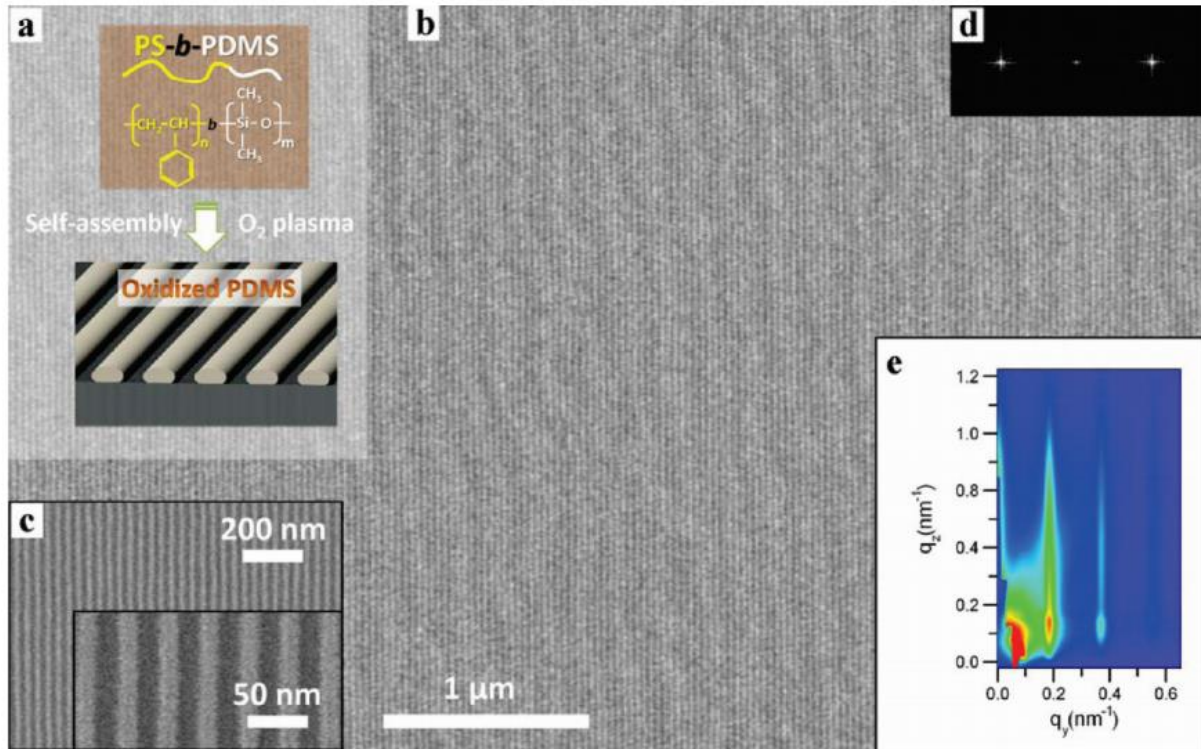


Figure I-16 (a) Structure du copolymère bloc PS-PDMS et représentation schématique des cylindres de PDMS oxydés après le plasma oxygène. (b) image MEB d'un motif de ligne de PDMS oxydé à partir d'un copolymère à blocs PS-PDMS (M_w : 45,5 kg/mol) de morphologie cylindrique. La taille de l'image est de 5,5 μm x 3,6 μm , et le film BCP a été guidé par des motifs de tranchée de 10 μm de large (non visibles). (c) images agrandies de plus petites zones. (d) transformée de Fourier de l'image à faible grossissement. (e) image GISAXS du motif de ligne du PDMS oxydées recueillie à partir d'une zone de cm^2 (Jung et al., 2010).

I.3.5 SYNTHÈSE DES BCPs

La synthèse de copolymères à blocs suscite un fort engouement dans la chimie des macromolécules depuis l'accession de nouvelles techniques de polymérisations contrôlées (anioniques, cationiques et radicalaires). Ces techniques permettent de coupler deux ou plusieurs homopolymères afin de combiner leurs propriétés souvent éloignées voir contraires (blocs organiques/inorganiques; blocs hydrophiles/hydrophobes; blocs rigides/mous; blocs naturels/synthétiques...). Une multitude de copolymères à blocs peut être élaborée ouvrant ainsi une large gamme de possibilités d'applications (microélectroniques, pharmaceutiques, ...).

I.3.5.1 Polymérisation anionique

Depuis plus d'une quarantaine d'années, des progrès ont été faits en polymérisation anionique grâce au développement des copolymères à blocs (Quirk, 2004).

La polymérisation par voie anionique se compose de deux étapes permettant l'obtention d'un composé final présentant un indice de polydispersité faible ($I_p < 1,05-1,5$): la première consiste en une phase rapide d'amorçage de l'ensemble des chaînes ; la seconde est une étape de propagation se terminant après consommation totale des monomères. Les étapes de transfert et de terminaison n'ayant pas lieu, l'architecture et la croissance des chaînes sont mieux contrôlées. Ainsi la quantité de chaînes actives correspond au nombre d'amorceurs organolithiens et la masse molaire moyenne des chaînes dépend de la concentration de monomères dans le milieu. Il est possible d'ajouter dans le milieu une seconde espèce chimique différente de la première afin de former le second bloc, ou alors terminer la polymérisation en ajoutant une espèce protonée afin de rendre les chaînes inactives.

Ce type de polymérisation convient à la formation de copolymères à blocs (exceptés les polymères de types acryliques), cependant le milieu de réaction doit être stérile car la présence d'eau ou d'impuretés entraîneraient des réactions de terminaison ne permettant pas d'obtenir la molécule souhaitée.

I.3.5.2 Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)

La polymérisation par voie radicalaire (PR) conventionnelle est une polymérisation en chaîne faisant intervenir des radicaux. Elle permet de produire annuellement 100 millions de tonnes de polymères de milliers de compositions différentes. Elle comprend 4 étapes de courte durée (quelques secondes) : l'amorçage, la propagation, la terminaison et le transfert de chaîne. Les deux dernières étapes pouvant affecter la croissance des chaînes, leurs effets (ramifications des chaînes) ont été rendu négligeables par le développement de la polymérisation radicalaire contrôlée. Celle-ci permet un temps de réaction (étape de propagation) long (heures) et une distribution massique réduite. Il existe différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée : la méthode RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer polymerization*), la méthode SFRP/NMP (*Stable Free Radical Polymerization or Nitroxide Mediated Polymerization*), la méthode MADIX (*Macromolecular Design Through Interchange of Xanthates*) et la méthode ATRP (*Atom transfer radical polymerization*).

La méthode de polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP est une polymérisation radicalaire vivante découverte simultanément en 1995 par Matyjaszewski et al. (Wang and Matyjaszewski, 1995) et Sawamoto et al. (Kato et al., 1995). Cette méthode permet de former des polymères de masse molaire élevée avec des indices de polydispersité proches de 1.

La réaction est catalysée par un métal de transition permettant de maintenir un équilibre entre $R\bullet$, la forme active (propageante) du polymère et $R-X$, sa forme inactive (dormante). La forme dormante étant favorisée, les réactions secondaires sont supprimées. La concentration des radicaux dans le milieu réactionnel diminue, il n'y a pas de réaction de terminaison et le contrôle de la réaction est possible (Figure I-17).

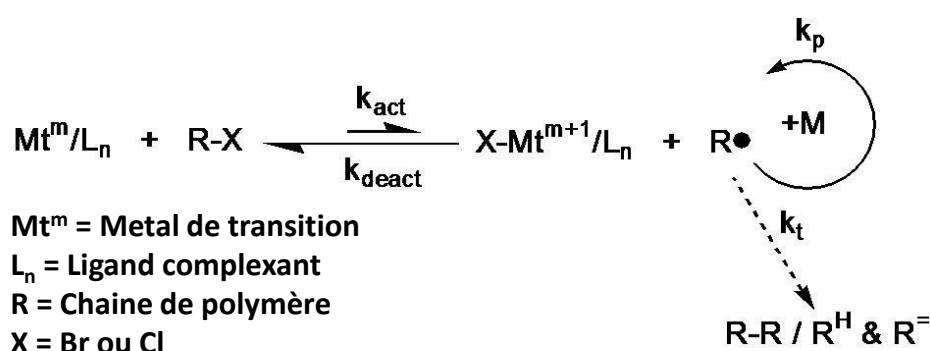


Figure I-17 Mécanisme mise en jeu lors d'une polymérisation radicalaire de type ATRP

Cependant, un intérêt croissant s'est récemment développé pour les copolymères à blocs comportant des oligomères ou polymères biocompatibles (aminoacides, carbohydrates et acides nucléiques). Le couplage de ces macromolécules avec un autre bloc (synthétique ou non), nécessite une fonctionnalisation en bout de chaîne permettant de favoriser une réaction de chimie click formant une liaison covalente entre les différents blocs.

I.3.5.3 Chimie Click CuAAC

La chimie click est une méthode récente d'élaboration de copolymères à blocs. Sharpless et al. ont défini une chimie click permettant d'élaborer une multitude de BCPs avec une facilité de synthèse (Kolb et al., 2001). Le concept de chimie click représente l'ensemble des réactions qui englobent différents critères rappelés sur la Figure I-18. Les cycloadditions d'espèces insaturées (1,3-dipolaire, Diels-Alder), certaines substitutions nucléophiles (ouverture d'hétérocycles électrophiles), ou les additions sur liaisons C-C (époxydation, dihydroxylation) peuvent être considérées comme réactions de chimie click. Mais, de par sa simplicité et son efficacité, la

cycloaddition 1,3- dipolaire catalysée par le Cu(I) entre un alcyne et un azoture (CuAAC) devient rapidement incontournable (Rostovtsev et al., 2002; Tornøe et al., 2002).

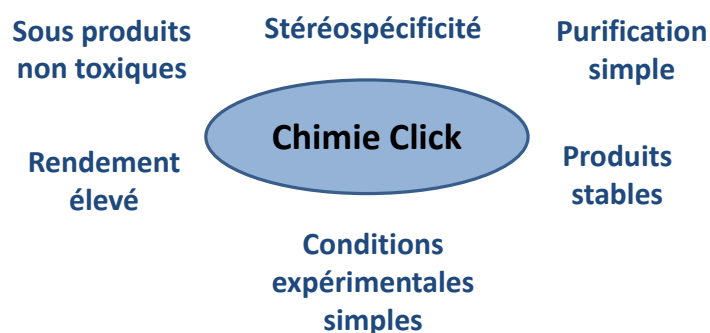


Figure I-18 Critères auxquels doit répondre une réaction de chimie click

Les azotures et les alcynes sont des groupements fonctionnels stables pour une large gamme de conditions réactionnelles. Il est possible d'obtenir un dérivé triazolique dans des conditions douces, de manière irréversible et sans trop de difficulté. Le potentiel de cette réaction s'est réellement développé grâce à l'utilisation du cuivre au degré d'oxydation (I) comme catalyseur de cette cycloaddition-1,3 (Kolb and Sharpless, 2003). En effet, ce catalyseur favorise l'obtention d'un seul triazole : le triazole 1,4-disubstitué et permet de s'affranchir du chauffage de la réaction.

Dans l'équipe de Physico-chimie et Auto-assemblage des glycopolymères, dirigée par R. Borsali, Aissou et al. ont synthétisé le premier copolymère à bloc hybride comportant un bloc oligosaccharidique et un bloc de polystyrène en utilisant la chimie click de type CuAAC (Aissou et al., 2011). Leur système Mal-*b*-PS de type « tige-pelote » s'auto-assemble et forme des domaines sub 10nm.

D'autre part, la collaboration entre les équipes de R. Borsali (Cernav) et G. Willson (Texas, USA) a permis de synthétiser des copolymères à blocs hybrides de type naturel-*b*-synthétique à base d'oligosaccharides et de polymères inorganiques PTMSS-*b*-R (avec R=XGO ; β CyD ; ou MH) à l'aide de la chimie click à base de cuivre (Cushen et al., 2012a). Ces copolymères ont donné des structures organisées avec des domaines de taille sub 10 nm (Figure I-19).

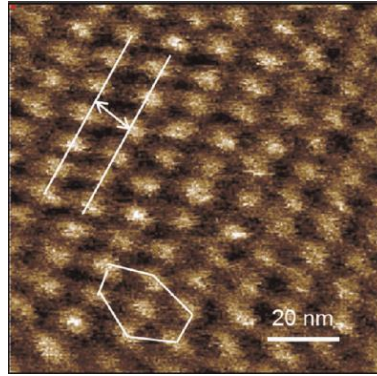


Figure I-19 Image AFM de phase du MH-*b*-PTMSS après recuit sous vapeur de solvant donnant une période de 11,4 nm avec des domaines de 5 nm de diamètre.

I.3.6 FILMS MINCES (DANS LE CAS DES COPOLYMERES DIBLOCS)

L'auto-assemblage des films minces de BCPs nécessite la formation de domaines perpendiculaires au substrat. Cette organisation est primordiale pour les étapes de développement et de transfert dans le procédé lithographique. Les interactions entre le film et le substrat et entre le film et l'air vont conditionner l'orientation des chaînes du copolymère à blocs constituant le film mince. En effet, lorsqu'un bloc possède une énergie de surface inférieure à celle du second bloc, alors il présentera des interactions préférentielles avec le substrat et l'air favorisant une orientation des domaines parallèle au substrat. L'épaisseur h du film, est un autre paramètre important régissant l'orientation des domaines.

I.3.6.1 Structure lamellaire

Dans le cas d'un copolymère dibloc de morphologie lamellaire, il est possible de former trois type de configurations suivant l'épaisseur h du film, la période L_0 du système et des interaction mises en jeu par les blocs avec les interfaces :

- Lorsque $h > L_0$ et qu'un des blocs présente une affinité avec le substrat et l'air : les chaînes vont adopter une configuration symétrique et l'épaisseur du film sera un multiple en nombre entier de L_0 telle que $h = nL_0$ (Figure I-20 a).
- Lorsque $h > L_0$ et qu'un bloc présente une affinité avec le substrat et que le second bloc présente une affinité avec l'air alors les chaînes vont adopter une configuration asymétrique où l'épaisseur totale du film sera égale à $(n+1/2)L_0$ (Figure I-20 b).

Cependant lorsque h n'est ni égale à nL_0 ou à $(n+1/2)L_0$ le film adopte une configuration incomplète avec des trous ou des îlots séparés par un pas multiple de L_0 .

- Lorsque $h < L_0$ le film adopte une configuration lamellaire perpendiculaire au substrat (Figure I-20 c). Cependant il est possible que les deux configurations (parallèle et perpendiculaire) subsistent.

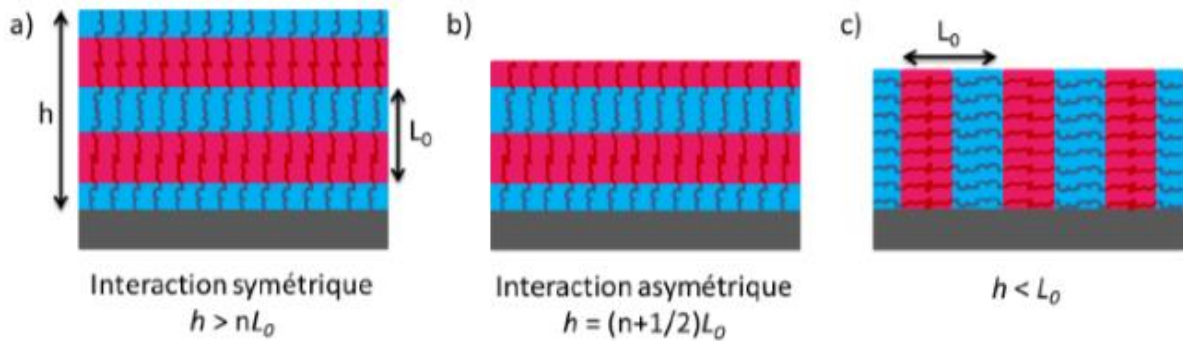


Figure I-20 Configurations d'un copolymère dibloc de morphologie lamellaire suivant l'épaisseur h du film et des affinités des blocs avec le substrat et l'air. (a) lorsque $h > L_0$ et lorsque le bloc bleu présente une affinité avec le substrat et avec l'air, (b) lorsque $h > L_0$ et lorsque chaque bloc présente une affinité avec avec une seule interface, et (c) lorsque $h < L_0$.

Ainsi l'épaisseur du film doit obéir à une règle de commensurabilité que ce soit dans le cas d'une interaction symétrique ou asymétrique. La Figure I-21 présente une coupe en vue schématique de l'épaisseur d'un copolymère dibloc de morphologie lamellaire d'orientation symétrique avant et après recuit. L'épaisseur initiale h_i est égale à $(1+0,5)L_0$ (Figure I-21 a), mais après séparation de phase le film présente deux types de régions avec $h_f = 1L_0$ et $2L_0$ (Figure I-21 b) expliquant la présence de trous et d'îlots dans le films (Figure I-21 c).

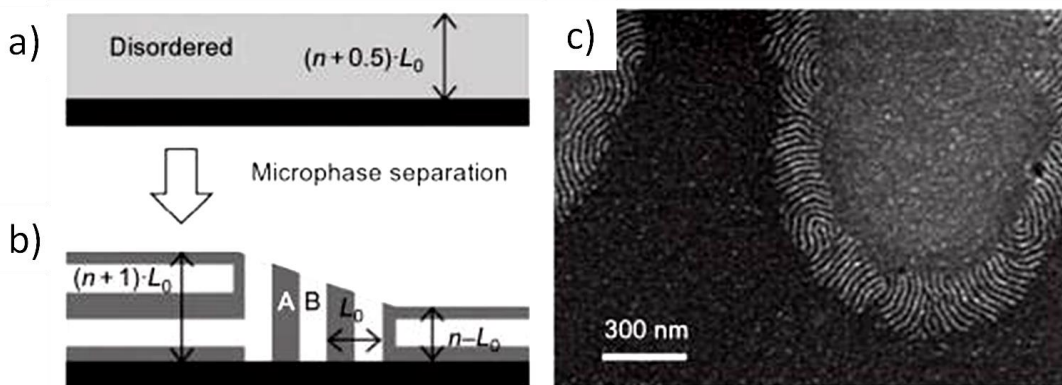


Figure I-21 Vue en coupe d'un copolymère dibloc lamellaire dans une configuration symétrique (a) avant recuit et d'épaisseur initiale $h_i = (1+0,5)L_0$, (b) après séparation de phase. (c) Exemple s'image MEB d'un film fin de copolymère à bloc de morphologie lamellaire avec une structure en « terrasse ».

Cependant, lorsqu'aucun des deux blocs ne présentent une affinité avec les interfaces, la surface est dite « neutre ». Les lamelles vont s'orienter de manière perpendiculaire au substrat favorisant le transfert. Dans ce cas, l'orientation des domaines ne dépend pas de h .

I.3.6.2 Structure cylindrique

Dans le cas d'un copolymère dibloc de morphologie cylindrique, l'orientation du film va aussi dépendre de son épaisseur h en fonction de la période L_0 et des affinités des blocs avec les interfaces.

Lorsque le bloc majoritaire B présente une affinité avec l'air et avec le substrat, le film adopte la configuration parallèle au substrat comme présentée à la Figure I-22 a. Lorsque le bloc minoritaire A présente plus d'affinité pour l'air que le bloc majoritaire B alors une fine couche de A se forme à l'interface avec l'air (Figure I-22 b). L'orientation des cylindres reste parallèle au substrat lorsque l'affinité de B avec le substrat est plus forte que pour A, mais quand l'affinité des deux blocs est la même avec l'air, la configuration représentée à la Figure I-22 c est adoptée.

L'orientation des cylindres est perpendiculaire dans le cas où le substrat et l'air sont neutres pour les deux blocs (Figure I-22 d).

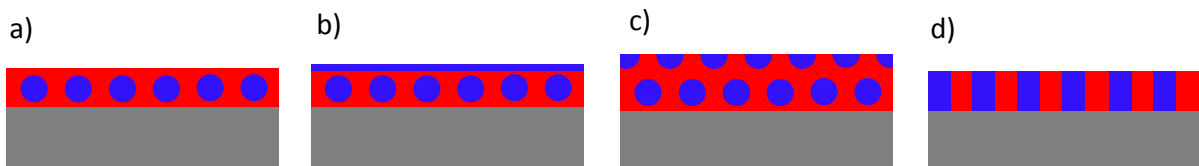


Figure I-22 Vue en coupe d'un film mince de copolymère dibloc de morphologie cylindrique lorsque (a) le bloc majoritaire présente une affinité pour les deux interfaces, (b) le bloc minoritaire présente une l'affinité avec l'air, (c) l'affinité avec l'air est la même pour les deux blocs, (d) les deux blocs présentent la même affinité pour les deux interfaces.

I.3.7 NEUTRALISATION DES INTERFACES

Pour des applications de nano-patterning, on a besoin de structurer le film de copolymère en couche mince de sorte que les domaines soit perpendiculaires à la surface. Pour avoir cette organisation préférentielle, il faut que les blocs constituant le système présentent la même affinité aux interfaces. Ainsi les interfaces doivent être « neutres ».

I.3.7.1 Neutralisation de surface

La neutralité de surface peut être obtenue suivant deux approches : l'utilisation d'agents tensio-actifs mélangés aux BCPs ou la modification de surface avant le dépôt du BCP. Le plus souvent, pour un copolymère à blocs de type A-*b*-B, la couche neutre utilisée est constituée du copolymère statistique de type A-*r*-B avec une composition proche de celle du copolymère à blocs (Mansky et al., 1997). Afin d'éviter des problèmes de - dissolution de la couche neutre lors du dépôt du BCP par spin-coating et de - mélange des couches, la couche de copolymère statistique appelée « couche brush », est soit ancrée de manière chimique sur le substrat (greffage), soit réticulée. Il est aussi possible de former une couche neutre en greffant une combinaison appropriée d'un mélange d'homopolymères (Ji et al., 2008) ou de BCPs (Gu et al., 2012) fonctionnalisés en bout de chaîne.

I.3.7.2 Neutralisation à l'interface avec l'air

Une forte incompatibilité des blocs (χ élevé) est généralement accompagnée d'une grande différence d'énergie de surface entre les blocs (Maher et al., 2014). Cela conduit à une séparation des domaines à l'interface avec l'air, perturbant ainsi l'orientation perpendiculaire de la nanostructure organisée. Ce problème peut être surmonté en déposant une couche dite « neutre » pour chacun des blocs (appelée *Top-coat*) au-dessus du film de BCP. Cependant il faut veiller à ce que le top coat puisse être retiré du film de BCP sans endommager ce dernier et l'organisation formée. Une approche alternative est d'utiliser des traitements chimiques afin de créer une couche non préférentielle, récemment Bates et al. ont utilisé des top-coat, comprenant des copolymères d'énergie interfaciale ajustables contenant de l'anhydride maléique (Bates et al., 2012). Ce composé est soluble dans l'eau ce qui facilite le dépôt et le retrait du top-coat de la surface de films de copolymères à blocs solubles dans un solvant organique non-sensibles aux bases. Le procédé de neutralisation de l'interface avec l'air à l'aide d'un top-coat permettant l'obtention d'une orientation des structures perpendiculaires au substrat est présentée à la Figure I-23.

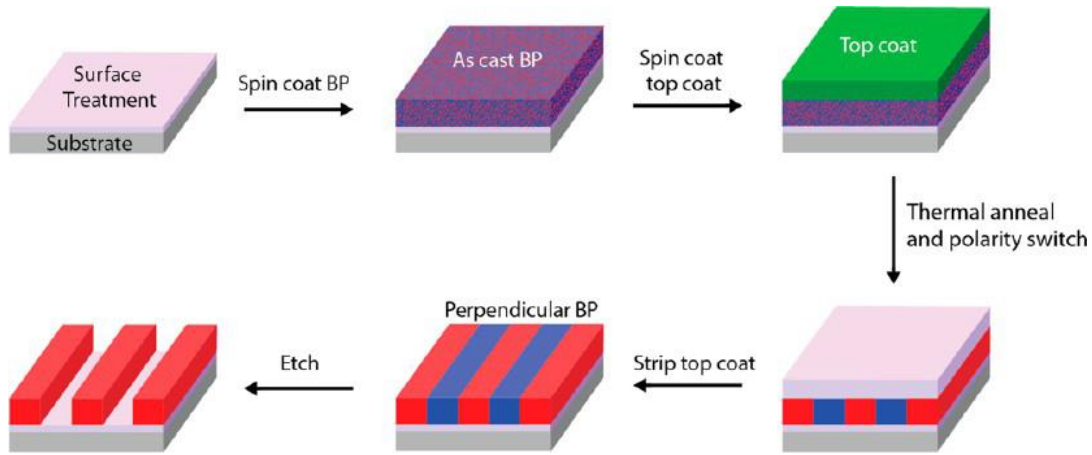


Figure I-23 Représentation schématique du processus de neutralisation de l'interface libre à l'aide d'une solution de top coat modifiable thermiquement afin de diriger l'orientation des domaines de BCP perpendiculairement au substrat (Bates et al., 2012).

I.3.8 ORGANISATION AVEC APPORT D'ENERGIE (MOBILITE DES CHAINES)

L'auto-organisation des films minces de copolymères à blocs est favorisée par un apport énergétique permettant de favoriser la mobilité des chaînes. Cet apport énergétique peut être sous la forme d'un recuit thermique ou d'un recuit sous vapeur de solvant.

I.3.8.1 Recuit thermique (*Thermal Annealing*)

Le recuit thermique est la technique la plus utilisée dans l'industrie car cette étape technologique existe déjà sur les équipements de microélectronique et ne demande pas de développements spécifiques. Ce procédé permet de favoriser la mobilité des chaînes des copolymères de manière simple et rapide. Le paramètre d'incompatibilité χN est proportionnel à l'inverse de la température de telle sorte que :

$$\chi N \propto \frac{1}{T} \quad (I-20)$$

Dans le cas d'un copolymère symétrique de type « pelote-pelote », la limite de micro-séparation de phase $\chi = 10,5$ correspond à la température de transition ordre-désordre T_{ODT} .

Cette température critique permet de savoir si le système est dans un état ordonné ou désordonné à ΔG_m nul:

$$\Delta H_m = -T_{ODT}\Delta S_m \quad (I-21)$$

Ainsi pour une température supérieure à T_{ODT} , $\Delta H_m < -T_{ODT}\Delta S_m$, la mobilité des chaines est élevée favorisant le désordre dans le système.

Dans le cas inverse, pour une température inférieure à T_{ODT} , $\Delta H_m > -T_{ODT}\Delta S_m$, il y a séparation de phase, le système est organisé.

Il faut préciser dans le second cas, que la température doit quand même être assez élevée pour permettre la mobilité des chaines. Elle doit ainsi être supérieure à la température de transition vitreuse T_g car lorsque celle-ci est franchie, le matériau acquiert une plus grande capacité de déformation. Cependant la température de recuit doit être inférieure à la T_{ODT} pour conserver l'organisation du système. Ainsi, la température de recuit doit respecter la condition suivante :

$$T_g < T < T_{ODT}$$

Il faut aussi veiller à ne pas dépasser la température de dégradation T_{deg} du copolymère. Celle-ci est généralement inférieure à la T_{ODT} , donc la température de recuit doit remplir la condition :

$$T_g < T < T_{deg}$$

Dans le cas du PS-*b*-PMMA ($T_g = 120^\circ\text{C}$), dans les années 1990, des recuits à 180°C d'une durée de 24-48 heures ont permis d'observer des structures organisées. Ces temps beaucoup trop longs ne sont pas compatibles avec les attentes de la microélectronique. Plus tard, en augmentant la température de recuit à des températures supérieures à 230°C , les temps de procédé ont été réduits à quelques minutes. L'équivalence temps/température permet, donc, de diminuer les temps de procédé à l'ordre de la minute, en augmentant les températures de recuit.

Pour des systèmes de hautes masses molaires, les chaines présentent une mobilité réduite due à leur conformation d'enchevêtrement. Ainsi un traitement thermique à des températures supérieures de la température de transition vitreuse n'est pas très efficace.

Il faut souvent des recuits de longues durées pour atteindre la séparation de phase, ce qui est contraignant pour l'industrie de la microélectronique. Pour résoudre ce problème, une approche utilisant le procédé de recuit sous vapeur de solvant (*Solvent Vapor Annealing*) peut être

efficace pour le développement des structures périodiques à partir de films de BCP à hautes masses moléculaires.

I.3.8.2 Recuit sous vapeur de solvant (SVA-Solvent Vapor Annealing)

Afin d'accélérer le phénomène de séparation de phase, dans certains cas, il faut augmenter la mobilité des chaînes. Une façon de faire est de rajouter des molécules plastifiantes telles que les molécules de solvants.

Kim et al. ont étudié le comportement sous vide de films minces du copolymère tribloc PS-*b*-PB-*b*-PS (Polystyrène-*b*-Polybutadiène-*b*-Polystyrène) dans son régime de micro-séparation de phase en fonction du taux d'évaporation du solvant (Kim and Libera, 1998). Il a été montré que le taux d'évaporation du solvant joue un rôle important dans la défektivité à longue distance. Une évaporation rapide va favoriser une morphologie à défauts alors qu'une évaporation plus lente va diminuer considérablement la défektivité. Le SVA n'est pas encore utilisé pour la production car cette technique présente des temps de procédé généralement beaucoup trop longs et une mise en place expérimentale compliquée.

Des études plus récentes ont montré que l'utilisation de cette technique permettrait de former des films nano-organisés de qualité sur de grandes surfaces pour des applications lithographiques lorsqu'elle est couplée au recuit thermique (Park et al., 2012), ou assemblée à l'utilisation de surface neutre (Borah et al., 2013).

Le procédé de recuit thermique rapide RTP (*Rapid Thermal Processing*) a été étudié sur le PS-*b*-PMMA et a permis d'obtenir une organisation avec un recuit thermique à hautes températures (250-290°C) pour un temps de recuit de l'ordre de quelques secondes. Cette technique est en fait une combinaison du recuit thermique et du recuit sous vapeur de solvant(s) car elle prend avantage de la présence de solvant naturellement piégé dans le film au cours de l'étape de spin-coating pour donner un maximum de mobilité aux chaînes (Perego et al., 2014).

I.4 AUTO-ASSEMBLAGE DE BCPs POUR LA LITHOGRAPHIE (DSA)

En microélectronique il est important de contrôler l'emplacement des domaines de très petites tailles ainsi que leur positionnement par rapport aux niveaux inférieurs. Le procédé VIA (*Vertical Interconnect Access*) est un exemple concret d'application nécessitant un positionnement des domaines à quelques nanomètres près par rapport aux niveaux inférieurs (Figure I-24).

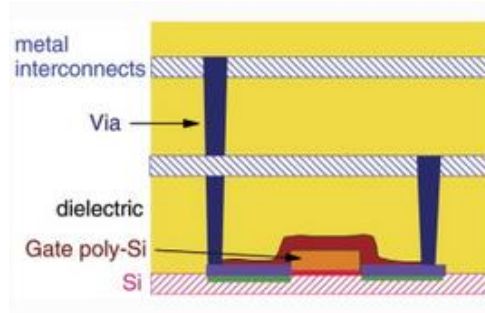


Figure I-24 Représentation schématisique des VIA et des interconnexions.

I.4.1 METHODES POUR DIRIGER L'AUTO-ASSEMBLAGE DES BCPs

L'auto-assemblage dirigé d'un BCP doit répondre à deux attentes : le positionnement d'un motif à un endroit prédéterminé et son alignement suivant les niveaux inférieurs. Pour ce faire, deux approches lithographiques peuvent être utilisées : la grapho-épitaxie et la chemo-épitaxie (Figure I-25).

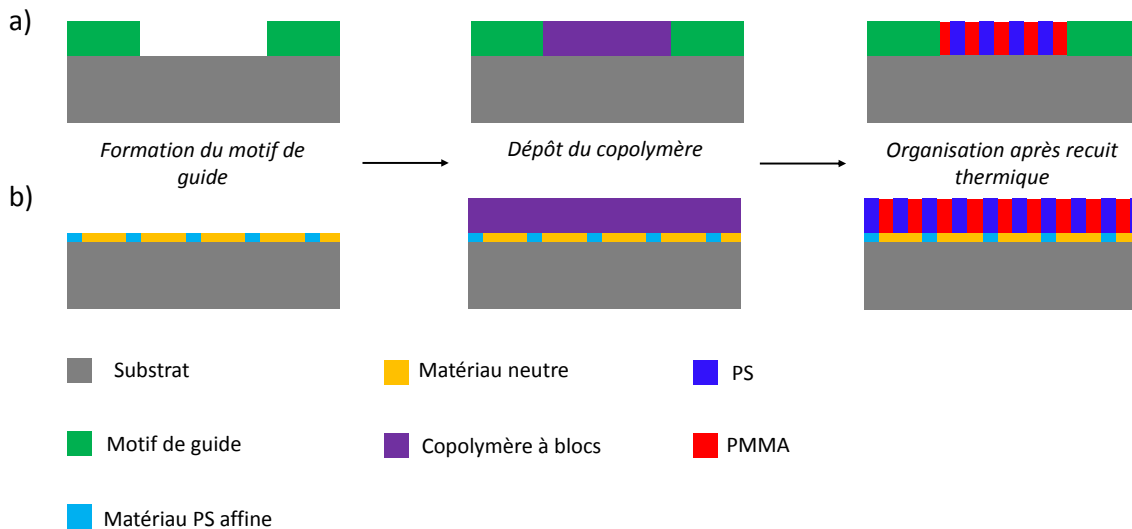


Figure I-25 Les deux approches de lithographie dirigée dans le cas dans BCP dibloc de type PS-*b*-PMMA lamellaire : (a) Procédé de grapho-épitaxie et (b) Procédé de chemo-épitaxie.

I.4.1.1 Procédé de Grapho-épitaxie

Le procédé de grapho-épitaxie repose sur le principe de confinement du matériau par la topographie pré-structurée du substrat. Le motif impose une contrainte mécanique au copolymère le forçant à s'orienter d'une façon déterminée. Le procédé commence par définir

un motif de guide (tranchée ou trou). Le copolymère est ensuite étalé sur le substrat afin de remplir les guides. Un recuit favorisant la mobilité des chaînes permet d'organiser le copolymère en deux domaines distincts riches en PS et en PMMA (Figure I-25 a). Cheng et al. ont intégré l'auto-assemblage du copolymère à blocs PS-*b*-PMMA à la lithographie optique 193 nm à immersion dans l'eau pour des application de lignes (Figure I-26 a et b) et de contacts (Figure I-26 c et d) (Cheng et al., 2010).

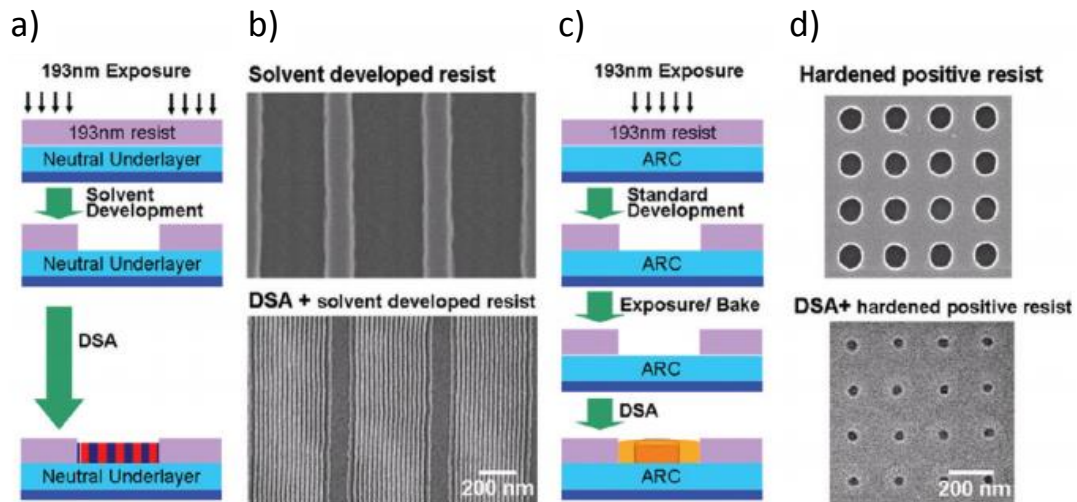


Figure I-26 Procédé de grapho-épitaxie du PS-*b*-PMMA à partir de guides formés par lithographie optique 193nm à immersion dans l'eau. (a) Procédé de grapho-épitaxie permettant d'obtenir un alignement des lamelles de PS-*b*-PMMA le long des tranchées perpendiculairement au substrat, (b) images SEM (en haut) des tranchées de 370nm de largeur obtenues par lithographie optique 193nm à immersion sans et avec (en bas) le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de morphologie lamellaire orienté suivant les tranchées après le retrait du PMMA. (c) Procédé de grapho-épitaxie permettant d'obtenir une réduction du contact en utilisant le PS-*b*-PMMA. (d) Images SEM (en haut) des contacts de 100 nm de diamètre après l'étape de lithographie optique 193 nm à immersion dans l'eau, (en bas) des contacts de 45 nm après utilisation du DSA utilisant le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de morphologie cylindrique après enlèvement sélectif des domaines de PMMA (Cheng et al., 2010).

I.4.1.2 Procédé de Chemo-épitaxie

Le procédé de chemo-épitaxie repose sur la modification chimique de la surface du substrat dans le but de former des zones ayant une affinité préférentielle avec le PS ou le PMMA, ou des zones neutres n'attirant préférentiellement aucun des deux blocs du copolymère. Comme pour la grapho-épitaxie, après dépôt du film de copolymère à bloc, un recuit est effectué. Dues aux affinités mises en jeu, le copolymère aura tendance à s'organiser selon le contraste

chimique du substrat (Figure I-25 b). Liu et al. ont utilisé une surface composée de bandes de PS (polystyrène) espacées entre elles par une couche neutre de copolymère aléatoire PS-r-PMMA afin d'orienter, à l'aide d'un recuit, le copolymère PS-*b*-PMMA lamellaire de manière perpendiculaire au substrat pour une application de ligne. Les domaines de PMMA sont ensuite retirés par plasma. La distance entre deux bandes de PS est équivalente à un multiple de la période L_0 du copolymère à blocs (Figure I-27 a et b) (Liu et al., 2010).

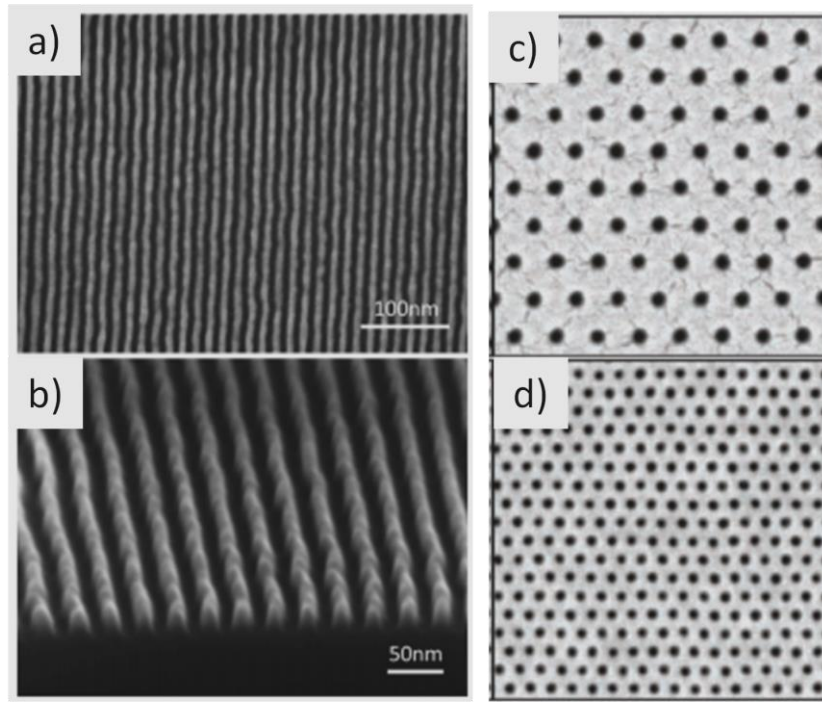


Figure I-27 (a) Image SEM vue de dessus du film de copolymère obtenu par chemo-épitaxie après recuit et retrait du PMMA. (b) image SEM des lignes de PS vues en coupe (Liu et al., 2010). (c) image SEM de la résine après les étapes d'insolation e-beam et de développement avec 78 nm et (d) image SEM vue de dessus du film de copolymère à bloc après recuit et retrait du PMMA avec $L_p = 39$ nm (Ruiz et al., 2008).

Ruiz et al. ont utilisé la lithographie à faisceaux d'électrons afin de former des guides circulaires dans une résine déposée sur une couche de PS (polystyrène) greffés au substrat pour une application de contact. Un plasma O_2 et un retrait de la résine ont permis de fonctionnaliser les domaines circulaires de PS les rendant affines aux cylindres de PMMA formés par le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de morphologie hexagonale après recuit (Figure I-27 c et d) (Ruiz et al., 2008).

INTRODUCTION AU COPOLYMERE HYBRIDE HIGH-X : LE AcXGO-*b*-PDMS

En nano-lithographie, les techniques d'auto-assemblage dirigé utilisent le plus couramment les BCPs de type « pelote-pelote ». Ces copolymères sont souvent totalement organiques (PS-*b*-PMMA) ce qui signifie qu'ils sont assez proches chimiquement et donc présentent une incompatibilité réduite. Malgré une ségrégation de phase possible, la taille des chaînes doit néanmoins être suffisamment grande limitant la résolution des domaines. Afin d'augmenter l'incompatibilité des blocs et de travailler à forte résolution, l'équipe de physico-chimie et auto-assemblage de glycopolymère, dirigée par R. Borsali, du CEntre de Recherche sur les MAcromolécules Végétales s'intéresse à la synthèse de copolymère à blocs hybrides associant un bloc organique, rigide et naturel (oligosaccharide) à un bloc inorganique (contenant du silicium). Dans mon travail de thèse, je me suis intéressée à la synthèse et l'étude d'un système de type « rod-coil » (rigide-*b*-flexible), naturel-*b*-synthétique et organique-*b*-inorganique. Ce copolymère devrait donc présenter une forte incompatibilité afin de permettre la formation de domaines de taille sub-10nm, répondant aux exigences de la nano-lithographie. Il devrait aussi apporter une forte sélectivité de gravure. Pour le bloc oligosaccharidique, j'ai choisi d'utiliser le Xyloglucane issu des graines de Tamarin pour son faible coût et un savoir-faire de synthèse et d'analyse déjà existant au laboratoire. Le bloc inorganique choisi est le PDMS pour sa résistance au plasma d'oxygène. Ce projet de thèse s'articule sur quatre grands axes importants (Figure I-28). La synthèse du système est présentée dans le chapitre suivant (Chapitre II). Elle sera suivie par la formulation et le procédé d'élaboration de film mince de BCP (Chapitre III). Nous verrons ensuite l'étude d'auto-assemblage de ces copolymères à blocs sur surface libre (Chapitre IV) et sur surfaces à reliefs (Chapitre V).

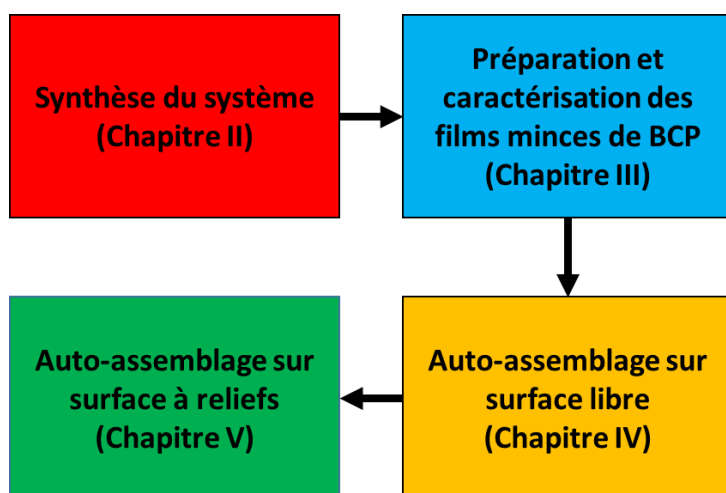


Figure I-28 Plan du manuscrit de thèse

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Anastasiadis, S.H., Russell, T.P., Satija, S.K., and Majkrzak, C.F. (1989). Neutron reflectivity studies of the surface-induced ordering of diblock copolymer films. *Phys. Rev. Lett.* 62, 1852–1855.
- Andrew M. Hawryluk, L.G.S. (1988). Soft x-ray projection lithography using an x-ray reduction camera. *J. Vac. Sci. Amp Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 6, 2162–2166.
- Bardeen, J., and Brattain, W.H. (1948). The transistor, a semi-conductor triode [14]. *Phys. Rev.* 74, 230–231.
- Bates, F.S., and Fredrickson, G.H. (1994). Conformational asymmetry and polymer-polymer thermodynamics. *Macromolecules* 27, 1065–1067.
- Bates, F.S., and Fredrickson, G.H. (1999). Block copolymers-designer soft materials. *Phys. Today* 52, 32–38.
- Bates, C.M., Seshimo, T., Maher, M.J., Durand, W.J., Cushen, J.D., Dean, L.M., Blachut, G., Ellison, C.J., and Willson, C.G. (2012). Polarity-switching top coats enable orientation of sub-10-nm block copolymer domains. *Science* 338, 775–779.
- Black, C.T. (2005). Self-aligned self assembly of multi-nanowire silicon field effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* 87, 1–3.
- Borah, D., Rasappa, S., Senthamaraikannan, R., Kosmala, B., Shaw, M.T., Holmes, J.D., and Morris, M.A. (2013). Orientation and alignment control of microphase-separated PS-*b*-PDMS substrate patterns via polymer brush chemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5, 88–97.
- Broseta, D., Fredrickson, G.H., Helfand, E., and Leibler, L. (1990). Molecular weight and polydispersity effects at polymer-polymer interfaces. *Macromolecules* 23, 132–139.
- Chang, T.H.P., Hatzakis, M., Wilson, A.D., Speth, A.J., Kern, A., and Luhn, H. (1976). Scanning Electron Beam Lithography for Fabrication of Magnetic Bubble Circuits. *IBM J. Res. Dev.* 20, 376–388.
- Charles T. Black, R.R. (2007). Polymer self assembly in semiconductor microelectronics. *IBM J. Res. Dev.* 51, 605–633.
- Cheng, J.Y., Sanders, D.P., Truong, H.D., Harrer, S., Friz, A., Holmes, S., Colburn, M., and Hinsberg, W.D. (2010). Simple and versatile methods to integrate directed self-assembly with optical lithography using a polarity-switched photoresist. *ACS Nano* 4, 4815–4823.
- Chou, S.Y., Krauss, P.R., and Renstrom, P.J. (1995). Imprint of sub-25 nm vias and trenches in polymers. *Appl. Phys. Lett.* 67, 3114.
- Chuang, V.P., Ross, C.A., Gwyther, J., and Manners, I. (2009). Self-Assembled Nanoscale Ring Arrays from a Polystyrene-*b*-polyferrocenylsilane-*b*-poly(2-vinylpyridine) Triblock Terpolymer Thin Film. *Adv. Mater.* 21, 3789–3793.

- Cushen, J.D., Otsuka, I., Bates, C.M., Halila, S., Fort, S., Rochas, C., Easley, J.A., Rausch, E.L., Thio, A., Borsali, R., et al. (2012a). Oligosaccharide/silicon-containing block copolymers with 5 nm features for lithographic applications. *ACS Nano* 6, 3424–3433.
- Cushen, J.D., Bates, C.M., Rausch, E.L., Dean, L.M., Zhou, S.X., Willson, C.G., and Ellison, C.J. (2012b). Thin Film Self-Assembly of Poly(trimethylsilylstyrene-*b*-d,l-lactide) with Sub-10 nm Domains. *Macromolecules* 45, 8722–8728.
- Dai, K.H., and Kramer, E.J. (1994). Determining the temperature-dependent Flory interaction parameter for strongly immiscible polymers from block copolymer segregation measurements. *Polymer* 35, 157–161.
- Delcambre, S.P., Riggelman, R.A., Pablo, J.J. de, and Nealey, P.F. (2010). Mechanical properties of antiplasticized polymer nanostructures. *Soft Matter* 6, 2475–2483.
- Epps III, T.H., DeLongchamp, D.M., Fasolka, M.J., Fischer, D.A., and Jablonski, E.L. (2007). Substrate surface energy dependent morphology and dewetting in an ABC triblock copolymer film. *Langmuir* 23, 3355–3362.
- Fredrickson, G.H., and Helfand, E. (1987). Fluctuation effects in the theory of microphase separation in block copolymers. *J. Chem. Phys.* 87, 697–705.
- Frielinghaus, H., Hermsdorf, N., Almdal, K., Mortensen, K., Messé, L., Corvazier, L., Fairclough, J.P.A., Ryan, A.J., Olmsted, P.D., and Hamley, I.W. (2001). Micro- vs. macro-phase separation in binary blends of poly(styrene)-poly(isoprene) and poly(isoprene)-poly(ethylene oxide) diblock copolymers. *Europhys. Lett.* 53, 680–686.
- George, V., Jahagirdar, S., Tong, C., Smits, K., Damaraju, S., Siers, S., Naydenov, V., Khondker, T., Sarkar, S., and Singh, P. (2007). Penryn: 45-nm next generation Intel® Core™ 2 processor. pp. 14–17.
- Green, P.F., Russell, T.P., Jerome, R., and Granville, M. (1988). Diffusion of homopolymers into nonequilibrium block copolymer structures. 1. Molecular weight dependence. *Macromolecules* 21, 3266–3273.
- Gu, W., Hong, S.W., and Russell, T.P. (2012). Orienting block copolymer microdomains with block copolymer brushes. *ACS Nano* 6, 10250–10257.
- Guarini, K.W., Black, C.T., Zhang, Y., Kim, H., Sikorski, E.M., and Babich, I.V. (2002). Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 20, 2788–2792.
- Gwyn, C.W., Stulen, R., Sweeney, D., and Attwood, D. (1998). Extreme ultraviolet lithography. *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 16, 3142–3149.
- Hajduk, D.A., Harper, P.E., Gruner, S.M., Honeker, C.C., Kim, G., Thomas, E.L., and Fetters, L.J. (1994). Gyroid: a new equilibrium morphology in weakly segregated diblock copolymers. *Macromolecules* 27, 4063–4075.
- Hashimoto, T., Shibayama, M., and Kawai, H. (1980). Domain-boundary structure of styrene-isoprene block copolymer films cast from solution. 4. Molecular-weight dependence of lamellar microdomains. *Macromolecules* 13, 1237–1247.

- IBM (2007). IBM Brings Nature to Computer Chip Manufacturing. *Am. Ceram. Soc. Bull.*
- ITRS (2009). The Semiconductor Industry Association. International technology road map for semiconductor. International SEMATECH.
- ITRS (2013). The Semiconductor Industry Association. International technology road map for semiconductor. International SEMATECH.
- Jan Haisma, M.V. (1996). Mold-assisted nanolithography: A process for reliable pattern replication. *J. Vac. Sci. Amp Technol. B Microelectron. Nanometer Struct.* 14, 4124–4128.
- Ji, S., Liu, G., Zheng, F., Craig, G.S.W., Himpsel, F.J., and Nealey, P.F. (2008). Preparation of neutral wetting brushes for block copolymer films from homopolymer blends. *Adv. Mater.* 20, 3054–3060.
- Jung, Y.S., Chang, J.B., Verploegen, E., Berggren, K.K., and Ross, C.A. (2010). A path to ultranarrow patterns using self-assembled lithography. *Nano Lett.* 10, 1000–1005.
- Karim, A., Singh, N., Sikka, M., Bates, F.S., Dozier, W.D., and Felcher, G.P. (1994). Ordering in asymmetric poly (ethylene-propylene)-poly (ethylethylene) diblock copolymer thin films. *J. Chem. Phys.* 100, 1620–1629.
- Karim Aissou, I.O. (2011). Nano-Organization of Amylose-*b*-Polystyrene Block Copolymer Films Doped with Bipyridine. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 27, 4098–4103.
- Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., and Higashimura, T. (1995). Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II) /methylaluminum bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization. *Macromolecules* 28, 1721–1723.
- Keen, I., Yu, A., Cheng, H.-H., Jack, K.S., Nicholson, T.M., Whittaker, A.K., and Blakey, I. (2012). Control of the Orientation of Symmetric Poly(styrene)-block-poly(*d,l*-lactide) Block Copolymers Using Statistical Copolymers of Dissimilar Composition. *Langmuir* 28, 15876–15888.
- Kennemur, J.G., Yao, L., Bates, F.S., and Hillmyer, M.A. (2014). Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)-block-poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography. *Macromolecules* 47, 1411–1418.
- Khandpur, A.K., Foerster, S., Bates, F.S., Hamley, I.W., Ryan, A.J., Bras, W., Almdal, K., and Mortensen, K. (1995). Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules* 28, 8796–8806.
- Kilby, J.S. (1976). Invention of the Integrated Circuit. *IEEE Trans. Electron Devices* 23, 648–654.
- Kim, G., and Libera, M. (1998). Morphological development in solvent-cast polystyrene-polybutadiene-polystyrene (SBS) triblock copolymer thin films. *Macromolecules* 31, 2569–2577.
- Knoll, A., Magerle, R., and Krausch, G. (2004). Phase behavior in thin films of cylinder-forming ABA block copolymers: Experiments. *J. Chem. Phys.* 120, 1105–1116.

- Kolb, H.C., and Sharpless, K.B. (2003). The growing impact of click chemistry on drug discovery. *Drug Discov. Today* 8, 1128–1137.
- Kolb, H.C., Finn, M.G., and Sharpless, K.B. (2001). Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 40, 2004–2021.
- Lecommandoux, S., Borsali, R., Schappacher, M., Deffieux, A., Narayanan, T., and Rochas, C. (2004). Microphase Separation of Linear and Cyclic Block Copolymers Poly(styrene-*b*-isoprene): SAXS Experiments. *Macromolecules* 37, 1843–1848.
- Leibler, L. (1980). Theory of microphase separation in block copolymers. *Macromolecules* 13, 1602–1617.
- Lin, B.J. (2004). Immersion lithography and its impact on semiconductor manufacturing. *J. Microlithogr. Microfabr. Microsyst.* 3, 377–395.
- Liu, C.-C., Nealey, P.F., Raub, A.K., Hakeem, P.J., Brueck, S.R.J., Han, E., and Gopalan, P. (2010). Integration of block copolymer directed assembly with 193 immersion lithography. *J. Vac. Sci. Technol. BNanotechnology Microelectron.* 28, C6B30–C6B34.
- Mansky, P., Russell, T.P., Hawker, C.J., Pitsikalis, M., and Mays, J. (1997). Ordered diblock copolymer films on random copolymer brushes. *Macromolecules* 30, 6810–6813.
- Matsen, M.W., and Bates, F.S. (1996). Unifying weak-and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* 29, 1091–1098.
- Matsen, M.W., and Schick, M. (1994). Stable and unstable phases of a diblock copolymer melt. *Phys. Rev. Lett.* 72, 2660.
- Matsushita, Y. (1998). Block and graft copolymers. In *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*, (Marcel Dekker Inc.), p. 121.
- Moore, G.E. (1965). Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* 38.
- Mueller, M., and Binder, K. (1995). Computer Simulation of Asymmetric Polymer Mixtures. *Macromolecules* 28, 1825–1834.
- Nose, T. (1995). Coexistence curves of polystyrene/ poly(dimethylsiloxane) blends. *Polymer* 36, 2243–2248.
- Park, S.-M., Stoykovich, M.P., Ruiz, R., Zhang, Y., Black, C.T., and Nealey, P.F. (2007). Directed Assembly of Lamellae- Forming Block Copolymers by Using Chemically and Topographically Patterned Substrates. *Adv. Mater.* 19, 607–611.
- Park, W.I., Kim, K., Jang, H.-I., Jeong, J.W., Kim, J.M., Choi, J., Park, J.H., and Jung, Y.S. (2012). Directed self-assembly with sub-100 degrees celsius processing temperature, sub-10 nanometer resolution, and sub-1 minute assembly time. *Small* 8, 3762–3768.
- Perego, M., Ferrarese Lupi, F., Ceresoli, M., Giammaria, T.J., Seguíni, G., Enrico, E., Boarino, L., Antonioli, D., Gianotti, V., Sparnacci, K., et al. (2014). Ordering dynamics in symmetric PS-*b*-PMMA diblock copolymer thin films during rapid thermal processing. *J. Mater. Chem. C* 2, 6655.

- Politakos, N., Ntoukas, E., Avgeropoulos, A., Krikorian, V., Pate, B.D., Thomas, E.L., and Hill, R.M. (2009). Strongly segregated cubic microdomain morphology consistent with the double gyroid phase in high molecular weight diblock copolymers of polystyrene and poly(dimethylsiloxane). *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **47**, 2419–2427.
- Quirk, R. (2004). Research on anionic triblock copolymers. *Thermoplast. Elastomers*.
- Rodwogin, M.D., Spanjers, C.S., Leighton, C., and Hillmyer, M.A. (2010). Polylactide-poly(dimethylsiloxane)-polylactide triblock copolymers as multifunctional materials for nanolithographic applications. *ACS Nano* **4**, 725–732.
- Rosedale, J.H., Bates, F.S., Almdal, K., Mortensen, K., and Wignall, G.D. (1995). Order and Disorder in Symmetric Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* **28**, 1429–1443.
- Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., and Sharpless, K.B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **41**, 2596–2599.
- Ruiz, R., Kang, H., Detcheverry, F.A., Dobisz, E., Kercher, D.S., Albrecht, T.R., De Pablo, J.J., and Nealey, P.F. (2008). Density multiplication and improved lithography by directed block copolymer assembly. *Science* **321**, 936–939.
- Russell, T.P., Hjelm Jr, R.P., and Seeger, P.A. (1990). Temperature dependence of the interaction parameter of polystyrene and poly (methyl methacrylate). *Macromolecules* **23**, 890–893.
- Scott, R.L., and Magat, M. (1945). The thermodynamics of high-polymer solutions: I. The free energy of mixing of solvents and polymers of heterogeneous distribution. *J. Chem. Phys.* **13**, 172–177.
- Semenov, A.N. (1985). Contribution to the theory of microphase layering in block copolymer melts. *Zhurnal Eksp. Teor. Fiz.* **88**, 1242–1256.
- She, M.-S., Lo, T.-Y., and Ho, R.-M. (2013). Long-range ordering of block copolymer cylinders driven by combining thermal annealing and substrate functionalization. *ACS Nano* **7**, 2000–2011.
- Shi, L.-Y., Zhou, Y., Shen, Z., and Fan, X.-H. (2012). Hierarchical structures in thin films of macrophase- and microphase-separated AB/AC diblock copolymer blends. *Macromolecules* **45**, 5530–5537.
- Siers, S., Damaraju, S., George, V., Jahagirdar, S., Khondker, T., Milstrey, R., Sarkar, S., Stolerio, I., and Subbiah, A. (2012). The first 22nm IA multi-CPU and GPU system-on-chip using tri-gate transistors. pp. 9–12.
- Sivaniah, E., Matsubara, S., Zhao, Y., Hashimoto, T., Fukunaga, K., Kramer, E.J., and Mates, T.E. (2008). Symmetric diblock copolymer thin films on rough substrates: Microdomain periodicity in pure and blended films. *Macromolecules* **41**, 2584–2592.
- Tornøe, C.W., Christensen, C., and Meldal, M. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* **67**, 3057–3064.

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, 7985–7994.

Tureau, M.S., Kuan, W.-F., Rong, L., Hsiao, B.S., and Epps, T.H. (2012). Inducing order from disordered copolymers: On demand generation of triblock morphologies including networks. *Macromolecules* 45, 4599–4605.

Van Zoelen, W., and Ten Brinke, G. (2009). Thin films of complexed block copolymers. *Soft Matter* 5, 1568–1582.

Wang, J.-S., and Matyjaszewski, K. (1995). Controlled/“living” radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 5614–5615.

Xu, T., Stevens, J., Villa, J.A., Goldbach, J.T., Guarini, K.W., Black, C.T., Hawker, C.J., and Russell, T.P. (2003). Block copolymer surface reconstruction: A reversible route to nanoporous films. *Adv. Funct. Mater.* 13, 698–702.

Zimmerman, P. (2009). Double patterning lithography: double the trouble or double the fun? SPIE Newsroom.

CHAPITRE II. ELABORATION DU SYSTEME

AcXGO-*b*-PDMS

CHAPITRE II. Elaboration du système AcXGO- <i>b</i> -PDMS	57
II.1 Introduction	59
II.2 Oligosaccharides de Xyloglucane	59
II.2.1 Xyloglucane issu des graines de Tamarin (<i>Tamarindus indica</i>)	59
II.2.2 Formation d'oligosaccharides, fonctionnalisation et protection	60
II.2.2.1 Purification du XGT	60
II.2.2.2 Hydrolyse du XGT, formation des oligosaccharides de DP 7, 8 et 9	61
II.2.2.3 Introduction de la fonction alcyne terminale en position C1 de l'extrémité réductrice des XGOs	63
II.2.2.4 Per-acétylation : Protection des groupements hydroxyles des N-propargyle oligoxyloglucanes.....	66
II.3 Le poly(diméthylsiloxane) – PDMS	69
II.3.1 Les PDMS-OH commerciaux	70
II.3.1.1 Le PDMS _{5k} -OH.....	70
II.3.1.2 Le PDMS _{2k} -OH.....	72
II.3.2 Activation de la fonction hydroxyle par tosylation.....	74
II.3.2.1 Le PDMS _{5k} -OTs.....	74
II.3.2.2 PDMS _{2k} -OTs.....	75
II.3.3 Azidation	76
II.3.3.1 PDMS _{5k} -N ₃	76
II.3.3.2 PDMS _{2k} -N ₃	78
II.4 Couplage des blocs par chimie « click »	80
II.4.1 La chimie « click »	80
II.4.2 Couplage des PDMS azoture et du XGO-alcyne	81

II.4.3	Couplage des PDMS azoture et du AcXGO-alcyne.....	82
II.4.3.1	Caractérisation structurale des copolymères AcXGO- <i>b</i> -PDMS.....	83
II.4.3.1.1	AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5k}	83
II.4.3.1.2	AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{2k}	86
II.5	Caractérisations physico-chimiques des blocs et des copolymères	89
II.5.1	Analyses thermiques	89
II.5.1.1	Effet de la per-acétylation des XGOs	89
II.5.1.2	Détermination des températures caractéristiques des copolymères à blocs	91
II.5.1.2.1	Analyses thermiques du AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5k}	91
II.5.1.2.2	Analyses thermiques du AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4k}	93
II.5.2	Analyses morphologiques - SAXS in-situ	95
II.5.2.1	Rappel de la technique	95
II.5.2.2	Résultats.....	96
II.5.2.2.1	AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5k} et transition ordre-ordre.....	97
II.5.2.2.2	AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4k}	101
	Conclusion	102
	Références bibliographiques.....	103

II.1 INTRODUCTION

Les homopolymères formant le copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS présentent de nombreux avantages. Les oligosaccharides de Xyloglucane issu des graines de Tamarind sont abondants et bons marchés, biocompatibles, organiques, et donc dégradables en présence de plasma oxygène. Le PDMS un peu plus cher est lui inorganique et peut former un masque dur d'oxyde de silicium en présence de plasma oxygène. Ce système de type organique-*b*-inorganique et naturel-*b*-synthétique a été choisi pour son incompatibilité et sa sélectivité à la gravure oxygène. Les deux morphologies visées sont les structures lamellaire et cylindrique pour des applications lithographiques de lignes et de contacts.

II.2 OLIGOSACCHARIDES DE XYLOGLUCANE

II.2.1 XYLOGLUCANE ISSU DES GRAINES DE TAMARIN (TAMARINDUS INDICA)

Après la cellulose, les hémicelluloses constituent la seconde classe la plus abondante de polysaccharides présents dans la nature. Elles jouent le rôle de pontage entre les fibres de cellulose avec les autres composés matriciels (Fry, 1989). Les Xyloglucanes (XG) forment la majeure partie de cette famille puisqu'ils constituent 20 à 30% de la masse sèche de la paroi primaire des dicotylédones (McNeil et al., 1984). On les retrouve en moindre quantité dans la paroi primaire des conifères (10%) (Thomas et al., 1987) et des herbes (2-5%) (Kato and Matsuda, 1985). Comme la plupart des biopolymères, ils sont abondants, neutres, biocompatibles, biodégradables et hydrosolubles (Picout et al., 2003). Ils présentent donc un fort potentiel de valorisation dans différents secteurs de l'industrie, comme pour le médical et la cosmétique (Kato et al., 2001; Simi and Abraham, 2010). Le Xyloglucane issu des graines

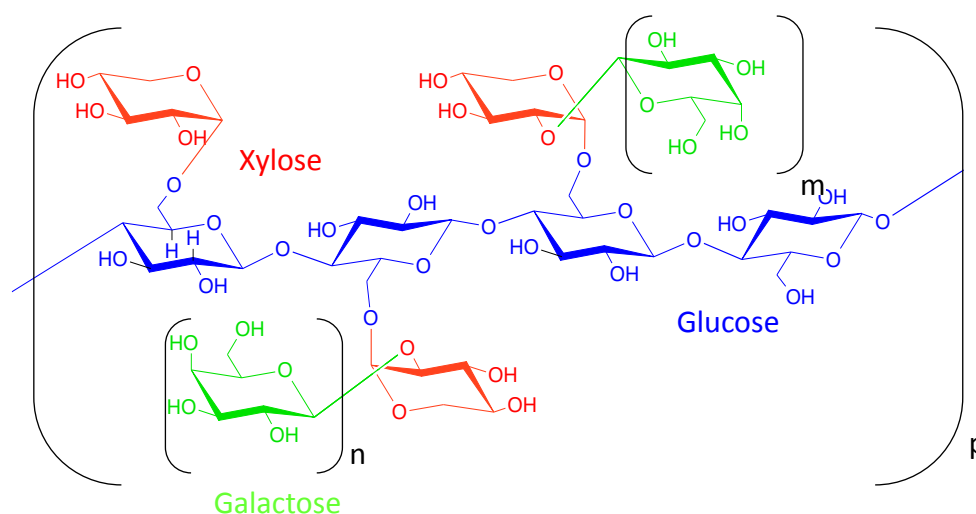


Figure II-1 Unité répétitive du XGT (avec $m = 0$ ou 1 ; $n = 0$ ou 1)

de Tamarin (XGT) est l'un des biopolymères les plus étudiés et commercialisés de par son abondance et sa facilité d'extraction (Teraoka et al., 1990). C'est un Xyloglucane de réserve non fucosylé. Il possède une chaîne principale identique à celle de la cellulose constituée de résidus glucopyranoses liés en β -(1 $\rightarrow$ 4), dont 75% d'entre eux sont substitués en O6 par des résidus xylooses ; et environ 40% de ces unités xylooses sont substituées par des galactoses en O2 (York et al., 1993) (Figure II-1). Ces ramifications confèrent au Xyloglucane la propriété d'être relativement bien soluble dans l'eau contrairement à la cellulose.

Sa non toxicité et son faible coût en font un candidat de choix pour l'élaboration de glycomatériaux biosourcés fonctionnels. Son intégration comme bloc hydrophile dans la construction de copolymère à bloc reste cependant difficile en raison de son haut poids moléculaire ($400-700 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1}$), le rendant pratiquement impossible à fonctionnaliser en bout de chaîne de façon efficace. Ainsi une étape préalable de dépolymérisation est indispensable afin d'atteindre les oligomères de XGT, ou xylogluco-oligosaccharides (XGOs), propices à leurs modification, en particulier, sur leur position réductrice.

II.2.2 FORMATION D'OLIGOSACCHARIDES, FONCTIONNALISATION ET PROTECTION

Le XGT a, dans un premier temps, été purifié puis hydrolysé en un mélange de XGOs de poids moléculaires parfaitement définis et homogènes. Ceux-ci ont, par la suite, été fonctionnalisés par une fonction « clickable » sur leur position réductrice et, finalement, une étape supplémentaire de fonctionnalisation des fonctions hydroxyles s'est révélée nécessaire.

II.2.2.1 Purification du XGT

Le XG issu des graines de Tamarin utilisé lors des expériences provient de Rhodia Industry®, il est reçu sous forme de poudre. Sa purification est basée sur la différence de solubilité entre les contaminants et le XGT. Celle-ci est inspirée par des études précédentes (Lucyszyn et al., 2009).

Protocole : La purification du XGT s'est faite par chauffage à ébullition pendant 1 heure d'une solution à 3 g/L afin de permettre d'inactiver les enzymes résiduels et d'extraire les polysaccharides non-solubles par centrifugation (20 minutes à 7000 tr/min, 24°C) puis par filtration sur fritté. Cette technique relativement douce ne dégrade pas le polysaccharide. La solution est concentrée au tiers de son volume initial, puis lyophilisée pendant trois jours. Le rendement de purification est de 60%.

II.2.2.2 Hydrolyse du XGT, formation des oligosaccharides de DP 7, 8 et 9

La structure spécifique du XGT est variable car l'unité répétitive n'est pas toujours constituée du même nombre de sucres. Ces blocs élémentaires constituant le Xyloglucane sont nommés à l'aide d'une nomenclature à lettres mise en place par Fry et al. (Fry et al., 1993). L'annotation se fait à partir de l'unité terminale non réductrice. La lettre « G » désigne une unité glucose non ramifiée, la lettre « X » représente une unité glucose substituée par une unité xylose en position O6, et la lettre « L » détermine une unité glucose substituée par une unité xylose elle-même substituée par une unité galactose en position O2.

Ainsi le XGT se compose de quatre motifs élémentaires : XXXG, XLXG (et XXLG), et XLLG constitués de 7, 8 et 9 unités saccharidiques (DP 7, 8 et 9), respectivement. Un autre avantage important du XGT est que grâce à son homogénéité structural, les motifs élémentaires peuvent être obtenus après une hydrolyse enzymatique contrôlée d'une cellulase et ceci dans des conditions douces et non destructives. Les cellulases sont des glycoside-hydrolases capables de catalyser l'hydrolyse spécifique les liaisons glycosidiques en β -(1 $\rightarrow$ 4) des chaines de cellulose. Dans le cas du XGT, l'hydrolyse se fait uniquement au niveau des unités glucosyles non substituées car ce sont les seules à pouvoir se fixer dans le site actif de l'enzyme. Nous avons choisi d'utiliser la cellulase 3042A de Genecor® puisqu'elle donne les oligoxyloglucanes de DP 7, 8 et 9 de façon rapide et efficace avec un rendement quantitatif (Figure II-2). Le protocole d'hydrolyse est reproduit depuis des données de la littérature (Halila et al., 2008; Lopez et al., 2012).

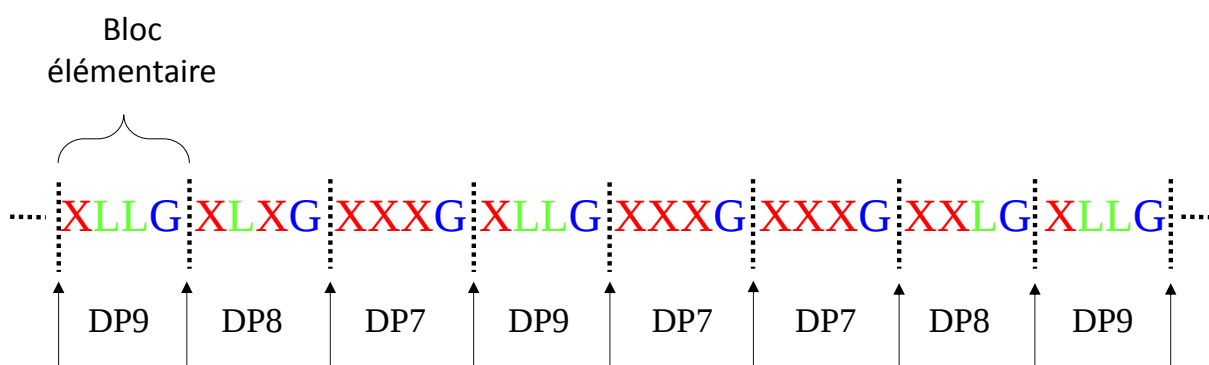


Figure II-2 Les sites d'hydrolyse du XGT et les blocs libérés (DP 7, 8 et 9) correspondants, utilisant la cellulase 3042A Genecor®

Protocole : le polysaccharide pur (4,5g) est solubilisé dans 400mL d'eau mQ pendant une nuit à 37°C sous faible agitation. 1mL de cellulase 3042A (Genencor USA) est ensuite ajouté à la

solution. Après 3h30 de faible agitation (200 rpm) à 37°C, l'hydrolyse est terminée. L'enzyme a ensuite été dénaturée en portant la solution à ébullition. La solution d'oligosaccharide a été précipitée dans 2 litres d'acétone froid et laissée sous forte agitation pendant 2h30. Le précipité a été récupéré par filtration et a été rincé par de l'acétone froid puis séché. Le rendement massique a été de 100%.

La dénaturation de l'enzyme se fait à des températures supérieures à 60°C, afin de rompre les liaisons hydrogènes situées dans des parties variables de la protéine sans dégrader le polysaccharide. On assiste à une déformation de la protéine ce qui modifie le site actif et le rend alors inactif. Les oligosaccharides DP 7, 8 et 9 de XGT sont obtenus avec un rapport molaire XXXG/ XXLG (et XLXG)/ XLLG de 13/39/48 respectivement (Phillips and Williams, 2009).

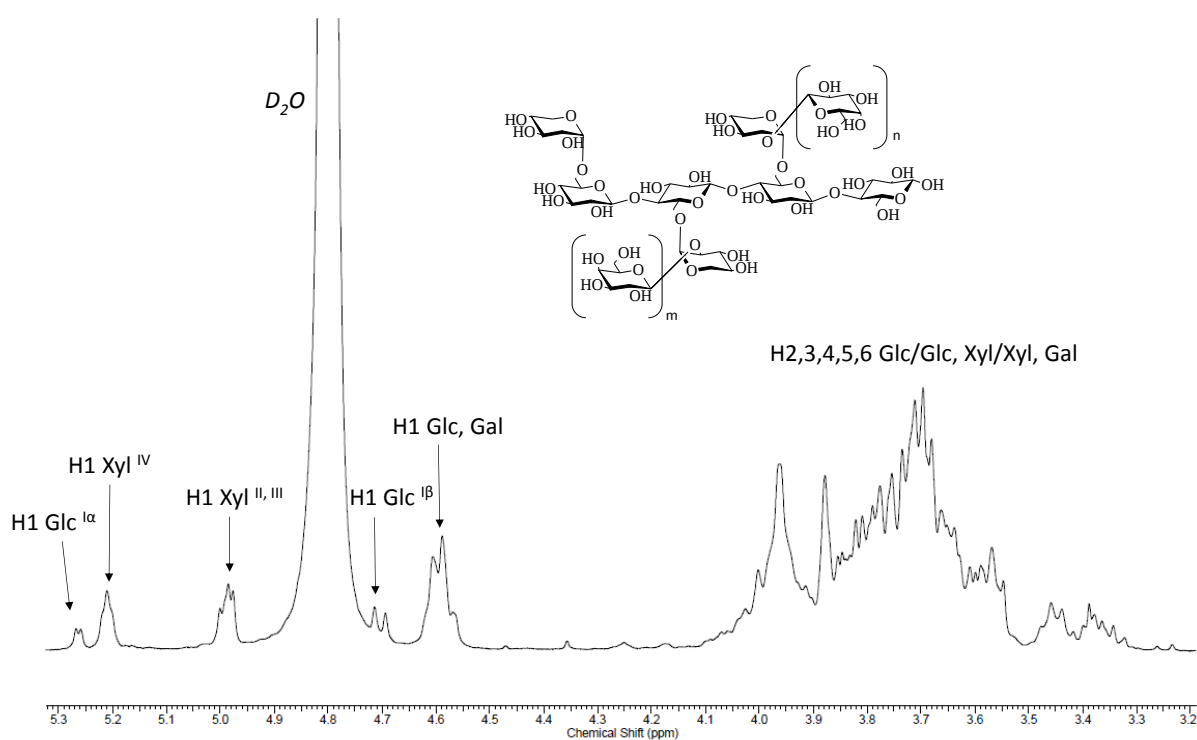


Figure II-3. Spectre de RMN¹H (D₂O, 298°K) des XGOs de DP 7, 8, 9.

La caractérisation en RMN ¹H du mélange XGOs, nous informe de la présence des deux conformations anomériques α (δ_{ppm} 5,25) et β (δ_{ppm} 4,70) de l'unité glucose réductrice (Figure II-3).

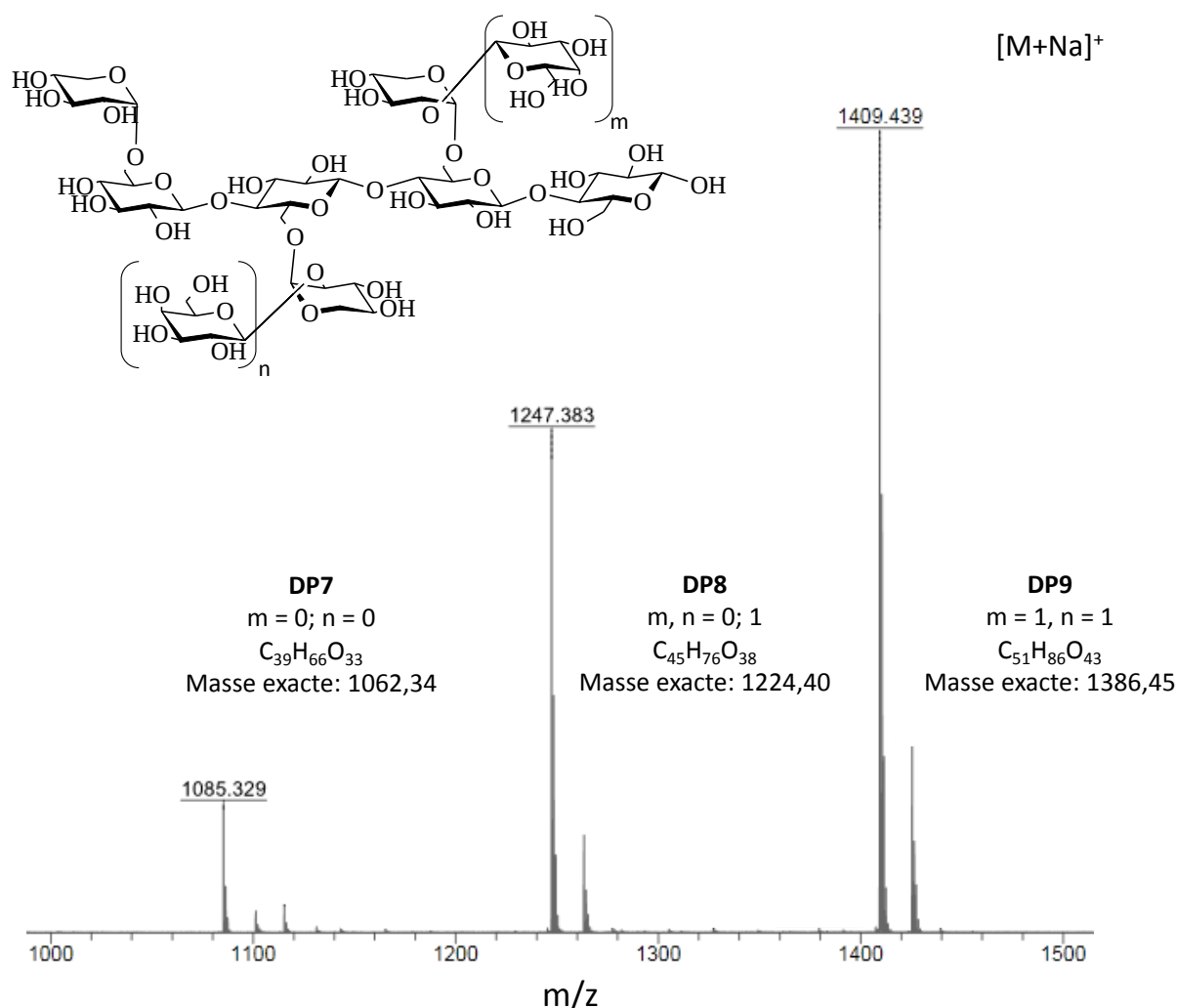


Figure II-4 Spectre de masse MALDI-TOF des XGOs de DP 7, 8, 9.

L'analyse en spectrométrie de masse MALDI-TOF du XGO confirme la présence unique de 3 oligosaccharides avec l'adduit sodium ($[M + Na]^+$) et qui correspondent aux DP 7, 8 et 9 de masses exactes : 1062.23, 1124.28 et 1386.34 g/mol respectivement (Figure II-4).

En conclusion, la cellulase 3042A a permis d'hydrolyser le polysaccharide de manière sélective et rapide, donnant les XGOs de DP 7, 8 et 9 avec un rendement quantitatif.

II.2.2.3 Introduction de la fonction alcyne terminale en position C1 de l'extrémité réductrice des XGOs

Afin de former nos copolymères à blocs à base d'oligosaccharides et de PDMS par chimie « click » (ici par cycloaddition alcyne-azide de Huisgen catalysée par du Cu(I)), il faut modifier l'extrémité réductrice des XGOs à l'aide d'une fonction « clickable », ici, un alcyne terminal.

L'introduction de façon régio- et chimio-sélective de cette fonction alcyne s'est faite par le biais d'une réaction sans solvant d'amination entre la propargylamine et la fonction aldéhydique située en position réductrice du XGO (Halila et al., 2008) (Figure II-5). L'intermédiaire cyclique hémiaminal est ensuite stabilisé par une *N*-acétylation sélective en utilisant un mélange d'anhydride acétique dans du méthanol. Les *N*-acétyl propargyl xyloglucosylamides ou XGO-alcyne ont donc été obtenu en 2 étapes successives caractérisées par une amination en position réductrice puis ajouter une *N*-acétylation selon le protocole ci-dessous.

Protocole de la synthèse du XGO-alcyne : Une suspension de 2 g de XGOs dans 3 mL de propargylamine sous argon est agitée lentement à température ambiante jusqu'à conversion complète du matériau de départ (90 heures), contrôlée par chromatographie sur couche mince (CCM) (éluant: BuOH/EtOH/H₂O : 2/6/2 ; révélateur acide : H₂SO₄/EtOH/H₂O : 50/450/50). La réaction est stoppée en versant une solution de 25mL de MeOH et 80 mL d'acétate de d'éthyle (AE) sous faible agitation pendant 10 minutes. Un précipité se forme, lequel est récupéré par filtration et rincé par une solution de MeOH/AE : 3/1 (v/v). L'excès de propargylamine est évacué lors de cette étape. Le solide est finalement *N*-acétylé dans 215 mL d'une solution de MeOH/Anhydride acétique : 200/15 (v/v). Le solvant ainsi que l'acide acétique formé sont éliminés sous pression réduite, à une température inférieure à 40°C puis co-évaporés avec un mélange méthanol/toluène : 1/1 (4x25mL). Le solide résultant a été dissous dans l'eau et lyophilisé pour donner XGO-alcyne comme un solide blanc amorphe avec un excellent rendement de 97%.

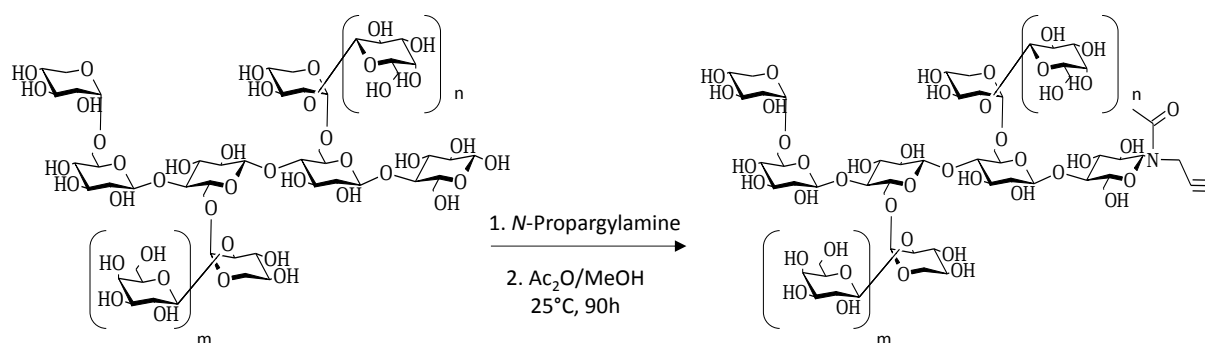


Figure II-5 Synthèse de *N*-acétyl propargyl xyloglucosylamides ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1) ou XGO-alcyne.

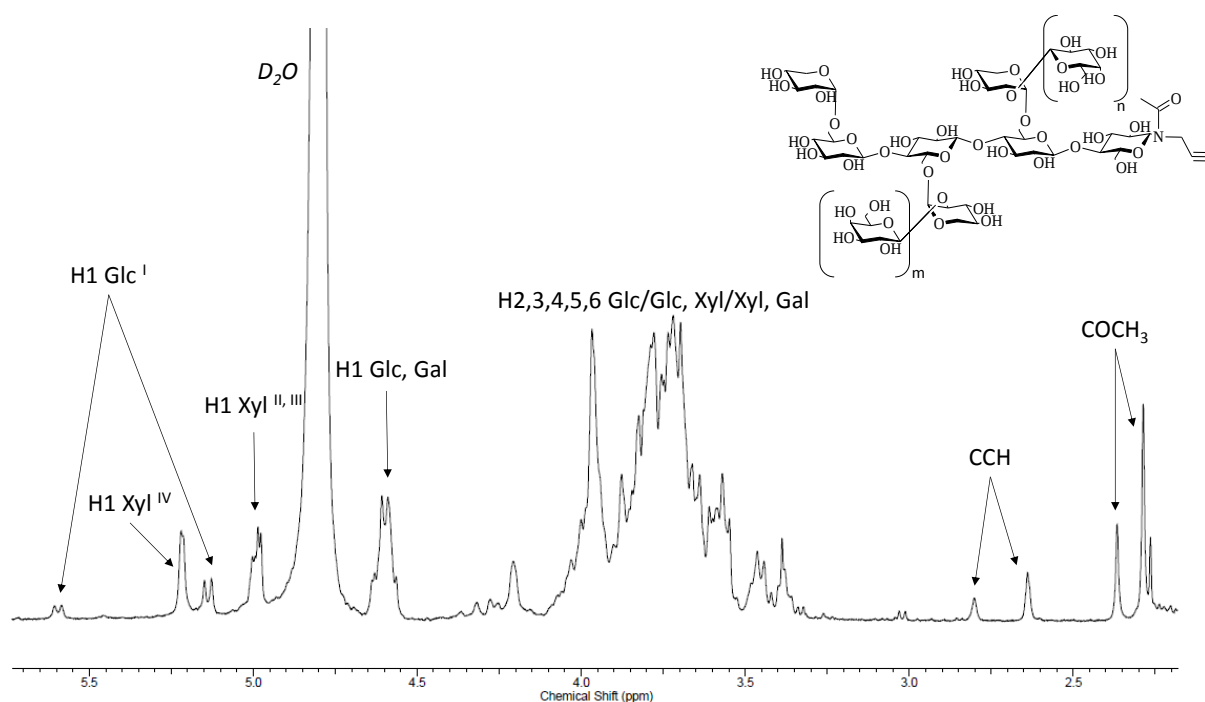


Figure II-6 Spectre de RMN ^1H (D_2O , 298°K) du XGO-alcyne ($m=0$ ou 1 et $n=0$ ou 1).

La structure du produit a été confirmée par RMN ^1H (Figure II-6). On peut distinguer la formation des rotamères associés à la liaison β -N-glycosyle avec des déplacements chimiques δ 5,6 et 5,13 ppm (ou H1 Glc^{I}). Les signaux correspondant aux protons de la fonction acétate (δ_{ppm} 2,29 et 2,38) et alcyne (δ_{ppm} 2,63 et 2,80) sont également doubles en raison des deux rotamères E/Z induits par le doublet non liant de l'azote (Figure II-7).

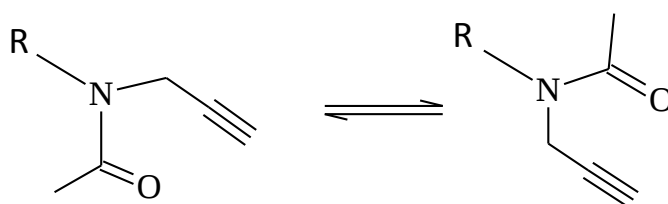


Figure II-7 Rotamères E et Z du XGO-alcyne ($\text{R} = \text{XGO}$).

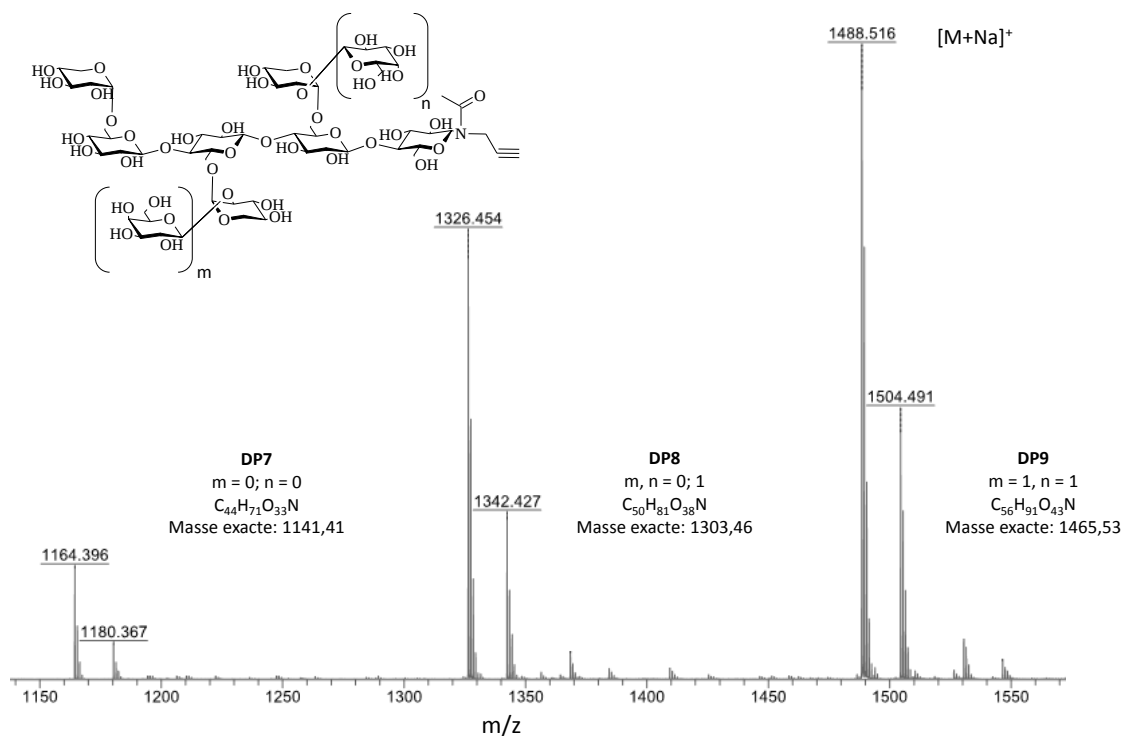


Figure II-8 Spectre de masse en MALDI-TOF (matrice DHB) du XGO-alcyne (DP 7, 8, 9).

Au travers du spectre de masse MALDI-TOF du XGO-alcyne (Figure II-8), on peut observer 3 familles de pics avec les adduits sodium ($+m/z = 23$) et potassium ($+m/z = 39$) correspondants au DP 7, 8 et 9. On en conclut alors que les masses moléculaires m/z pour chaque DP sont respectivement de 1140, 1303 et 1465 g/mol et correspondent parfaitement aux masses moléculaires attendues pour le XGO-alcyne. Ainsi la masse molaire moyenne en nombre pour ce bloc est de 1210g/mol.

II.2.2.4 Per-acétylation : Protection des groupements hydroxyles des N-propargyle oligoxyloglucanes

L'acétylation de poly- ou oligo-saccharides est très utilisée, elle permet de protéger les groupements hydroxyles (OH) et de rendre les « sucres » solubles dans les solvants organiques (Figure II-9).

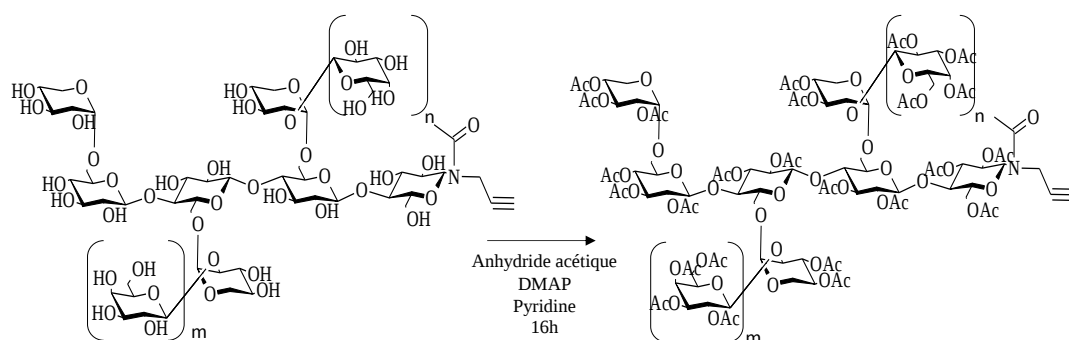


Figure II-9 Réaction de per-acétylation des groupements hydroxyles des oligoxyloglucane DP 7, 8 et 9 ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1).

Protocole : Les oligosaccharides de Xyloglucane fonctionnalisés alcyne (1g) sont solubilisés dans 30mL de pyridine. 15mL d'anhydride acétique et 15mg de diméthylamino-pyridine sont ajoutés à la solution à 0°C. Celle-ci est agitée pendant une nuit à température ambiante et dans le noir (Lopez et al., 2012).

Après avoir évaporé la pyridine, les oligoxyloglucanes ont été solubilisés dans 100mL de dichloromethane et été lavés par 200mL d'une solution d'acide chlorhydrique 1M (2x), 200mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée (1x) et enfin avec 200mL d'eau distillée (2x). La phase organique est séchée par du sulfate de sodium. Le bon fonctionnement de la réaction a été suivi par CCM (Acetate d'ethyl/Ethers de Pétrole : 8/2). La solution a été concentrée et co-évacuée avec du toluène (3x). Le rendement de la réaction a été de 64%.

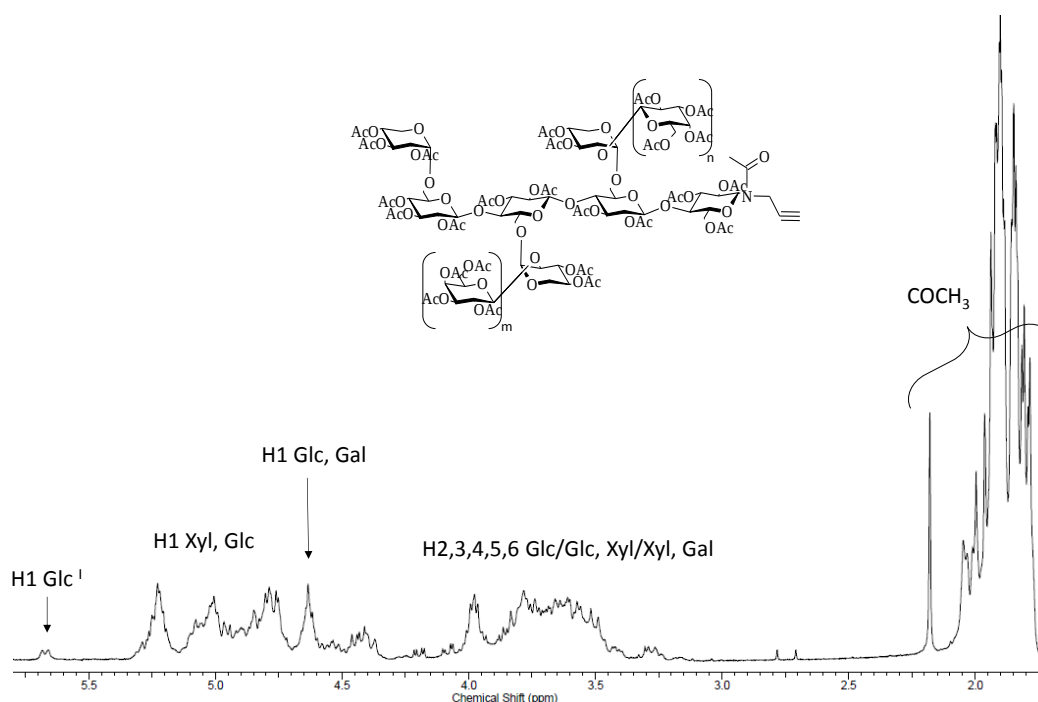


Figure II-10 Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 298°K) des N-propargyle oligoxyglucanes acétylés de DP 7, 8 et 9 ($m=0$ ou 1 et $n=0$ ou 1).

Le produit obtenu a été caractérisé par RMN du proton (Figure II-10). Les pics correspondants à la présence des groupements acétates sont bien intenses et se situent entre 2,20 et 1,70 ppm. La synthèse a été validée par spectrométrie de masse MALDI-TOF confirmant l'acétylation de tous les groupements hydroxyl du mélange DP7, 8, 9 de masses respectives : 1939,71 ; 2227,86 ; et 2516,04 m/z (Figure II-11). L'oligosaccharide présente ainsi une masse molaire moyenne en nombre d'environ 2330g/mol.

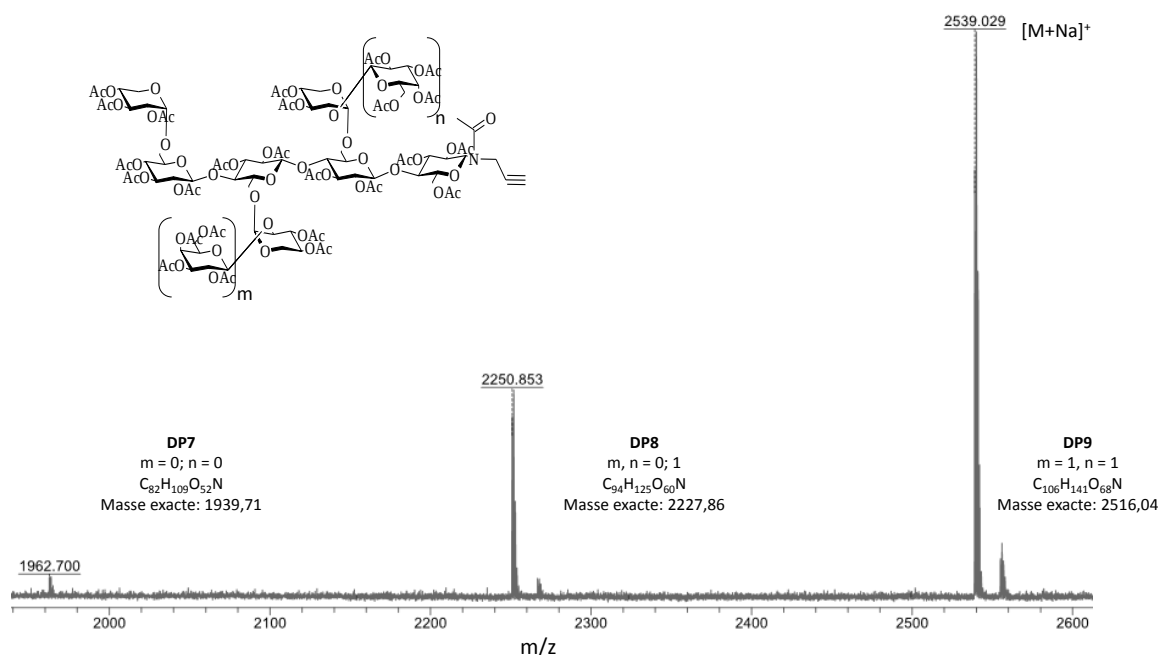


Figure II-11 Spectre de masse MALDI-TOF (matrice DHB) des N-propargyle oligoxyglucanes acétylés de DP 7, 8 et 9 ($m=0$ ou 1 et $n=0$ ou 1).

II.3 LE POLY(DIMETHYLSILOXANE) – PDMS

Les silicones, ou polysiloxanes sont des polymères constitués d'atomes de **Silicium** d'**Oxygène** et d'**alkanes**. Ils ont été inventés en 1938 par J. F. Hyde afin de combiner les propriétés des matériaux carbonés et des composés de silicium (Hyde, 1948).

Le polydiméthylsiloxane ou PDMS est le plus courant des polysiloxanes. C'est un composé hybride constitué d'une chaîne principale silicium-oxygène ($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$) inorganique avec des groupements méthyl (CH_3) sur les atomes de silicium qui lui confèrent des propriétés hydrophobes. Ainsi, son unité de répétition possède une masse molaire de 74 g (Figure II-12).

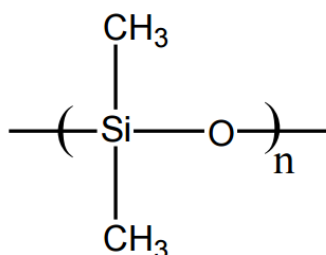


Figure II-12 L'unité de répétition du polydiméthylsiloxane (PDMS).

Ses liaisons Si-O étant plus fortes que les liaisons C-O, le PDMS comme les autres siloxanes, présente une grande inertie chimique, une bonne tenue aux UV et une température de dégradation élevée. Sa chaîne principale étant flexible, il est visco-élastique et sa température de transition vitreuse est basse. Il est non toxique et non inflammable.

II.3.1 LES PDMS-OH COMMERCIAUX

Nous avons choisi de fonctionnaliser la fonction hydroxyle en bout de chaîne de deux PDMS-OH (monocarbinol) achetés chez Polymer Source®, le PDMS_{5k}-OH ($M_n = 5000$ g/mol, $M_w = 5300$ g/mol, PDI = 1,07) et le PDMS_{2k}-OH ($M_n = 2000$ g/mol, $M_w = 2240$ g/mol, PDI = 1,14). Ces derniers ont été synthétisés par polymérisation anionique de l'hexa-méthyle cyclotrisiloxane (Zhang and Varshney, 2002).

II.3.1.1 Le PDMS_{5k}-OH

Le PDMS_{5k}-OH a été préalablement caractérisé par spectroscopie de masse MALDI-TOF et par RMN ¹H. La gaussienne issue du spectre de masse MALDI-TOF donne une masse moyenne de 4965,34 g/mol pour le produit commercial, en adéquation avec les données du fournisseur (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). On remarque que les pics obtenus sont espacés de 4 m/z correspondant à la masse d'une unité de répétition du polydiméthylsiloxane. On observe, en réalité, plusieurs gaussiennes d'intensité différente. Chacune d'entre elles présente des pics distancés de 222 m/z correspondant à la masse de l'hexa-méthyl cyclotrisiloxane.

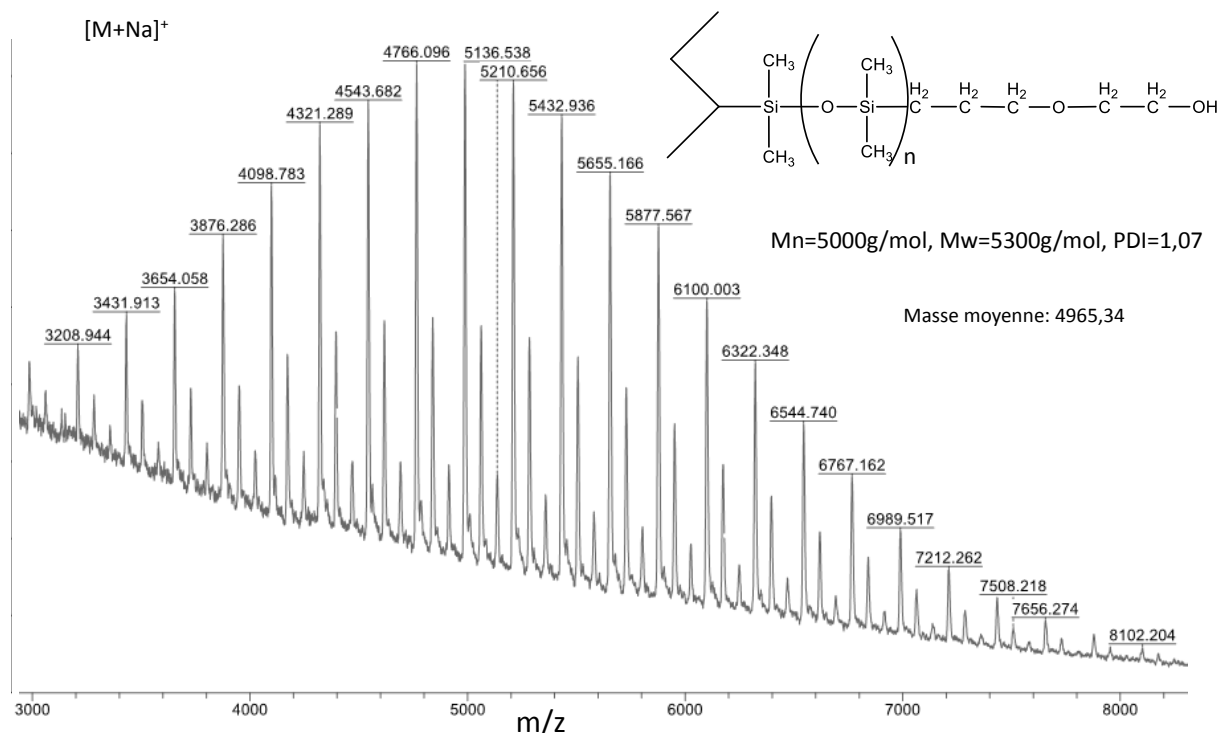


Figure II-13 Spectre de masse MALDI-TOF (matrice DHB) du PDMS_{5k} -OH commercial.

Ci-dessous le spectre RMN¹H du PDMS_{5k}-OH commercial (Figure II-14). Les pics correspondants aux protons proches de la fonction hydroxyle seront sensibles à sa modification chimique et donc utiles pour suivre l'efficacité de nos réactions. On y retrouve ainsi les pics nommés (h) (2H -O-CH₂-**CH**₂-OH, triplet (t), δ 3,73 ppm), (g) (2H -O-**CH**₂-CH₂-OH, multiplet, δ 3,55 ppm), et (f) (2H -CH₂-**CH**₂-O-CH₂, t, δ 3,43 ppm). On remarque la présence d'un singulet qui intègre pour 1 H et indexé (i) à 2,15 ppm. Le singulet (i) est attribué au proton de la fonction hydroxyle (1H -CH₂-**OH**, singulet, δ 2,15 ppm). L'intégrale des protons (s) correspondant au signal des groupements méthyles lié aux atomes de Si à 0,05 ppm est de 414 H (en prenant comme référence $I_g = I_h = I_f = 2$ H). On en déduit que le PDMS_{5k}-OH comporte 68 unités de répétition, soit une Mn calculé de 5250 g/mol, en adéquation avec la valeur du fournisseur.

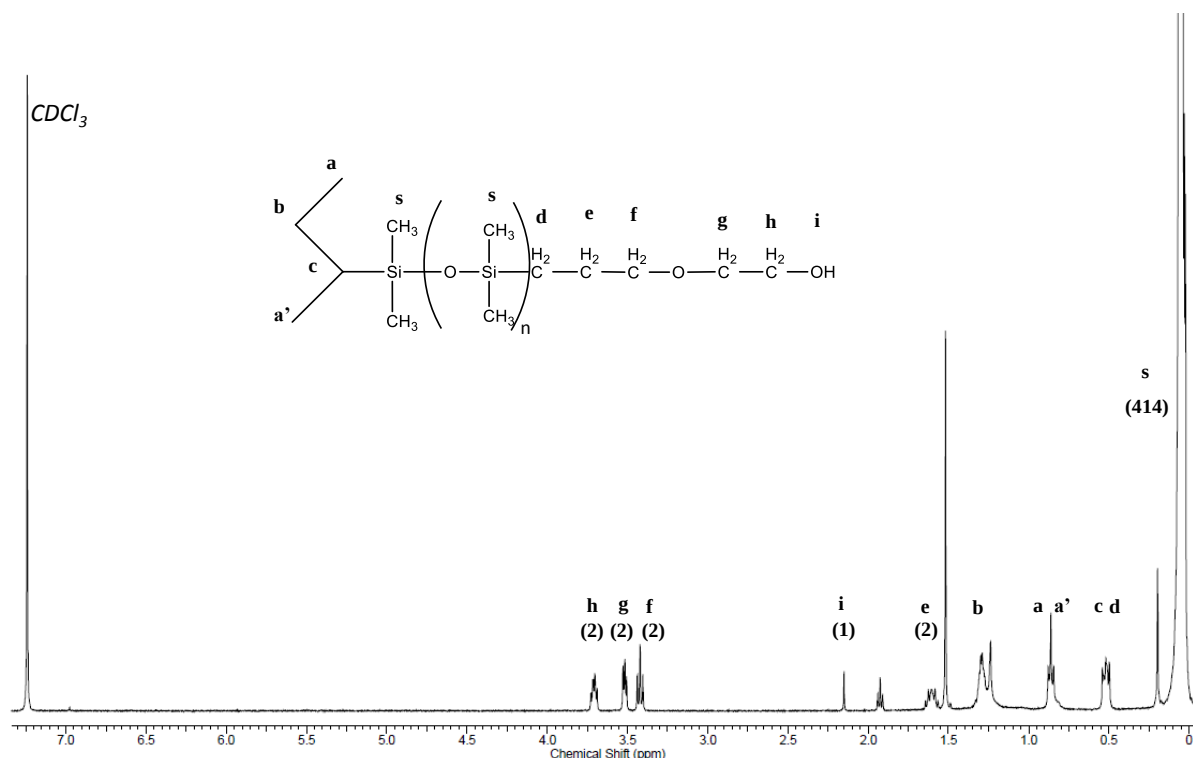


Figure II-14 Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 298°K) du PDMS_{5k}-OH commercial.

II.3.1.2 Le PDMS_{2k}-OH

Le PDMS_{2k}-OH acheté chez PolymerSource ($M_n = 2000$ g/mol, $M_w = 2240$ g/mol, PDI = 1,14) a lui aussi été caractérisé par spectroscopie de masse MALDI-TOF et par RMN ^1H . Le spectre en MALDI-TOF donne une masse moyenne de m/z 2350 environ pour le produit commercial (Figure II-15). Toutefois on constate que le spectre ne présente pas une distribution de type gaussienne comme pour le PDMS_{5k}-OH. Une raison serait que le PDMS_{2k}-OH est contaminé par d'autres formes de PDMS.

Le spectre RMN du proton du PDMS_{2k}-OH commercial est présenté en Figure I-16. On dénombre une dizaine de pics entre 6 et 3 ppm, ce qui confirmerait la présence d'impuretés. Comme pour le PDMS_{2k}-OH, les pics qui nous intéressent pour suivre la modification chimique sont les pics nommés h (2H -O-CH₂-CH₂-OH, t, δ 3,71 ppm), g (2H -O-CH₂-CH₂-OH, m, δ 3,52 ppm) et f (2H -CH₂-CH₂-O-CH₂, t, δ 3,42 ppm). On remarque, une nouvelle fois, la présence d'un singulet à 2,15 ppm qui pourrait correspondre au signal du proton i de la fonction hydroxyle (1H -CH₂-OH, s, δ 2,15 ppm). L'intégrale en proton du pic s correspondant au signal des groupements méthyles lié aux atomes de Si à 0,05 ppm est de 252 H (en prenant $I_e=2$). Ainsi

le PDMS_{2k}-OH comporte 41 unités de répétition, soit une masse m/z de 3252 g/mol. Cette valeur est largement surestimée en raison des impuretés d'autres PDMS dans l'échantillon.

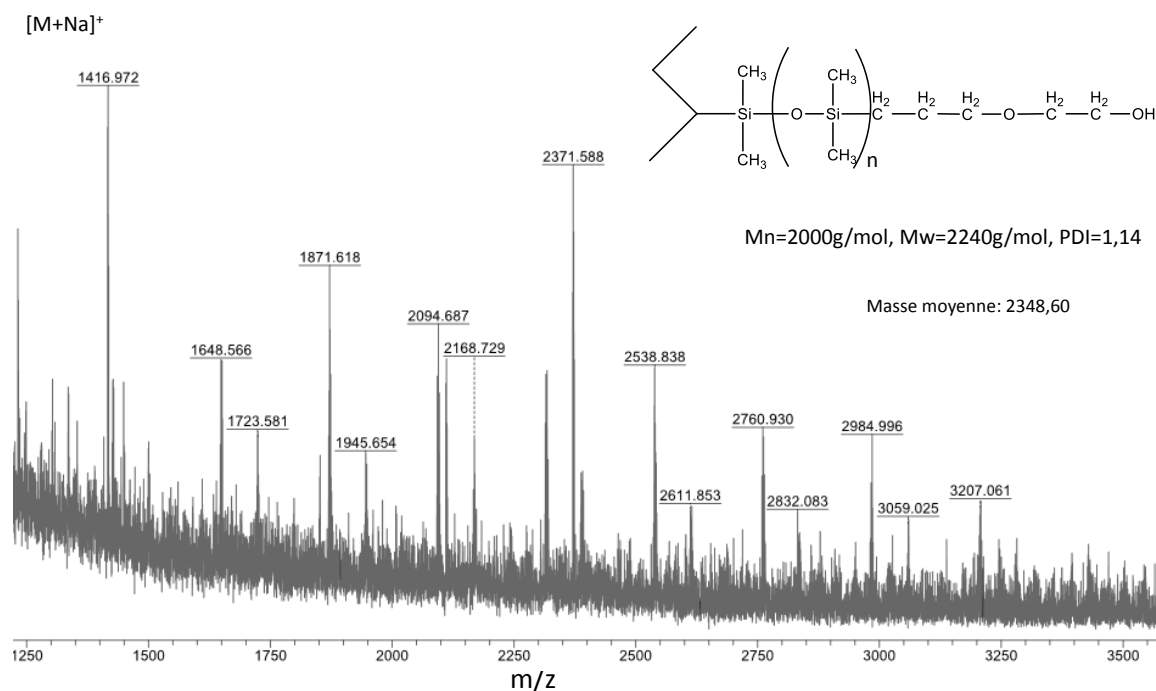


Figure II-15 Spectre de masse MALDI-TOF (matrice DHB) du PDMS_{2k} -OH commercial.

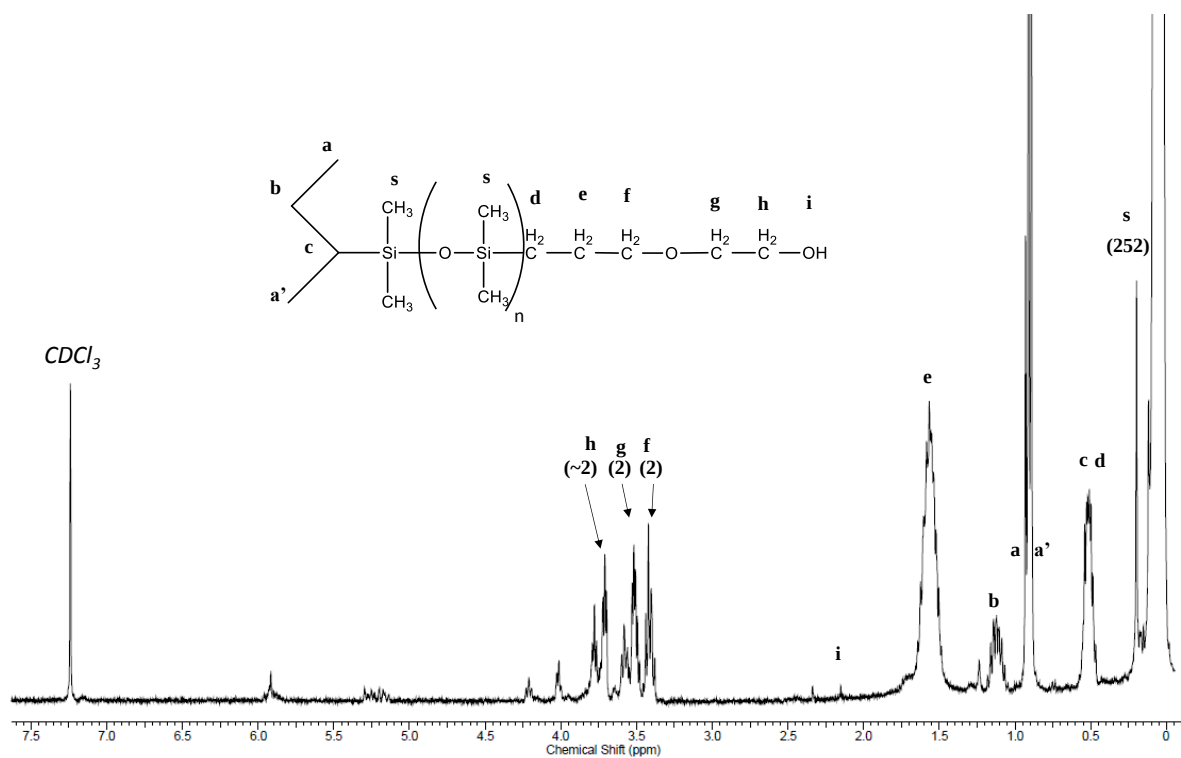


Figure II-16 Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 298°K) du PDMS_{2k}-OH commercial.

En conclusion, les PDMS-OH commerciaux ont été caractérisés par RMN¹H, et MALDI-TOF. Ceci nous a permis d'identifier que le lot de PDMS_{2k}-OH est partiellement pur et présente donc une fonctionnalité inférieure à 100%. Par contre le PDMS_{5k}-OH est conforme aux données du fournisseur Polymer Source.

La fonction azoture sera introduite en 2 étapes réactionnelles impliquant une étape d'activation avec le groupe partant tosylo puis une étape de substitution nucléophile avec l'azoture de sodium.

II.3.2 ACTIVATION DE LA FONCTION HYDROXYLE PAR TOSYLATION

Ci-dessous, le protocole de la synthèse de tosylation utilisée pour fonctionnaliser les deux PDMS-OH commerciaux (Figure II-17).

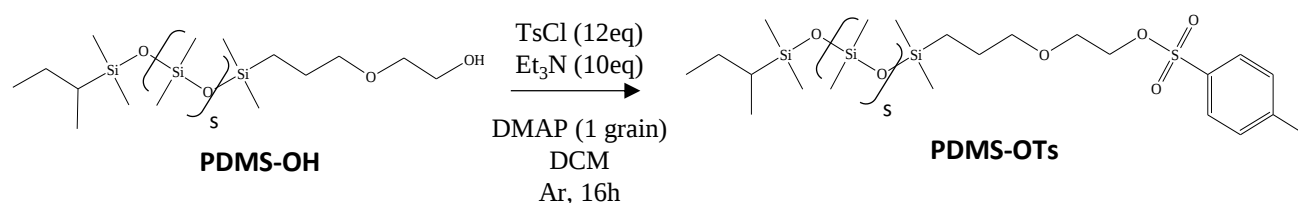


Figure II-17 Schéma et conditions de la tosylation des PDMS-OH

Protocole : Le PDMS-OH (1eq) est solubilisé dans du dichlorométhane (DCM). Sont ajoutés à la solution : 12 équivalents de chlorure de tosylo (TsCl), 10 équivalents de triéthylamine (Et₃N) et un grain de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) afin de catalyser la réaction. La solution a été laissée sous agitation (300 rpm) et sous Argon pendant une nuit à température ambiante. Le PDMS-OTs a été récupéré par simple précipitation dans le méthanol froid puis centrifugé (8000 rpm, 15 min, 4°C). Après avoir retiré le surnageant, le PDMS-OTs a été redispersé dans l'acétone puis évaporé. Rendement : 85%.

II.3.2.1 Le PDMS_{5k}-OTs

La bonne progression de la modification a été validée par RMN ¹H du produit final (Figure II-18).

Le spectre RMN ¹H obtenu confirme la présence du cycle par l'apparition de trois pics caractéristiques des protons du groupement tosylo : *k* et *l* (2 x 2H **H-arom.** Doublet, δ 7,78 et 7,30 ppm) et *m* (3H **CH₃** (Tosyle)- singulet, δ 2,41 ppm). Le déplacement des pics *h* (2H, -O-CH₂-**CH₂**-OTs, triplet, δ 4,13 ppm), *g* (2H, -O-**CH₂**-CH₂-OTs, triplet, δ 3,59 ppm) et *f* (2H -

$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2$, t, δ 3,33 ppm) confirme la modification totale de la fonction hydroxyle par un tosylo. Le pic à 2,17 ppm est attribué à une présence d'acétone dans l'échantillon.

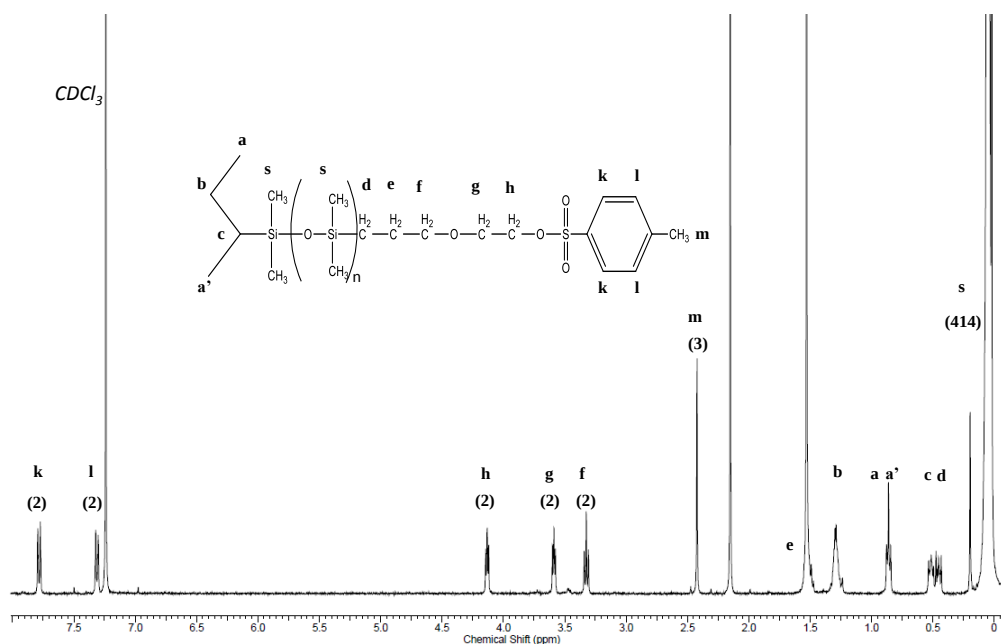


Figure II-18 Spectre RMN¹H (CDCl_3 , 298°K) du PDMS_{5k}-OTs.

II.3.2.2 PDMS_{2k}-OTs

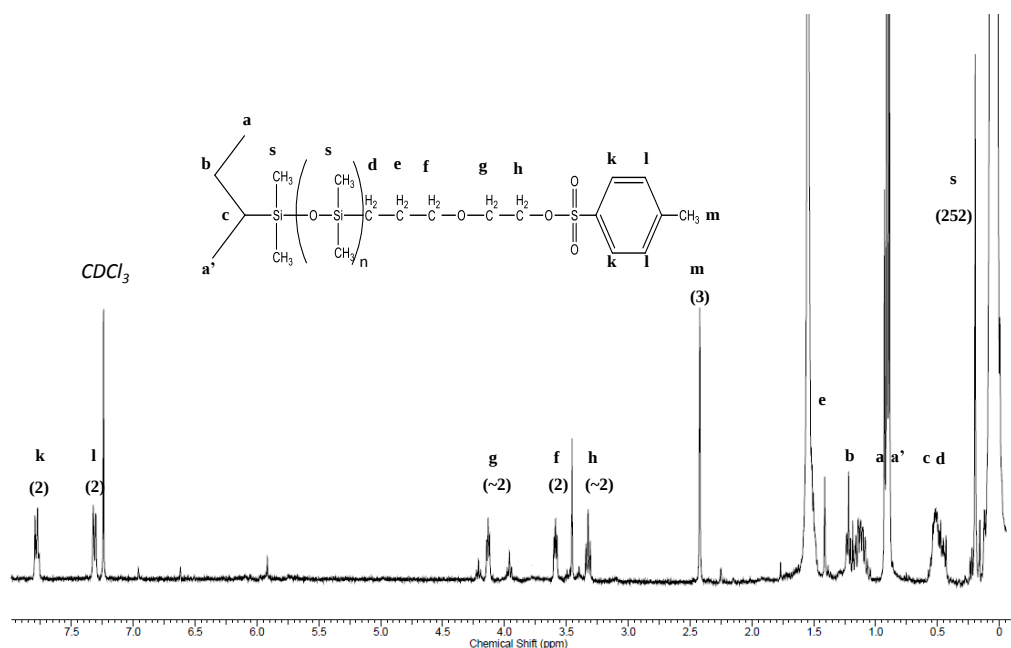


Figure II-19 Spectre RMN¹H (CDCl_3 , 298°K) du PDMS_{2k}-OTs.

Le spectre RMN¹H du PDMS_{2k}-OTs (Figure II-19) confirme la présence du tosylo par l'apparition des trois pics correspondant aux protons *k* et *l* (2 x2H, **H-arom.**, d, δ 7,78 et 7,30

ppm) et *m* (3H, **CH**₃, Tosyle, s, δ 2,41 ppm). Le déplacement des pics *h* (2H, -O-CH₂-**CH**₂-OTs, t, δ 4,13 ppm), *g* (2H, -O-**CH**₂-CH₂-OTs, t, δ 3,59 ppm) et *f* (2H -CH₂-**CH**₂-O-CH₂, t, δ 3,33 ppm) confirme clairement la fonctionnalisation complète de la fonction hydroxyle par un tosylo. Le pic à 3,49 ppm est attribué au méthanol.

II.3.3 AZIDATION

Le protocole d'azidation (Figure II-20) a été repris à partir d'un article récent (Isaacman et al., 2012) qui a nécessité l'emploi de l'azoture de sodium (NaN₃) en présence d'iodure de potassium (KI), utilisé comme catalyseur.

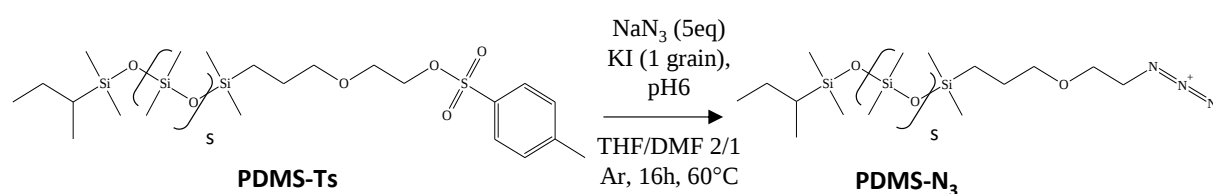


Figure II-20 Schéma et conditions de l'azidation à partir du PDMS-OTs.

Protocole : Le PDMS-OTs (1eq) a été dissout dans un mélange tétrahydrofurane/diméthylformamide (THF/DMF : 2/1, v/v). 5 équivalents d'azoture de sodium (NaN₃) et un grain d'iodure de potassium (KI) sont ajoutés à la solution. De l'acide acétique a été ajouté jusqu'à l'obtention d'un pH 6. Le mélange a été porté à 60°C et laissé sous agitation une nuit sous atmosphère Argon. Un précipité blanc s'est formé pendant la réaction et a été retiré par filtration sur fritté (porosité 5) et le THF a été évaporé sous vide. La solution a été diluée avec de l'hexane et placée dans une ampoule à décanter. La phase organique a été lavée avec de l'eau (3 fois), une solution de chlorure de sodium (NaCl) saturée (1 fois) et séchée avec du sulfate de sodium (Na₂SO₄). Le solvant a été évaporé sous vide. Rendement : 85%.

II.3.3.1 PDMS_{5k}-N₃

Le produit issu de l'azidation du PDMS_{5k}-OTs a été caractérisé par RMN ¹H (Figure II-21) où la disparition des trois pics *k*, *l* et *m* liés aux hydrogènes aromatiques du groupement tosylo et le déplacement du pic *h* (I=2, -O-CH₂-**CH**₂-N₃; t, δ 3,58 ppm) confirment le retrait du groupement tosylo.

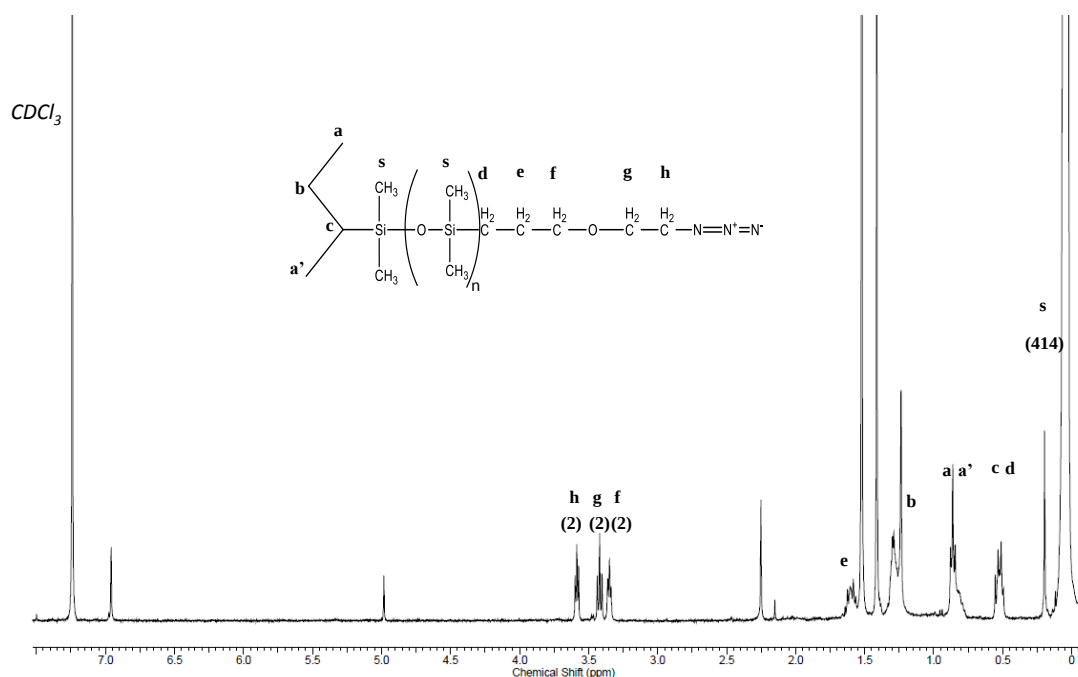


Figure II-21 Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 298°K) du PDMS_{5k}-N₃.

La présence du groupement azoture a été vérifiée par spectroscopie infrarouge où l'apparition d'une bande à 2100 cm^{-1} caractéristique de la fonction azoture a été observée (Figure II-22). On remarque aussi la disparition des bandes caractéristique de la double liaison S=O du groupement tosylo à 1190 et 1380 cm^{-1} (Parimala et Balachandran, 2011).

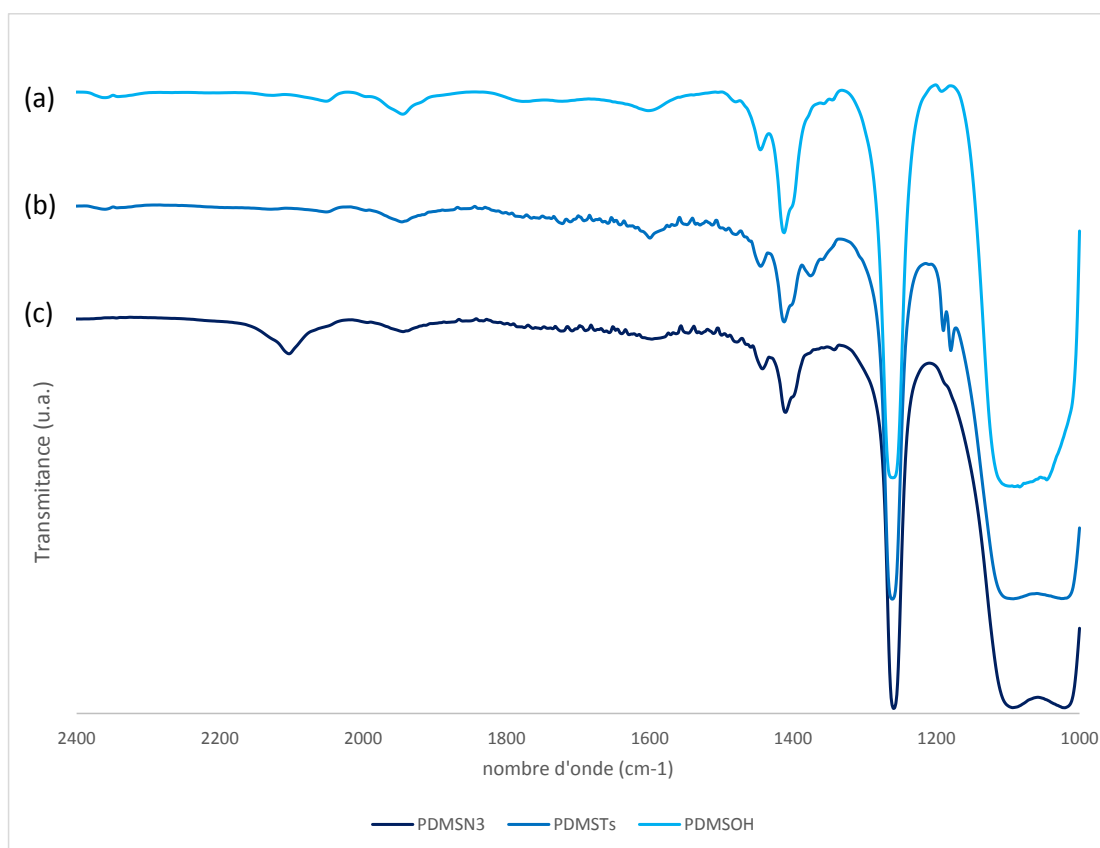


Figure II-22 Spectres infrarouge du PDMS_{5K} fonctionnalisé en bout de chaîne (a) hydroxyl, (b) tosyl et (c) azoture.

II.3.3.2 PDMS_{2k}-N₃

Le spectre RMN¹H du PDMS_{2k}-N₃ (Figure II-23) indique l'absence des H aromatiques associés au groupement tosyl et le déplacement du signal du proton *h* en α de la fonction azoture (2H, -O-CH₂-CH₂-N₃, t, δ 3,58 ppm). Cela indique que la fonctionnalisation et la purification ont permis le retrait du groupement tosyl. De plus, on remarque un léger déplacement des pics h, g et f par rapport au spectre RMN¹H du PDMS-OH commercial. La fonctionnalisation en bout de chaîne a été vérifiée par spectroscopie infrarouge avec l'apparition d'une bande à 2100 cm⁻¹ caractéristique de la fonction azoture.

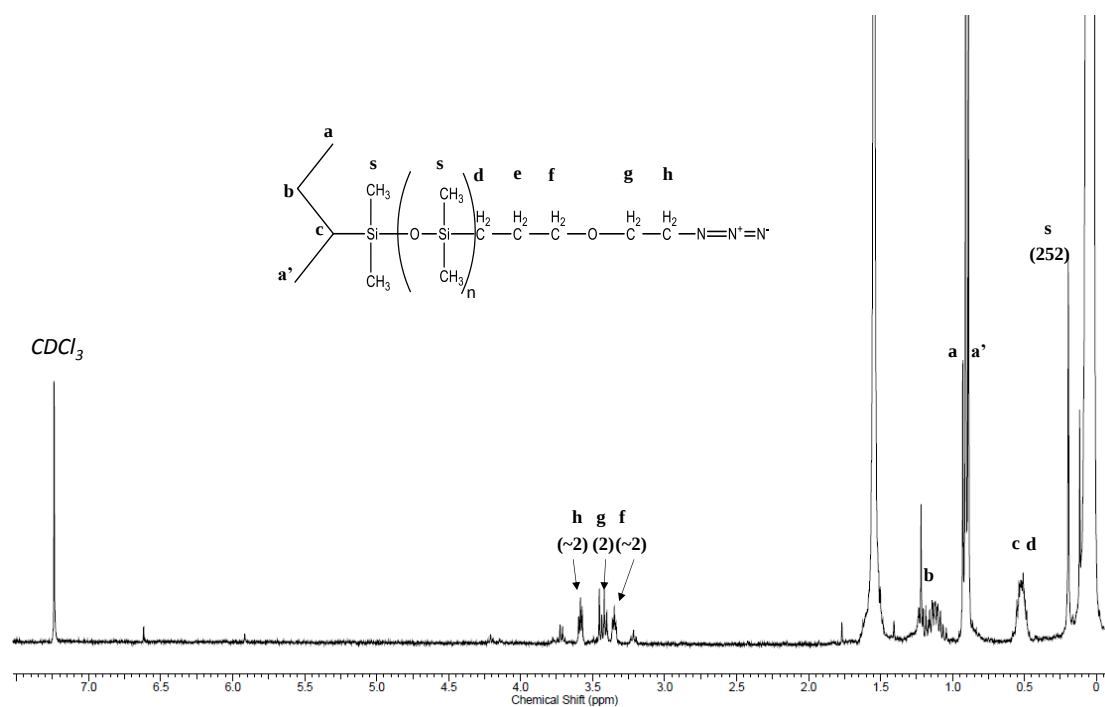


Figure II-23 Spectre RMN¹H (CDCl₃, 298°K) du PDMS_{2k}-N₃.

Le spectre MALDI-TOF du PDMS_{2k}-N₃ indique que la distribution en masse du polymère correspond à une gaussienne plus homogène après fonctionnalisation et purification par extraction (Figure II-24). Cela signifie que le polymère commercial contenait aussi des chaînes de différentes tailles non fonctionnalisées. Ainsi la masse molaire du PDMS_{2k} a été reconsidérée et a été déterminée proche de 3650g/mol.

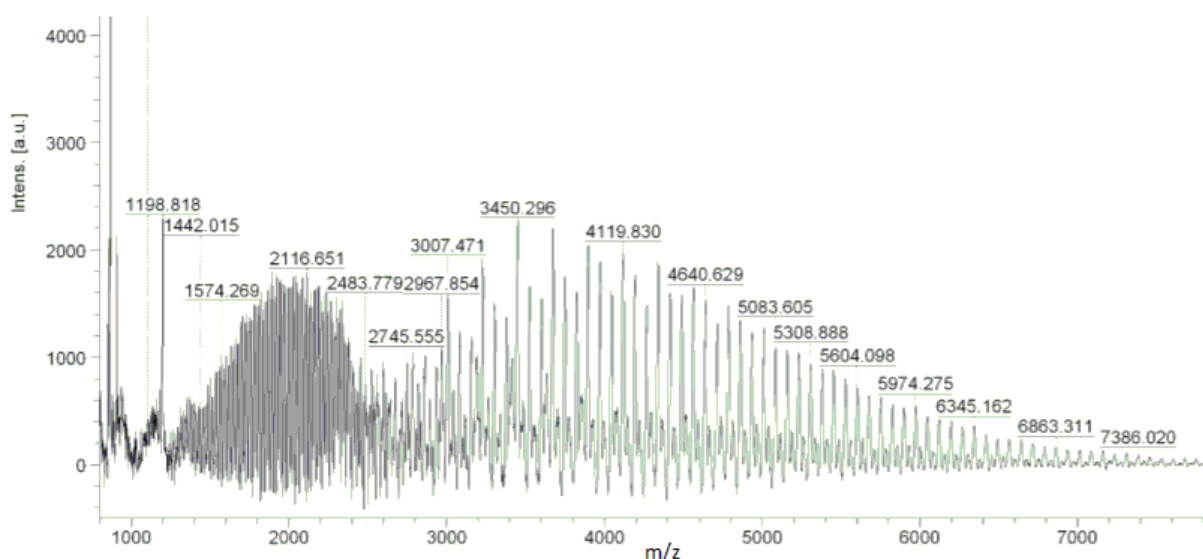


Figure II-24 Spectre MALDI-TOF (matrice DHB) du PDMS_{2k}-N₃

II.4 COUPLAGE DES BLOCS PAR CHIMIE « CLICK »

II.4.1 LA CHIMIE « CLICK »

La réaction de chimie « click » est devenue très utile dans de nombreux domaines de la science et notamment en science des polymères car elle a permis d'obtenir des matériaux fonctionnels, difficiles à obtenir par d'autres moyens de modification chimique. En effet, la chimie « click » a été utilisée pour obtenir des polymères ou copolymères aux architectures macromoléculaires originales et parfois très complexes (graft-, star-, copolymères et dendrimères). Le terme chimie « click » définit un groupe de réactions d'une grande efficacité et dont les principales caractéristiques sont d'atteindre un rendement élevé dans des conditions douces et pratiques et d'être chimio-sélectives.

Le terme chimie « click » est né de la réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par le cuivre (I) entre un alcyne (ou alcène) et un azoture, dite aussi CuAAC (Rostovtsev et al., 2002; Tornøe et al., 2002). C'est une version metallo-catalysée de la réaction de Huisgen (Huisgen, 1963). Elle permet de lier des triples liaisons $C\equiv C$ à des molécules présentant une ou des fonctions azotures conduisant à la formation d'une unité cyclique 1,2,3-triazole, très stable et inerte face à des conditions réductives ou oxydantes. Pour que la réaction soit efficace, il faut pouvoir stabiliser l'état d'oxydation de Cu(I) et pour cela une base aminée qui vient complexer le cuivre est souvent utilisée. La réaction se fait souvent dans un solvant organique la *N*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) mais d'autres dérivés peuvent également être utilisés comme l'hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA), la tris(2-pyridylmethyl)amine (TPMA) et la bipyridine. La réaction CuAAC nécessite une forte enthalpie réactionnelle (20 kcal/mol) favorisant l'obtention du produit final de manière rapide avec de hauts rendements.

Le cycle catalytique de la réaction de CuAAC est rappelé en Figure II-25. Lors de la première étape est générée un acétylure de cuivre (I) **B** qui, par la suite, est activé par coordination avec le cuivre pour donner l'intermédiaire **C**. Ce dernier se cyclise en métallacycle de cuivre (III) **D** qui se réarrange en un complexe de triazolure de cuivre (I) **E**. Le catalyseur mécanique est finalement libéré donc régénéré, suite à la scission de la liaison C-Cu et la protonation du triazolure. Le cycle triazole est formé, liant de manière covalente les deux molécules R_1 et R_2 . La réaction est chimio- et régio-sélective puisque la coordination de l'alcyne et de l'azoture au cuivre force la formation unique du régioisomère 1,4 du triazole.

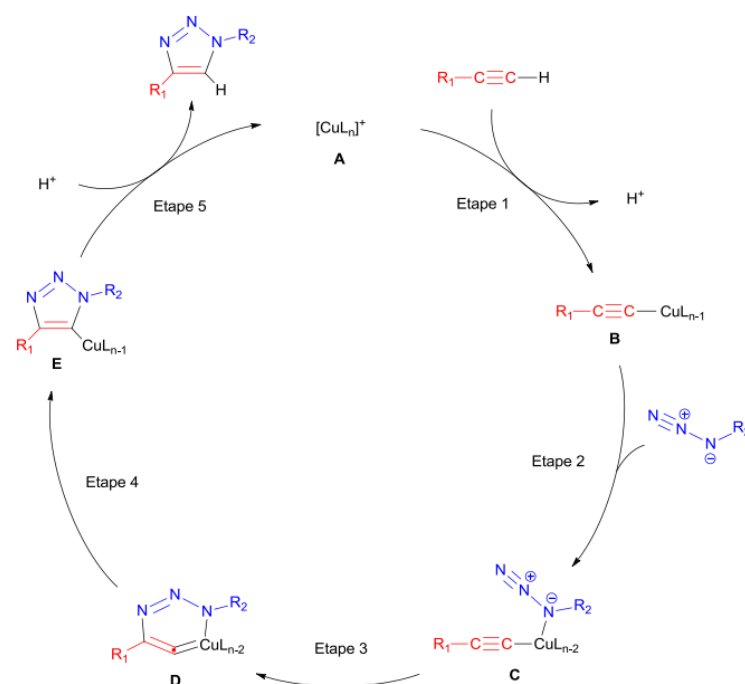


Figure II-25 Mécanisme de la CuAAC (I) selon Sharpless et al. (Rostovtsev et al., 2002).

II.4.2 COUPLAGE DES PDMS AZOTURE ET DU XGO-ALCYNE

Plusieurs tests de couplage par chimie click CuAAC ont été tentés pour former le copolymère XGO-*b*-PDMS à partir de l'oligosaccharide fonctionnalisé en bout de chaîne par un groupement alcyne. Néanmoins ce couplage nécessite l'utilisation d'un mélange de solvants miscibles permettant de solubiliser le PDMS hydrophobe et les oligosaccharides de Xyloglucane hydrophiles. Dans un premier temps nous avons choisi de solubiliser les deux homopolymères fonctionnalisés dans le DMF (Cushen et al., 2012). À 1 équivalent de PDMS-azoture (5000g/mol) solubilisé dans du DMF est ajouté 1,1 équivalents de XGO-alcyne, 1,5 équivalent de PMDETA et 1,5 équivalents de CuBr. La solution est laissée en agitation pendant 24 heures à 60°C sous atmosphère inerte (Argon). La solution étant trouble, nous en avons déduit que les homopolymères n'étaient pas complètement solubilisés et que le couplage n'a pas abouti. D'autres essais de couplage avec des mélanges de solvants miscibles tels que DMF/IPA, DMF/TertBuOH en différentes proportions ont donnés des solutions assez troubles. Nous avons donc choisi de travailler avec les oligosaccharides acétylés hydrophobes et solubles dans les solvants organiques afin de faciliter l'étape de couplage par chimie click.

II.4.3 COUPLAGE DES PDMS AZOTURE ET DU ACXGO-ALCYNE

L'étape de couplage n'a nécessité que l'utilisation d'un seul solvant de dissolution permettant de solubiliser et de coupler les oligosaccharides acétylés et le PDMS.

Protocole : À 1 équivalent de PDMS-azoture solubilisé dans du DCM sont ajoutés 1,1 équivalents de AcXGO-alcyne. Ensuite, le PMDETA (1,5 eq) puis le bromure de cuivre (CuBr) (1,5 eq) ont été incorporés à la solution en veillant à garder le système sous atmosphère inerte (Ar). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures à 60°C (Figure II-26).

L'avancée de la réaction a été suivie par CCM (éluant : toluène/acétone : 6/4, v/v). Le copolymère est ensuite purifié par chromatographie liquide sur gel de silice (éluant : Toluène/Acétone : 7/3, v/v). Les fractions correspondantes au copolymère AcXGO-*b*-PDMS sont regroupées et le solvant évaporé. Rendement : 76%.

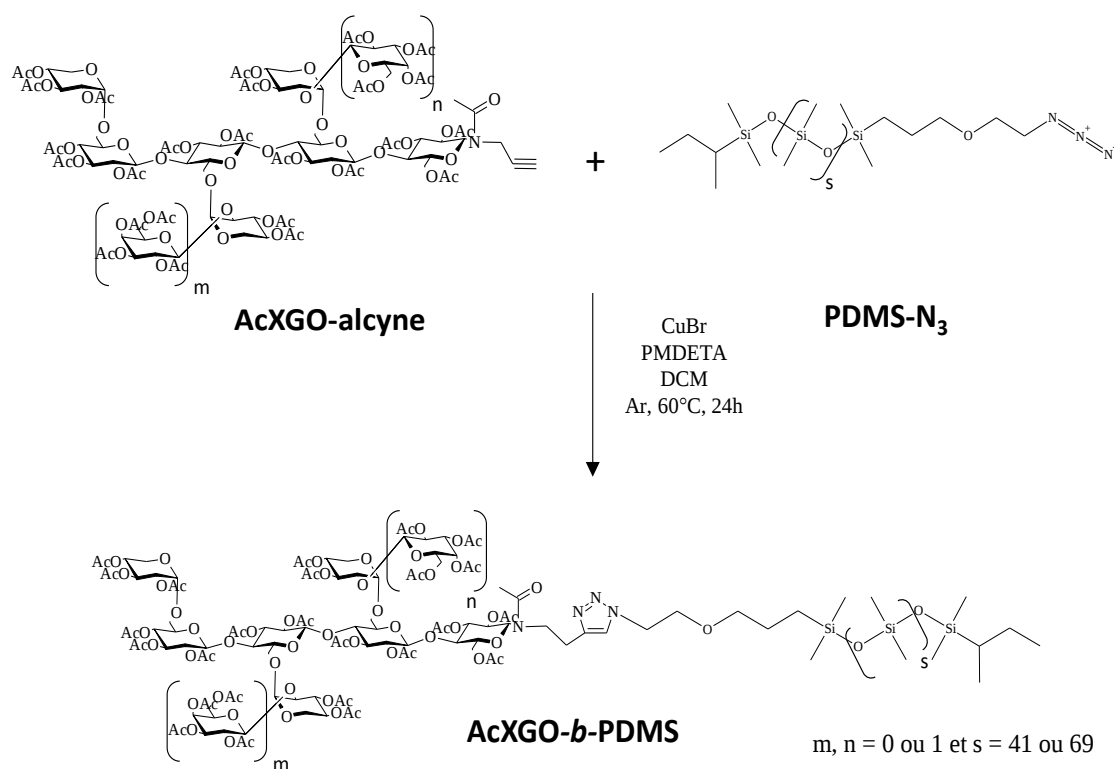


Figure II-26 Schéma de la réaction et conditions de CuAAC entre AcXGO-alcyne et PDMS-N₃ pour donner le copolymère AcXGO-*b*-PDMS.

II.4.3.1 Caractérisation structurale des copolymères AcXGO-*b*-PDMS

Les copolymères AcXGO-*b*-PDMS_{5K} et AcXGO-*b*-PDMS_{3,4K} ainsi formés, ont ensuite été caractérisés par Spectrométrie de masse de type MALDI-TOF et par Chromatographie par perméation de gel.

II.4.3.1.1 AcXGO-*b*-PDMS_{5k}

Le système AcXGO-*b*-PDMS_{5K} est en réalité un mélange de trois copolymères : AcXGO_{DP7}-*b*-PDMS_{5k}, AcXGO_{DP8}-*b*-PDMS_{5k} et AcXGO_{DP9}-*b*-PDMS_{5k}, ceci en raison de la présence des 3 familles de XGOs correspondants au DP 7, 8 et 9, comme précédemment indiqué. Le spectre de masse MALDI-TOF du AcXGO-*b*-PDMS_{5k} synthétisé présente plusieurs gaussiennes d'intensités différentes où les pics des gaussiennes attribuables aux copolymères de différents degré de polymérisation, se confondent aux pics du polydimethylsiloxane (Figure II-27). Il a néanmoins été possible de définir les distributions de masses caractéristiques des copolymères AcXGO-*b*-PDMS de DP 7, 8 ou 9, en sachant que la masse d'une unité galactosyle per-acétylée est de 288g/mol (Figure II-2 et Figure II-28).

Le spectre de masse indique clairement que la réaction CuAAC a parfaitement réussi et que le procédé de purification est bien efficace puisque la masse moyenne du AcXGO-*b*-PDMS_{5k} est

de 7370g/mol, ce qui est en accord avec l'addition des poids moléculaires des 2 blocs impliqués dans la formation du dibloc.

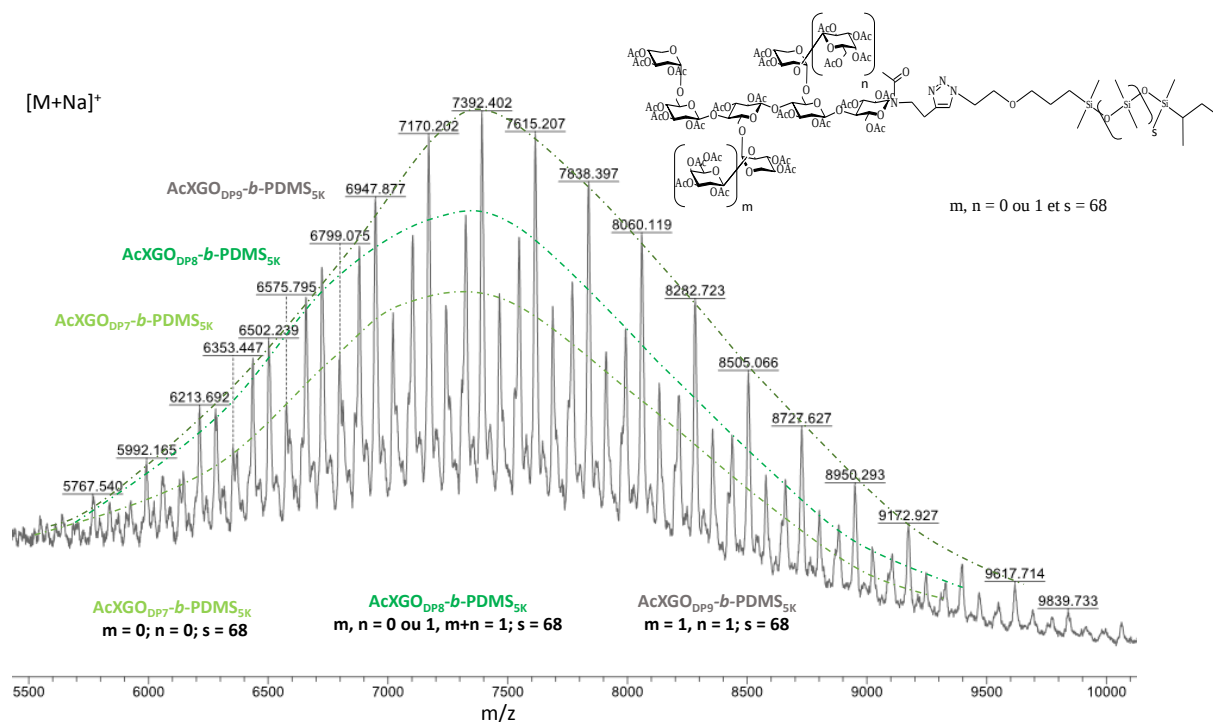


Figure II-27 Spectre de masse MALDI-TOF du AcXGO-*b*-PDMS_{5k}.

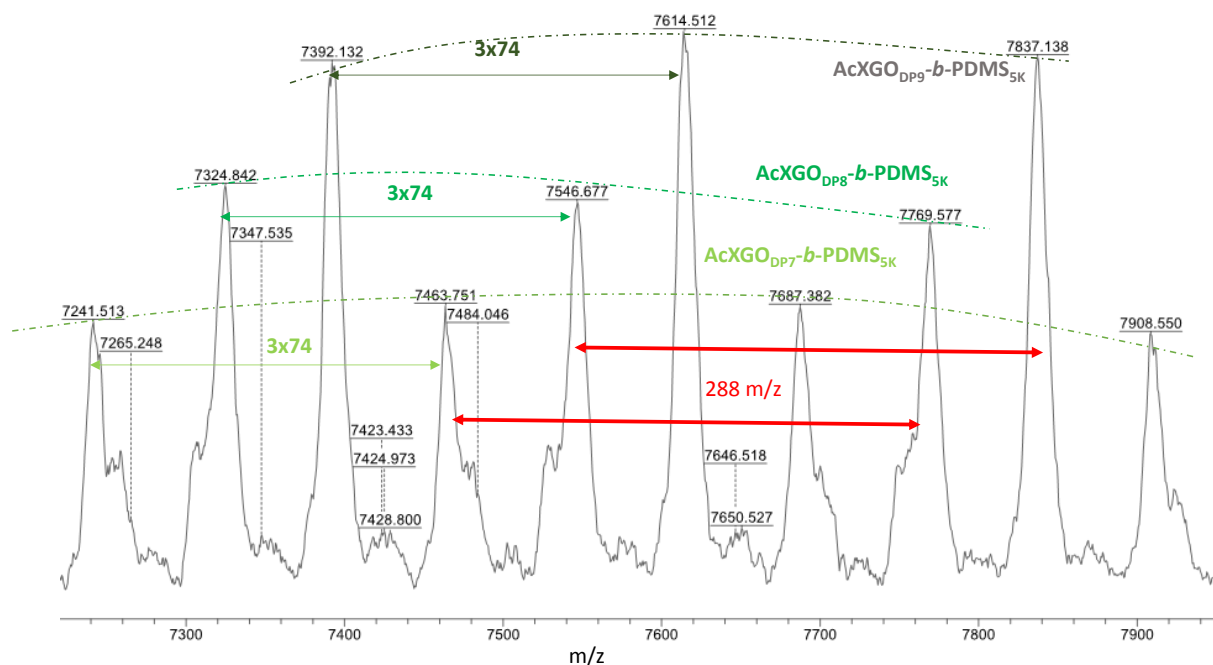


Figure II-28 Zoom du spectre de masse MALDI-TOF du AcXGO-*b*-PDMS_{5k}.

L'analyse par chromatographie par perméation de gel (CPG) vient supporter les données de la spectrométrie de masse puisque le temps d'élution du copolymère du AcXGO-*b*-PDMS_{5k} est inférieur à celui du PDMS_{5k}-N₃ et AcXGO-alcyne (Figure II-29) et donc caractéristique d'un volume hydrodynamique plus grand. Les indices de polydispersité des homopolymères ($I_p(\text{PDMS}_{5k}\text{-N}_3) = 1,048$; $I_p(\text{AcXGO}) = 1,14$) et du copolymère final ($I_p(\text{AcXGO-}b\text{-PDMS}_{5k}) = 1,045$) restent comparables.

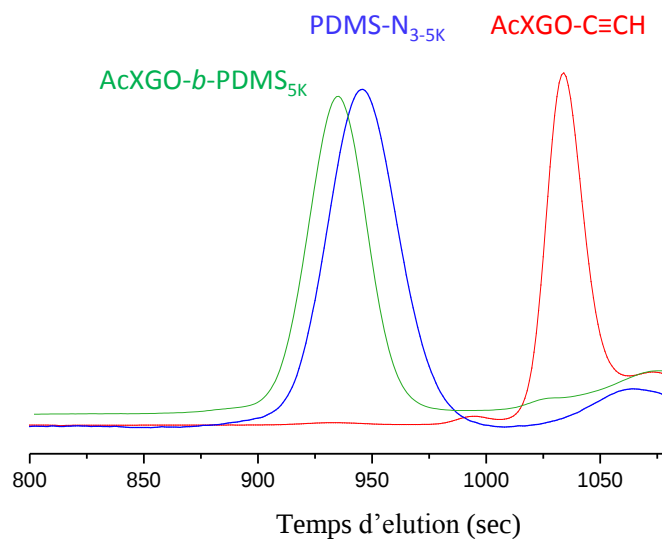


Figure II-29 CPG des deux blocs AcXGO-alcyne en rouge et PDMS_{5k}-N₃ en bleu et du copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{5k}, en vert.

La RMN ¹H de AcXGO-*b*-PDMS_{5k} confirme la présence du bloc saccharidique avec les protons caractéristiques dans la région entre 6,0 et 3,3 ppm et les protons du méthyl dans le groupement acétate à 2,0 ppm. Le bloc de PDMS_{5k} est lui mis en évidence par des déplacements chimiques caractéristiques des protons des méthyles liés aux atomes de silicium à 0,04 ppm et ceux en bout de chaîne à 1,6 – 0,4 ppm. De plus, le proton H⁵ du triazole, attestant de la formation de la liaison entre les deux blocs, est bien visible dans la région de 7,7 ppm (Figure II-30). On précise que les pics visibles à 7,15 et 7,50 ppm sont attribués à des traces de toluène et de pyridine respectivement.

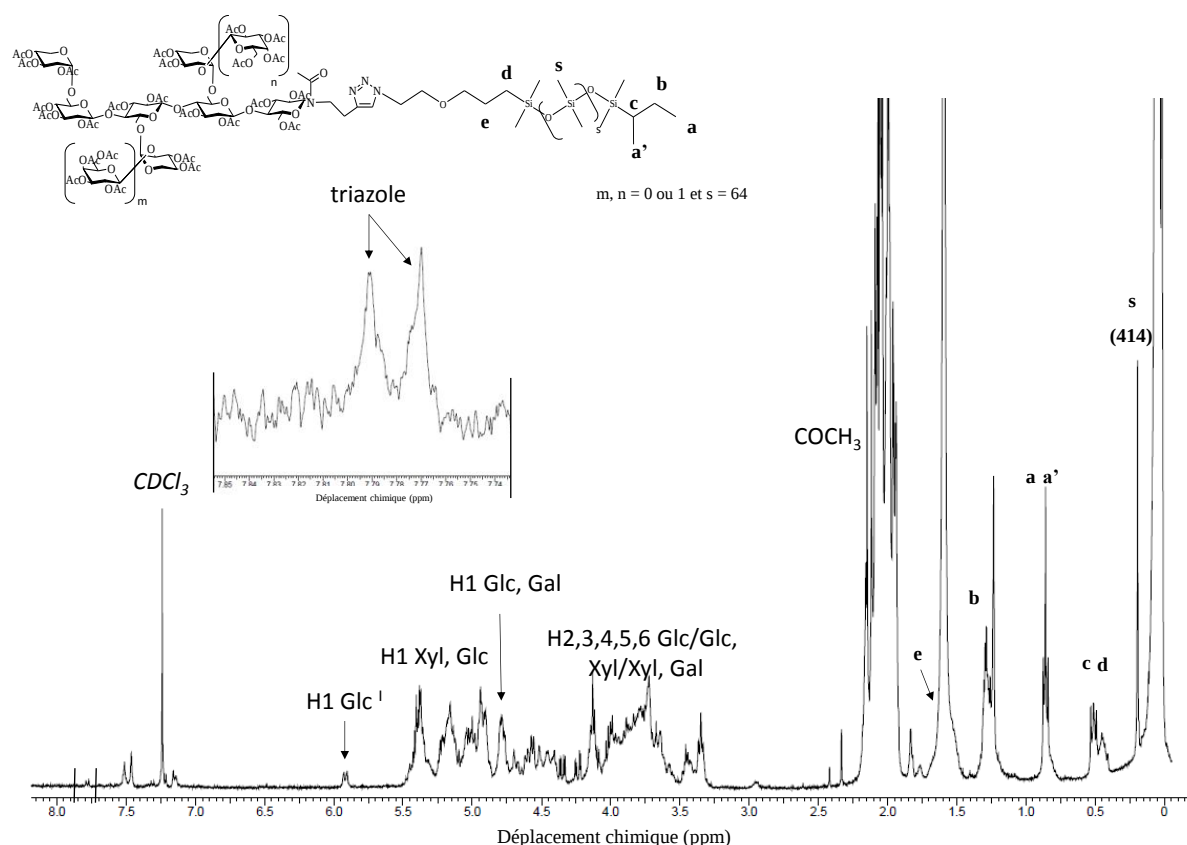


Figure II-30 Spectre RMN¹H du AcXGO-*b*-PDMS_{5k} (CDCl₃, 298°K).

II.4.3.1.2 AcXGO-*b*-PDMS_{2k}

Le spectre MALDI-TOF du copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS_{2k} présente lui aussi plusieurs gaussiennes dues au mélange de AcXGO_{DP7}-*b*-PDMS_{2k}, AcXGO_{DP8}-*b*-PDMS_{2k} et AcXGO_{DP9}-*b*-PDMS_{2k} et aux distributions massiques de type gaussienne du polydiméthylsiloxane (Figure II-31 et Figure II-32). Il n'a pas été possible d'attribuer parfaitement les distributions massiques des copolymères de DP 7, 8 et 9. A partir du poids moléculaire moyen de AcXGO-*b*-PDMS_{2k}, calculé à 5726 g/mol, le PDMS_{2k} lié aux oligosaccharides aurait une masse molaire de 3396 g/mol et non pas de 2000 g/mol. **Nous avons donc apporté cette correction dans la suite de nos études et référencé ce copolymère dibloc comme étant AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k}.**

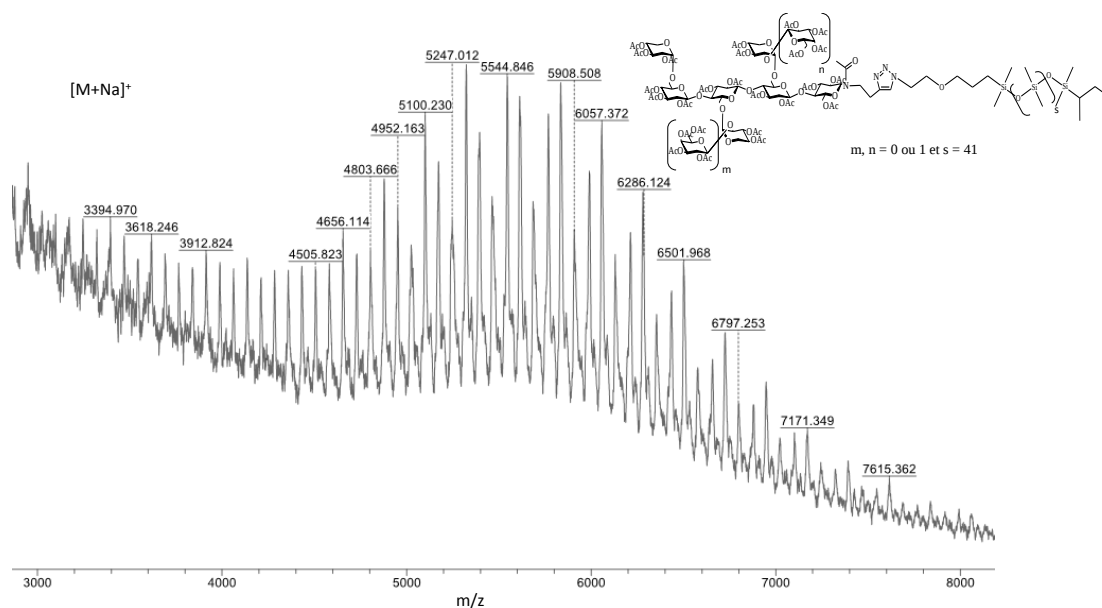


Figure II-31 Spectre de masse MALDI-TOF du copolymère dibloc AcXGO-*b*-PDMS_{2k}.

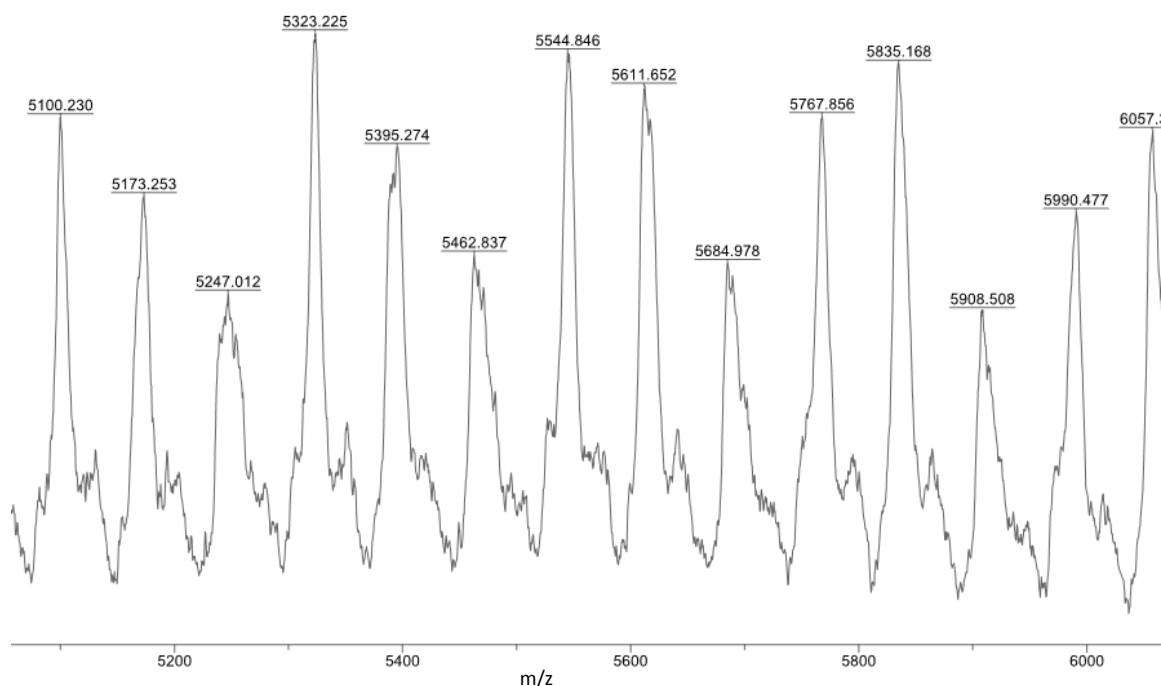


Figure II-32 Zoom du spectre de masse MALDI-TOF AcXGO-*b*-PDMS_{2k}.

Les chromatogrammes des deux blocs de départ et du copolymère final obtenus en CPG, confirment le couplage des deux blocs puisque le temps d'éluion du produit final est inférieur à celui du PDMS_{3,4k}-N₃ (Figure II-33). Ceci signifie que le volume hydrodynamique du copolymère est plus grand, ainsi il présente une taille de chaîne supérieure à celles des

homopolymères seuls. On remarque néanmoins que l'indice de polydispersité du copolymère à bloc ($Ip(\text{AcXGO-}b\text{-PDMS}_{3,4k}) = 1,078$ est inférieur à celui du $\text{PDMS}_{3,4k}$ -azoture ($Ip(\text{PDMS}_{3,4k}\text{-N}_3) = 1,149$). La purification du copolymère par chromatographie liquide sur gel de silice a ainsi permis de retirer les impuretés contenues dans le poly(diméthylsiloxane) et d'obtenir un copolymère à bloc de plus faible polydispersité.

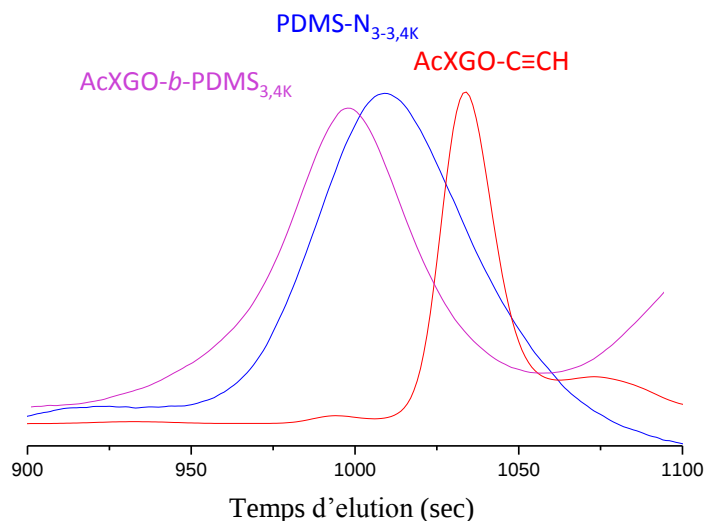


Figure II-33 CPG des deux homopolymères (AcXGO-alcyne en rouge et PDMS_{3,4k}-N₃ en bleu) et de AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k}, en violet.

Le AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} a été caractérisé par RMN ¹H (Figure II-34).

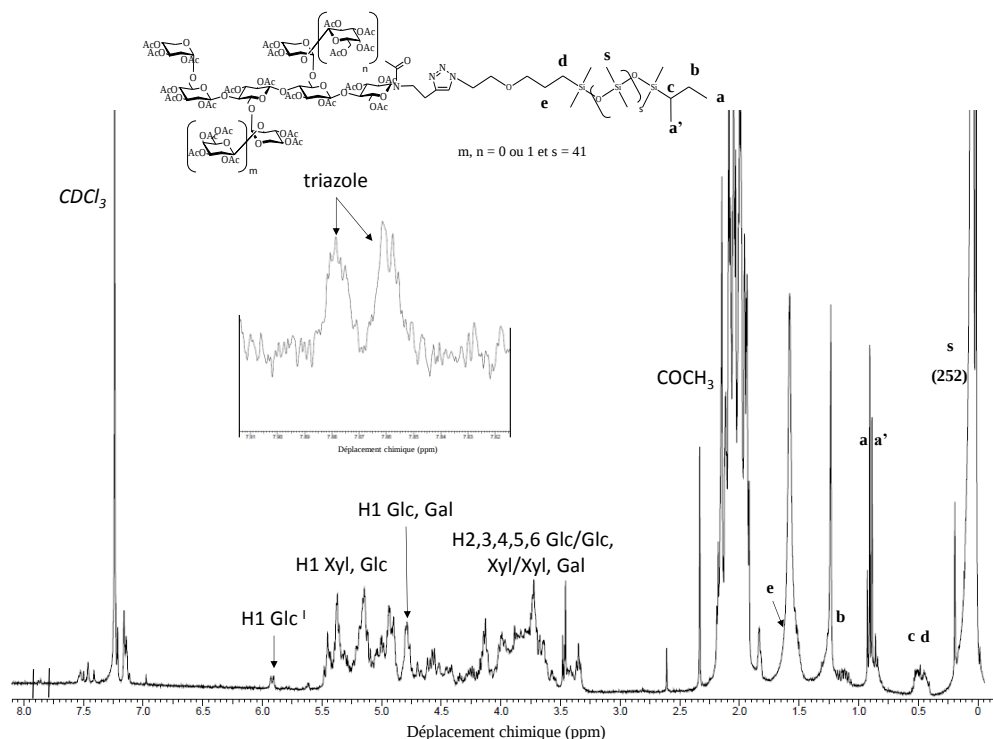


Figure II-34 Spectre RMN¹H du copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} (CDCl₃, 298°K).

Les pics correspondants aux signaux des protons saccharidiques sont retrouvés entre 6 et 3,4 ppm. Les hydrogènes des groupements acétates des XGOs apparaissent à 2,0 ppm. Les pics δ à 0,04 ppm sont attribués aux hydrogènes des groupements méthyles liés aux atomes de silicium le long de la chaîne de PDMS. Les hydrogènes a , a' , b , c , d , et e en bout de chaîne du PDMS présentent des déplacements chimiques entre 1,6 et 0,4 ppm. Les signaux du proton du cycle triazole (δ_{ppm} 7,88 et 7,86) confirme sans ambiguïté le couplage entre les deux blocs. On précise que les pics obtenus à 7,15 et 7,50 ppm sont caractéristiques des protons du toluène et de la pyridine respectivement, présents sous forme d'impuretés.

II.5 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES BLOCS ET DES COPOLYMERES

II.5.1 ANALYSES THERMIQUES

II.5.1.1 Effet de la per-acétylation des XGOs

En plus de rendre l'oligosaccharide hydrophobe, la per-acétylation a permis d'augmenter la température de dégradation du copolymère. En effet, l'analyse thermogravimétrique (TGA) indique que l'oligosaccharide acétylé (AcXGO-alcyne) est plus stable thermiquement que l'oligosaccharide d'origine (XGO-alcyne). Ce dernier présente deux paliers de perte de masse en fonction de la température (un à 30°C l'autre à 125°C). Le premier palier est attribué à la perte d'eau adsorbée physiquement par le matériau et le 2^{ème} palier à 125°C correspond à des réactions de déshydratation et dépolymérisation favorisant la formation, entre autres, des anhydrosucres (Demmitt, 1977; Wang et al., 2007). L'oligosaccharide per-acétylé AcXGO-alcyne ne présente, lui, qu'un seul palier de dégradation, qui a lieu à 260°C, ce qui en fait un composé nettement plus stable thermiquement (Figure II-35). Cette caractéristique est une donnée extrêmement importante dans la perspective de préparation des films minces par recuit thermique.

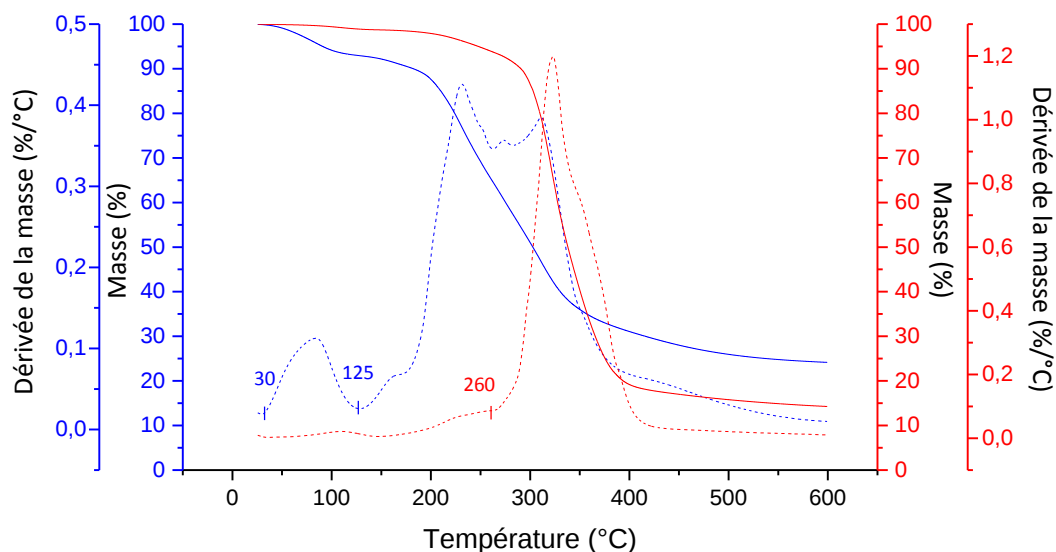


Figure II-35 Spectres TGA de XGO-alcyne (bleu) et AcXGO-alcyne (rouge). Les courbes en trait plein correspondent à la perte de masse (en %) et celles en pointillés correspondent à la dérivée de la masse (% / °C).

Pour compléter notre étude thermique, des mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Differential Scanning Calorimetry) ont permis de déterminer les températures de transition vitreuse des XGO-alcyne avant et après l'étape de peracétylation. Les courbes de flux de chaleur comprenant plusieurs phénomènes (réversible et irréversible), les températures de transition vitreuse sont déterminées sur la courbe du flux de chaleur réversible. Ainsi la T_g du XGO-alcyne est de 42°C alors que pour AcXGO-alcyne, la T_g mesurée est de 97°C (Figure II-36).

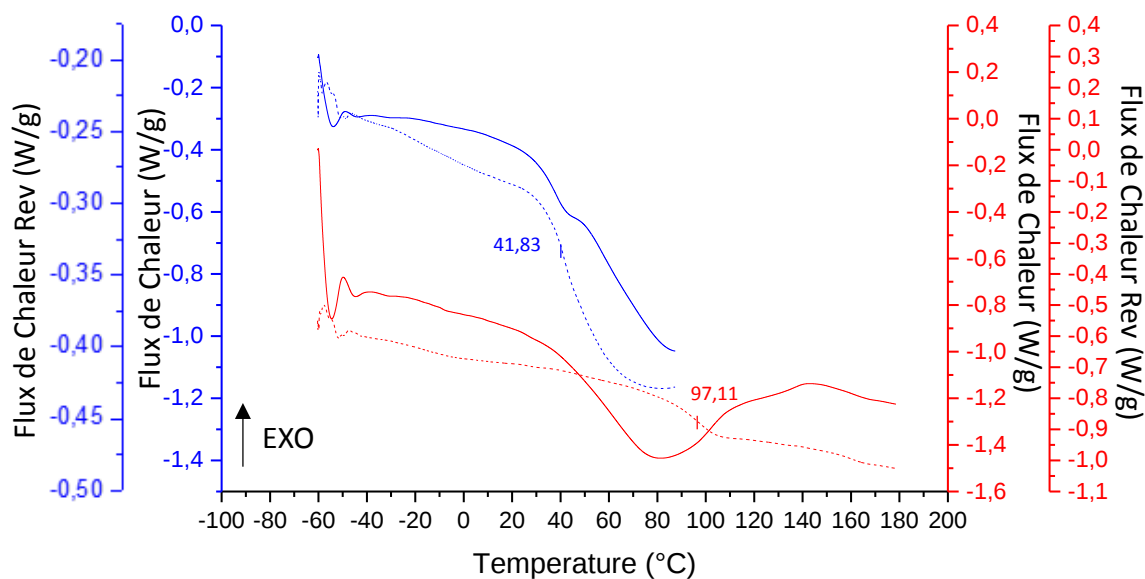


Figure II-36 Thermogrammes DSC (flux de chaleur en trait plein et flux de chaleur réversible en pointillés) des oligoxyloglucanes avant (XGO-C≡CH en bleu) et après (AcXGO-C≡CH en rouge) per-acétylation.

II.5.1.2 Détermination des températures caractéristiques des copolymères à blocs

Jusqu'à lors les films minces de copolymère à blocs à base d'oligosaccharides ont été obtenus par recuit sous vapeurs de solvant car les températures atteintes lors du recuit thermique dégradaient nos copolymères et en particulier la partie oligosaccharidique qui caramélise. Toutefois, suite à la per-acétylation du XGO-alcyne, on a pu observer qu'on gagnait considérablement en stabilité thermique. Il est donc opportun de tester le recuit thermique pour l'auto-organisation en film mince de ces nouveaux systèmes hybrides.

Avant de faire des études en température et des recuits thermiques avec nos copolymères, il est important de connaître les températures caractéristiques de nos matériaux. L'une des plus importantes est la température de dégradation. Celle-ci a été déterminée par analyse thermogravimétrique (TGA) pour le poly(diméthylsiloxane) commercial (PDMS_{5k}-OH et PDMS_{3,4k}-OH) et les copolymères diblocs (AcXGO-b-PDMS_{5k} et AcXGO-b-PDMS_{3,4k}).

II.5.1.2.1 Analyses thermiques du AcXGO-b-PDMS_{5k}

Comme indiqué sur la Figure II-37, le PDMS_{5k} a une température de dégradation de 310°C ce qui en fait un matériau particulièrement résistant thermiquement. A cette température le polydiméthylsiloxane subit une dépolymérisation intramoléculaire et forme des oligomères

linéaires et cycliques (Radhakrishnan, 2006). Le thermogramme obtenu pour le copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{5k} présente deux paliers de dégradation, le premier est lié au bloc AcXGO et le second correspond au bloc PDMS. Pour rappel, nous avons vu précédemment que la température de dégradation des AcXGOs était de 260°C (Figure II-35). Ainsi les recuits et études thermiques ne se feront pas au-delà de cette température afin de ne pas dégrader nos copolymères à blocs.

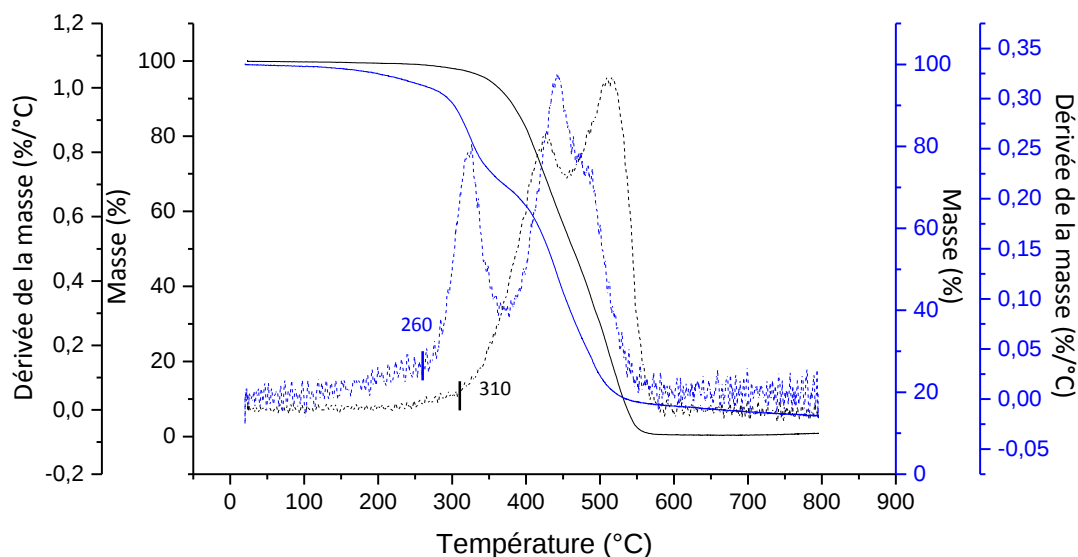


Figure II-37 Spectres TGA du dibloc AcXGO-*b*-PDMS_{5k} (en bleu) et de l'homopolymère PDMS_{5k}-OH commercial (en noir). Les courbes en trait plein correspondent à la masse (en %) et celles en pointillés correspondent à la dérivée de la masse (en % / °C).

La température de transition vitreuse du copolymère a été déterminée par DSC (Figure II-38). Elle est de 68°C pour le copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{5k}.

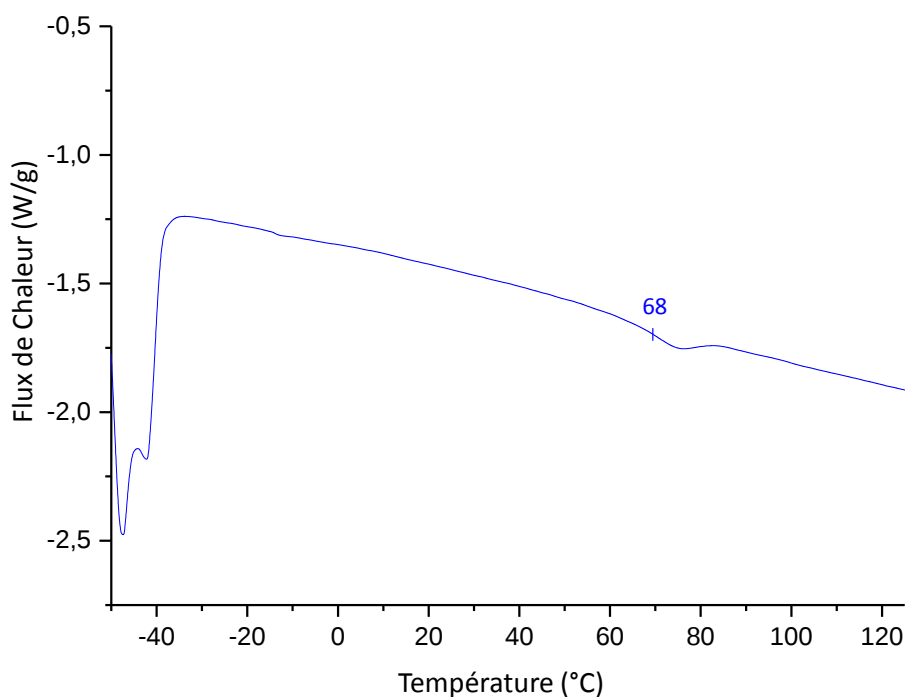


Figure II-38 DSC du copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{5k}.

Le PDMS étant flexible dès -50°C, la T_g du BCP est directement liée à celle du bloc oligosaccharidique.

II.5.1.2.2 Analyses thermiques du AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k}

Le poly(dimethylsiloxane) PDMS_{2k}-OH commercial présente une température de dégradation plus faible que celle du PDMS_{5k}-OH. Ceci peut s'expliquer par une taille de chaîne plus petite et la présence d'impuretés favorisant la dégradation du polymère. Celui-ci se dégrade dès 220°C tel que l'indique le thermogramme correspondant (Figure II-39). La température de dégradation du copolymère à blocs s'élève à 210°C. Ainsi les recuits et études thermiques ne dépasseront pas cette température pour le copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k}.

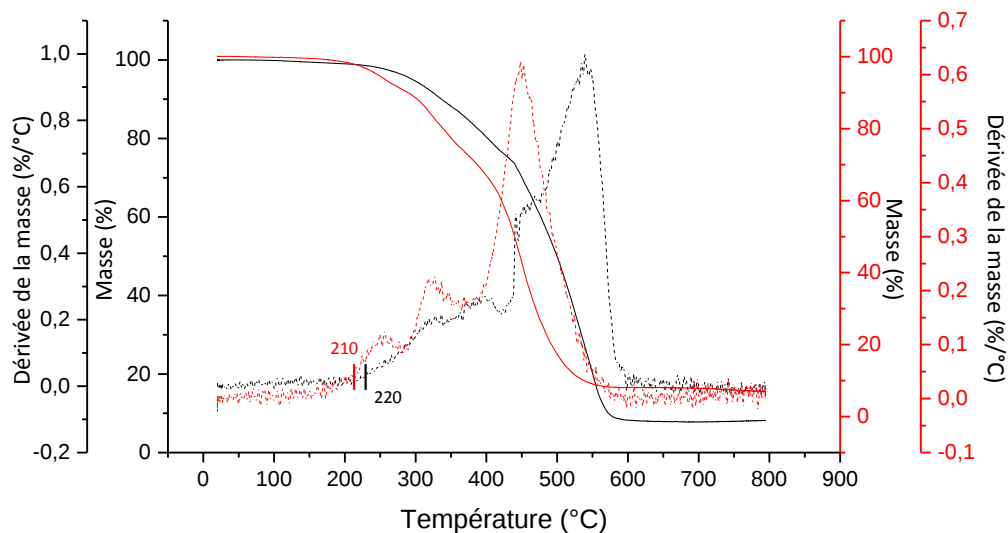


Figure II-39 Spectres TGA du copolymère dibloc AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} (en rouge) et de l'homopolymère PDMS_{3,4k}-OH commercial (en noir). Les courbes en trait plein correspondent à la masse (en %) et celles en pointillés correspondent à la dérivée de la masse (en % / °C).

La température de transition vitreuse du copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} a été déterminée par analyse DSC (Figure II-40). Celui-ci devient flexible dès 80°C, température supérieure à la T_g du BCP_{5k}. Cette différence de T_g entre les deux copolymères peut s'expliquer par le fait que le copolymère de masse molaire plus petite présente une taille de chaîne inférieure à celle du BCP_{5k} réduisant ainsi le volume libre entre les chaînes et augmentant la T_g .

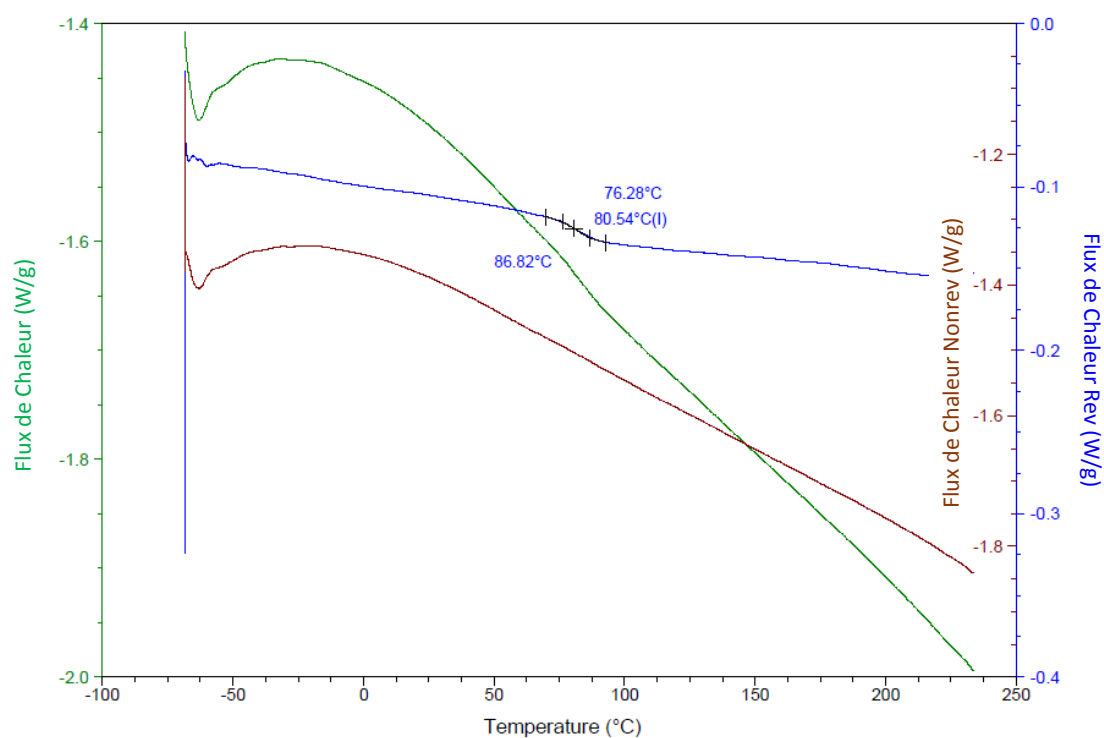


Figure II-40 DSC du copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k}.

En conclusion, nous avons pu déterminer une limite de température à partir de laquelle les copolymères AcXGO-*b*-PDMS_{5k} et AcXGO-*b*-PDMS_{3.4k} se dégradent et qui est autour de 200°C. Cette étude du comportement thermique est indispensable avant de tenter des essais d'organisation en film-mince par recuit thermique. Avec ces données en main, nous avons pu formuler les meilleures conditions à la préparation des films minces et d'auto-organisation par recuit thermique et d'en analyser leurs nano-structurations.

II.5.2 ANALYSES MORPHOLOGIQUES - SAXS IN-SITU

II.5.2.1 Rappel de la technique

Hashimoto et al. ont joué un rôle important dans l'utilisation de la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) dans l'étude des copolymères à blocs (Hashimoto et al., 1974).

La diffraction des rayons X permet d'identifier le type de réseau, les paramètres de maille, les morphologies et les dimensions caractéristiques des matériaux dans la gamme de 1 à 100 nanomètres, par les réflexions spécifiques de Bragg. Le spectre SAXS d'un copolymère à bloc peut présenter plusieurs pics de Bragg déterminant son organisation morphologique et la période du système.

La diffraction est régie par la loi de Bragg: $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta$, avec λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} l'espacement entre les plans de symétrie hkl (où hkl sont les indices de Miller), et θ la moitié de l'angle de diffusion 2θ . Les mesures SAXS sont représentées par l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q_{hkl} :

$$q(hkl) = \frac{2\pi}{d(hkl)} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (II-1)$$

Chaque type de réseau a une séquence caractéristique de distances entre les plans de diffusion. Pour une structure lamellaire, la distance inter-domaines a_{lam} est égale à l'espacement d_{100} , et les réflexions suivant les espacements de type d_{h00} (avec $h = 1, 2, 3, 4, \dots$) sont données par:

$$d(h00) = \frac{a(lam)}{h} \quad (II-2)$$

En résulte les positions de pics relatives (rapport q/q^* avec q^* : le premier pic de Bragg q_{100}), à:

$$\frac{qh00}{q100} = 1, 2, 3, 4 \text{ etc.}$$

Pour une morphologie cylindrique où les cylindres s'organisent dans un réseau hexagonal, la distance inter-domaines a_{hex} et l'espacement d_{hk0} sont reliées par:

$$d_{hk0} = \frac{a(\text{hex})}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)}} \quad (\text{II-3})$$

Dans ce cas, les plans $hk0$ diffractent pour $hk = 10, 11, 20, 21, 30, \dots$ et les positions relatives des pics correspondants sont:

$$\frac{qh_{k0}}{q100} = 1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \text{ etc.}$$

Les ratios q/q^* ont été récapitulés en fonction de la morphologie du copolymère à bloc, dans le Tableau II-1.

Tableau II-1 Position des pics de Bragg en fonction des ratios q/q^* pour différentes morphologies.

Morphologie	Ratio q/q^*
Lamellaire	1, 2, 3, 4, 5, 6, ...
Gyroïde	$1, \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{10/3}, \sqrt{11/3}, \dots$
Hexagonale cylindrique	$1, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}, \sqrt{12}, \dots$
Cubique centré	$1, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{5}, \sqrt{6}, \dots$
Cubique face centrée	$1, \sqrt{4/3}, \sqrt{8/3}, \sqrt{11/3}, \sqrt{12/3}, \sqrt{16/3}, \dots$

II.5.2.2 Résultats

Les mesures SAXS des deux copolymères diblocs ont été faites à l'ESRF-Grenoble, France (European Synchrotron Radiation Facility) sur la ligne D2AM. Les deux copolymères ont été étudiés, et les distances d ont été mesurées en fonction de la température. Les produits ont été

déposés dans une cellule de fer entre deux films de Kapton, et montés en température de 25 °C jusqu'à 250°C, à peu près, (6 à 10°C / min), puis ont été refroidis jusqu'à température ambiante.

II.5.2.2.1 AcXGO-*b*-PDMS_{5k} et transition ordre-ordre

Lors de la montée en température, le copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{5k} présente une morphologie lamellaire jusqu'à 100°C (Figure II-41), comme en témoigne le rapport en nombre entier des pics SAXS relatifs (q^* et $2q^*$). Pour des températures plus élevées, le BCP a révélé des pics de diffraction à q^* , $\sqrt{3}q^*$, $2q^*$, $\sqrt{7}q^*$ et $3q^*$ correspondant à une morphologie hexagonale qui perdure après refroidissement. Ainsi ce système présente une température de transition ordre-ordre à 100°C.

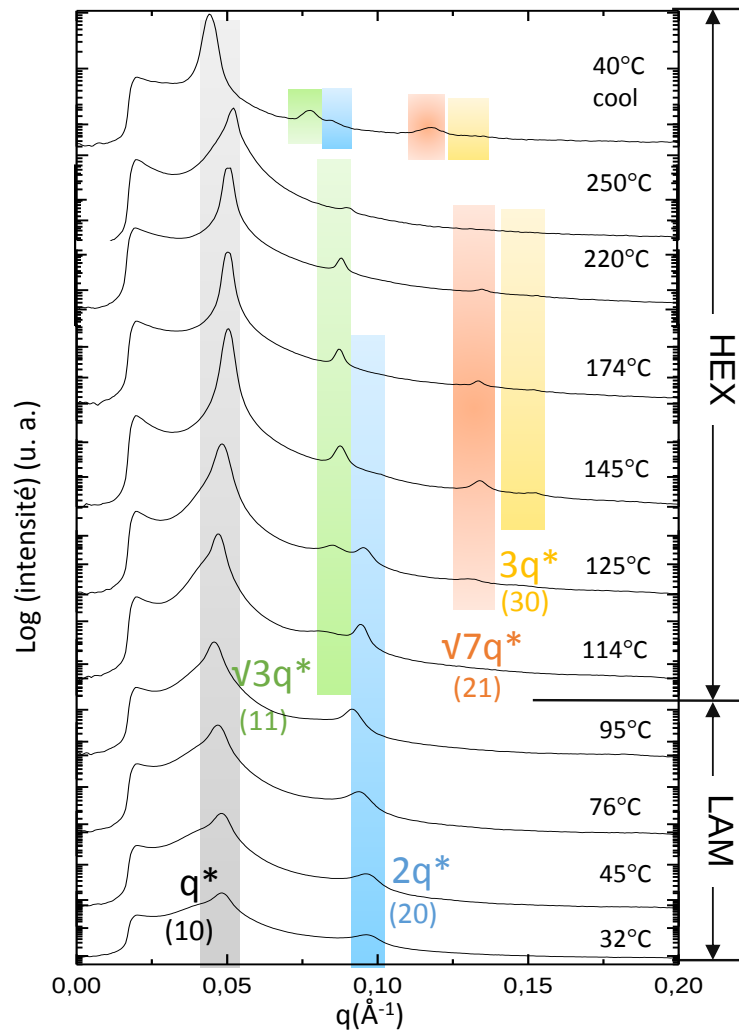


Figure II-41 Spectres SAXS réalisés sur le BCP AcXGO-*b*-PDMS_{5k} en volume et sans traitement, présentant l'évolution de l'organisation en fonction de la température.

Leibler a été le premier dans la prédiction de la transition de phase entre les différentes structures ordonnées par l'effet de la température (Leibler et al., 1980). Les transformations de phase induites par la chaleur sont soumises à des effets de fluctuations de la composition anisotrope (Ryu et al., 1999), quand une phase ordonnée de morphologie spécifique est soumise à un processus de chauffage thermique, les chaînes d'homopolymère dans les microdomaines ordonnés présentent une instabilité thermodynamique et deviennent moins rigides. Ce processus entropique favorise alors le mouvement des chaînes du polymère et modifie avec le temps la forme de la phase ordonnée.

Trois régimes de ségrégation ont été définis pour décrire l'étendue de la ségrégation de microphase et la stabilité thermodynamique dans les phases classiques qui présente les copolymères diblocs, ces régimes de ségrégation sont: faible régime ($\chi N \approx 10$), régime intermédiaire ($\chi N > 10-100$) et le régime de ségrégation forte ($\chi N > 100$).

Dans le cas d'un régime de ségrégation faible, les copolymères diblocs sont caractérisés par une interface élargie due à l'amélioration du mélange de phase. Au voisinage de ce régime, la transition de phase thermotropique entre différents types de phases ordonnées est possible (Bates et al., 1990; Matsen et al, 1996). Le passage d'un état ordonné à un autre est aujourd'hui libellé comme une transition de phase ordre-ordre (OOT) (Sakurai et al., 1993; Kim et al., 1998; Almdal et al., 1992; Sakurai et al, 1996; Sakamoto et al., 1997; Modi et al, 1999). Dans le cas d'une phase lamellaire obtenue par un copolymère à blocs de composition asymétrique, une transformation de phase peut être observée lorsque le copolymère est soumis à un réchauffement thermique par l'intermédiaire d'un processus de transition de phase ordre-ordre (Mani et al., 2000). Différents modèles théoriques ont été développés par plusieurs groupes afin d'expliquer le mécanisme de la transformation de la phase lamellaire vers la phase hexagonale (Goveas et Milner, 1997 ; Laradji et al., 1997 ; Luo et al., 2004 ; Wickham et al., 2003). Le modèle communément admis est que les lamelles de la phase lamellaire (LAM) se réduisent en cylindres dans le plan permettant la formation d'une phase hexagonale (HEX). Liu et al. ont démontré à partir de données SAXS que la transformation de la phase LAM à la phase HEX est un processus en une seule étape d'ordre continu (Liu et al., 2007).

La transition de phase LAM/HEX est présentée à la Figure II-42. Dans la phase lamellaire, la densité locale de copolymère dans les couches varie dès les premières fluctuations, ce qui provoque des changements à la surface. Intuitivement, lorsque l'amplitude d'ondulation est assez grande, la lamelle se casse en cylindres séparés. Lorsque deux lamelles adjacentes se

transforment en cylindres, ceux-ci doivent suivre un chemin cinétique favorisant un coût énergétique le plus bas possible. En supposant que tous les cylindres ont la même dimension, le système gagne en énergie libre lorsque les cylindres des couches adjacentes sont totalement hors de phase. En revanche, les cylindres décorrélés, formés par une rupture aléatoire des lamelles, nécessitent une énergie libre supplémentaire pour leur réorganisation en un réseau hexagonal. Dans le modèle, l'épaisseur de la couche dans la phase LAM est notée L , la distance entre les couches est notée D , l'amplitude de fluctuation est notée a , et la longueur d'onde est notée λ .

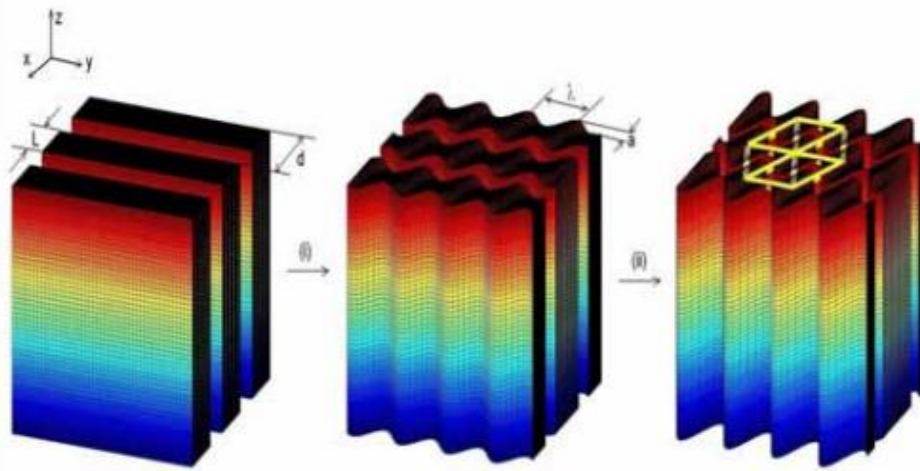


Figure II-42 Représentation schématique du processus de transformation de la phase LAM à la phase HEX. Dans la phase initiale, l'épaisseur de la couche est notée L , et la période est notée d . Dans les premiers stades de la transformation, (i) les couches de la phase LAM forment des structures ondulées de longueur d'onde λ et l'amplitude A . À des stades ultérieurs (ii) l'amplitude A est suffisamment grande pour briser la structure ondulée et favoriser la formation de cylindres et former le phase HEX.

Les mesures SAXS indiquent une période de 14 nanomètres à 174°C. Les distances interdomaines ont été calculées pour chaque température à partir de la valeur du premier pic de diffraction q^* (Figure II-43). Dans le cas de la configuration lamellaire il est possible de calculer la période en utilisant l'équation (1) tandis que l'équation (2) permet de calculer la période dans la structure cylindrique à partir des distances interdomaines.

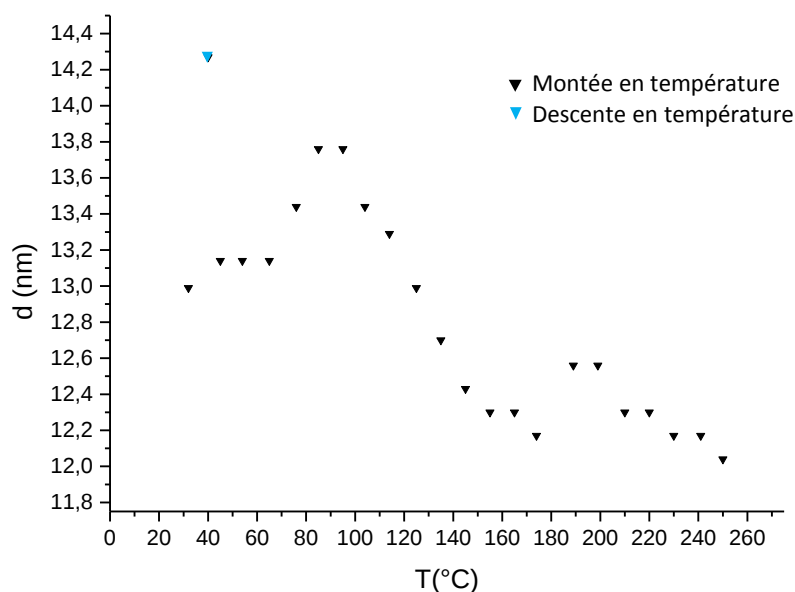


Figure II-43 Les distances interdomaines calculées pour le système AcXGO-*b*-PDMS_{5k} en fonction de la température.

Pour des températures supérieures à 135°C, l'absence du pic de diffusion prévue à $2q^*$ est probablement due à un minimum du facteur de forme. En effet, une simulation du facteur de forme de particules $P(q)$ indique que la disparition du signal à $0,95 \text{ \AA}^{-1}$ correspondrait à la présence de cylindres oligosaccharidiques de diamètre de 8 nanomètres (Figure II-44).

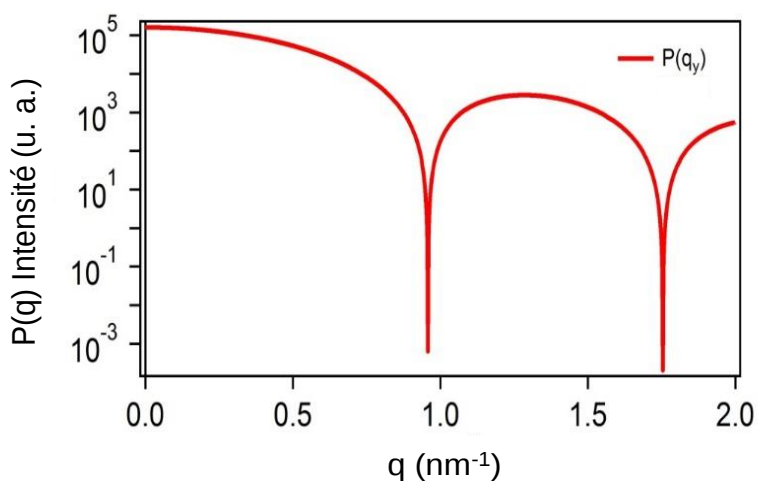


Figure II-44 Simulation du facteur de forme de particules $P(q)$ en fonction de q , pour une extinction de signal à $0,95 \text{ \AA}^{-1}$

II.5.2.2.2 AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k}

Les mesures SAXS faites sur le copolymère à blocs PDMS_{3,4k}-*b*-AcXGO donnent des pics de diffraction à q^* , $2q^*$, $3q^*$ et $4q^*$ à toutes les températures, correspondant à une morphologie lamellaire. On constate que ces pics sont déjà présents à 29°C. Cette organisation est conservée après descente en température (Figure II-45).

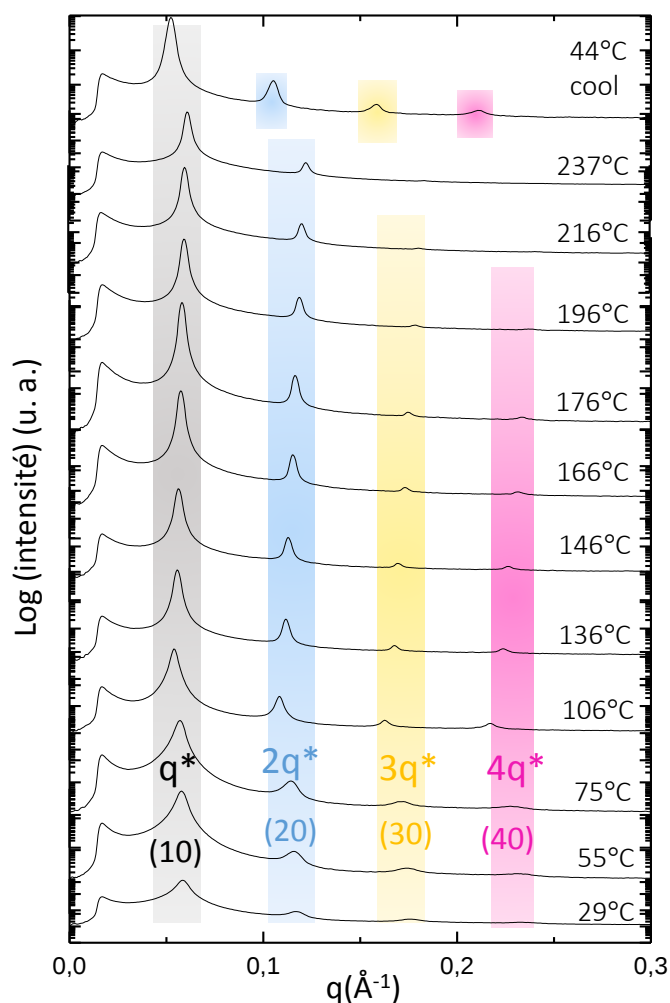


Figure II-45 Spectres SAXS réalisés sur le BCP AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} en volume et sans traitement, présentant l'évolution de l'organisation en fonction de la température.

La période augmente avec la température et passe de 10,75 (29°C) à 11,7 nanomètres (106°C). Elle diminue régulièrement jusqu'à atteindre 10,37 nanomètres à 237°C. Après refroidissement la période du système est de 12,06 nanomètres à 44°C. À titre d'information, la distance interdomaine L_0 est de 10,87 nm à 176°C (Figure II-46).

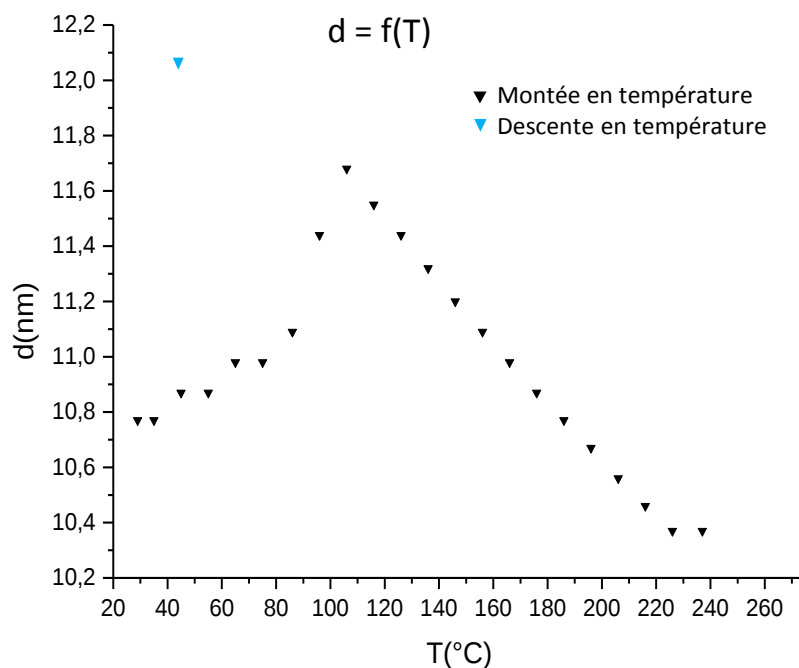


Figure II-46 Les distances interdomaines calculées pour le système AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} en fonction de la température.

CONCLUSION

Les blocs constituant le système AcXGO-*b*-PDMS ont été fonctionnalisés en bout de chaîne afin d'être couplés par chimie click Azoture-Alcyne. En effet le PDMS commercial fonctionnalisé hydroxyle a subi deux étapes de modification afin d'avoir le groupement azoture en bout de chaîne. La peractylation des oligoxyloglucanes a permis de rendre les oligosaccharides totalement hydrophobes et solubles dans les solvants organiques, facilitant le couplage avec le PDMS et rendant les copolymères diblocs complètement hydrophobes. De plus la peractylation a rendu le bloc saccharidique plus stable thermiquement. En effet, sa température de dégradation de 230°C permet de faire des recuits thermiques ainsi que des études in-situ. Les blocs ont été fonctionnalisés afin d'être couplés en utilisant la chimie « click » azide-alcyne de Huisgen. Les étapes de modification et de couplage ont été validées par des analyses de spectroscopie RMN¹H, de masse et infrarouge ainsi que par chromatographie par perméation de gel. Les compositions obtenues donnent les deux organisations visées : lamellaire et cylindrique pour des applications de lignes et de contact. En effet, les morphologies ont été confirmées par étude SAXS en fonction de la température. Les périodes de 11 et 14 nanomètres ont été calculées permettant de viser des résolutions sub 10 nanomètres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Almdal, K., Koppi, K.A., Bates, F.S., and Mortensen, K. (1992). Multiple ordered phases in a block copolymer melt. *Macromolecules* 25, 1743–1751.
- Cushen, J.D., Otsuka, I., Bates, C.M., Halila, S., Fort, S., Rochas, C., Easley, J.A., Rausch, E.L., Thio, A., Borsali, R., et al. (2012). Oligosaccharide/silicon-containing block copolymers with 5 nm features for lithographic applications. *ACS Nano* 6, 3424–3433.
- Fry, S.C. (1989). The Structure and Functions of Xyloglucan. *J. Exp. Bot.* 40, 1–11.
- Fry, S.C., York, W.S., Albersheim, P., Darvill, A., Hayashi, T., Joseleau, J.-P., Kato, Y., Lorences, E.P., MacLachlan, G.A., McNeil, M., et al. (1993). An unambiguous nomenclature for xyloglucan-derived oligosaccharides. *Physiol. Plant.* 89, 1–3.
- Goveas, J.L., and Milner, S.T. (1997). Dynamics of the Lamellar–Cylindrical Transition in Weakly Segregated Diblock Copolymer Melts. *Macromolecules* 30, 2605–2612.
- Halila, S., Manguian, M., Fort, S., Cottaz, S., Hamaide, T., Fleury, E., and Driguez, H. (2008). Syntheses of Well-Defined Glyco-Polyorganosiloxanes by “Click” Chemistry and their Surfactant Properties. *Macromol. Chem. Phys.* 209, 1282–1290.
- Hashimoto, T., Nagatoshi, K., Todo, A., Hasegawa, H., and Kawai, H. (1974). Domain-Boundary Structure of Styrene-Isoprene Block Copolymer Films Cast from Toluene Solutions. *Macromolecules* 7, 364–373.
- Huisgen, R. (1963). 1,3-Dipolar Cycloadditions. Past and Future. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2, 565–598.
- Hyde, J.F. (1948). Organo-siloxanes and methods of making them.
- Isaacman, M.J., Barron, K.A., and Theogarajan, L.S. (2012). Clickable amphiphilic triblock copolymers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 50, 2319–2329.
- Kato, Y., and Matsuda, K. (1985). Xyloglucan in the cell walls of suspension-cultured rice cells. *Plant Cell Physiol.* 26, 437–445.
- Kim, J.K., Lee, H.H., Gu, Q.-J., Chang, T., and Jeong, Y.H. (1998). Determination of Order-Order and Order-Disorder Transition Temperatures of SIS Block Copolymers by Differential Scanning Calorimetry and Rheology. *Macromolecules* 31, 4045–4048.
- Liu, Y., Li, M., Bansil, R., and Steinhart, M. (2007). Kinetics of phase transition from lamellar to hexagonally packed cylinders for a triblock copolymer in a selective solvent. *Macromolecules* 40, 9482–9490.
- Lopez, M., Fort, S., Bizot, H., Buléon, A., and Driguez, H. (2012). Chemo-enzymatic synthesis of xylogluco-oligosaccharides and their interactions with cellulose. *Carbohydr. Polym.* 88, 185–193.

- Lucyszyn, N., Lubambo, A.F., Matos, K.F., Marvilla, I., Souza, C.F., and Sierakowski, M.-R. (2009). Specific modification of xyloglucan from *Hymenaea courbaril* seeds. *Mater. Sci. Eng. C* 29, 552–558.
- Luo, K., and Yang, Y. (2004). Orientational phase transitions in the hexagonal cylinder phase and kinetic pathways of lamellar phase to hexagonal phase transition of asymmetric diblock copolymers under steady shear flow. *Polymer* 45, 6745–6751.
- Mani, S., Weiss, R.A., Cantino, M.E., Khairallah, L.H., Hahn, S.F., and Williams, C.E. (2000). Evidence for a thermally reversible order–order transition between lamellar and perforated lamellar microphases in a triblock copolymer. *Eur. Polym. J.* 36, 215–219.
- McNeil, M., Darvill, A.G., Fry, S.C., and Albersheim, P. (1984). Structure and function of the primary cell walls of plants. *Annu. Rev. Biochem.* 53, 625–663.
- Modi, M.A., Krishnamoorti, R., Tse, M.F., and Wang, H.-C. (1999). Viscoelastic Characterization of an Order–Order Transition in a Mixture of Di- and Triblock Copolymers. *Macromolecules* 32, 4088–4097.
- Otsuka I., Tallegas S., Sakai Y., Rochas C., Halila S., Fort S., Bsiesy A., Baront T., and Borsali R. (2013). Control of 10 nm scale cylinder orientation in self-organized sugar-based block copolymer thin films. *Nanoscale*, 5(7), 2637.
- Parimala, K., and Balachandran, V. (2011). Vibrational spectroscopic (FTIR and FT Raman) studies, first order hyperpolarizabilities and HOMO, LUMO analysis of p-toluenesulfonyl isocyanate using ab initio HF and DFT methods. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 81, 711–723.
- Phillips, G.O., and Williams, P.A. (2009). *Handbook of Hydrocolloids* (Elsevier).
- Picout, D.R., Ross-Murphy, S.B., Errington, N., and Harding, S.E. (2003). Pressure cell assisted solubilization of xyloglucans: Tamarind seed polysaccharide and detarium gum. *Biomacromolecules* 4, 799–807.
- Radhakrishnan, T.S. (2006). Thermal degradation of poly(dimethylsilylene) and poly(tetramethyldisilylene-co-styrene). *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 2679–2686.
- Rostovtsev, V.V., Green, L.G., Fokin, V.V., and Sharpless, K.B. (2002). A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes. *Angew. Chem. - Int. Ed.* 41, 2596–2599.
- Ryu, C.Y., and Lodge, T.P. (1999). Thermodynamic Stability and Anisotropic Fluctuations in the Cylinder-to-Sphere Transition of a Block Copolymer. *Macromolecules* 32, 7190–7201.
- Sakamoto, N., Hashimoto, T., Han, C.D., Kim, D., and Vaidya, N.Y. (1997). Order–Order and Order–Disorder Transitions in a Polystyrene- *block* -Polyisoprene- *block* -Polystyrene Copolymer. *Macromolecules* 30, 1621–1632.
- Sakurai, S., Kawada, H., Hashimoto, T., and Fetters, L.J. (1993). Thermoreversible morphology transition between spherical and cylindrical microdomains of block copolymers. *Macromolecules* 26, 5796–5802.

Sakurai, S., Hashimoto, T., and Fetters, L.J. (1996). Thermoreversible cylinder-sphere transition of polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymers in dioctyl phthalate solutions. *Macromolecules* 29, 740–747.

Soto-Figueroa, C., Vicente, L., and del Rosario Rodríguez-Hidalgo, M. (2012). Thermal Study on Phase Transitions of Block Copolymers by Mesoscopic Simulation (INTECH Open Access Publisher).

Tallegas, S., Baron T., Gay G., Aggrafeil C., Salhi B., Chevolleau T., Cunge G., Bsiesy A., Tiron R., Chevalier X., Navarro C., Aissou K., Otsuka I., Halila S., Fort S., and Borsali R. (2013). Block copolymer chnology applied to nanoelectronics. *PSS*, volume 10, Issue 9, 1195.

Teraoka, T., Iriguchi, A., Ebie, K., and Mizuhashi, N. (1990). Process for separating polysaccharides from tamarind seeds (US Patent Office).

Thomas, J.R., McNeil, M., Darvill, A.G., and Albersheim, P. (1987). Structure of Plant Cell Walls' XIX. Isolation and Characterization of Wall Polysaccharides from Suspension Cultured Douglas Fir Cells.

Tornøe, C.W., Christensen, C., and Meldal, M. (2002). Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-Triazoles by regiospecific copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides. *J. Org. Chem.* 67, 3057–3064.

Wickham, R.A., Shi, A.-C., and Wang, Z.-G. (2003). Nucleation of stable cylinders from a metastable lamellar phase in a diblock copolymer melt. *J. Chem. Phys.* 118, 10293.

York, W.S., Harvey, L.K., Guillen, R., Albersheim, P., and Darvill, A.G. (1993). Structural analysis of tamarind seed xyloglucan oligosaccharides using beta-galactosidase digestion and spectroscopic methods. *Carbohydr. Res.* 248, 285–301.

Zhang, J.X., and Varshney, S.K. (2002). Simple approach for the scale-up production of block copolymer of polydimethylsiloxane with (meth)acrylic ester monomers. *Des. Monomers Polym.* 5, 79–95.

CHAPITRE III. METHODES DE PREPARATION ET DE CARACTERISATION DES FILMS MINCES DE AcXGO- *b*-PDMS SUR SURFACE LIBRE

CHAPITRE III. Méthodes de préparation et de caractérisation des films minces de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surface libre	106
III.1 Introduction	108
III.2 Préparation des films minces de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surface libre et caractérisation	109
III.2.1 Choix du substrat.....	109
III.2.1.1 Silicium de type (100).....	109
III.2.1.2 SOC (Spin-on-carbon)	110
III.2.2 Préparation du substrat et Modification de surface	110
III.2.2.1 Mesures d'angles de contact après rinçage	112
III.2.2.2 Analyses MIR (Multiple Internal Reflection) des substrats après rinçage	113
III.2.2.3 Analyses XRR déterminant l'épaisseur des couches résiduelles	117
III.2.2.4 Analyses XPS de modification de surface	118
III.2.2.4.1 Analyses XPS des couches de AcXGO (oligosaccharides acétylés)..	119
III.2.2.4.1.1 AcXGO - Spectres C1s.....	119
III.2.2.4.1.2 AcXGO - Spectres O1s.....	120
III.2.2.4.2 Analyse XPS des couches de PDMS	121
III.2.2.4.2.1 PDMS _{5k} -OH - Si2p.....	121
III.2.2.4.2.2 PDMS _{5k} -OH - Spectres C1s	122
III.2.2.4.2.3 PDMS _{5k} -OH - Spectres O1s	122
III.2.2.5 Effet de la modification de surface sur l'organisation du BCP _{5K}	123
III.2.3 Formulation et dépôt du film mince de BCP.....	129

Chapitre III – Méthodes de préparation et de caractérisation des films minces de AcXGO-b-PDMS sur surface libre

III.2.3.1	Choix du solvant de dissolution	129
III.2.3.2	Formation de films minces.....	130
III.2.3.3	Caractérisation des films minces avant recuit.....	130
III.2.3.4	Caractérisation des épaisseurs films minces de BCP	132
III.2.4	Auto-assemblage des BCPs et caractérisation	136
III.2.4.1	Essais de recuit sous vapeur de solvant (SVA : Solvent vapor annealing).....	136
III.2.4.2	Traitement thermique	138
III.2.4.3	Essai de recuit thermique sous vapeur de solvant (Solvo-Thermal Annealing)	139
III.2.5	Révélation de l'organisation du film mince de BCP	141
III.2.5.1	Détermination de la couche à l'interface film/air	141
III.2.5.2	Effet du Plasma oxygène sur le copolymère à blocs.....	142
Conclusion		146
Références bibliographiques.....		147

III.1 INTRODUCTION

Les films minces nano-organisés de BCPs possèdent un fort potentiel dans le domaine de la microélectronique car ils peuvent être utilisés pour de nombreuses applications telles que les membranes de filtration, la formation de nanofils orientés, les membranes conductrices d'ions, les matériaux optiques, les membranes semi-conductrices et les masques de nano-lithographie.

La formation de films minces de BCP pour des applications lithographiques nécessite le contrôle du procédé d'auto-assemblage du film sur plusieurs étapes allant du (1) choix du substrat, (2) la modification de celui-ci, (3) la formation d'un film homogène de BCP, (4) les méthodes de recuit permettant l'auto-assemblage du BCP et (5) le retrait sélectif d'une phase du copolymère par rapport à l'autre (Figure III-1).

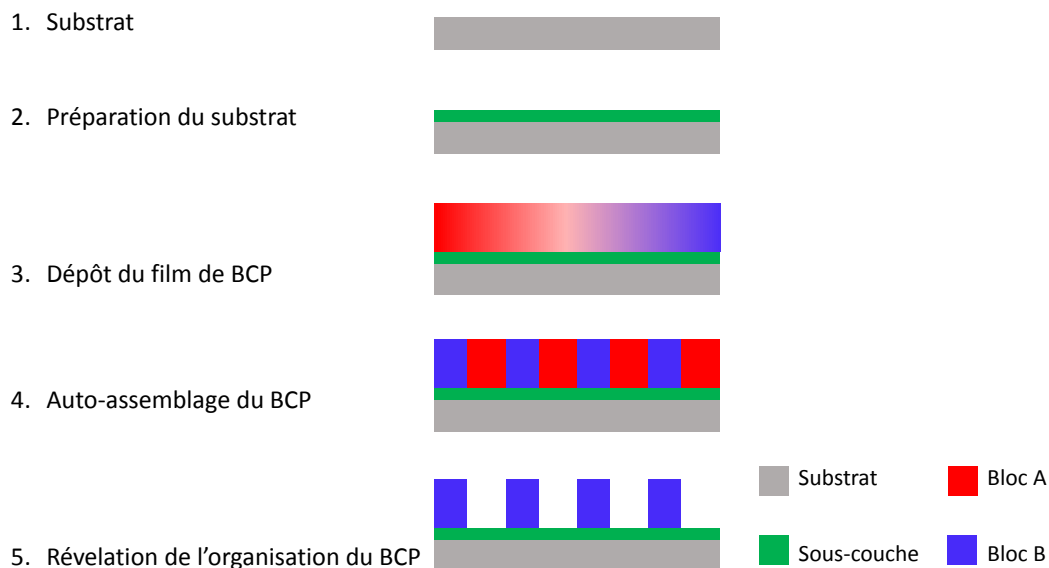


Figure III-1 Vue d'ensemble du procédé d'auto-assemblage d'un BCP en surface libre.

Nous verrons dans ce chapitre les différentes étapes intervenant dans le processus de préparation des films minces d'AcXGO-*b*-PDMS afin de favoriser une homogénéité du film, une organisation rapide des domaines ainsi que leur orientation préférentielle et la révélation des morphologies obtenues.

III.2 PREPARATION DES FILMS MINCES DE ACXGO-*b*-PDMS SUR SURFACE LIBRE ET CARACTERISATION

III.2.1 CHOIX DU SUBSTRAT

La première étape du procédé d'élaboration d'échantillons de films minces de BCP consiste à choisir le substrat le mieux adapté à la formation d'un film mince homogène qui adhère au substrat (étape (1) Figure III-1). Nous avons choisi de travailler avec deux substrats : le silicium et une couche de spin-on-carbon (SOC). Le silicium est le premier substrat utilisé car il présente une facilité d'usage pour des tests rapides. De plus, il est possible de l'utiliser à « nu » ou avec une couche de contrôle d'affinité de surface qui lui serait alors préalablement greffée. Notre système se composant en grande partie de poly(diméthylsiloxane) (contenant des atomes de Si), le contraste avec le substrat de silicium sera faible fort lors de l'étape de gravure. C'est pourquoi notre second choix s'est porté sur l'utilisation d'une couche carbonée organique dite « SOC » (Girardot et al., 2014). Celle-ci est généralement utilisée comme sous-couche carbonnée de transfert de motifs lors des étapes de lithographie optique (Weimer et al., 2007) (Figure III-3).

III.2.1.1 Silicium de type (100)

Un substrat pur de Silicium provenant de wafer de Silicium, qui présente une couche de SiO_2 natif de 1-2nm, a été utilisé sans étapes de rinçage. Sa structure de type (100) permet la formation d'échantillons rectangulaires de taille variable (Figure III-2).

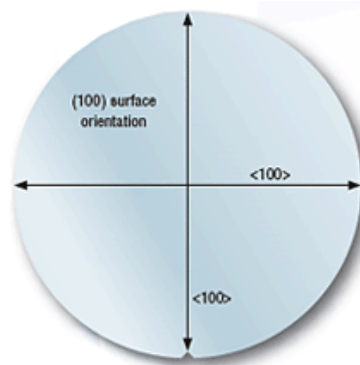


Figure III-2 Wafer de Silicium de type (100).

III.2.1.2 SOC (Spin-on-carbon)

Les matériaux de type spin-on-carbon (SOC) sont formés à partir d'un mélange de polymères organiques thermo-réticulables contenant généralement des fonctions C=C et C=O provenant des groupements cétone et phénoliques, et des groupements époxy. En plus de son rôle de couche anti-réflexive, la couche de SOC joue le rôle de sous-couche de transfert de motifs dans le procédé de lithographie multicouche pour la production en masse de dispositifs de semi-conducteurs. Ceci est dû à la sélectivité de gravure élevée entre la couche SOC et le silicium pendant l'étape de transfert des motifs dans le substrat et son retrait facile après transfert (Figure III-3).

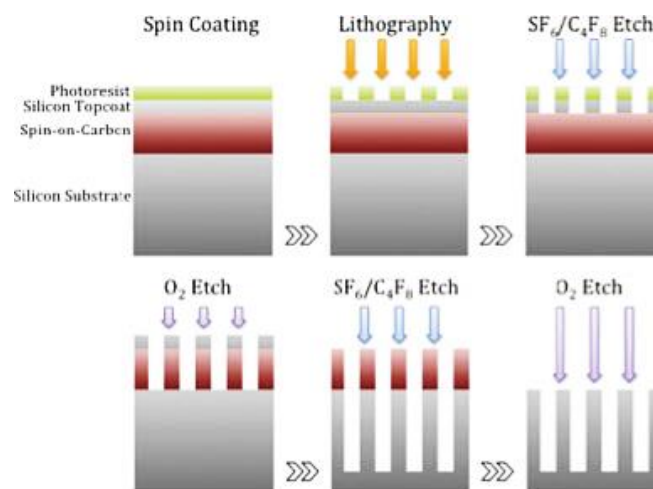


Figure III-3 Etapes lithographiques de la formation de motifs dans un substrat de silicium à partir d'une tri-couche.

III.2.2 PREPARATION DU SUBSTRAT ET MODIFICATION DE SURFACE

Afin de favoriser l'orientation des domaines ainsi que la formation de films minces homogènes, nous allons nous intéresser dans cette partie à la préparation du substrat correspondant à notre étape (2) (Figure III-1).

Le plus souvent, lorsqu'un film de BCP est étalé sur une surface plane, un des deux blocs du polymère a une interaction préférentielle avec le substrat ce qui engendre une organisation des domaines parallèlement au substrat. Afin de diriger l'organisation des films minces de BCP et former des domaines perpendiculaires au substrat, il est souvent nécessaire de neutraliser le substrat. Pour ce faire, dans le cas d'un copolymère A-b-B, on peut modifier le substrat en y greffant un matériau présentant autant d'affinité pour le bloc A que pour le bloc B. De manière

générale, le matériau le plus adapté est un copolymère aléatoire de type A-*r*-B de même composition que le copolymère à blocs A-*b*-B, qui permet de diriger les domaines de manière perpendiculaire au substrat. Dans notre cas, par manque de temps, nous n'avons pas pu synthétiser ce type de copolymère afin de l'utiliser en tant que couche « neutre » de type AcXGO-*r*-PDMS de même composition que notre système AcXGO-*b*-PDMS.

Un procédé de modification de surface a été mis en place afin de favoriser une orientation perpendiculaire par rapport au substrat des cylindres de carbohydrate formés par le BCP_{5k}.

Cinq matériaux ont été choisis dans le but de modifier les propriétés de la face avant d'une bande 1,5 x 8cm d'un substrat de silicium poli double face. Ceux-ci ont été solubilisés dans les solvants adéquates afin d'obtenir différentes solutions :

- carboxyle méthyl cellulose à 0,5%w/w dans l'eau (CMC : masse 400 000g/mol),
- oligosaccharides de Xyloglucane alcyne à 2% w/w dans l'eau (XGO-alcyne),
- oligosaccharides de Xyloglucane acétylés à 2% w/w dans l'acétone (AcXGO),
- polydiméthylsiloxane fonctionnalisé en bout de chaîne par un groupement hydroxyle à 2% w/w dans l'acétone (PDMS_{5k}-OH),
- un mélange AcXGO/PDMS 32/68 à 2% w/w dans l'acétone.

Le bloc saccharidique étant minoritaire dans le copolymère à bloc, nous avons choisi d'utiliser des matériaux carbohydrate afin de favoriser une orientation perpendiculaire des cylindres de sucre par rapport à la surface. Nous avons choisi la CMC (polysaccharide) et les oligosaccharides XGO-alcyne pour leur nature hydrophile permettant de perturber l'orientation des domaines. Les oligosaccharides d'AcXGO et le PDMS ont été choisis et utilisés seuls afin de comparer leur effet sur l'orientation des domaines après séparation de phase. Un mélange des deux homopolymères de même composition que le copolymère à blocs a été choisi afin de se rapprocher de l'effet d'une couche neutre de type AcXGO-*r*-PDMS.

Chaque solution a été déposée sur un substrat de Silicium et laissée évaporer afin de former un film d'une centaine de nanomètres. La couche a subi un recuit thermique à 150°C pendant une nuit (16h) dans une étuve pour évaporer les solvants de dilution puis 5 minutes sur une plaque chauffante à 170°C. La couche épaisse a été retirée à l'aide d'un bain ultrason d'une durée de trois minutes dans le solvant de dilution.

Dans un premier temps, des mesures d'angles de contact sur la surface des substrats obtenus après rinçage seront comparés avec les angles de contact du silicium de référence et celui d'une couche de SOC. Les analyses de MIR (Multiple Internal Reflection : réflexion interne multiple) permettront de détecter la présence d'une couche à la surface du substrat après lavage et seront comparées aux spectres FTIR des couches épaisses (avant lavage) correspondantes. Des analyses XPS permettront de voir si les homopolymères (AcXGO et PDMS) se greffent au substrat de silicium. Des mesures d'épaisseur par XRR permettront d'indiquer si une monocouche homogène est présente à la surface du silicium après lavage. Enfin, des images AFM des films minces de BCP déposés sur ces différents substrats permettront de comparer l'effet de la sous-couche « greffée » sur l'orientation des domaines formés après recuit thermique.

III.2.2.1 Mesures d'angles de contact après rinçage

Les mesures d'angles de contact avec l'eau ont été faites après lavage dans le solvant de dilution et séchage par air comprimé des différents substrats modifiés de silicium. Ces résultats ont été comparés aux angles de contacts obtenus pour le silicium de référence et la couche de SOC. Afin d'obtenir des mesures d'angles de contact fiables, cinq mesures ont été faites pour chacun des solvants. Les angles de contact mesurés pour chacune des couches sont répertoriés dans le tableau ci-après (Tableau III-1).

Le silicium de départ présente un angle de contact assez faible ($<10^\circ$ avec l'eau) caractéristique d'une couche très hydrophile. La couche de SOC présente un angle de contact plus hydrophobe de 50° .

Les mesures d'angles de contact nous ont permis d'observer que la surface reste assez hydrophile après un « greffage » de la carboxyméthyl cellulose (CMC) sur l'échantillon de silicium ($14,9^\circ$ avec l'eau), alors que les oligosaccharides plus petits et fonctionnalisés en bout de chaîne par un groupement alcyne (XGO-alcyne) n'ont pas permis de modifier de manière triviale l'hydrophilie de la surface après lavage. En effet, dans les deux cas, la surface est légèrement plus hydrophobe que le substrat et les matériaux de départ. Ceci peut être caractéristique d'une contamination de la surface liée à une dégradation thermique des matériaux. Ceux-ci vont se déshydrater et former des composés carbonés moins hydrophiles. Les matériaux hydrophobes ont permis la modification de la surface en la rendant moins hydrophile dans le cas des oligosaccharides acétylés AcXGO (angle de contact de $47,7^\circ$ avec

l'eau), et très hydrophobe dans le cas du PDMS (angle de contact de 100° avec l'eau). Le mélange d'homopolymère AcXGO/PDMS de composition proche de celle du BCP_{5K} a donné des valeurs d'angle de goutte légèrement inférieures.

Tableau III-1 Mesures d'angle de contact avec l'eau des couches épaisses après recuit et des couches résiduelles après lavage.

Couche	Angle de goutte avec l'eau de la couche épaisse (°)	Angle de goutte avec l'eau de la couche mince (°)
Si de référence	<10	
SOC	50	
CMC	9,1	14,9
XGO-alcyne	9,1	22,0
AcXGO	81,8	47,7
PDMS	91,2	100
AcXGO/PDMS (32/68)	92,3	98

Cette première étude semble indiquer que le PDMS fonctionnalisé OH en bout de chaîne, se greffe plus facilement à la surface de l'échantillon de silicium que les oligosaccharides acétylés.

III.2.2.2 Analyses MIR (Multiple Internal Reflection) des substrats après rinçage

Afin de savoir si le matériau a bien été greffé sur la surface de silicium nous avons fait des analyses de spectroscopie infrarouge en utilisant le principe de réflexion interne multiple (MIR).

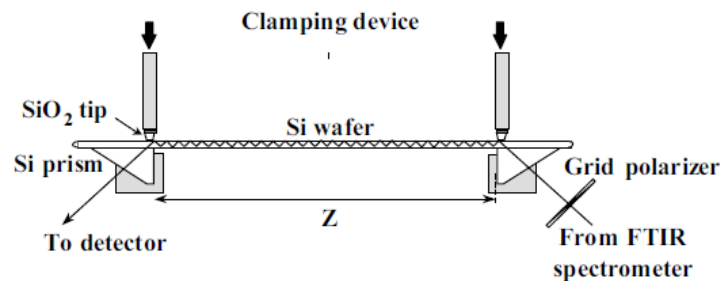


Figure III-4 Dispositif d'analyse MIR

Le dispositif d'analyse MIR (Rochat et al., 2003) se compose d'une plate-forme sur laquelle deux prismes de silicium coupleurs sont montés. La distance Z entre les deux prismes peut

varier de 5 mm à la longueur complète de l'échantillon. L'échantillon de silicium est posé horizontalement sur les prismes. Deux pointes de pression d'oxyde de silicium permettent de maintenir un contact étanche entre le prisme et l'échantillon. Un faisceau polarisé S IR provenant d'un spectromètre Bruker IFS FTIR 55 est dirigé sur la zone de couplage du prisme d'entrée qui assure un effet tunnel optique à l'intérieur du substrat (Figure III-4).

Les dimensions des bandes du substrat de silicium poli double face (1,5 x 8 cm) ont été choisies afin de permettre une réflexion interne multiple du rayonnement IR augmentant la sensibilité à chaque réflexion et favorisant la détection des fonctions caractéristiques des couches résiduelles (très fines). Le spectre infrarouge du silicium de référence n'est pas présenté mais a servi de blanc pour les mesures.

Le spectre MIR de la couche résiduelle de CMC (Figure III-5) présente un large signal entre 3500 et 3000 cm^{-1} caractéristique des liaisons hydrogène des groupements hydroxyl en β des carbones C^3 ($\text{C}^3\text{-CH}_2\text{-OH}$). La bande à 2900 cm^{-1} est attribuée aux hydrogènes des fonctions alcanes (CH_2 , CH , ...). La bande à 1590 cm^{-1} confirme la présence du groupement COO^- de la fonction carboxyle (Su et al., 2010). Ainsi, les bandes observées pour la couche résiduelle de CMC (MIR) sont les mêmes que celles obtenues en FTIR pour la couche épaisse.

Il semblerait donc que la carboxyl methyl cellulose soit encore présente sur la surface de silicium après le procédé de recuit thermique et de rinçage.

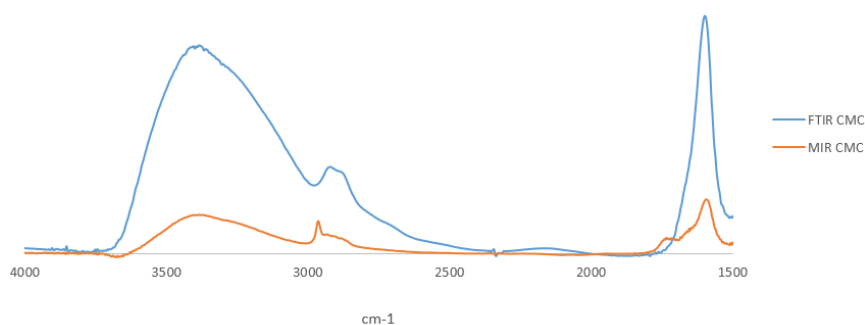


Figure III-5 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de CMC (bleu) et MIR de la couche résiduelle de CMC (orange).

Le spectre MIR de la couche résiduelle de XGO-alcyne (Figure III-6) présente comme le spectre FTIR de la couche épaisse de ce même oligosaccharide, une bande large à 3300 cm^{-1} caractéristique des groupements hydroxyles (OH), une bande plus petite à 2900 cm^{-1}

correspondant au signal des liaisons C-H des groupements alcanes. La bande forte à 1640 cm^{-1} est attribuée à l'élongation de la liaison C=O du groupement amide tertiaire.

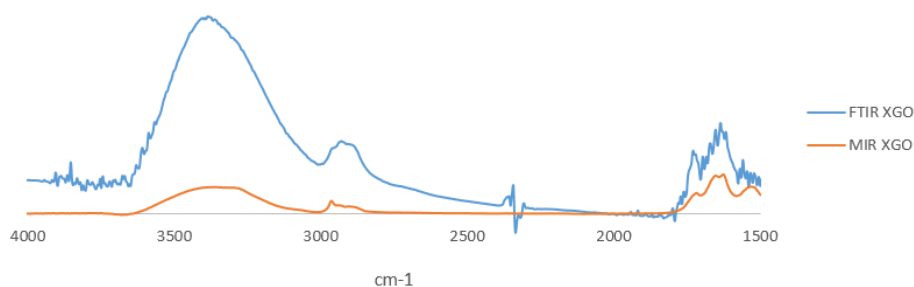


Figure III-6 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de XGO-alcyne (bleu) et MIR de la couche résiduelle de XGO-alcyne (orange).

Le spectre MIR de la couche résiduelle de oligosaccharides acétylés de Xyloglucane (AcXGO) (en orange) présente une bande à 3300 cm^{-1} caractéristique de la présence d'eau (Figure III-7). Cette bande est plus fine dans le cas du spectre MIR (en bleu) obtenu pour la couche résiduelle d'AcXGO. La molécule ne présentant pas de groupements hydroxyles OH et l'angle de contact pour cette surface étant plutôt hydrophile (47° avec l'eau) la présence de cette bande serait due à une condensation de l'eau sur la surface. Le spectre MIR (orange) présente une bande à 2900 cm^{-1} attestant de la présence des fonctions alcanes, comme observé pour la couche de départ (FTIR en bleu). La bande à 1720 cm^{-1} est caractéristique des fonctions ester des groupements acétates et la présence du groupement cétone en α de l'atome d'azote est confirmé par la bande à 1640 cm^{-1} .

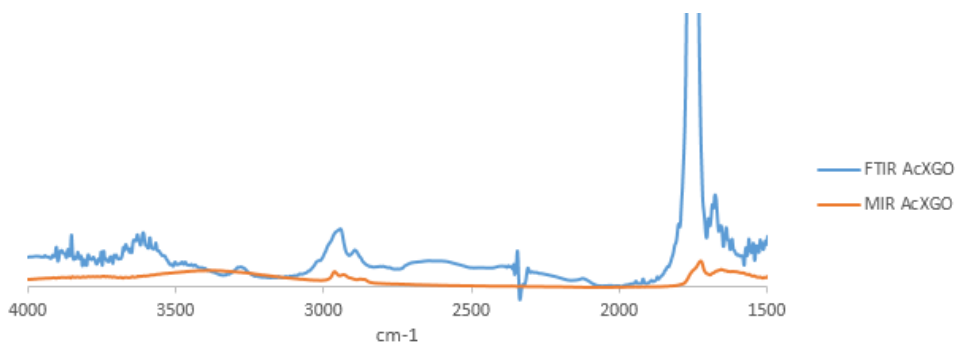


Figure III-7 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de AcXGO (bleu) et MIR de la couche résiduelle de AcXGO (orange).

Le spectre MIR de la couche résiduelle de PDMS_{5K}-OH présente une bande à 2900 cm^{-1} caractéristique des fonctions alcanes (Figure III-8). La bande à 1730 cm^{-1} caractéristique des groupements C=O n'est pas attendue est proviendrait d'impuretés.

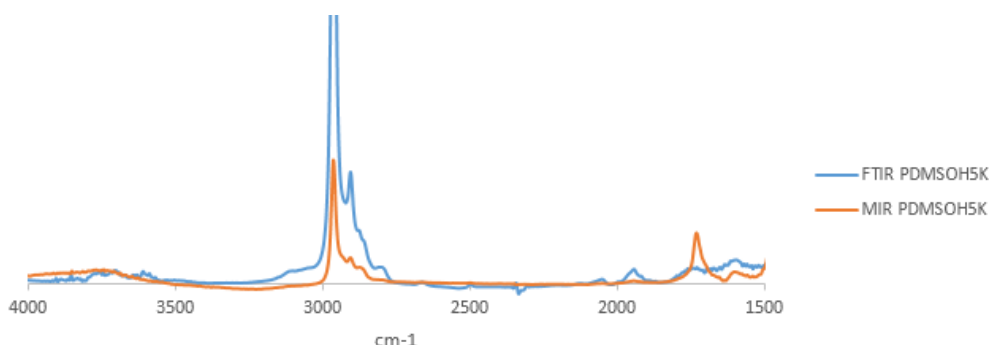


Figure III-8 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de PDMS (bleu) et MIR de la couche résiduelle de PDMS (orange).

Le spectre MIR de la couche résiduelle du mélange d'homopolymères AcXGO/PDMS_{5K}-OH (32/68) présente une bande à 2900 cm⁻¹ caractéristique des fonctions alcanes (Figure III-9). La bande à 1720 cm⁻¹ est caractéristique des groupements C=O des fonctions acétate du bloc saccharidique acétylé.

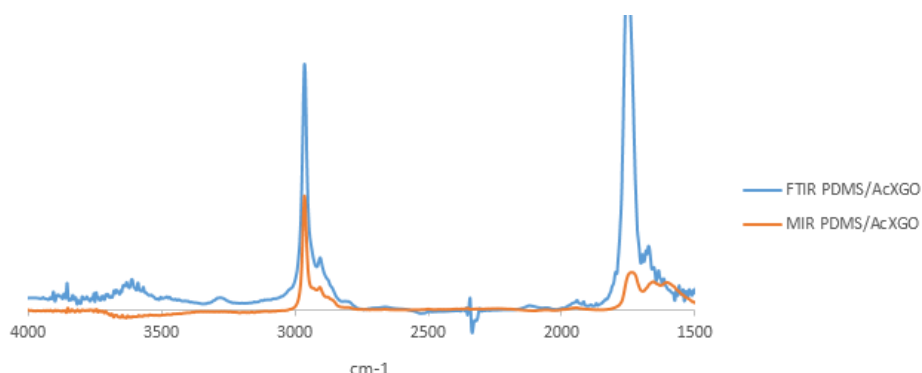


Figure III-9 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse du mélange de AcXGO/PDMS (bleu) et MIR de la couche résiduelle du mélange de AcXGO/PDMS (orange).

Les analyses MIR ont démontré que, après recuit et rinçage des couches épaisses, une couche résiduelle est bien présente sur le substrat de silicium pour l'ensemble des polymères évalués. Il est important de savoir si les couches minces obtenues sont greffées de manière covalente à la surface du silicium ou adsorbées. Afin de connaître l'état de ces couches et de valider le greffage de nos matériaux avec l'échantillon de silicium, des mesures d'épaisseur des films et des analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été faites sur certains échantillons.

III.2.2.3 Analyses XRR déterminant l'épaisseur des couches résiduelles

Des mesures XRR ont été faites sur l'ensemble de ces échantillon afin de connaître l'épaisseur des couches résiduelles et de valider le greffage des blocs sur le substrat de silicium. Les spectres XRR des différents échantillons sont présentés dans la Figure III-10.

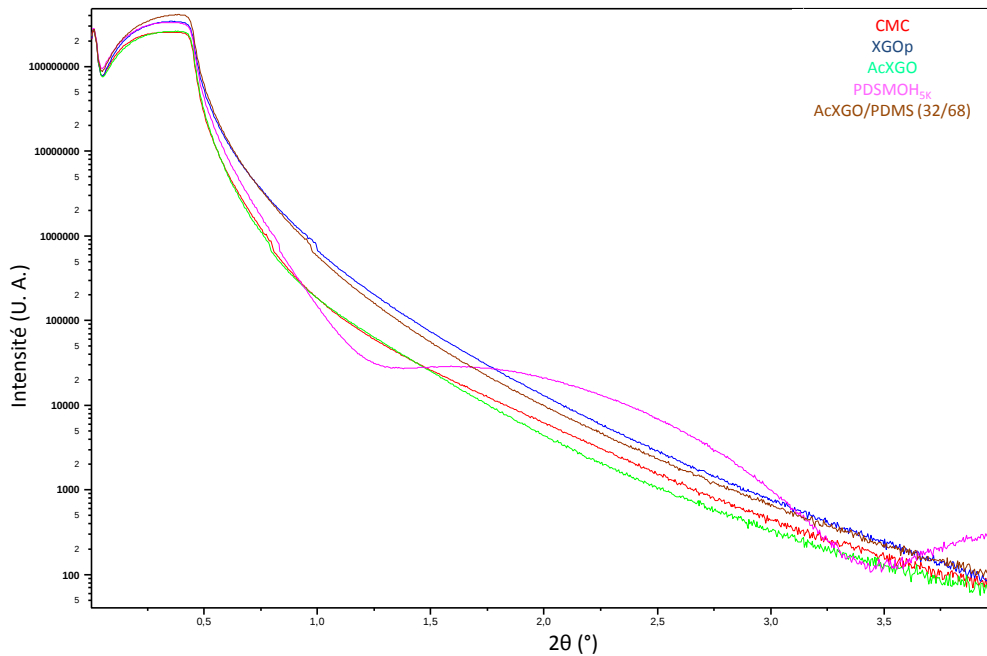


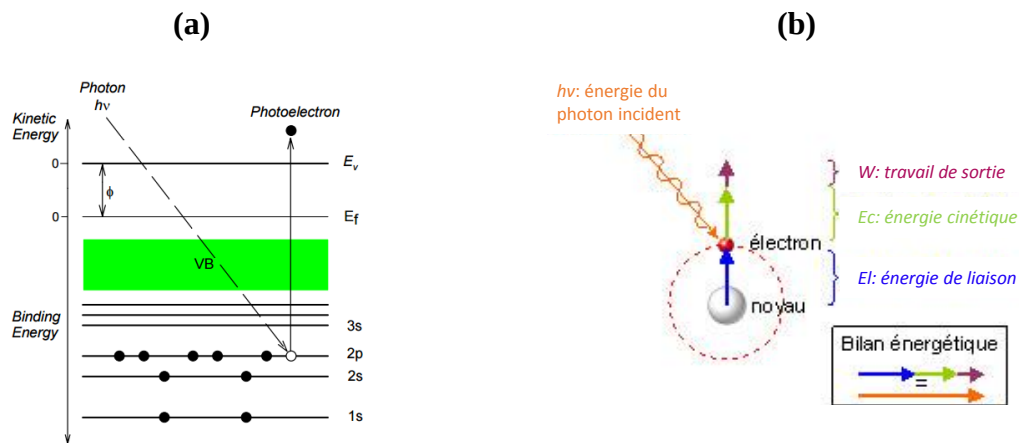
Figure III-10 Spectre XRR des différentes couches résiduelles sur substrat de silicium.

Seule la couche résiduelle de PDMS_{5K}-OH semble être greffée de manière covalente au substrat de silicium puisqu'elle donne une épaisseur homogène de 5 nm. En effet, les mesures XRR obtenues pour les autres matériaux ne présentent pas d'oscillations périodiques permettant de déterminer l'épaisseur des couches résiduelles. Cependant nous avons vu que les différentes couches résiduelles présentaient un signal en MIR et une variation de l'angle de contact avec l'eau par rapport au silicium de référence. Ainsi on peut penser que les couches résiduelles sont plutôt formées par un phénomène d'adsorption des molécules sur la surface de silicium.

Lorsque des atomes se fixent sur une surface solide dite « absorbante » selon un processus d'interactions (interactions de Van der Waals ou interactions dipolaires) on parle d'un phénomène d'adsorption.

III.2.2.4 Analyses XPS de modification de surface

La composition chimique de surface d'un matériau peut être connue en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) (Geng et al., 2002). Cette technique d'analyse non destructive, permet de sonder le matériau avec une profondeur de quelques nanomètres. La technique XPS permet de connaître la nature des liaisons chimiques et les pourcentages atomiques par traitement des données, elle complète ainsi les informations obtenues en MIR. Son principe repose sur l'interaction des photons d'une source X avec la matière qui rend instables les atomes qui la composent. L'énergie permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils deviennent des photoélectrons qui quittent l'atome avec une énergie cinétique E_c (Figure III-11 a).



III.2.2.4.1 Analyses XPS des couches de AcXGO (oligosaccharides acétylés)

III.2.2.4.1.1 AcXGO - Spectres C1s

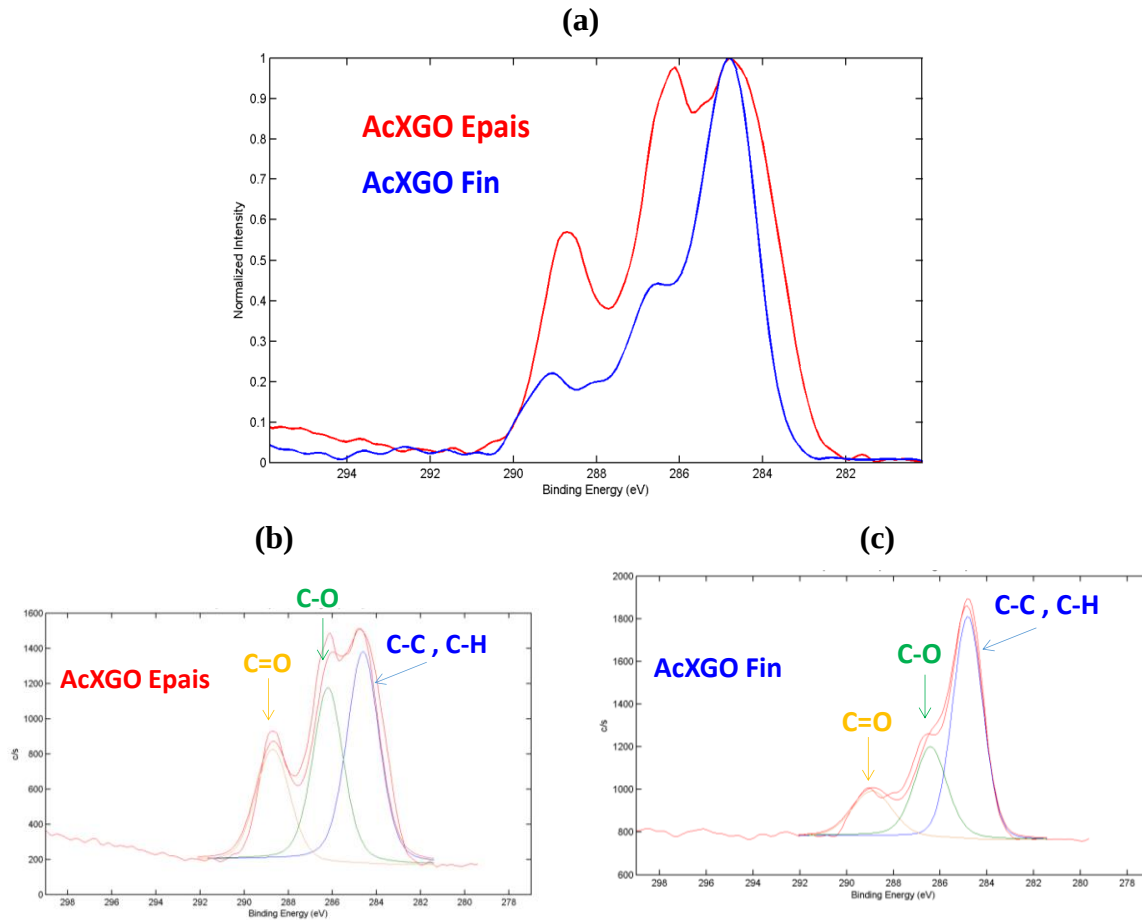


Figure III-12 C1s - (a) Superposition des spectres XPS des couches épaisse et fine de AcXGO. (b), C1s déconvolution des spectres XPS de (b) la couche épaisse et de (c) la couche fine de AcXGO.

La superposition des spectres XPS des couches fines et épaisses de l'AcXGO affirment la présence des mêmes composantes du C1s dans les deux couches d'AcXGO. Cependant les proportions de ces composantes sont différentes comme le confirment les spectres de déconvolution (Figure III-12). La déconvolution des pics permet de déterminer les proportions de chaque carbone (C=O, C-O, C-C et C-H) répertoriées dans le Tableau III-2.

III.2.2.4.1.2 AcXGO - Spectres O1s

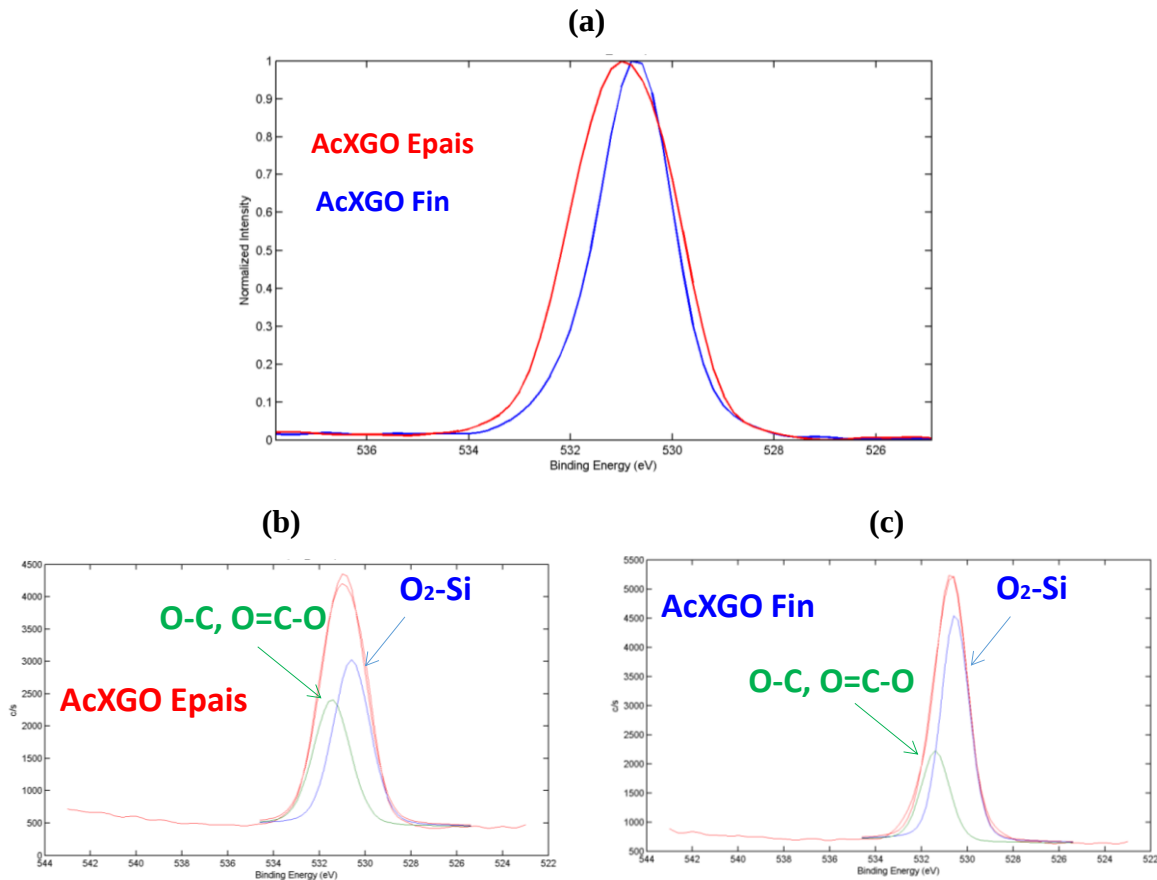


Figure III-13 O1s - (a) Superposition des spectres XPS des couches épaisse et fine de AcXGO. (b), O1s déconvolution des spectres XPS de (b) la couche épaisse et de (c) la couche fine de AcXGO.

Après recuit et rinçage de la couche d'AcXGO, le spectre XPS présente un pic d'énergie, caractéristique de la bande O1s, un peu plus fin (Figure III-13). La déconvolution des spectres permet de distinguer deux composantes de l'oxygène: l'oxygène des fonctions carboxylates et éthers des oligosaccharides acétylés, et celui du substrat SiO₂.

La proportion d'oxygène Si-O₂ sondée est plus importante pour la couche fine du fait de sa faible épaisseur. Ceci a été confirmé par l'analyse du spectre Si2p, où la couche fine d'oligosaccharides présente les composantes du substrat de silicium.

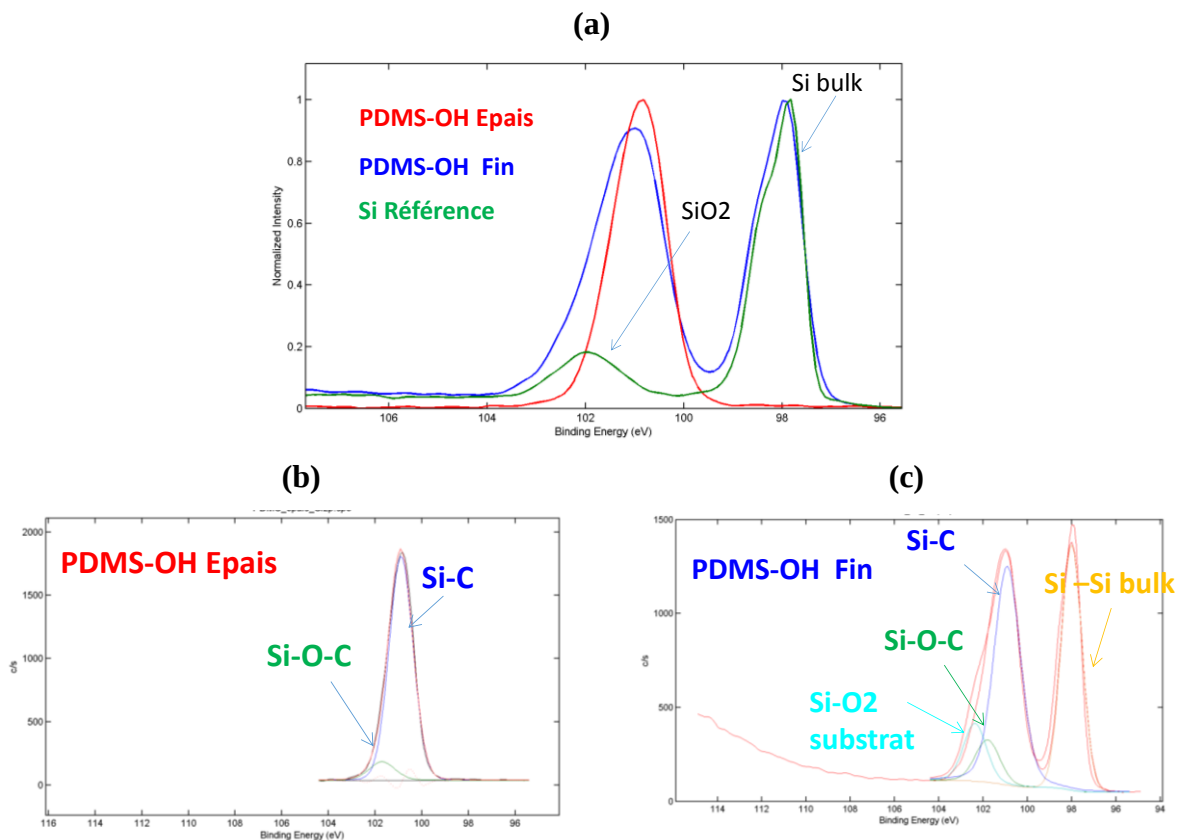
Tableau III-2 Energies des pics caractéristiques des liaisons observées pour les contributions C1s et O1s et les pourcentages des liaisons composant la couche fine ou épaisse de AcXGO.

Couche	C-C, C-H	C-O	C=O	O (C-O)	O (Si-O)
Energie (eV)	284,8	286,4	288,8	531,5	530,5
AcXGO Epais %	27	19	13	18	23
AcXGO Fin %	30	8	6	19	37

Le mélange d'oligosaccharides acétylés DP 7, 8 et 9 présente en moyenne un ratio C/O égale à 1,565. En considérant le spectre C1s on remarque qu'après lavage les contributions C-O et C=O diminuent de moitié par rapport à la contribution C-C. Si on considère les spectres C1s et O1s, le ratio C/O (i.e. C (C-C + C-O + C=O) / O (C-O)) de la couche épaisse d'AcXGO est égale à 3,278 et passe à 2,316 pour la couche fine.

III.2.2.4.2 Analyse XPS des couches de PDMS

III.2.2.4.2.1 PDMS_{5k}-OH - Si2p



La superposition des spectres Si2p du substrat de référence et des couches de PDMS-OH fine et épaisse indique que les contributions supplémentaires observées pour la couche fine de PDMS sont dues à sa proximité avec le substrat (Si substrat à 98eV et SiO₂ à 102eV) (Figure III-14). Les liaisons Si-O, Si-O-C du polymère et celles d'un éventuel greffage sont très proches. Il va donc être difficile de les distinguer les unes des autres contenu d'une résolution en énergie de 0,4 eV. Ainsi la technique XPS n'est pas adaptée à l'analyse du greffage de PDMS sur le substrat de silicium.

III.2.2.4.2.2 PDMS_{5k}-OH - Spectres C1s

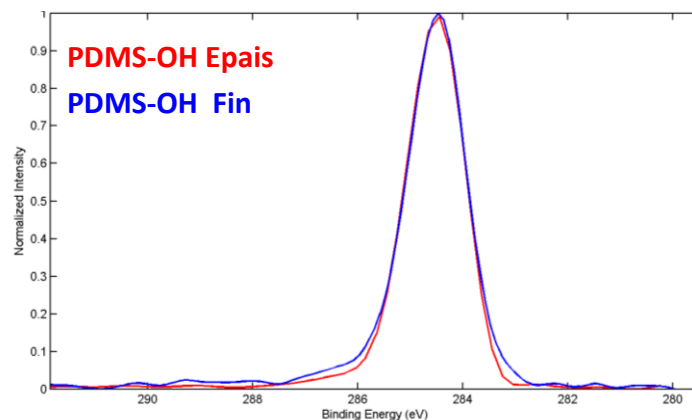


Figure III-15 C1s – Superposition des spectres XPS des couches épaisse (rouge) et fine (bleue) de PDMS-OH.

Les spectres C1s de la couche fine de PDMS-OH présente très peu de différence avec celui de la couche épaisse de PDMS-OH. Les contributions C-Si et C-O semblent donc être en proportion identique entre les 2 types d'échantillons (Figure III-15).

III.2.2.4.2.3 PDMS_{5k}-OH - Spectres O1s

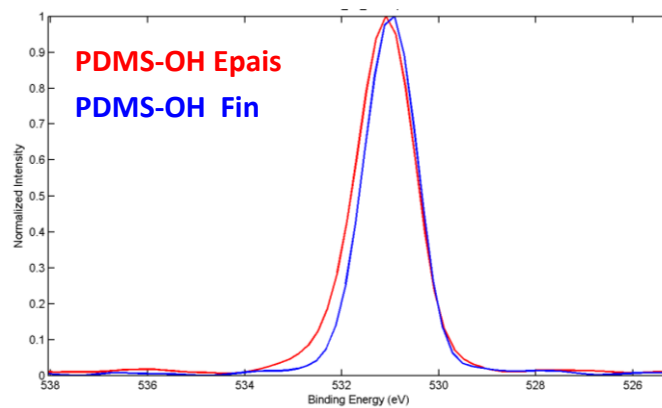


Figure III-16 O1s – Superposition des spectres XPS des couches épaisse (rouge) et fine (bleue) de PDMS-OH.

Du fait que l'on ne voit pas de différences pour le Carbone, on s'attend à ce qu'il n'y ait pas non plus de différences chimiques entre les couches épaisses et fines de PDMS-OH au niveau de l'oxygène. Seule la largeur du pic de l'oxygène pour la couche fine est plus faible, ce qui pourrait indiquer une meilleure "organisation" du polymère et irait dans le sens d'un greffage (Figure III-16).

Ainsi, il semblerait que les analyses FTIR/MIR, XRR et XPS indiquent que seul le PDMS-OH se greffe au silicium de manière covalente avec le procédé utilisé. Le greffage covalent sur le substrat des homopolymères ou des copolymères statistiques à terminaison hydroxyle, est l'une des techniques les plus efficace de modification de surface pour favoriser l'alignement perpendiculaire des domaines formés par auto-assemblages des BCPs (Borah et al., 2013 ; Rasappa et al., 2013).

III.2.2.5 Effet de la modification de surface sur l'organisation du BCP_{5K}

La caractérisation des films minces de BCPs s'est faite en grande partie par microscopie à force atomique (AFM : *Atomic Force Microscopy*). Cette technique de caractérisation de surface permet de visualiser avec une résolution nanométrique la morphologie tridimensionnelle de la surface d'un matériau (conducteur, semi-conducteur, isolants), dans différents milieux (secs, liquides) et à différentes températures.

Son principe de fonctionnement repose sur l'interaction entre la surface de l'échantillon et une pointe sonde nanométrique, fixée sous un micro-levier de raideur donnée. Pendant le balayage, les forces d'interactions pointe-échantillon provoquent une déflexion du micro-levier proportionnelle à l'intensité de la force. La détection de la déflexion se fait de manière optique au moyen d'un faisceau laser dirigé vers l'extrémité du micro-levier et réfléchi vers un système de photodiode à 4 cadrans (Figure III-17).

La caractérisation des films minces par AFM se fera suivant le mode « Tapping », qui est le mode le plus utilisé (vs. mode contact et mode modulation de fréquence). Le micro-levier vibre à sa fréquence de résonance avec une certaine amplitude et lorsqu'il y'a une interaction entre la pointe et l'échantillon, la fréquence change et l'amplitude diminue. C'est donc l'amplitude d'oscillation du micro-levier qui détermine la topographie de la surface.

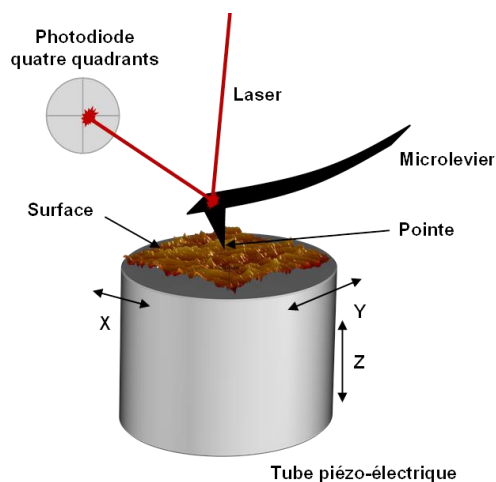
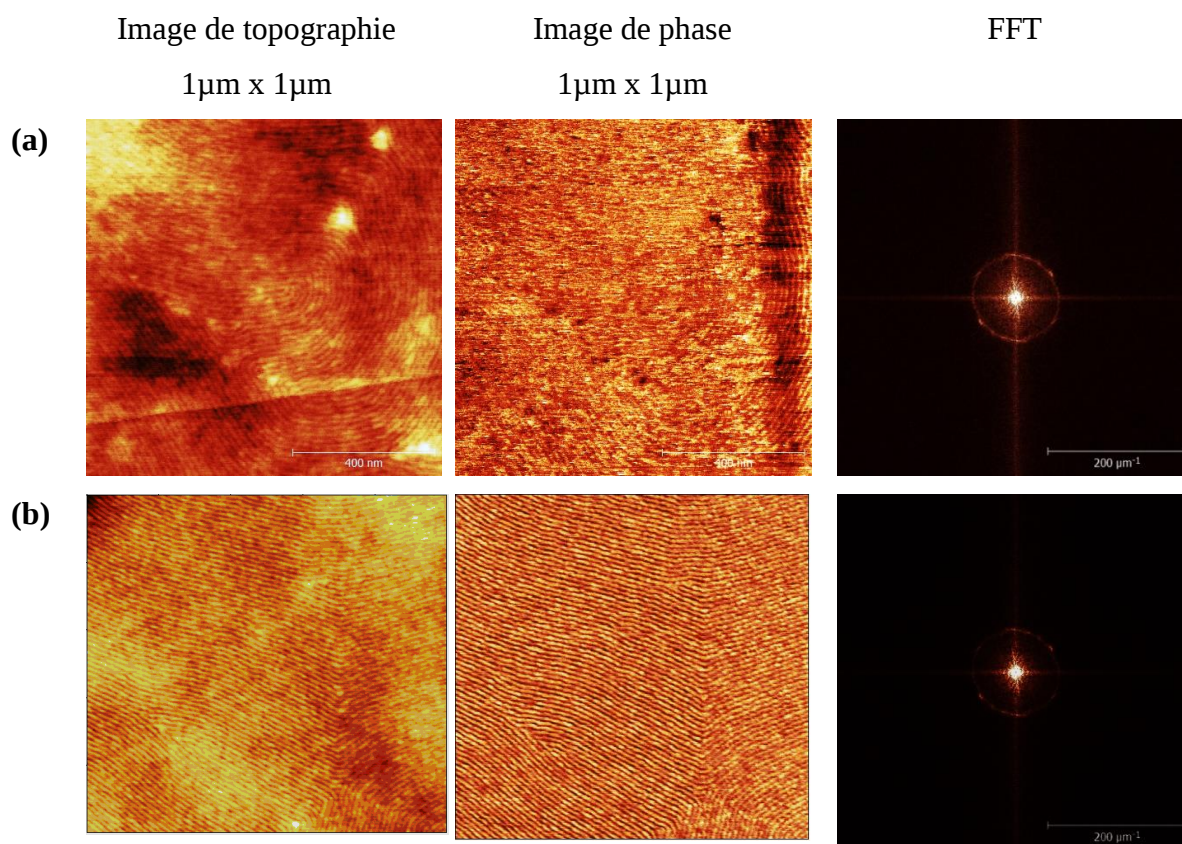
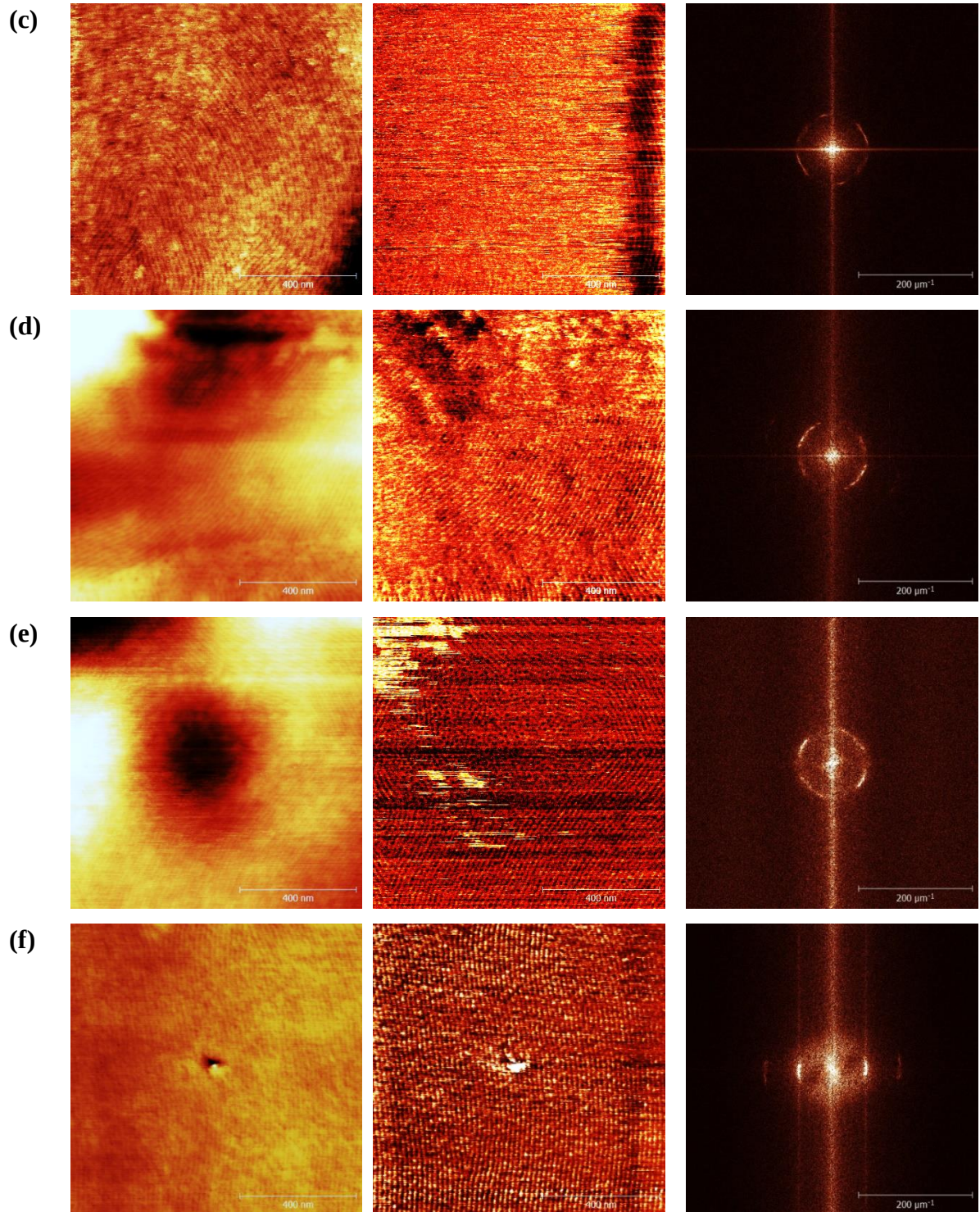


Figure III-17 Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique.

Afin de connaître l'effet de la couche résiduelle sur l'organisation du BCP, une solution de BCP_{5k} 0,5% dans l'acétone a été déposée sur le substrat afin de former un film mince par la technique de spin-coating (vitesse: 2000 rpm). Le film a été recuit thermiquement à 170°C pendant 5 minutes et a subi un plasma O₂ de 2 minutes pour révéler l'organisation. Les structures obtenues sont imagées par AFM et les résultats sont présentés à la Figure III-188.





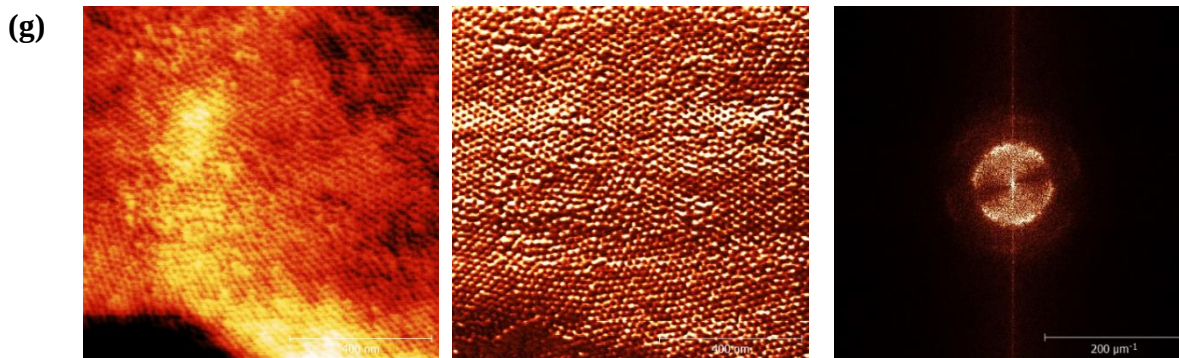


Figure III-18 Images AFM de topographie et de phase et la Transformée de Fourier du film mince de BCP_{5k} après recuit thermique (170°C, 5min) et plasma O₂ (2min) sur différentes couches résiduelles : (a) silicium de référence, (b) couche de SOC, (c) CMC, (d) XGO-alcyne, (e) AcXGO, (f) PDMS_{5K}-OH, (g) mélange d'homopolymères AcXGO/PDMS 32/68.

Les films minces de BCP_{5k} sur le silicium de référence, la couche de SOC et le silicium contaminé à la CMC présentent une organisation cylindrique planaire après recuit thermique et plasma O₂ (Figure III-18 a, b et c). Lorsque la couche résiduelle comporte des oligosaccharides de Xyloglucane acétylés ou non acétylés, certaines zones du film présentent une organisation cylindrique perpendiculaire au substrat (Figure III-18 d et e). En augmentant l'hydrophobicité de la couche résiduelle il est possible d'observer de larges zones présentant une organisation perpendiculaire (Figure III-18 g). En effet, la couche résiduelle formée du mélange d'homopolymères AcXGO/PDMS permet d'observer sur quelques microns des cylindres de 8 nm de diamètre orientés perpendiculairement au substrat. L'organisation perpendiculaire présente cependant de nombreux défauts et n'est pas homogène sur tout l'échantillon. En plus des zones avec une orientation perpendiculaire, le film comporte également des zones où les cylindres sont orientés parallèlement au substrat. Ainsi, le film se compose de zones où les domaines sont dirigés de manière perpendiculaire et parallèle au substrat comme nous le présente l'image AFM à la Figure III-19.

1 μ m x 1 μ m

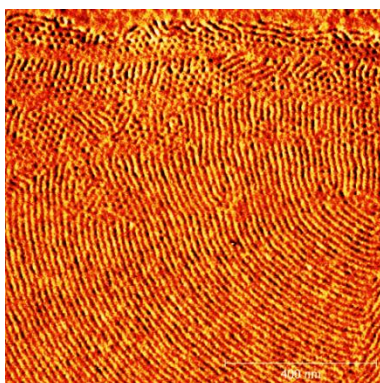


Figure III-19 Image AFM de phase du film mince de BCP_{5K} après recuit thermique (170°C, 5min) et plasma O₂, présentant des zones où les domaines cylindriques sont orientés de manière perpendiculaire et parallèle au substrat.

Ceci s'explique par le fait que la couche résiduelle n'est pas homogène sur tout le substrat dû à la séparation de phase à l'échelle macroscopique des homopolymères durant le recuit thermique.

Les résultats de notre étude de modification de surface pour chaque matériau ont été répertoriés dans le Tableau III-3 de synthèse suivant les différentes techniques utilisées.

Tableau III-3 Synthèse des résultats de modification de surface obtenus par différentes techniques de caractérisation pour chaque matériau

Matériaux	Angle de goutte avec l'eau (°)	Epaisseur mesurée par XRR (nm)	Présence détectée par MIR	Validation du Greffage par XPS	Organisation du film de BCP _{5k}
Si	<10				//
SOC	50				//
CMC	14,9	Non détectée	Oui		//
XGO-alcyne	22	Non détectée	Oui		// et légèrement $\perp$

AcXGO	47,7	Non détectée	Oui	Non	// et légèrement $\perp$
PDMS _{5k} -OH	100	5	Oui	Possible	//
AcXGO/PDMS 32/68	98	Non détectée	Oui		// et $\perp$

Pour conclure sur la modification de surface, nous n'avons pas montré des résultats fructueux quant à la formation d'une couche neutre et homogène présentant autant d'affinité pour le carbohydrate que pour le PDMS. L'utilisation d'une couche formée d'un mélange des deux homopolymères (PDMS-OH et AcXGO) de composition proche de celle du copolymère à blocs a permis d'orienter les cylindres formés de manière perpendiculaire au substrat sur certaines zones de l'échantillon malgré une forte défektivité et une orientation parallèle prédominante. Ce résultat préliminaire est encourageant, mais pour des applications lithographiques, il serait intéressant de synthétiser un copolymère statistique AcXGO-*r*-PDMS jouant le rôle de couche neutre pour notre système afin de limiter la défektivité et d'obtenir une orientation perpendiculaire des domaines régulière à longue distance sur l'ensemble du film mince. La formation de cette couche neutre nécessite l'utilisation de monomères de petites tailles pour favoriser l'homogénéité et la neutralité de la couche vis-à-vis des deux blocs. Cette molécule peut être synthétisée par polymérisation par étape en utilisant le diméthyle siloxane et des monosaccharides difonctionnalisables afin de les coupler les uns aux autres (Figure III-20). Néanmoins, il faut pouvoir contrôler l'étape de couplage afin d'obtenir un copolymère statistique de même composition que le copolymère à blocs. Il est aussi nécessaire de protéger une fonction hydroxyle en bout de chaine afin de permettre le greffage sur le substrat de silicium. Et enfin, le copolymère statistique doit présenter une taille de chaine assez courte afin de donner une épaisseur de couche la plus fine possible (<10 nm) et pouvoir transférer les domaines formés dans la couche de niveau inférieur lors de l'étape de transfert.

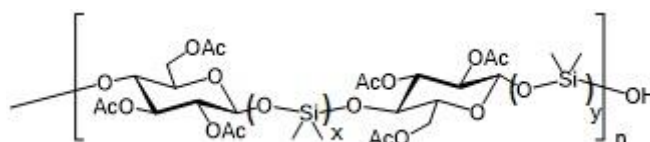


Figure III-20 Structure chimique d'un copolymère statistique AcXGO-*r*-PDMS fonctionnalisé hydroxyle en bout de chaine pour la formation de couche neutre greffable

La synthèse de cette molécule est difficile et longue ainsi par manque de temps nous avons choisi de travailler avec des substrats de type SOC car ils permettent de limiter le démouillage des films minces sur les bords et de former des films homogènes à l'œil nu.

III.2.3 FORMULATION ET DEPOT DU FILM MINCE DE BCP

Dans cette partie nous nous consacrerons à l'étape de formulation et de dépôt de la solution de BCP pour la formation de films minces (étape (3) Figure III-1).

III.2.3.1 Choix du solvant de dissolution

Le copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS se présente sous forme de pâte à température ambiante du fait que la T_g du PDMS (bloc majoritaire) est très basse ($T_{g(PDMS)} = -50^\circ\text{C}$). Afin de former des films minces réguliers, il faut dans un premier temps dissoudre la pâte dans un solvant adéquate. Le choix du solvant de dissolution repose principalement sur la solubilité des blocs AcXGO et PDMS, et sur la température d'évaporation du solvant de dilution. Le PDMS est majoritaire dans les deux compositions de BCP synthétisées et forme ainsi la « matrice » des copolymères AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} et AcXGO-*b*-PDMS_{5k}. Cependant, le siloxane possède une énergie libre de surface assez faible de 19,8 mN/m (à 20°C), favorisant une affinité avec l'air et un démouillage avec le substrat (Si pur 56,9 ; et SiO₂ 30,4 (Chen et al., 2008); et SOC 50,9mN/m). Afin d'éviter un fort démouillage lors de l'étape de spin-coating, l'acétone et l'acétate d'éthyle ont été choisi en tant que solvants de dissolution pour leur faibles températures d'ébullition ($T_{éb}$ acétone : 56°C, et $T_{éb}$ AcEt : 77°C). Le copolymère doit néanmoins être solubles dans le solvant de dissolution ce qui veut dire que le paramètre de solubilité du solvant de dissolution doit être proche de ceux du PDMS et de l'oligosaccharide acétylé. Le paramètre de solubilité des oligosaccharides de xyloglucanes acétylés n'étant pas connu, nous pouvons avancer qu'il doit être proche de celui de l'acétate de cellulose qui est de 12,27 cal^{1/2}cm^{-3/2} (Archer, 1992). Le paramètre de solubilité du PDMS est quant à lui de 7,30 cal^{1/2}cm^{-3/2} (Lee et al., 2003). Ainsi l'acétone et l'acétate d'éthyle sont de bons solvants de dissolution pour notre système puisque leur paramètre de solubilité sont de 9,92 et de 9,10 cal^{1/2}cm^{-3/2}, respectivement (Lee et al., 2003).

Afin de préparer notre solution de BCP, le produit est d'abord pesé sur une balance de précision puis dilué en masse dans le solvant choisi afin de former des solutions de différentes concentrations massiques (0,2 à 1%).

III.2.3.2 Formation de films minces

Afin de former un film mince, la solution est déposée sur des substrats de quelques cm^2 et subit une étape de « spin-coating » à l'aide d'une tournette. Le spin-coating est une méthode rapide et facile pour générer des films minces et homogènes sur un substrat plat à partir d'une solution donnée. Ce procédé simple permet la mise en forme de couches minces d'épaisseur homogène (Figure III-21). Dans un premier temps, un excès de solution est déposée sur le substrat maintenu par du vide. Le tout est mis en rotation à haute vitesse afin d'étaler la solution sur toute la surface par un effet de centrifugation. La rotation continue, jusqu'à la formation d'un film d'épaisseur homogène. L'épaisseur de la couche est d'autant plus fine que la vitesse de rotation est grande, mais elle dépend aussi de la concentration de soluté et du solvant. La méthode de spin-coating a été décrite dans la littérature (Emslie et al., 1958, Meyerhofer et al., 1978).

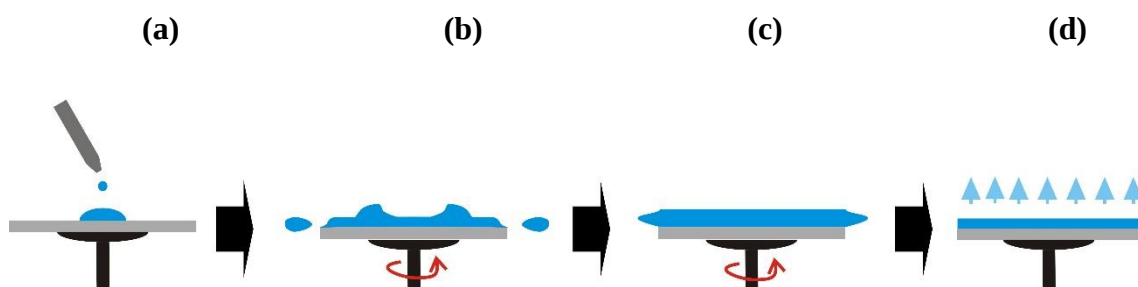


Figure III-21 Les différentes étapes de spin-coating, a) dépôt de la solution de BCP, b) accélération, c) homogénéisation de l'épaisseur du film à l'aide d'une vitesse de rotation stable, d) évaporation du solvant.

Les paramètres de la tournette : vitesse de rotation (rpm : rotations per minute), accélération (rpm.s^{-1}) et temps de rotation (s) seront modulés pour générer différentes épaisseurs de film. Celles-ci seront contrôlées par mesures de réflectivité des rayons X (XRR : *X-Ray Reflectivity*).

III.2.3.3 Caractérisation des films minces avant recuit

Les morphologies des films minces de BCP_{3,4K} et BCP_{5K} après dépôt à la tournette sur un substrat de silicium de la solution de AcXGO-b-PDMS dans l'acétone sans recuit sont présentés à la Figure III-22. Les images de topographie obtenues par microscopie à force atomique (AFM) ne révèlent pas d'organisation pour les deux compositions cependant les coupes témoignent de la présence de pas d'une dizaine de nanomètres pour chacune des morphologies. L'évaporation rapide du solvant est dans un premier temps due à sa température d'ébullition basse. Elle est accélérée par le flux laminaire présent en salle blanche. Cette évaporation rapide du solvant ne

donne pas assez de temps aux chaînes pour se structurer et donner un film mince homogène. De plus, le substrat de silicium utilisé à « nu » (sans traitement complémentaire) ne favorise pas la formation d'un film d'épaisseur homogène. Ainsi des variations d'épaisseur avec une amplitude de plusieurs dizaines de nanomètres sont observées (Figure III-22).

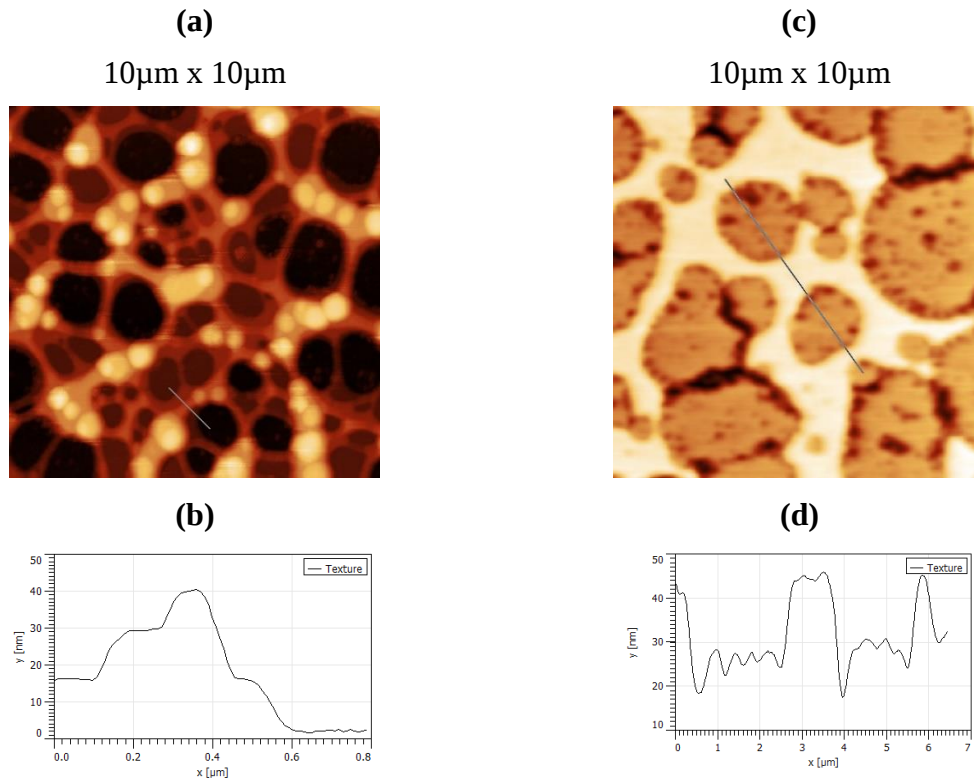


Figure III-22 Analyse par AFM mode contraste de topographie de l'organisation des films minces de (a) AcXGO-*b*-PDMS_{3,4K} (et (b) texture donnée par coupe) et (c) AcXGO-*b*-PDMS_{5K} (et (d) texture donnée par coupe).

Des films minces de BCP ont été formés à partir d'une solution dans l'acétate d'éthyle et ont présenté une meilleure homogénéité à l'œil nu et une micro-séparation de phase après plasma O₂ (Figure III-23).

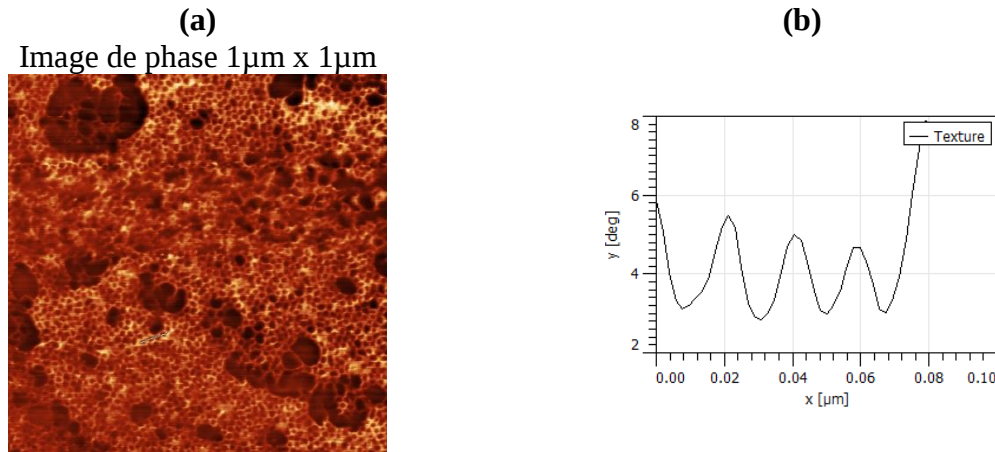


Figure III-23 (a) Image AFM de phase d'un film de BCP_{5k} après dépôt par spin-coating et (b) vue en coupe.

III.2.3.4 Caractérisation des épaisseurs films minces de BCP

La plupart des applications technologiques de films minces nécessitent des films d'épaisseur définie. Ceci est dû au fait que une grande partie des propriétés de films minces dépend de l'épaisseur. Par conséquent, la détermination de l'épaisseur du film avec précision est cruciale pour ces technologies. La technique de réflectivité des rayons-X (XRR) permet la détermination d'épaisseur de film comprise entre 2 à 200 nm avec une précision de l'ordre de 3 Å. Cette technique analytique est non destructive, sans contact et est également utilisée afin de déterminer la densité et la rugosité de films mono- et multicouches.

Lors d'une mesure de réflectivité, un faisceau incident I_0 de rayons X est dirigé sur la surface de l'échantillon à un angle θ ($0-1^\circ$). Dans les conditions de réflexion spéculaire, le faisceau réfléchi, $I(\theta)$, est détecté par le détecteur ayant une position symétrique au faisceau incident par rapport à la surface (Figure III-24).

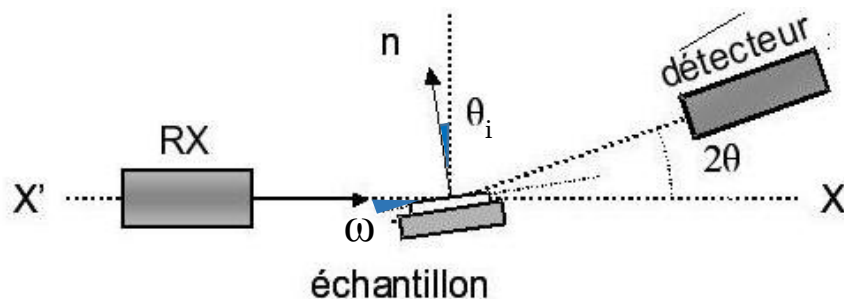


Figure III-24 Principe de mesure de réflectivité des rayons X

Une courbe de réflectivité de rayon X peut se décomposer en deux parties (Figure III-25). Pour de faibles angles d'incidence, on peut observer un plateau. En effet, le faisceau incident est totalement réfléchi lorsque l'angle d'incidence θ_i (égal à ω : défini comme l'angle entre la surface et le rayon incident) est inférieur à l'angle critique θ_c de réflexion totale externe du matériau. Cet angle critique est directement relié à la densité électronique du matériau. Pour $\theta_i = \theta_c$, le faisceau incident pénètre dans le matériau, entraînant une diminution de l'intensité mesurée.

Dans le cas d'une couche déposée sur un substrat, le matériau n'est pas homogène et présente des densités électroniques différentes. Nous avons donc à considérer deux couches, possédant des densités électroniques différentes, entraînant une transmission et une réflexion du faisceau incident différentes.

Dans la seconde partie du spectre, lorsque $\theta_i > \theta_c$, les oscillations observées sont le résultat de l'interférence constructive entre les ondes réfléchies aux 2 interfaces (l'interface air-matériau et matériau-substrat). Ces franges d'interférence permettent de connaître les caractéristiques du film et de ces couches. La périodicité des franges est proportionnelle à l'épaisseur du film, la chute d'intensité est proportionnelle à la rugosité du film. L'amplitude des franges est proportionnelle à la densité des couches supérieures et inférieures (Figure III-25).

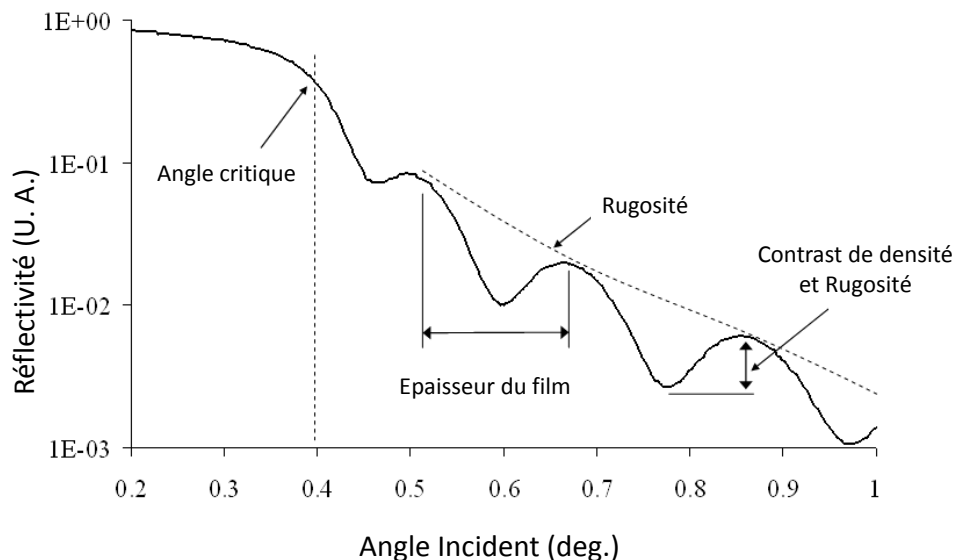


Figure III-25 Interprétation d'un spectre XRR.

Avant d'utiliser la technique XRR pour évaluer l'épaisseur de film de BCP, il est donc important de déterminer la densité de chacun des blocs.

L'angle critique d'un matériau et sa densité sont reliés suivant l'équation (III-1). L'angle critique θ_c est proportionnel à la longueur d'onde λ du rayonnement et à la racine carrée de la densité de surface ρ tel que (Meškauskas and Kauno, 2008):

$$\theta_c = \lambda \sqrt{\rho} \quad (III-1)$$

La mesure de densité nécessite l'étude d'une surface plane et homogène. La mesure de densité du poly(diméthylsiloxane) a été faite sur le PDMS_{5k}-OH commercial de masse 5000g/mol (Figure III-26). Or, le PDMS utilisé ne permet pas de former un film homogène par spin-coating sur un substrat de silicium dû à la faible masse molaire de la molécule ainsi que sa faible affinité avec le substrat provoquant un fort démouillage. Ainsi, nous avons choisi de déposer le PDMS_{5k}-OH dans une cuve en Aluminium afin de former une surface plane, et d'irradier la surface du matériau avec un faisceau de rayons-X de longueur d'onde $\lambda = 0,154 \text{ nm}^{-1}$. L'angle critique du matériau est déterminé par le point d'inflexion de la courbe d'intensité en fonction de l'angle incident.

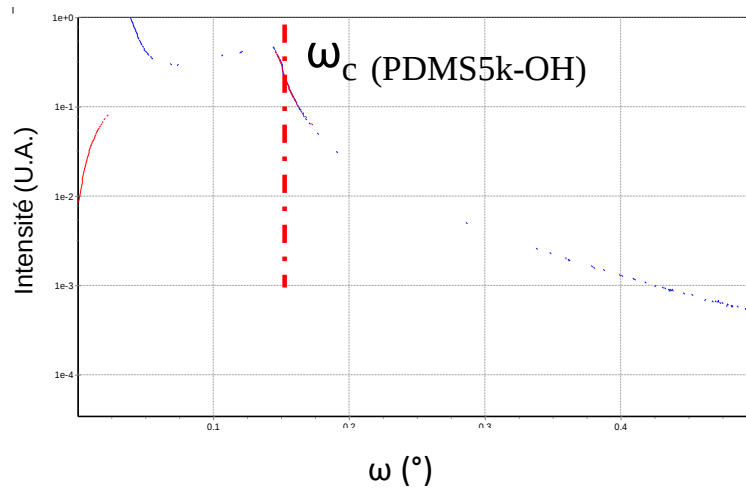


Figure III-26 Signal XRR du PDMS_{5k}-OH

L'angle critique ω_c du PDMS mesuré est de $0,156^\circ$ donnant une densité de $0,955 \text{ g/cm}^3$ en accord avec la littérature ($0,97 \text{ g/cm}^3$ (Bates, 1949)).

Dans le cas du carbohydrate AcXGO nous avons choisi d'étudier le matériau sous forme de film mince déposé sur un substrat de silicium. En effet, un film homogène d'AcXGO a été

formé par dépôt et spin-coating d'une solution de 2% d'AcXGO dans l'acétate d'éthyle, puis a été sondé par irradiation de rayons-X en incidence rasante avec λ égale à $0,154 \text{ nm}^{-1}$.

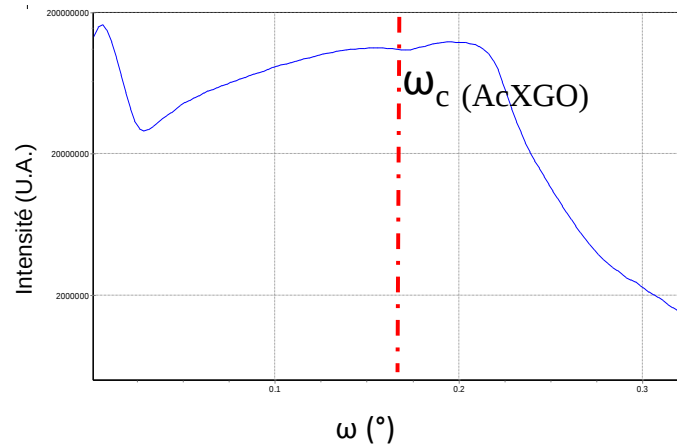


Figure III-27 Signal XRR du film d'AcXGO sur un substrat de Silicium

Les signaux correspondant au substrat de silicium et au film d'AcXGO étant confondus, l'angle critique du carbohydrate a été déterminé grâce au point d'inflexion de la courbe d'intensité en fonction de l'angle d'incidence. Ainsi, l'angle critique du matériau ω_c est de $0,164^\circ$ donnant une densité de $1,15 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ (Figure III-27). A titre comparatif, la densité de la triacétate de cellulose est de $1,27\text{-}1,29 \text{ g/cm}^3$ (Malm et al., 1947) alors que la cellulose possède une densité de $1,48\text{-}1,49$ et $1,58\text{-}1,60 \text{ g/cm}^3$ lorsqu'elle est amorphe ou cristalline respectivement (Sun, 2005).

La technique de réflectivité des rayons-X a permis de faire la calibration des épaisseurs de films minces de BCP. Le Tableau III-4 référence les différentes épaisseurs obtenues pour les systèmes AcXGO-b-PDMS_{5k} appelé BCP_{5k} et AcXGO-b-PDMS_{3,4k} appelé BCP_{3,4k} en fonction de la concentration de la solution, de la vitesse de spin-coating et du solvant de dissolution.

Tableau III-4 Epaisseurs des films minces de BCP sur substrat de Silicium déterminées par XRR, en fonction du BCP, du solvant de dilution, de la concentration de la solution et de la vitesse de rotation.

BCP	Solvant	Concentration massique %	Vitesse (rpm)	Epaisseur (nm)
BCP _{5k}	EtAc	0,1	1000	/
BCP _{5k}	EtAc	0,2	1000	<5
BCP _{5k}	EtAc	0,5	1000	29
BCP _{5k}	EtAc	0,5	1500	28

BCP _{5k}	EtAc	1	1500	50
BCP _{5k}	Acétone	1	2000	54
BCP _{5k}	Acétone	1	1500	45,5
BCP _{5k}	Acétone	0,5	1000	40
BCP _{5k}	Acétone	0,5	1500	36
BCP _{5k}	Acétone	0,5	2000	35,4
BCP _{3,4k}	Acétone	1	2000	73,5
BCP _{3,4k}	Acétone	0,8	1500	43

L'épaisseur du film est très dépendante de la concentration : en effet, plus la solution est concentrée plus le film sera épais. Cependant on remarque que pour une même concentration de BCP en solution, l'épaisseur ne diminue pas avec la vitesse de la tournette mais augmente. Ceci s'explique par une évaporation rapide des solvants volatiles, favorisée par la vitesse de spin-coating et le système de filtration de l'air en salle blanche. Plus la rotation de la tournette sera élevée plus le solvant va s'évaporer et figer le film lui donnant une forte épaisseur.

III.2.4 AUTO-ASSEMBLAGE DES BCPs ET CARACTERISATION

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'auto-assemblage des films minces de BCP. Nous verrons notamment quel type de recuit est le plus optimal pour permettre une micro-séparation de phase rapide et de bonne qualité.

III.2.4.1 Essais de recuit sous vapeur de solvant (SVA : Solvent vapor annealing)

Le recuit sous vapeurs de solvant (SVA) peut être une technique très utile de recuit des films minces de BCP, notamment lorsque la transition ordre-désordre (ODT) des BCPs est difficile à observer expérimentalement en raison des limites de stabilité thermique, ce qui est généralement le cas des BCPs de forte incompatibilité (high- χ) ou de grande masse moléculaire. Le SVA de films minces de BCP est une technique souvent utilisée pour ces matériaux comme le montre par exemple les résultats obtenus par le groupe de Russell, où l'auto-assemblage de films minces de polystyrène-*b*-polyéthylène (PS-*b*-PEO) permet la formation de cylindres de PEO ordonnés dans une morphologie hexagonale dans une matrice PS après recuit sous vapeurs de benzène (Kim et al., 2004). Ce recuit offre plusieurs avantages par rapport à un recuit thermique. En effet, le SVA est généralement une méthode de recuit efficace pour réduire les défauts par rapport à un recuit thermique pour un BCP de même masse moléculaire. De plus,

les vapeurs de solvants tempèrent les énergies de surface à l'interface polymère/air et agit comme une couche neutre. Des microdomaines de type lamellaires et cylindriques ont été obtenus perpendiculairement à la surface en utilisant uniquement un recuit sous vapeurs de solvant sans couche de neutralisation sur substrat de silicium (Park et al., 2008). Néanmoins le recuit sous vapeurs de solvant nécessite souvent des temps de recuit longs (Qiang et al., 2014).

Afin de connaître l'effet du recuit sous vapeur de solvant sur la micro-séparation de phase du système AcXGO-*b*-PDMS, nous avons réalisé trois recuits sur des films minces de BCP_{5k} en utilisant différents solvants.

Le système étant complètement hydrophobe, le recuit sous vapeur de solvant ne nécessite pas le mélange de différents solvants. Le THF a été choisi pour son paramètre de solubilité proche de celui du PDMS, sa température d'ébullition est cependant basse (66°C). L'acétate d'éthyle possède une température d'ébullition plus élevée (77,1°C) et pourrait avoir une affinité plus forte avec le bloc carbohydre due à la présence commune des groupements acétates. Ces deux solvants présentent une température d'ébullition suffisamment basse pour permettre l'élimination du solvant après recuit à température ambiante. A contrario, nous avons choisi comme troisième solvant, le PGMEA (Propylene glycol monomethyl ether acetate) car il possède une température d'évaporation plus élevée (146°C) limitant les effets de démouillage du film.

Les recuits sous vapeurs de solvant ont été réalisés suivant le dispositif expérimental décrit en Figure III-28.

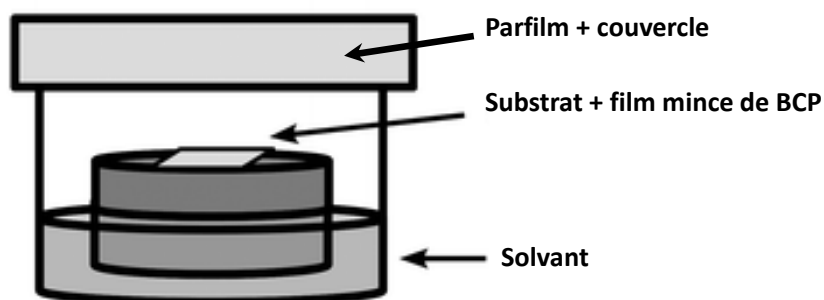


Figure III-28 Dispositif expérimental du recuit sous vapeur de solvant.

L'échantillon est posé dans un récipient en verre au fond duquel est placé le solvant de recuit, l'échantillon est surélevé grâce à un support, le tout est fermé hermétiquement grâce à du parafilm sur lequel est posé un couvercle en verre.

Les films minces d'une trentaine de nanomètres ont été formés par spin-coating d'une solution de BCP_{5k} dans l'acétate d'éthyle sur un substrat de SOC. Les films minces ont été recuits sous vapeur de solvants pendant 16 heures et passés au plasma O₂ pendant 2 minutes afin de révéler l'organisation. Les images AFM de topographie des films minces de BCP_{5k} recuits sous vapeurs de solvant ne présentent pas d'organisation (Figure III-29).

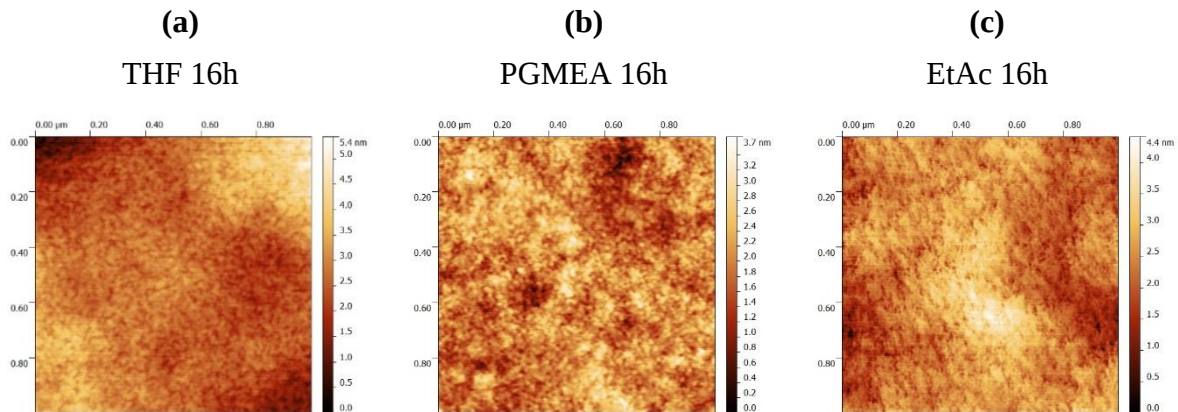


Figure III-29 Images AFM 1μm x 1μm de topographie des films minces (30 nm d'épaisseur) de BCP_{5k} après 16h de recuit sous vapeur de (a) THF, (b) PGMEA, et (c) Acétate d'éthyle.

III.2.4.2 Traitement thermique

Comme cela a été explicité dans le Chapitre I, l'organisation des motifs au sein du film via traitement thermique, nécessite la double condition :

$$T_g < T_{\text{process}} < T_{\text{ODT}} \& T_{\text{deg}}$$

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II, les températures de transition vitreuse (T_g) et de dégradation (T_{deg}) du BCP sont délimitées par les températures caractéristiques du bloc oligosaccharidique.

Ainsi les températures de recuit des films minces devront valider la condition:

$$68^{\circ}\text{C} < T < 260^{\circ}\text{C} \text{ pour le BCP}_{5k}$$

$$\text{et, } 80^{\circ}\text{C} < T < 210^{\circ}\text{C} \text{ pour le BCP}_{3,4k}$$

Afin de donner de la mobilité aux chaînes et de préserver la qualité du matériau, les films sont recuits à des températures intermédiaires (entre T_g et T_{deg}) sur une plaque chauffante. Nous

avons choisi la température de 170°C pour le recuit thermique avec un temps de recuit de 5 minutes. Les images AFM des films minces des copolymères BCP_{5K} et BCP_{3,4K} recuits à 170°C pendant 5 minutes et révélés par un plasma O₂ de deux minutes, sont présentées à la Figure III-30. Les films minces présentent une microséparation de phase évidente permettant d’observer des cylindres (BCP_{5K}) et des lamelles (BCP_{3,4K}) orientés de manière parallèle au substrat de silicium. Les coupes permettent de déterminer les périodes des systèmes qui sont de 14 et 11nm environ pour les BCP_{5K} et BCP_{3,4K} respectivement.

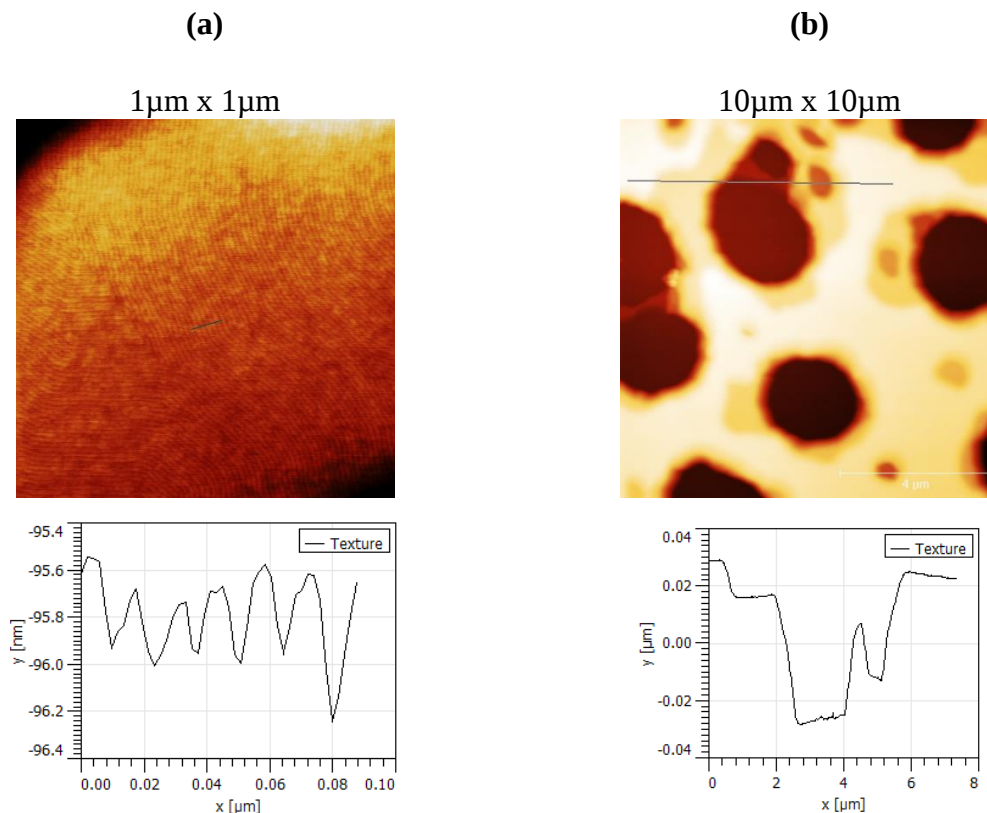


Figure III-30 Images AFM de topographie des films minces de (a) BCP_{5k} et (b) BCP_{2k} après recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes et plasma O₂ de 2 minutes. Texture donnée par coupe.

Nous verrons dans le prochain chapitre que le temps nécessaire pour établir la micro-séparation des blocs est inférieur à 5 minutes pour ce système. Ceci a d’ailleurs été observé lors des mesures SAXS en température (Chapitre II) où la micro-séparation de phase était déjà présente à température ambiante.

III.2.4.3 Essai de recuit thermique sous vapeur de solvant (Solvo-Thermal Annealing)

Nous avons vu précédemment qu’un recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes, ne favorise pas une organisation perpendiculaire de notre système. Les recuits sous vapeur de solvant

(Chapitre III) n'ont pas non plus donné de résultats fructueux dans ce sens. Ainsi, afin de favoriser une organisation perpendiculaire du film mince de BCP_{5k} de morphologie hexagonale nous avons essayé d'utiliser un recuit thermique à faible température sous vapeur de solvant (*solvo-thermal annealing*). Le PGMEA (propylen glycol monomethyl ether acetate), solvant très utilisé en microélectronique, a été choisi pour faire le test de solvo-thermal annealing. Le dispositif utilisé pour l'expérience consiste en un récipient de verre contenant une quantité de solvant et un support sur lequel est posé l'échantillon. Le récipient est fermé de manière étanche à l'aide d'un parafilm maintenu par un couvercle en verre. Le tout est disposé dans un bain marie à température contrôlée (Figure III-31).

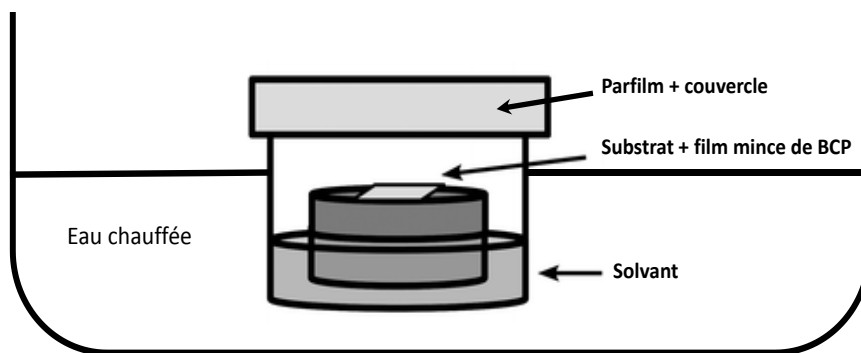


Figure III-31 Dispositif de recuit thermique sous vapeur de solvant.

Le film mince de BCP_{5k} de 30 nm d'épaisseur sur un substrat de SOC a été recuit sous vapeur de PGMEA pendant 5 minutes à 50°C est révélé par plasma O₂ pendant 2 minutes. L'image AFM de phase présente une micro-séparation de phase du film mince de BCP_{5k} suite au traitement. Des « trous » de diamètre inférieur à 10 nm sont observés. La morphologie n'est cependant pas régulière et pas assez définie (Figure III-32). Malgré une rugosité de 5 nm sur certaines zones (Figure III-32 b), le film mince présente un fort démouillage visible en microscopie optique.

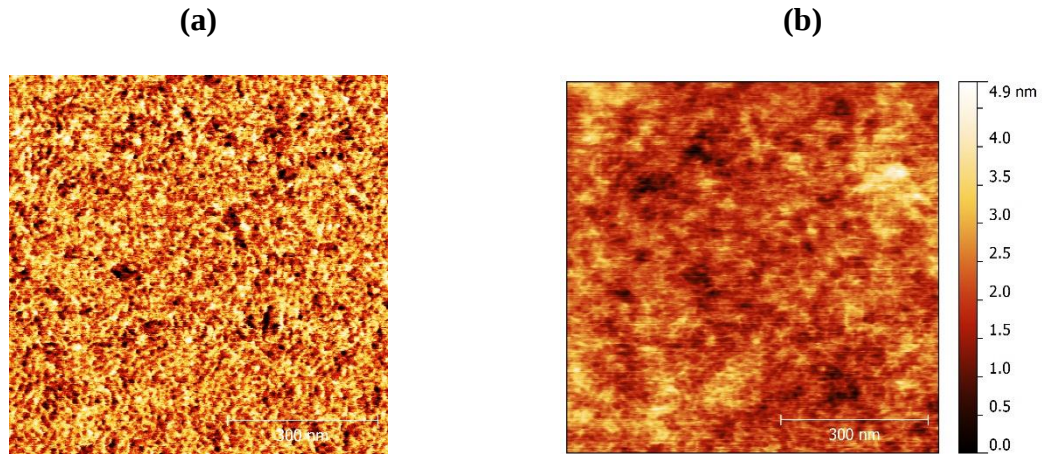


Figure III-32 Images AFM 750nm x 750nm de (a) phase et de (b) topographie d'un film mince de BCP_{5k} recuit à 50°C sous vapeur de PGMEA pendant 5 minutes.

Ainsi pour conclure sur cette partie, nous avons vu que les films minces de BCP AcXGO-*b*-PDMS s'auto-organisent efficacement par recuit thermique rapide (170°C, 5min). Nous verrons dans le chapitre IV l'effet du temps de recuit à température constante, ainsi que l'effet de la température avec des temps de recuit fixes afin d'atteindre la micro-séparation de phase.

III.2.5 REVELATION DE L'ORGANISATION DU FILM MINCE DE BCP

La révélation de la morphologie des films minces de BCP ainsi que la dégradation sélective par plasma seront vues dans cette partie (étape (5) Figure III-1).

III.2.5.1 Détermination de la couche à l'interface film/air

Pour des films minces de copolymères à blocs à base de PDMS, il a été démontré que le PDMS migre à l'interface avec l'air (Jung and Ross, 2007). Cette caractéristique engendre des étapes supplémentaires dans le procédé de transfert des domaines.

Les mesures d'angle de contact avec l'eau de plusieurs films minces (homopolymères et copolymères à blocs) après différents traitements (dépôt, recuit et plasma O₂) ont permis de déterminer et de confirmer lequel des deux blocs a le plus d'affinité avec l'air lors de la micro-séparation de phase du système AcXGO-*b*-PDMS. La composition des films, les conditions de traitement et la réponse obtenue en angle de contact avec l'eau ont été référencés dans le Tableau III-5.

Tableau III-5 Angles de contact (avec l'eau) de plusieurs surfaces de films minces en fonction du traitement subi.

Film	Conditions	Angle de contact avec l'eau (°)
AcXGO	Après dépôt	71,2
	Après plasma O ₂ (1min)	<10
PDMS _{5k} -OH	Après dépôt	100
	Après plasma O ₂ (1min)	<10
Mélange d'homopolymères PDMS _{5k} -OH/AcXGO (68/32)	Après dépôt	80,3
BCP _{5k}	Après dépôt	68,6
	Après recuit (170°C, 5min)	101,2
	Après plasma O ₂ (1min)	<10
	Après plasma O ₂ (2min)	<10
BCP _{3,4k}	Après dépôt	80,4
	Après recuit (170°C, 5min)	95,7
	Après plasma O ₂ (1min)	<10
	Après plasma O ₂ (2min)	<10

Ces mesures confirment dans un premier temps, le caractère hydrophobe des deux homopolymères AcXGO et PDMS. Cependant le polydiméthylsiloxane est plus hydrophobe que les oligoxyloglucanes acétylés (angles de contact avec l'eau : 100° contre 71°). Un traitement plasma O₂ d'une minute suffit pour rendre ces deux surfaces hydrophiles (angle de contact inférieur à 10°). Après dépôt par spin-coating des solutions de BCP, la surface des films présentent un caractère plutôt hydrophobe (68,9° pour le BCP_{5k} et 80,4° pour le BCP_{3,4k}). L'hydrophobicité de ces films s'intensifie après recuit thermique et les angles de contact mesurés sont très proches de celui obtenu avec le PDMS seul (101° pour le BCP_{5k} et 95,7° pour le BCP_{3,4k}). Ces mesures confirment la présence d'une couche de PDMS à l'interface du film avec l'air après micro-séparation de phase.

III.2.5.2 Effet du Plasma oxygène sur le copolymère à blocs

Dans notre étude, le plasma O₂ a été choisi pour sa sélectivité de gravure puisqu'il permet de dégrader le bloc oligosaccharidique totalement organique et de durcir le PDMS inorganique en formant un masque d'oxyde de silicium.

On a vu précédemment que la température de transition vitreuse du PDMS est inférieure à la température ambiante et puisque le PDMS est le bloc majoritaire du système, le copolymère flue à température ambiante. L'une des techniques la plus couramment utilisée pour figer des domaines de PDMS de manière irréversible consiste en une exposition des surfaces à un plasma d'oxygène (RIE O₂ : *Reactive Ion Etching*). Les changements de rugosité et de chimie de surface suite à cette exposition ont été étudiés par de nombreux groupes de recherche à l'aide d'une variété de techniques comme la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR : *Fourier Transform Infra-Red*), la spectroscopie de photons de rayons-X (XPS : *X-ray Photons Spectroscopy*) et la microscopie à force atomique (AFM) (Campbell, 2001; Eske and Galipeau, 1999; Hettlich et al., 1991). La plupart de ces recherches indiquent qu'une exposition du PDMS à un plasma d'oxygène permet le développement de groupements silanol (Si-OH) aux dépens de groupes méthyles en position α des atomes de Silicium (Si-CH₃).

La présence de groupes hydroxyles conduit à la formation de liaisons intermoléculaires fortes O-Si-O (Bhattacharya et al., 2005) après une perte d'eau. Étant donné que les groupements silanol sont de nature polaire, ils rendent la surface exposée hydrophile (Figure III-33).

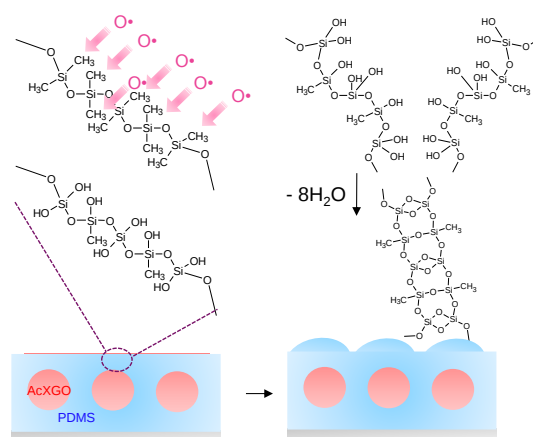


Figure III-33 Représentation schématique de l'effet du plasma oxygène sur le PDMS dans le cas d'un film mince de AcXGO-*b*-PDMS de morphologie cylindrique et d'organisation planaire.

Les oligosaccharides acétylés de Xyloglucane issus des graines de Tamarin sont des composés organiques. Alors qu'il rigidifie les composés inorganiques, le plasma oxygène dégrade les composés organiques en deux étapes (Figure III-34). Dans un premier temps, les particules réactives du plasma d'oxygène (radicaux) sont incorporés sur la surface et favorisent la formation de groupements fonctionnels riches en atomes d'oxygène tels que : C-OH, C-OR, COOH, C=O. Ces groupements polaires formés à la surface du film de polymère provoquent une augmentation de la mouillabilité de surface. Dans un deuxième temps, le plasma O₂ a un

effet de dégradation de la surface puisqu'il permet la formation de petites molécules telles que OH, CO, H₂O.

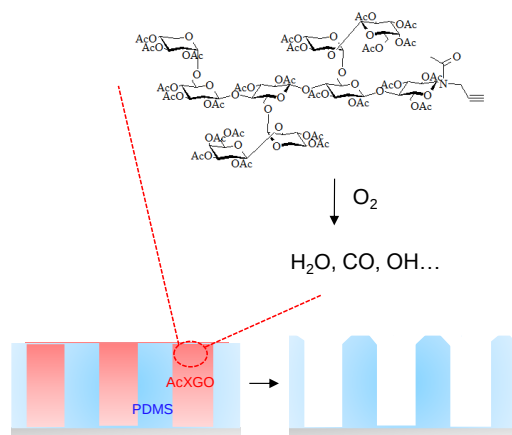


Figure III-34 Représentation schématique de l'effet du plasma oxygène sur le PDMS dans le cas d'un film mince de AcXGO-b-PDMS de morphologie cylindrique et d'organisation planaire.

Le PDMS ayant une forte viscosité il est nécessaire de contrôler l'amplitude de la pointe lors d'une acquisition AFM. Dans la Figure III-35 nous avons représenté deux images AFM 1 μ m x 1 μ m de topographie d'un film mince de BCP_{5k} de 30 nm d'épaisseur recuit à 170°C pendant 5 minutes avant (Figure III-35 a) et après (Figure III-35 b) traitement par plasma O₂ de 2 minutes. Lorsque le film mince ne subit pas de plasma O₂ et si l'amplitude de la pointe est trop forte, la pointe risque d'entrer dans le PDMS visqueux et rendre la caractérisation par AFM du film mince très difficile, comme on peut le voir à la Figure III-35 a.

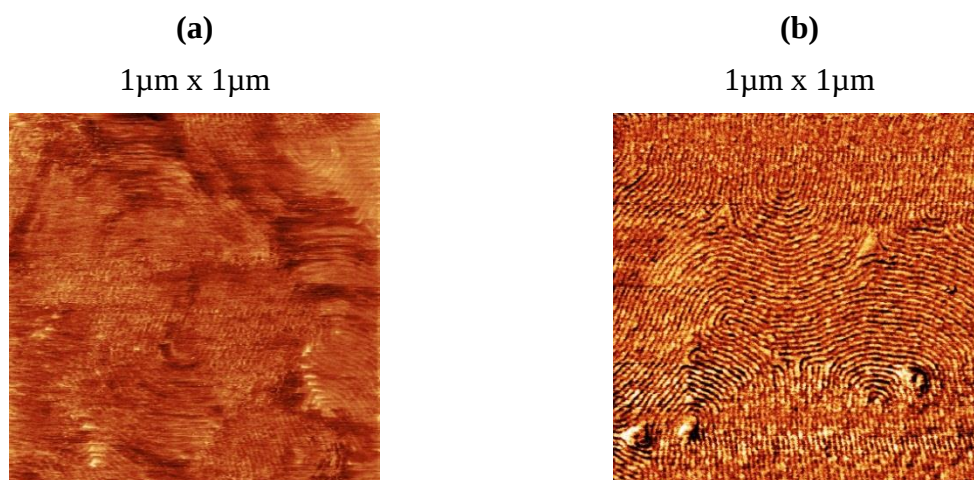


Figure III-35 Images AFM de topographie d'un film de BCP_{5K} recuit à 170°C pendant 5 minutes (a) sans et (b) avec traitement plasma O₂ de 2 minutes, en utilisant la même amplitude d'oscillation de la pointe.

Afin de s'affranchir de ce problème le film mince est soumis à un plasma O_2 qui dégrade le bloc oligosaccharidique et transforme le PDMS en un oxyde de silicium permettant de faciliter l'acquisition d'images AFM (Figure III-35 b). Afin de connaître l'effet du plasma O_2 sur la rugosité du film de BCP_{5k} après un recuit thermique, un film mince de 30 nm formé à partir d'une solution de BCP_{5k} dans l'acétate d'éthyle a été soumis à un recuit thermique de 170°C pendant 5 minutes. L'échantillon a été partagé en deux parties, une première moitié a subi un plasma O_2 de 2 minutes tandis que la seconde est restée telle quelle. Les deux parties de l'échantillon ont été passées en mesures XRR afin de déterminer la différence de rugosité après le traitement plasma (Figure III-36).

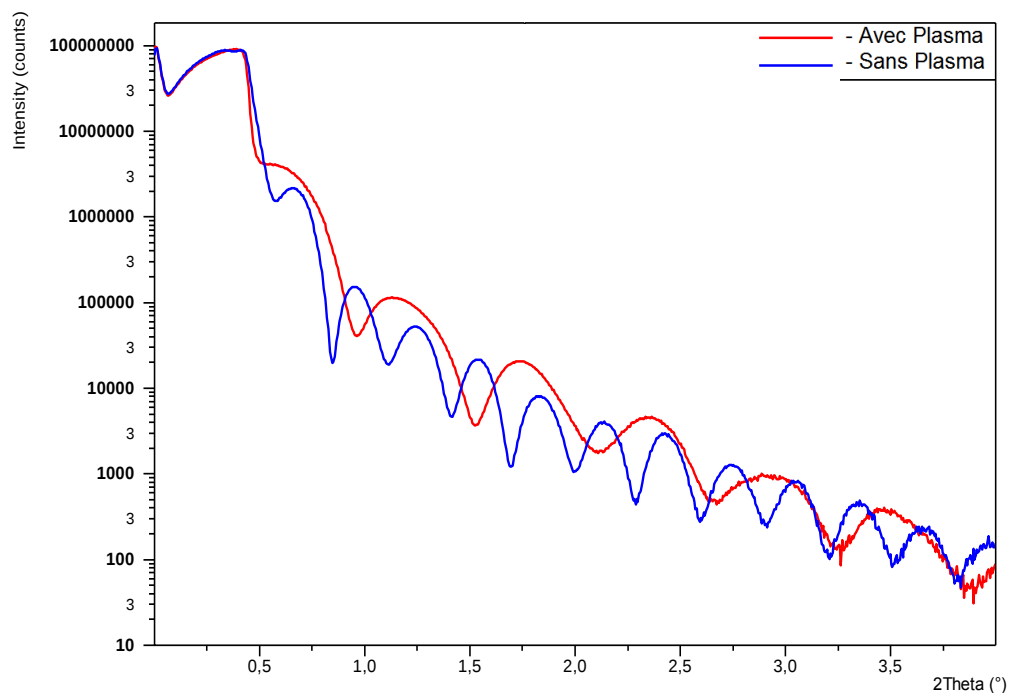


Figure III-36 Spectre XRR d'un film de BCP_{5k} après recuit thermique (en bleu) sans plasma O_2 et (en rouge) avec plasma O_2 de 2 minutes.

Le spectre XRR du film ayant subi un plasma O_2 présente des franges de Kiessing de période plus grande (en rouge sur la Figure III-36) que pour le même film avant plasma (en bleu). Cela signifie que l'épaisseur du film a diminué. En effet, l'épaisseur initiale du film est de 29 nm, tandis qu'après plasma O_2 l'épaisseur n'est plus que de 15 nm. Cette forte différence d'épaisseur correspond à une densification du PDMS en profondeur qui permet de le réticuler et de le condenser.

La forte perte d'épaisseur ne permet pas d'avoir une information sur la rugosité du film après traitement plasma O_2 . Cependant, l'amplitude des franges restant comparable avant et après

plasma O₂, on peut émettre l'hypothèse que la rugosité reste dans le même ordre de grandeur avant et après traitement.

Les films minces de BCP s'auto-organisent et forment des domaines parallèles au substrat. Les mesures d'angle de contact valide la migration du PDMS à l'interface film/air. Le plasma O₂ favorise la dégradation du sucre et permet la transformation du PDMS en oxyde de silicium. Il permet aussi de faciliter l'acquisition d'image.

CONCLUSION

Afin de former des films minces homogènes sur surface libre à partir du système AcXGO-b-PDMS, nous avons choisi de travailler avec une couche de SOC (spin-on-carbon) sur laquelle sera déposée notre solution de BCP dans l'acétate d'éthyle. Cette couche a aussi été choisie pour faciliter l'étape de transfert de nos domaines saccharidiques dans les couches sous-jacentes du substrat. En effet, l'étude de modification de surface sur silicium n'a pas permis de greffer de manière covalente les différents matériaux saccharidiques (carboxy methyl cellulose, XGOs et AcXGOs) avec le procédé choisi. Seul le poly(dimethylsiloxane) fonctionnalisé hydroxyl se greffe à l'aide d'un recuit thermique en formant des liaison O-Si-O avec le silicium conformément à la littérature. Néanmoins, un mélange des homopolymères AcXGO et PDMS-OH nous a permis de former une couche « neutre » sur certaines zones de l'échantillon où les domaines cylindrique formés par auto-assemblage du BCP AcXGO-b-PDMS_{5K} s'orientaient de manière perpendiculaire au substrat. Dans ce chapitre, nous avons aussi conclue que le procédé de recuit le plus efficace pour l'auto-assemblage de notre système est le recuit thermique. Avec un temps de recuit court (5min à 170°C), il a été possible d'observer les domaines formés et d'estimer les périodes pour les deux BCPs (11 et 14 nm). Un plasma O₂ d'une durée de deux minutes suffit pour révéler la morphologie obtenue. Ce plasma permet de retirer les matériaux organique (bloc AcXGO et SOC) et de rigidifier les matériaux à base de silicium (bloc PDMS et Silicium). Ces paramètres seront pris en compte pour la suite de nos travaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Archer, W.L. (1992). Hansen solubility parameters for selected cellulose ether derivatives and their use in the pharmaceutical industry. *Drug Dev. Ind. Pharm.* **18**, 599–616.
- Bates, O.K. (1949). Thermal Conductivity of Liquid Silicones. *Ind. Eng. Chem.* **41**, 1966–1968.
- Borah, D., Rasappa, S., Senthamarai Kannan, R., Kosmala, B., Shaw, M.T., Holmes, J.D., and Morris, M.A. (2013). Orientation and Alignment Control of Microphase-Separated PS-b-PDMS Substrate Patterns via Polymer Brush Chemistry. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 88–97.
- Campbell, S.A. (2001). *The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication* (Oxford University Press).
- Chen, J.-K., Hsieh, C.-Y., Huang, C.-F., Li, P.-M., Kuo, S.-W., and Chang, F.-C. (2008). Using Solvent Immersion to Fabricate Variably Patterned Poly(methyl methacrylate) Brushes on Silicon Surfaces. *Macromolecules* **41**, 8729–8736.
- Emslie, A.G., Bonner, F.T., and Peck, L.G. (1958). Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk. *J. Appl. Phys.* **29**, 858–862.
- Eske, L.D., and Galipeau, D.W. (1999). Characterization of SiO₂ surface treatments using AFM, contact angles and a novel dewpoint technique. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **154**, 33–51.
- Geng, S., Zhang, S., and Onishi, H. (2002). XPS applications in thin films research. *Mater. Technol.* **17**, 234.
- Girardot, C., Böhme, S., Archambault, S., Salaün, M., Latu-Romain, E., Cunge, G., Joubert, O., and Zelsmann, M. (2014). Pulsed transfer etching of PS-PDMS block copolymers self-assembled in 193 nm lithography stacks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 16276–16282.
- Hettlich, H.-J., Otterbach, F., Mittermayer, C., Kaufmann, R., and Klee, D. (1991). Plasma-induced surface modifications on silicone intraocular lenses: chemical analysis and in vitro characterization. *Biomaterials* **12**, 521–524.
- Jung, Y.S., and Ross, C.A. (2007). Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene–Polydimethylsiloxane Block Copolymer. *Nano Lett.* **7**, 2046–2050.
- Kim, S.H., Misner, M.J., and Russell, T.P. (2004). Solvent-Induced Ordering in Thin Film Diblock Copolymer/Homopolymer Mixtures. *Adv. Mater.* **16**, 2119–2123.
- Lee, J.N., Park, C., and Whitesides, G.M. (2003). Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Anal. Chem.* **75**, 6544–6554.
- Malm, C.J., Gesuyg, L.B., and Fleckeystein, J.V. (1947). Densities of Cellulose Esters.
- Meškauskas, A., and Kauno technologijos universitetas (2008). Determination of thickness and density of ultra thin iron films by grazing angle incidence X-ray fluorescence. *Mater. Sci. Medžiagotyra* **14**, 79–81.

- Meyerhofer, D. (1978). Characteristics of resist films produced by spinning. *J. Appl. Phys.* 49, 3993.
- Park, S., Wang, J.-Y., Kim, B., Xu, J., and Russell, T.P. (2008). A simple route to highly oriented and ordered nanoporous block copolymer templates. *ACS Nano* 2, 766–772.
- Qiang, Z., Zhang, Y., Groff, J.A., Cavicchi, K.A., and Vogt, B.D. (2014). A generalized method for alignment of block copolymer films: solvent vapor annealing with soft shear. *Soft Matter* 10, 6068–6076.
- Rasappa, S., Schulte, L., Borah, D., Morris, M.A., Ndoni, S., Rasappa, S., Schulte, L., Borah, D., Morris, M.A., and Ndoni, S. (2013). Sub-15nm Silicon Lines Fabrication via PS-b-PDMS Block Copolymer Lithography, Sub-15nm Silicon Lines Fabrication via PS-b-PDMS Block Copolymer Lithography. *J. Nanomater.* 2013, 2013, e831274.
- Rochat, N., Dabertrand, K., Cosnier, V., Zoll, S., Besson, P., and Weber, U. (2003). Infrared spectroscopy of highk thin layer by multiple internal reflection and attenuated total reflection. *Phys. Status Solidi C* 0, 2961–2965.
- Su, J.-F., Huang, Z., Yuan, X.-Y., Wang, X.-Y., and Li, M. (2010). Structure and properties of carboxymethyl cellulose/soy protein isolate blend edible films crosslinked by Maillard reactions. *Carbohydr. Polym.* 79, 145–153.
- Sun, C. (Calvin) (2005). True density of microcrystalline cellulose. *J. Pharm. Sci.* 94, 2132–2134.
- Weimer, M., Wang, Y., Neef, C.J., Claypool, J., Edwards, K., and Zu, Z. (2007). Materials for and performance of multilayer lithography schemes. In *Advanced Lithography*, (International Society for Optics and Photonics), p. 65192S – 65192S.

CHAPITRE IV. AUTO-ASSEMBLAGE DES FILMS MINCES DE AcXGO-*b*-PDMS SUR SURFACE LIBRE

CHAPITRE IV. Auto-assemblage des films minces de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surface libre	149
IV.1 Introduction	151
IV.2 Effet de la température sur l’auto-assemblage des films minces de BCP _{5k}	151
IV.3 Effet du temps de recuit thermique sur la micro-séparation de phase du système AcXGO- <i>b</i> -PDMS	153
IV.4 Etude d’ordre à longue distance et cinétique	154
IV.4.1 Diffusion des rayons X en incidence rasante (GISAXS)	154
IV.4.1.1 Principe de la technique GISAXS.....	154
IV.4.1.2 Caractérisation GISAXS du système	156
IV.4.1.2.1 BCP _{5k}	156
IV.4.1.2.2 BCP _{3,4k}	159
IV.4.2 Etude de réflectivité des rayons X (XRR) in situ	159
IV.4.2.1 Principe de la mesure XRR.....	159
3.5.2.1. Evolution du bloc saccharidique seul en fonction du recuit thermique	161
IV.4.2.2 Etude cinétique - Effet du temps de recuit en isotherme	163
IV.4.2.2.1 Etude cinétique - Isotherme à 100°C.....	163
IV.4.2.2.2 Etude cinétique - Isotherme à 170°C.....	164
IV.4.2.3 Détermination des températures caractéristiques du BCP _{5k}	165
IV.4.2.3.1 Détermination in-situ de la température de transition vitreuse	168
IV.4.2.3.2 Détermination in-situ de la température de transition ordre-désordre	172
IV.4.2.3.3 Détermination in-situ de la température de dégradation du système .	174
IV.4.2.3.4 Evolution de la période en fonction des cycles de recuit	176
IV.4.2.3.5 Evolution de l’épaisseur totale du film pour tous les cycles	177
IV.4.2.4 Détermination des températures caractéristiques du BCP _{3,4k}	178

Conclusion	180
Références bibliographiques.....	181

IV.1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'effet de différents paramètres de recuit thermiques tels que le temps et la température de recuit sur la micro-séparation de phase et l'organisation de films minces de AcXGO-b-PDMS. L'ordre à longue distance a aussi été étudié sur des films minces de BCP à l'aide de techniques de diffusion et de réflectivité des rayons X en incidence rasante, GISAXS (Grazing-Incidence Small-Angle X-ray Scattering : Diffusion des rayons X en incidence rasante) et XRR (X-Ray Reflectivity : Réflectivité des rayons-X), respectivement.

IV.2 EFFET DE LA TEMPERATURE SUR L'AUTO-ASSEMBLAGE DES FILMS MINCES DE BCP_{5k}

Nous avons vu dans le Chapitre II que les études SAXS in-situ effectuées sur la pâte de copolymère et donc représentatives de l'ordre en volume, ont permis de distinguer deux morphologies, lamellaire et hexagonale (cylindrique) pour le BCP_{5k} en fonction de la croissance de la température. La transition ordre-ordre a été observée pour une température T_{OOT} environ égale à 100°C. Elle correspond à un changement de phase thermotrope. En effet, pour des températures inférieures à la T_{OOT} , le système présente une morphologie lamellaire et au passage de cette température le système adopte une morphologie hexagonale. Afin de confirmer cette transition sur films minces, une étude de recuit thermique en fonction de la température a été faite sur des films minces de BCP_{5k} de 30 nm d'épaisseur déposés sur un substrat de SOC. Les échantillons ont été recuits sur une plaque chauffante à différentes températures (de 50 à 200°C) pendant 5 minutes puis ont subi un plasma O₂ de 2 minutes pour révéler l'organisation. Les images AFM montrent que pour les températures allant de 50 à 100°C, les films minces ne présentent pas d'organisation en vue de dessus mais on distingue néanmoins une séparation de phase (Figure IV-1). Les mesures SAXS présentées précédemment indiquent, en effet, que pour des températures inférieures à 100°C, la morphologie du système est lamellaire. Ainsi celle-ci n'est pas visible en vue de dessus due à une organisation planaire préférentielle des lamelles. La formation des cylindres commence dès 100°C mais est plus évidente à partir de 110°C. Plus la température de recuit est élevée plus les cylindres vont s'aligner sur une longue distance. Ainsi à partir de 170°C des domaines parallèles et alignés à longue distance sont observés.

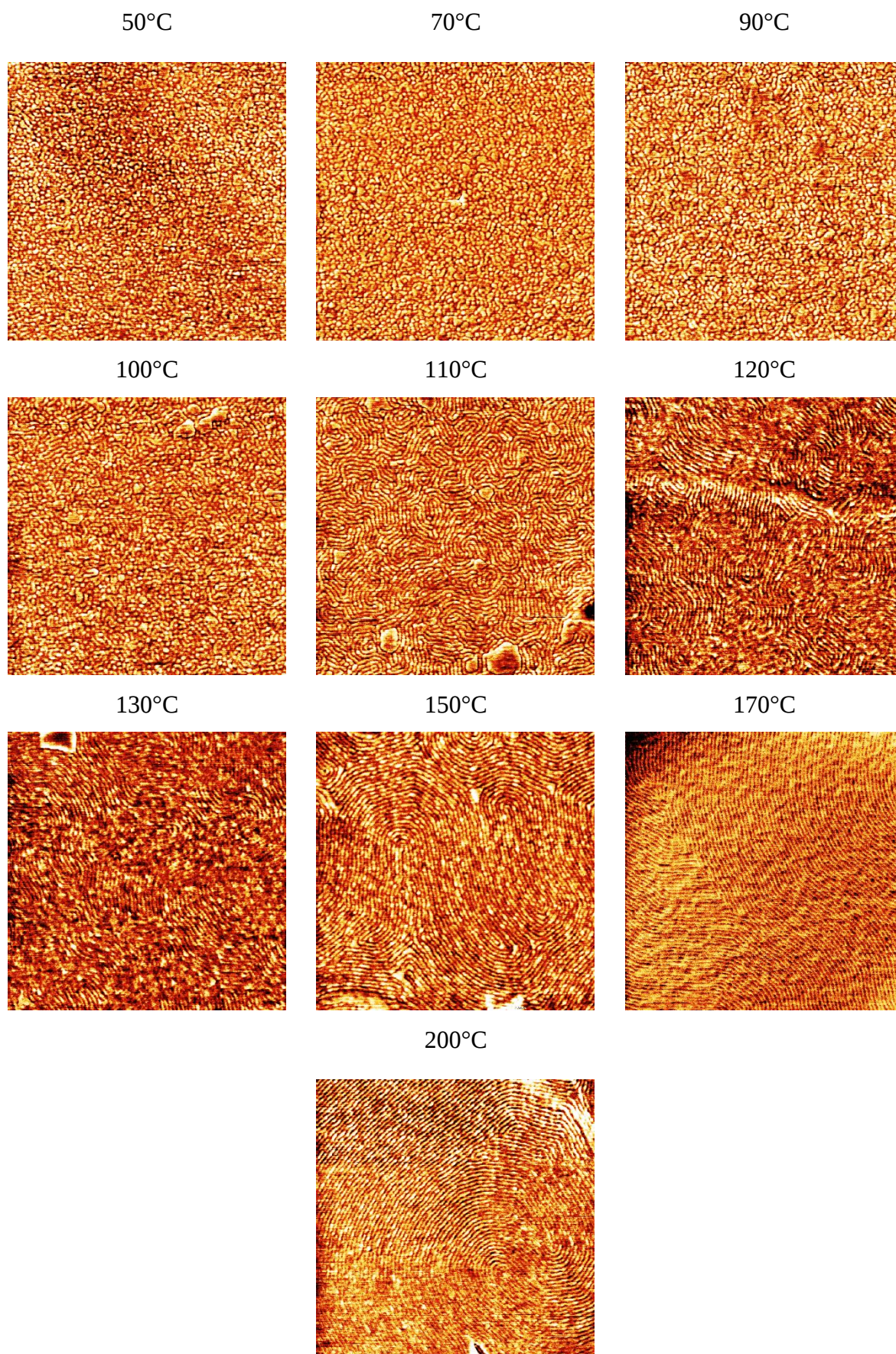


Figure IV-1 Images AFM de phase $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ des films minces de BCP5k recuits pendant 5 minutes et révélés par un plasma O_2 de 2 minutes.

IV.3 EFFET DU TEMPS DE RECUIT THERMIQUE SUR LA MICRO-SEPARATION DE PHASE DU SYSTEME ACXGO-*b*-PDMS

Les mesures SAXS (Figures II-39 et II-42, Chapitre II) montrent une micro-séparation de phase à température ambiante pour les deux compositions du copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS (BCP_{5k} et BCP_{3,4k}). En effet, sans recuit les deux compositions présentent des pics de diffraction caractéristiques de la morphologie lamellaire (q^* , $2q^*$, $3q^*$...). Les films minces de BCP_{5k} de 30 nm d'épaisseur déposés sur SOC ont été recuits à 170°C pendant différents temps de recuit afin de connaître le temps minimal de recuit à température fixée permettant d'observer une morphologie. Ils ont, par la suite, subi un plasma O₂ de 2 minutes afin de révéler la morphologie. Dans ces conditions l'organisation attendue est hexagonale cylindrique dans le plan. Les images AFM de phase révèlent que la micro-séparation de phase est quasiment instantanée puisqu'un recuit à 170°C pendant 10 secondes suffit à la formation de cylindres dans le plan (Figure IV-2).

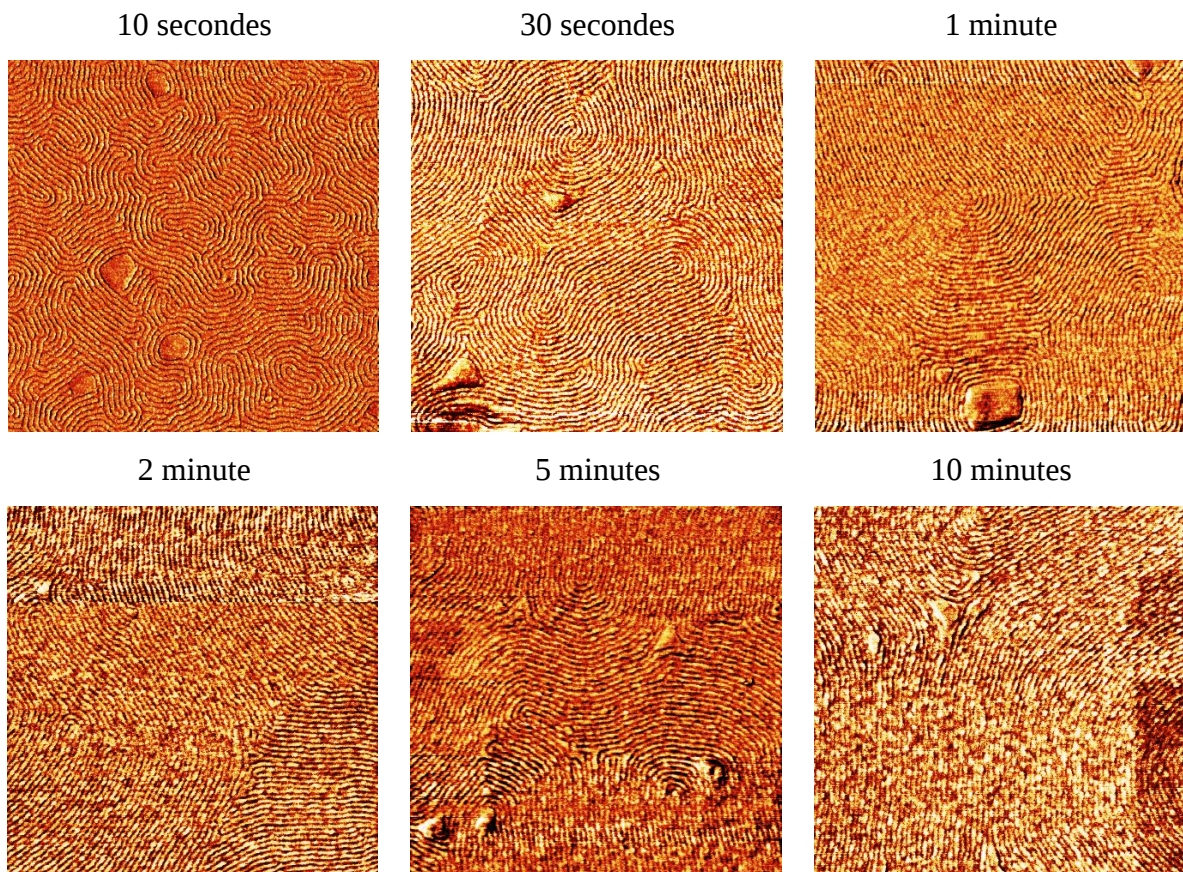


Figure IV-2 Images AFM de phase 1µm x 1µm des films minces de BCP5k recuits à 170°C suivant différents temps de recuit et révélés par un plasma O₂ de 2 minutes.

A titre comparatif, le système PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA présente une micro-séparation de phase à température ambiante avec une qualité d'organisation améliorée par recuit thermique et recuit sous vapeur de solvant (Reboul, 2013). Le système PS-*b*-PMMA s'auto-organise avec un recuit

thermique de l'ordre de la minute mais nécessite une température de recuit beaucoup plus élevée (Servin, 2014). Néanmoins, plus le temps de recuit augmente plus il favorise le réarrangement et l'alignement des cylindres sur une plus longue distance comme on peut le voir sur les images AFM des films minces recuits à 170°C avec différents temps de recuit (Figure IV-2).

IV.4 ETUDE D'ORDRE A LONGUE DISTANCE ET CINETIQUE

Nous avons utilisé deux techniques afin d'étudier l'ordre à grande distance des domaines formés dans un film mince de copolymère à blocs AcXGO-b-PDMS sur surface libre: le GISAXS et la XRR.

IV.4.1 DIFFUSION DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE (GISAXS)

IV.4.1.1 Principe de la technique GISAXS

Il est intéressant d'étudier l'organisation du BCP dans l'épaisseur du film mince et ainsi connaître l'effet des interfaces et notamment du substrat sur le film mince. La technique de GISAXS permet d'avoir accès à cette information contrairement aux techniques de SAXS ou d'AFM. En effet, le GISAXS est une technique de diffusion des rayons X aux petits angles qui permet d'étudier l'organisation structurale dans des films minces nano-structurés. En plus d'accéder aux informations obtenues en SAXS telle que la taille des objets et leur distance moyenne de séparation, elle permet de caractériser précisément l'arrangement 2D ou 3D par rapport à la surface du film et de révéler des variations d'organisation dans le volume du film en changeant l'angle d'incidence du faisceau incident. Le principe de la technique GISAXS repose sur l'exposition d'un matériau à un faisceau de rayons X sous incidence rasante et la détection de la diffusion en réflexion dans un plan perpendiculaire au plan d'incidence (Figure IV-3). L'intensité diffusée est détectée en fonction des angles de sortie du faisceau diffusé ($2\theta_f$ et α_f dans le plan et hors du plan du film) en utilisant un détecteur bidimensionnel. Les composantes du vecteur de diffusion dans le plan (q_y, q_z) s'expriment en fonction de ces angles et de l'angle d'incidence α_i suivant les équations IV-1 et IV-2.

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} [\cos \alpha_f \sin 2\theta_f] \quad (IV-1)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} [\sin \alpha_i + \sin \alpha_f] \quad (IV-2)$$

λ étant la longueur d'onde du faisceau incident (Maret et al., 2014).

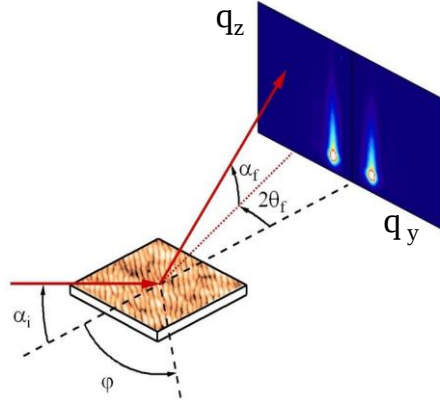


Figure IV-3 Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante.

Dans le cas des films minces de copolymère à blocs la technique GISAXS permet ainsi d'avoir des informations sur l'ordre latéral et normal à la couche mince. Les interfaces du film avec l'air et avec le substrat induisent une organisation préférentielle de la morphologie (parallèle ou perpendiculaire au substrat). Dans le cas d'une morphologie lamellaire, lorsque les lamelles sont dirigées de manière parallèle au substrat, le diagramme de diffusion présentera des oscillations suivant q_z (i.e. direction perpendiculaire au film). Lorsque les deux blocs présentent des énergies similaires d'interface compatibles avec celle du substrat, les domaines formés ont tendance à s'orienter de manière perpendiculaire au substrat. Dans ce cas, des tiges de diffusion seront arrangées suivant l'axe q_y (Figure IV-4).

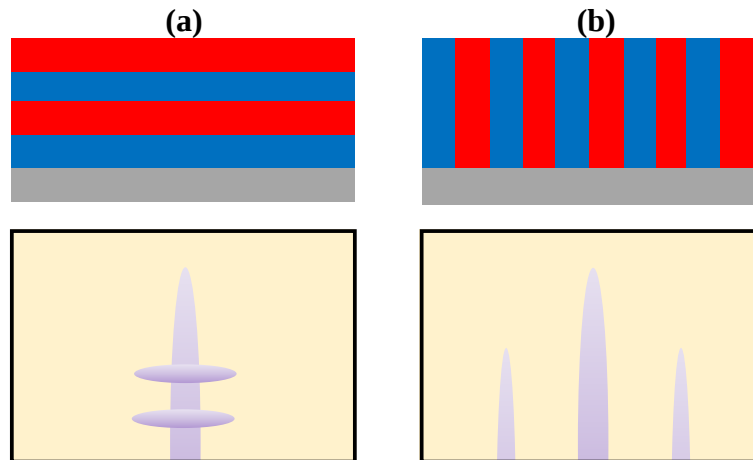


Figure IV-4 Représentations schématiques des diagrammes de diffusion attendus pour un BCP lamellaire suivant une organisation (a) parallèle ou (b) perpendiculaire au substrat.

IV.4.1.2 Caractérisation GISAXS du système

Les mesures GISAXS ont été faites à l'ESRF sur la ligne BM02, sur des échantillons de films minces de BCP_{5k} et BCP_{3,4k} préparés sur des substrats de silicium. L'énergie choisie du rayonnement synchrotron était de 11keV correspondant à une longueur d'onde de 0,1127 nm.

IV.4.1.2.1 BCP_{5k}

Trois films de BCP_{5k} (avec un bloc de PDMS de masse 5000g/mol) et d'une cinquantaine de nanomètres d'épaisseur ont été mesurés : l'un n'ayant subi aucun traitement thermique et les deux autres ont été recuits respectivement à 85°C pendant 22 heures, et à 170°C pendant 5 minutes.

Le film de BCP_{5k} non recuit a été mesuré sous un angle d'incidence α_i de 0,155°, soit au-dessus de l'angle critique de réflexion totale du BCP estimé à 0,105°, mais en dessous de l'angle critique du silicium de 0,163°. Son cliché GISAXS ne montre aucun signal latéral indiquant qu'il n'y a pas de période dans le plan, mais des oscillations le long de la tige spéculaire caractéristiques d'une organisation lamellaire dans le plan (Figure IV-5). La période de ces oscillations ne conduit pas directement à l'espacement lamellaire d_{lam} . En effet, Martinelli et al. ont montré que lorsque l'angle d'incidence α_i est inférieur à l'angle critique α_c du substrat, le faisceau incident et le faisceau réfléchi par le substrat diffractent avec le réseau. Ainsi les pics de Bragg représentatifs du réseau lamellaire sont représentés par des doublets (Martinelli et al., 2009). Busch et al. ont montré que la dépendance des positions de ces 2 composantes en fonction de l'angle d'incidence, $q_z^*(\alpha_i)$, en tenant compte des effets de réfraction s'exprimaient ainsi (équation IV-3),

$$q_z^*(\alpha_i) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\sin \alpha_i + \sqrt{\sin^2 \alpha_c + \left(\frac{n\lambda}{d_{lam}} \pm \sqrt{\sin^2 \alpha_i - \sin^2 \alpha_c} \right)^2} \right] \quad (IV-3)$$

où, α_c est l'angle critique du film et n un nombre entier positif (Busch et al., 2006). La mesure des positions du 1^{er} doublet (soit $n=1$) avec $q_z^- = 0,4932 \text{ nm}^{-1}$ et $q_z^+ = 0,72 \text{ nm}^{-1}$ conduit à une estimation de l'espacement lamellaire de $14,2 \pm 0,2 \text{ nm}$ (Figure IV-5 a). Une détermination plus précise de cette distance aurait nécessité de mesurer les ordres supérieurs compte tenu des incertitudes sur α_c et α_i , mais les conditions expérimentales ne le permettaient pas. L'image AFM de phase du film correspondant indique la présence d'ilots.

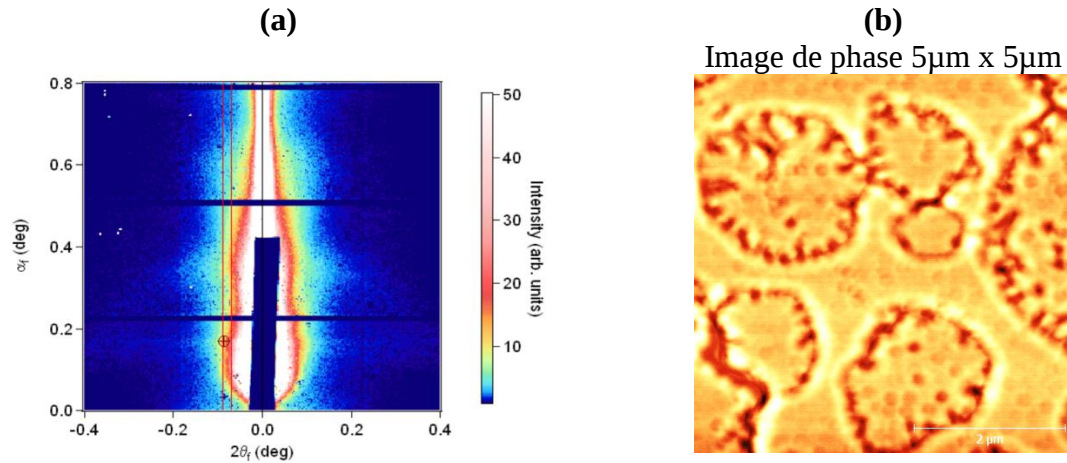


Figure IV-5 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP_{5k} déposé sur un substrat de silicium sans traitement thermique et (b) l'image AFM de phase 5μm x 5μm correspondante.

Le cliché GISAXS du film de BCP_{5k} recuit à 85°C pendant 22 heures, obtenu pour un angle d'incidence de 0,160°, présente uniquement un signal le long de la tige spéculaire, comme pour l'échantillon non recuit. Il confirme la présence de lamelles orientées parallèlement au substrat de silicium, avec une période plus grande de 15,2±0,2nm déduite des deux maxima des oscillations correspondant à $q_z^- = 0,455 \text{ nm}^{-1}$ et $q_z^+ = 0,707 \text{ nm}^{-1}$ (Figure IV-6).

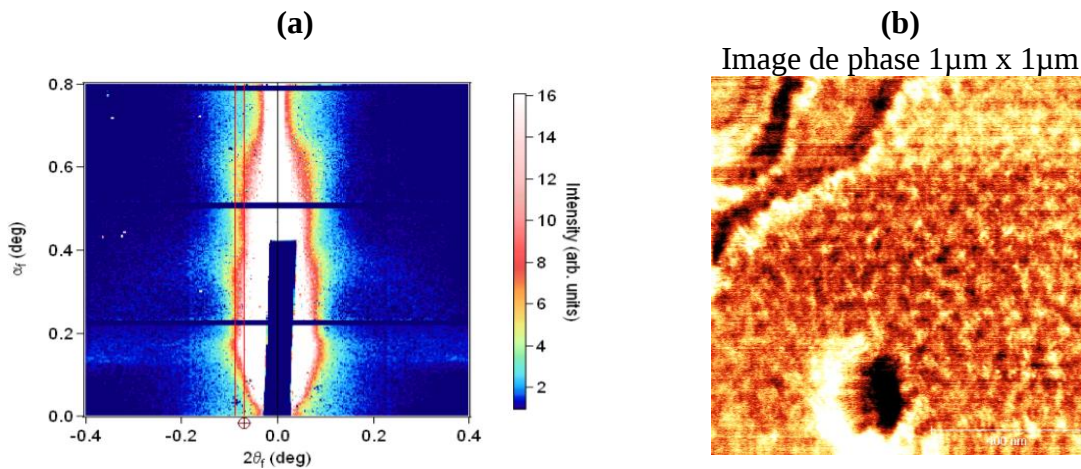


Figure IV-6 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP_{5k} après un recuit thermique à 85°C pendant 22 heures et (b) image AFM de phase correspondante

Le cliché GISAXS du film de BCP_{5k} recuit à 170°C pendant 5 minutes, obtenu pour un angle d'incidence α_i de 0,16° est totalement différent des deux clichés précédents, puisqu'il présente des tâches de diffraction caractéristiques d'un ordre 3D. L'image AFM révélant une morphologie cylindrique dans le plan, le cliché GISAXS est ainsi caractéristique d'une organisation en volume de cylindres horizontaux. La position latérale ($q_y = 0,45 \text{ nm}^{-1}$) des tâches (également dédoublées suivant q_z dû aux effets d'interférence provenant des faisceaux incident et réfléchi) conduit à une distance entre cylindres dans le plan de 13,9nm. La distance hors du

plan déduite des positions des composantes $q_z^- = 0,36 \text{ nm}^{-1}$ et $q_z^+ = 0,57 \text{ nm}^{-1}$ est égale à 21,5nm. (Figure IV-7).

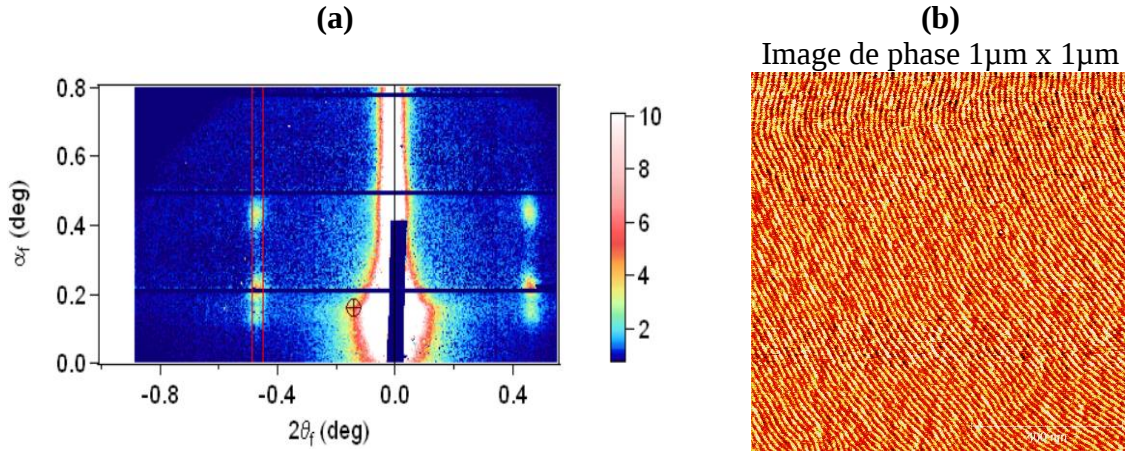


Figure IV-7 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP_{5k} après un recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes et (b) l'image AFM de phase correspondante

Or, si le réseau des cylindres était parfaitement hexagonal le paramètre b devrait être égal à 24nm puisque l'équation liant a et b pour un hexagone est telle que :

$$b = 2a * \sin 60$$

L'arrangement réel des cylindres dans l'épaisseur du film est schématisé sur la Figure IV-8.

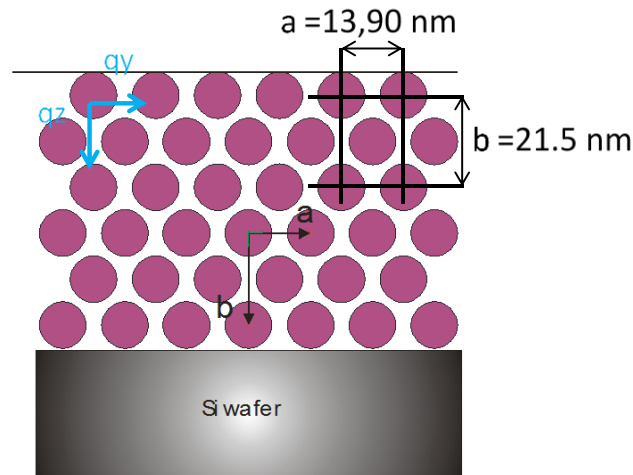


Figure IV-8 Représentation schématique de l'arrangement des cylindres dans l'épaisseur du film de BCP_{5k} recuit à 170°C

Finalement les cylindres s'arrangent suivant un réseau rectangulaire centré dont le réseau réciproque ne tenant pas compte des effets de réfraction est représenté sur la Figure IV-9. L'analyse du doublet correspond ainsi à la réflexion 11. Pour la réflexion 02 les composante q_z^- et q_z^+ sont également observables le long de la tige spéculaire ($q_z=0$).

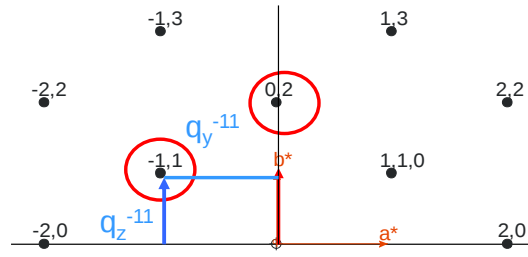


Figure IV-9 Réseau réciproque d'un réseau rectangulaire centré avec $a=13,9\text{nm}$, et $b=21,5\text{nm}$, Condition: $h + k = 2n$.

IV.4.1.2.2 $BCP_{3,4k}$

Le cliché GISAXS obtenu sur un film de BCP de masse 3.4K recuit à 170°C pendant 5 minutes obtenu pour un angle incidence α_i de $0,15^\circ$, présente uniquement des oscillations le long de la tige spéculaire confirmant la présence de lamelles dirigées parallèlement au substrat de silicium avec une période de $11,5 \pm 0,2\text{nm}$ déduite des deux composantes ($q_z^- = 0,592\text{ nm}^{-1}$ et $q_z^+ = 0,822\text{nm}^{-1}$). L'image AFM de phase du film mince confirme la présence de lamelles dans le plan superposées les unes sur les autres avec un pas de 11nm (Figure IV-10).

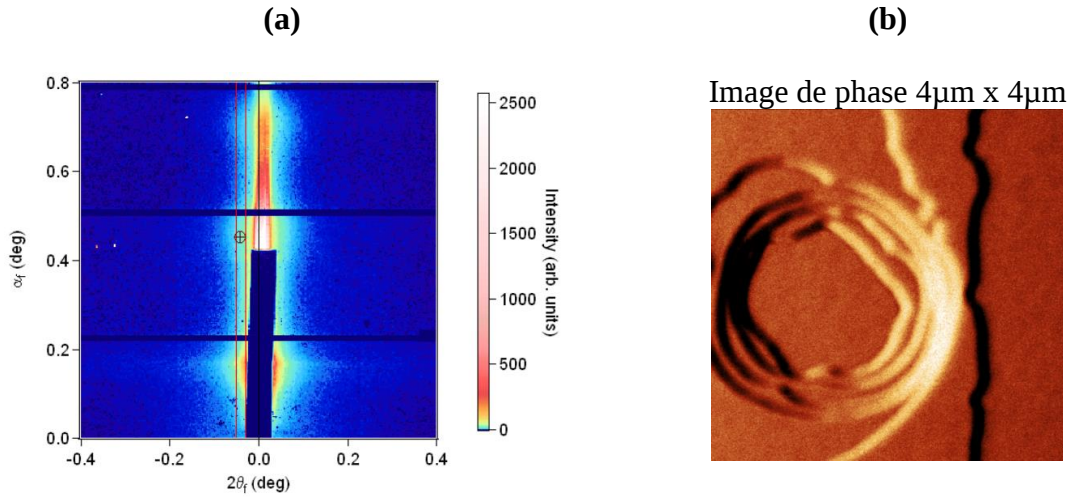


Figure IV-10 (a) Diagramme de diffusion d'un film de $BCP_{3,4k}$ après un recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes et (b) l'image AFM de phase $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ du film mince correspondant.

IV.4.2 ETUDE DE REFLECTIVITE DES RAYONS X (XRR) IN SITU

IV.4.2.1 Principe de la mesure XRR

Les cinétiques d'auto-assemblage des films minces de copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS (BCP_{5k} et $BCP_{3,4k}$) sur un substrat de silicium ont été étudiées in-situ par la technique de

réflectivité des rayons X en utilisant une longueur d'onde λ égale à $0,154 \text{ nm}^{-1}$. La température de recuit thermique a été contrôlée par un four dans lequel ont été déposés les échantillons. Les mesures de réflectivité ont été faites en variant la température, en partant de la température ambiante jusqu'à dépasser la température de dégradation des films minces avec un pas de 5°C et des temps de mesure de 2 minutes pour chaque température. Le but est de confirmer les températures caractéristiques des deux compositions de BCP telles que la température de transition vitreuse T_g , la température de transition ordre-désordre T_{ODT} et la température de dégradation T_{deg} ; ainsi que l'observation de la variation de l'épaisseur et de la période avec la température de recuit.

A titre d'exemple, un film mince de BCP_{5k} d'une épaisseur d'environ 50 nm a été recuit à 100°C et a été sondé en incidence rasante par un faisceau de rayons X. La réponse en réflectivité en fonction de l'angle 2θ est présentée à la Figure IV-11. L'épaisseur totale « t » du film est extraite du signal à partir de la période des oscillations de hautes fréquences (en vert sur la figure). Elle se détermine à partir de la longueur d'onde λ , de l'angle θ_c (avec $2\omega_c=2\theta=\theta_c$) et des angles choisis en deux points du spectre θ_1 et θ_2 , distancés par une période, comme indiqué par l'équation (IV-4).

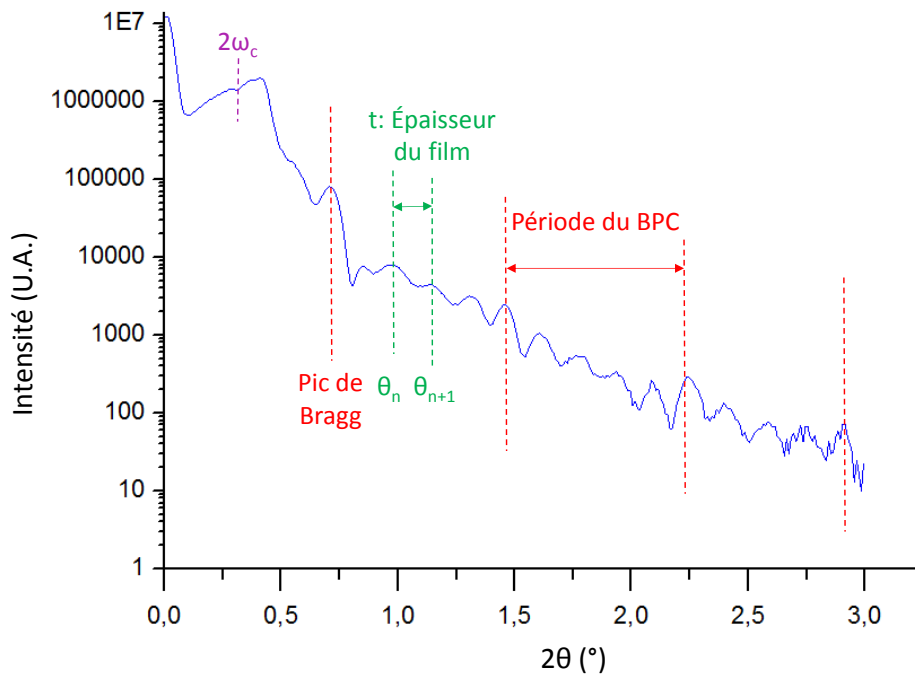


Figure IV-11 Interprétation d'un spectre XRR d'un film mince de BCP_{5k} recuit à 100°C

$$\lambda = 2t \left[\sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_2} - \sqrt{\cos^2 \theta_c - \cos^2 \theta_1} \right]^2 \quad (IV-4)$$

Une autre façon de mesurer les distances caractéristiques d'un film mince de BCP est de faire une transformée de Fourier du signal obtenu en réflectivité des rayons X permettant d'avoir accès au vecteur de diffusion q (i.e. à la période du système), à partir de la longueur d'onde et des angles ω et ω_c telle que (équation IV-5):

$$q = \frac{2\pi}{d} = \frac{4\pi}{\lambda} [\cos^2 \omega_c - \cos^2 \omega]^{1/2} \quad (IV-5)$$

Nous avons vu précédemment que la T_g du système AcXGO-b-PDMS dépend principalement de la T_g du bloc carbohydrate et qu'au passage de celle-ci le système passe à l'état visqueux. De plus, le système commence à se dégrader à la température de dégradation de ce même bloc puisque le PDMS présente une température de dégradation de 310°C (Chapitre II, Figure II-35). Ainsi, les températures caractéristiques du système sont intimement liées à celles du bloc carbohydrate. Une première étude de XRR consistera à déterminer les températures de transition vitreuse et de dégradation du bloc saccharidique à l'aide de la technique XRR in-situ.

3.5.2.1. Evolution du bloc saccharidique seul en fonction du recuit thermique

Nous nous sommes intéressés à l'effet de la température sur le bloc carbohydrate lors d'un cycle de recuit thermique allant de 30 à 300°C. Les mesures ont été faites sur un film mince et homogène d'oligosaccharides de Xyloglucane acétylés, posé sur un substrat de silicium.

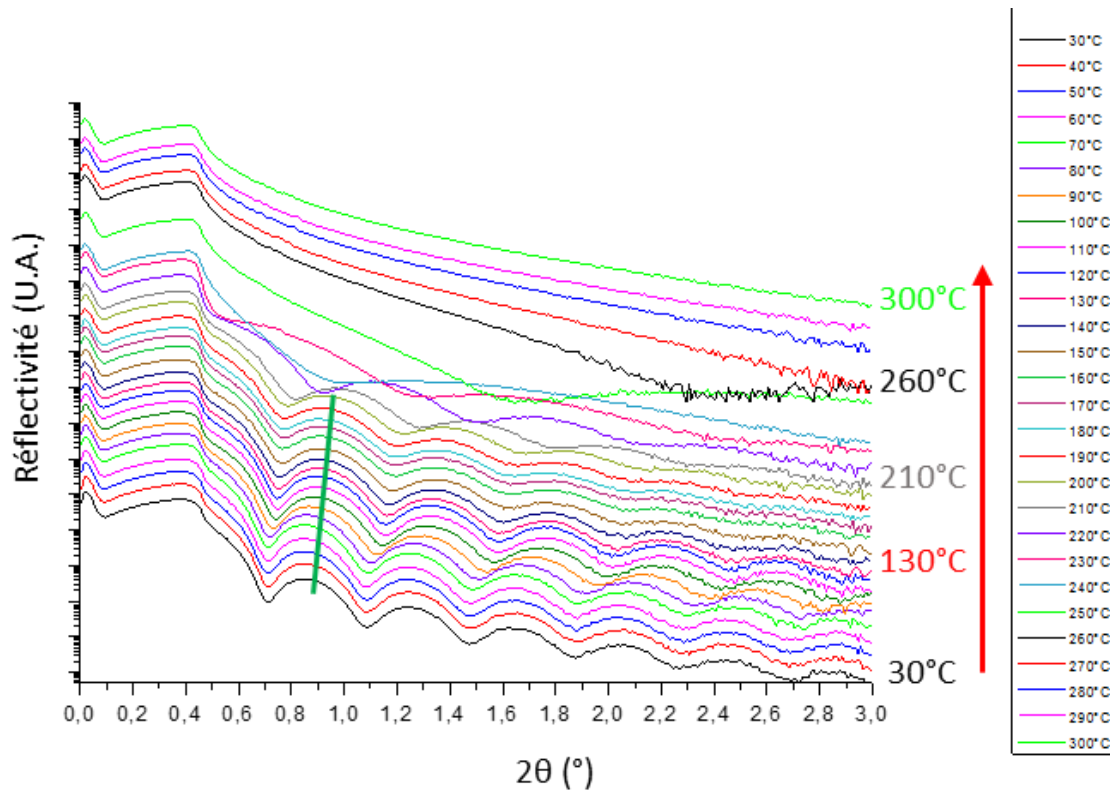


Figure IV-12 Courbes de réflectivité des rayons X d'un film mince d'oligosaccharides de Xyloglucane acétylés en fonction de la température de recuit. L'évolution du premier pic de Bragg est représentée par le trait vert.

Lors du cycle de recuit thermique, l'épaisseur du film mince de carbohydrate diminue jusqu'à 200°C, ce qui correspond à l'inverse d'une dilatation thermique du matériau (Figure IV-12). Ainsi, le matériau se comprime avec la température. Pour des températures supérieures, et notamment dès 210°C, l'épaisseur diminue fortement dû à la dégradation du film mince. Les oscillations disparaissent dès 250°C. Le film est totalement dégradé dès 260°C, plus aucun signal n'est observé. L'évolution de l'épaisseur du film mince d'AcXGO en fonction de la température de recuit est présentée à la Figure IV-13. Il est ainsi possible de déterminer le coefficient de dilatation thermique négatif de ce matériau. Pour les matériaux isotropes, la variation de longueur et donc de volume en fonction de la variation de température se définit :

$$\Delta L = \alpha \cdot L_0 \cdot \Delta T \quad (IV-6)$$

Avec ΔL la variation de longueur en mètre (m) ; α le coefficient de dilatation linéaire (K^{-1}) ; L_0 la longueur initiale en mètre (m) ; $\Delta T = T - T_0$ la variation de température en (K).

Le coefficient de dilatation thermique des oligosaccharides acétylés de Xyloglucane, calculé entre 90 et 150°C, est, ainsi, de $-6,068 \cdot 10^{-4} K^{-1}$.

Un réarrangement des molécules d'oligosaccharides avec la température permettrait d'expliquer ce phénomène.

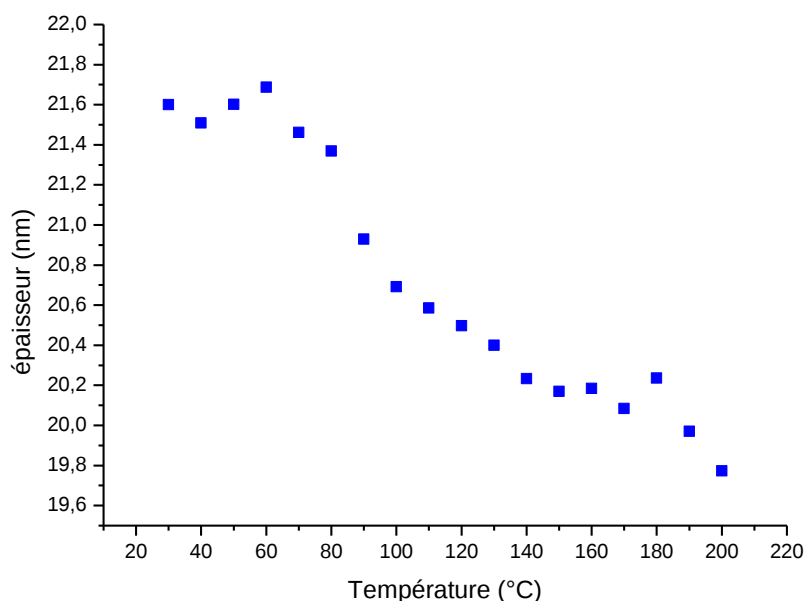


Figure IV-13 Evolution de l'épaisseur totale du film d'oligoxyloglucanes acétylés en fonction de la température de recuit

Avant de commencer nos études XRR in-situ avec des cycles de recuit sur notre système, il est intéressant de voir pendant combien de temps le film mince de BCP reste stable à une température fixe. Pour cela une étude cinétique a été faite sur deux isothermes.

IV.4.2.2 Etude cinétique - Effet du temps de recuit en isotherme

Afin de connaître l'effet de la cinétique de recuit sur le film mince de BCP, un film de BCP_{5k} d'une épaisseur de 50 nm a été recuit pendant plus de deux heures à une température fixe (100 et 170°C) avec une durée d'acquisition de 70 secondes.

IV.4.2.2.1 Etude cinétique - Isotherme à 100°C

La première étude de cinétique de recuit sur le film mince de BCP_{5k} à une température fixe de 100°C a permis de déterminer que le signal du système varie très faiblement durant la première dizaine de minutes. Cette légère variation est simplement due à la mise en place de l'ordre. Le signal reste ensuite identique pendant plus de 2 heures comme l'indiquent les courbes de réflectivité des rayons X à la Figure IV-14.

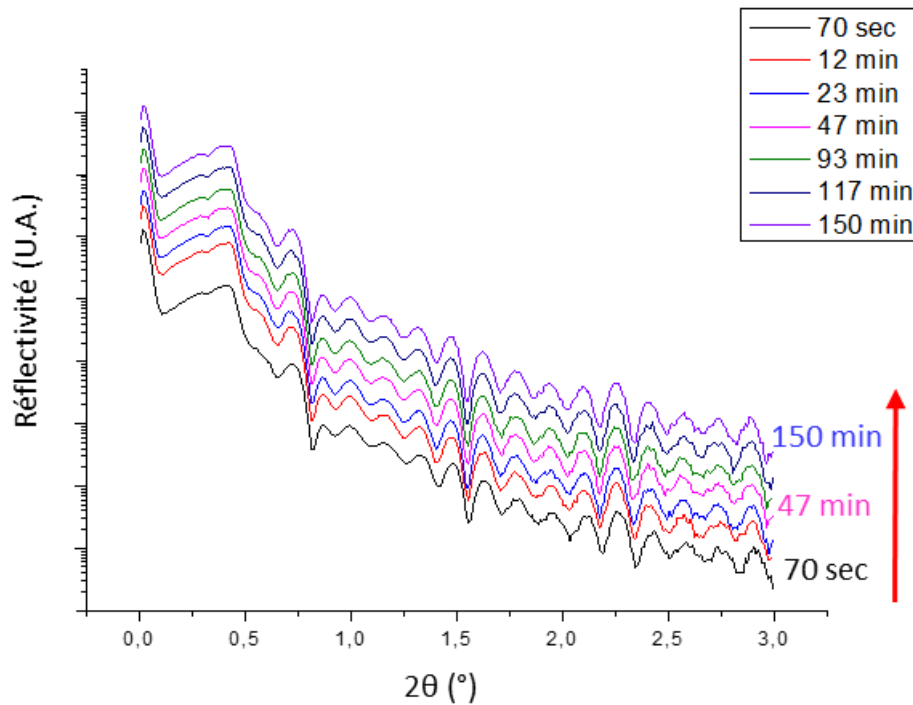


Figure IV-14 Courbes de réflectivité des rayons X d'un film mince de BCP_{5k} recuit à 100°C en fonction du temps de recuit

Ainsi le système reste stable et le temps de recuit n'a pas d'effet sur la stabilité du film mince pour une isotherme à 100°C.

IV.4.2.2.2 *Etude cinétique - Isotherme à 170°C*

Un second film mince de BCP_{5k} de 50 nm d'épaisseur a été recuit à 170°C pendant plus de treize heures afin de voir l'effet du temps de recuit à une température légèrement inférieure à la T_{ODT} (Figure IV-15). Jusqu'au 130^{ème} scan, soit après trois heures de recuit à 170°C, les oscillations s'atténuent indiquant une forte dégradation du signal provenant de l'épaisseur du film. De plus, des oscillations de plus basse fréquence apparaissent, caractéristiques d'une épaisseur plus fine. Néanmoins l'ordre perdue et la période du système est maintenue puisque l'on observe toujours le premier pic de Bragg à 0,8°. A partir de 2h55, jusqu'à 13h35 de recuit isotherme, la période diminue de manière constante.

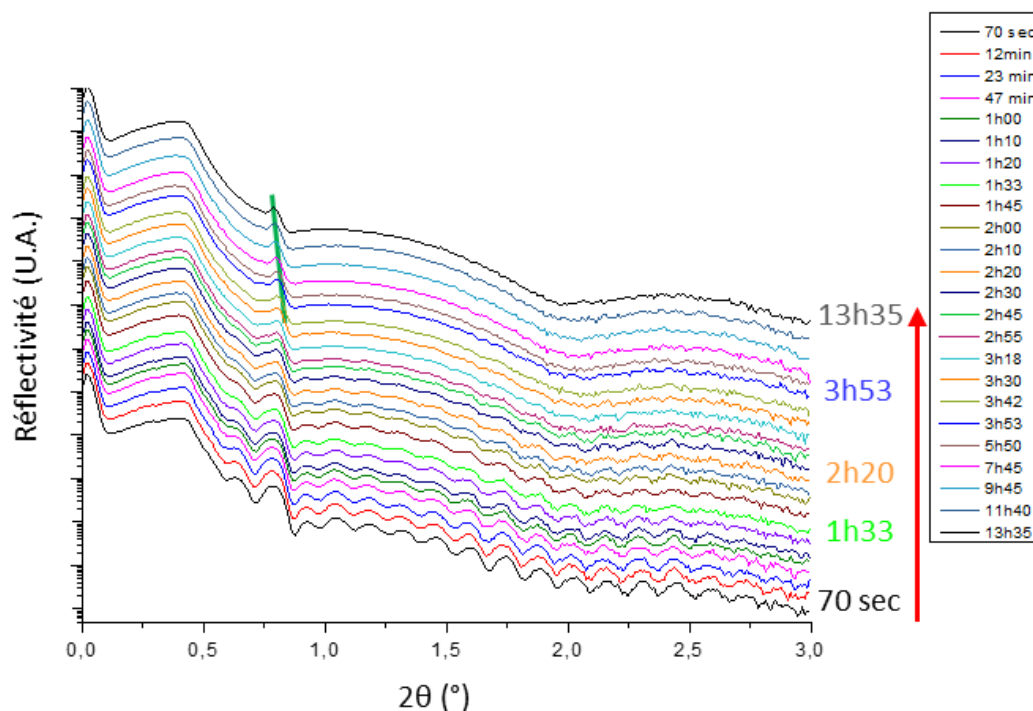


Figure IV-15 Courbes de réflectivité des rayons X d'un film mince de BCP_{5k} recuit à 170°C en fonction du temps

Une dégradation n'est observée qu'à partir de trois heures de recuit pour une température de 170°C. On peut en conclure que le temps de recuit à une température fixe n'a donc pas d'effet sur le film mince sur des temps courts. Ainsi, dans le cadre de nos études de cinétique avec des cycles de recuit thermique, nous nous affranchirons de l'effet du temps de recuit puisque le temps d'acquisition d'une mesure de réflectivité à une température donnée est de l'ordre de la minute.

IV.4.2.3 Détermination des températures caractéristiques du BCP_{5k}

Un film mince de BCP_{5k} d'une cinquantaine de nanomètres a été étudié in-situ par réflectivité des rayons X lors d'un premier balayage thermique avec des températures de recuit allant de 30 à 200°C puis à 30°C, afin de déterminer les températures caractéristiques du système, sans dégrader le film mince dans un premier temps. Les mesures ont été faites avec un pas de 5°C et un temps de mesure de 2 minutes (Figure IV-16). Les réponses spectrales de réflectivité des rayons X pendant le recuit thermique du film mince sont présentées en Figure IV-17 a, en fonction de 2θ .

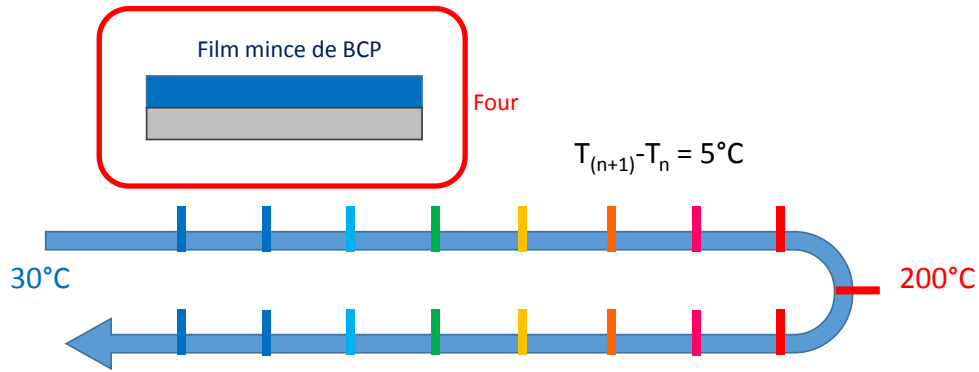


Figure IV-16 Représentation schématique de l'expérience de XRR in-situ sur un film mince de BCP

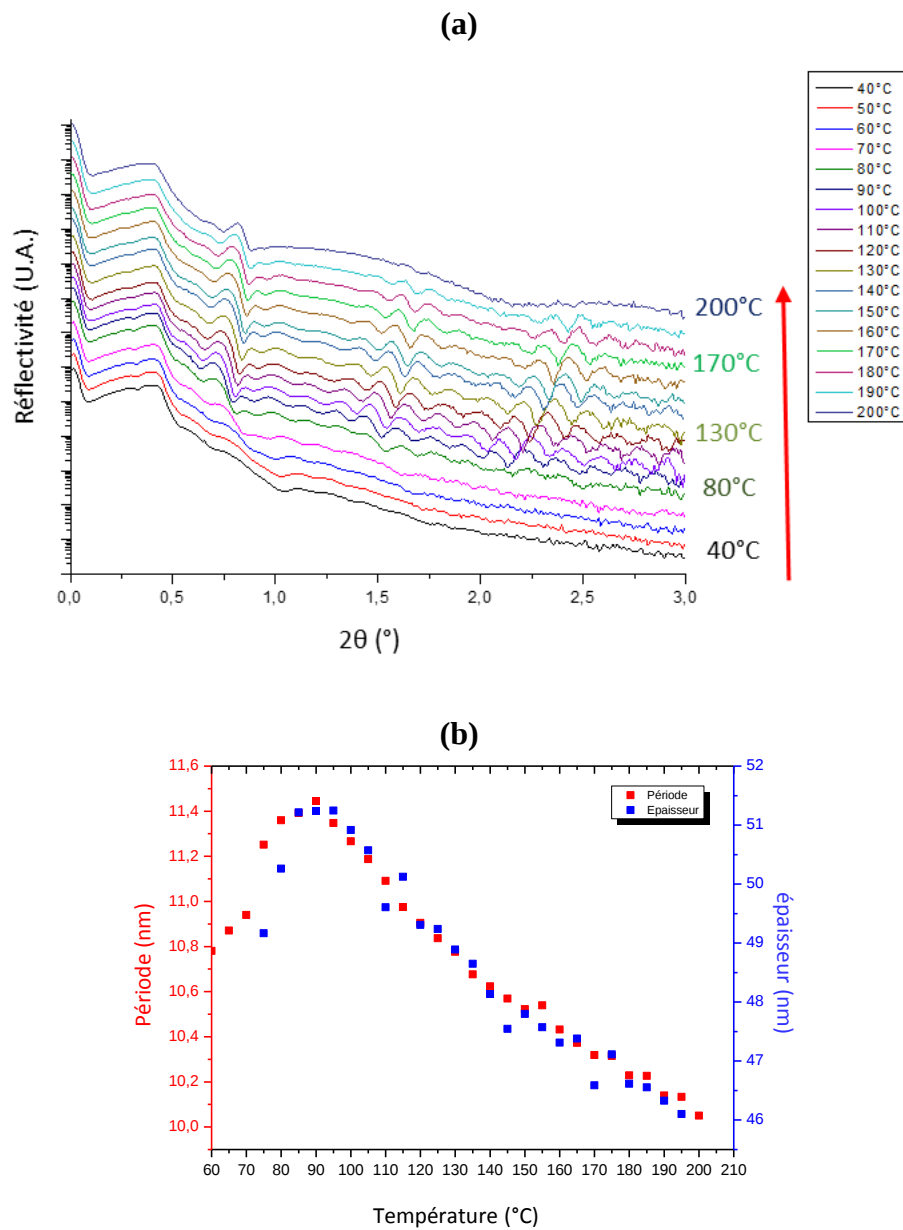


Figure IV-17 (a) Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP_{5k} recuit lors d'un recuit thermique de 40 à 200°C, (b) superposition de l'évolution de la période et de l'épaisseur totale du film mince.

Les courbes obtenues en réflectivité peuvent être départagés en trois groupes caractéristiques des trois états du film mince de BCP en fonction de la température de recuit.

En effet dans un premier temps, pour les mesures de réflectivité faites pour des températures allant de 30 à 70°C, les oscillations de haute fréquence, caractéristiques de l'épaisseur totale du film mince, sont très faibles, indiquant que le film est rugueux et peu homogène. De plus, les pics de Bragg sont peu définis, il est donc possible de mesurer la période mais le film est peu ordonné. A température ambiante, les modulations sont assez faibles mais indiquent néanmoins que le système présente une organisation lamellaire (Figure IV-17 a). Jusqu'à 60°C, les lamelles formées sont désordonnées, cependant la qualité de l'organisation augmente avec des oscillations de plus en plus marquées même s'il n'y a pas de pics de Bragg. C'est à partir de 70°C que le spectre XRR du film de BCP_{5k} présente des pics de Bragg bien définis caractéristiques d'une organisation lamellaire plus régulière. Cette transition correspond au passage de la température de transition vitreuse T_g du système qui favorise la mobilité des chaînes et leur agencement permettant une meilleure auto-organisation.

Les courbes de réflectivité obtenues entre 70 et 190°C, présentent des oscillations de haute fréquence bien définies caractérisant l'homogénéité du film. Ces oscillations permettent de définir clairement l'épaisseur totale du film et son évolution en fonction de la température. Les spectres présentent aussi des pics de Bragg permettant de déterminer la période du système et son évolution lors du recuit. La Figure IV-17 b indique que l'évolution de la période du système et celle de l'épaisseur totale du film ont un profil similaire pendant le recuit thermique, et définissent toutes deux une température de transition vers 95°C. Celle-ci a été observée en SAXS. En effet, la distance interdomaine d (et donc la période du système) dépend du produit χN qui varie avec la température.

À 200°C, on observe une disparition des oscillations signifiant que le film n'est plus homogène. De plus, certains pics de Bragg ont disparu indiquant une perte de l'ordre dans le film mince. On peut néanmoins observer une modulation plus lente relative à une couche de 6 nm. Celle-ci pourrait correspondre à une couche de PDMS greffée à la surface du silicium. Le système semble être dans un état de transition ordre-désordre.

Après redescente en température jusqu'à température ambiante, le film présente toujours une organisation, puisque celle-ci est confirmée par la présence d'un pic de Bragg. Néanmoins,

l'épaisseur totale du film n'est pas accessible puisque seul le signal d'une couche très fine est présent (6nm).

Ce premier balayage en température nous a permis de retrouver certaines températures caractéristiques de notre système de copolymère à blocs telles que la T_g (environ 80°C) et la T_{ODT} (environ 190°C).

Afin de définir plus précisément ces températures et de comprendre l'effet de la température sur le film mince de BCP nous avons défini un plan d'expérimentation décrit à la Figure IV-18.

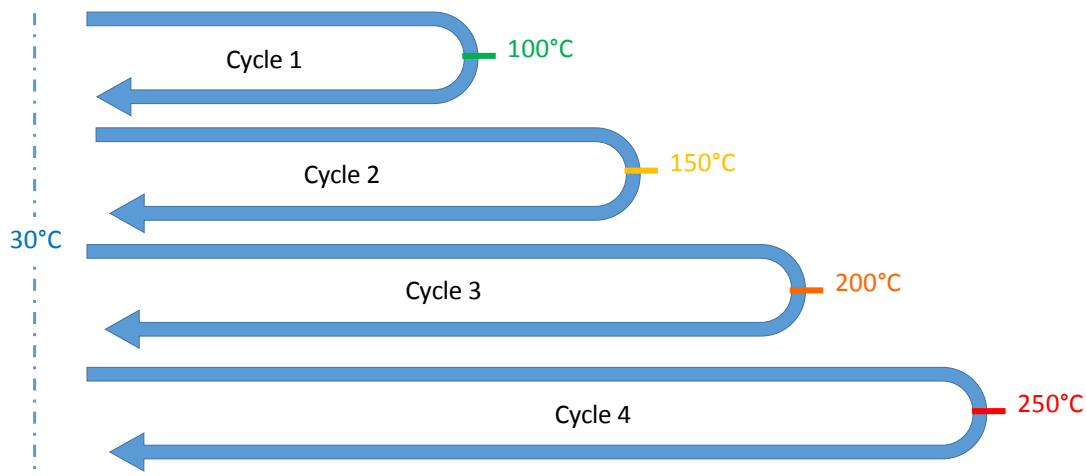


Figure IV-18 Représentation schématique de l'expérience de XRR in-situ sur un film mince de BCP

Un échantillon de film mince de BCP_{5k} de 50 nm d'épaisseur a été étudié in-situ par réflectivité des rayons X lors de quatre cycles de recuit avec une température initiale fixée à 30°C et une température maximale de recuit croissante en fonction du cycle. Lors du premier cycle, le film mince sera recuit jusqu'à 100°C puis refroidit jusqu'à 30°C. Il subira alors un deuxième cycle de recuit avec une montée en température atteignant 150°C, puis sera refroidit jusqu'à 30°C. Le film mince subira encore deux cycles de recuit avec des températures maximales de 200 et 250°C pour les cycles 3 et 4, respectivement.

IV.4.2.3.1 Détermination in-situ de la température de transition vitreuse

Pour son premier cycle, le film mince a été recuit de 30 à 100°C puis refroidit jusqu'à 30°C. Les réponses obtenues par la technique XRR sont présentées à la Figure IV-19.

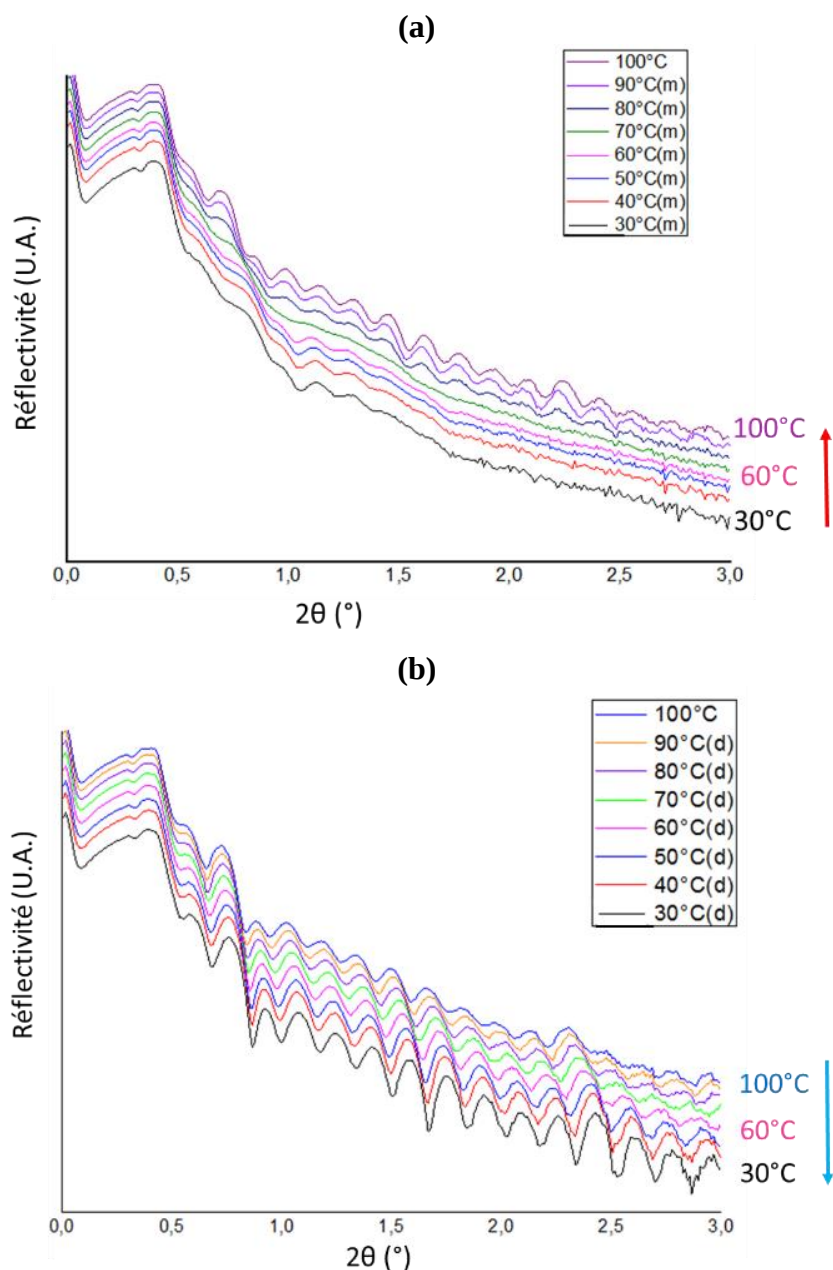


Figure IV-19 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP_{5k} recuit pour un premier cycle de recuit allant de 30 à 100°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.

Lors de la première montée en température, de 30 à 70°C, les spectres de réflectivité ne montrent des oscillations que très faiblement définies (Figure IV-19 a). Ceci indique une faible organisation du système et une forte rugosité du film mince. Les oscillations de haute fréquence et des pics de Bragg bien démarqués, apparaissent à partir de 80°C. Ceux-ci sont caractéristiques d'une épaisseur totale de film homogène et d'une organisation du système dans l'épaisseur du film, respectivement. Cette transition d'un état désordonné à un état ordonné est permise par le passage de la température de transition vitreuse. En effet, le système a assez d'énergie pour devenir totalement flexible permettant aux chaînes de se réorienter les unes par

rapport aux autres et de faciliter la formation d'une morphologie qui perdure après refroidissement (Figure IV-19 b).

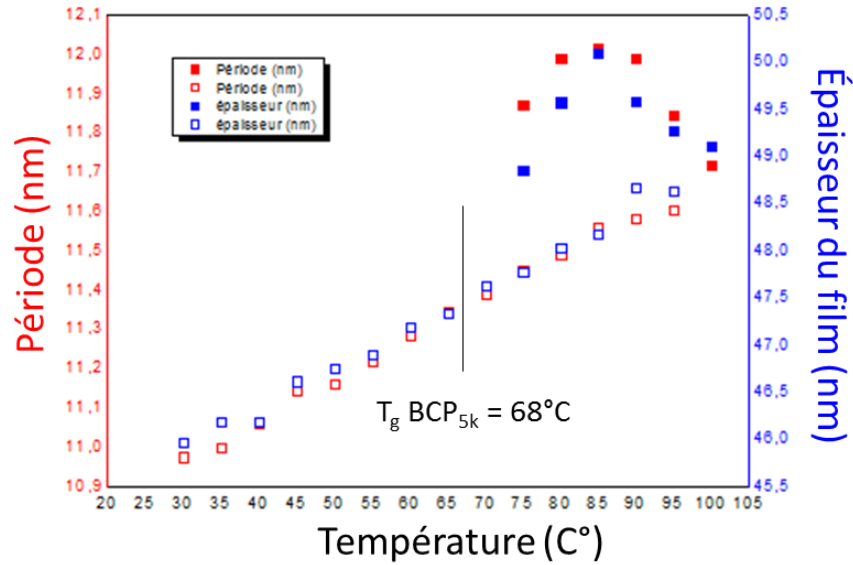


Figure IV-20 1^{er} cycle - La superposition de la période du BCP_{5k} et de l'épaisseur totale du film, obtenues en XRR, en fonction de la température lors de la montée (carrés pleins) et de la descente (carrés vides) en température sur la plage 30 à 100°C.

L'évolution de la période du système et celle de l'épaisseur totale du film sont similaires (Figure IV-20). Pendant le passage de la T_g , les chaînes commencent à se réarranger permettant à la période d'augmenter assez rapidement, créant une rupture de pente jusqu'à former un palier allant de 80 à 90°C. Lors de la descente en température, la période diminue régulièrement jusqu'à sa valeur initiale.

Ce même film est recuit thermiquement lors du deuxième cycle allant de 30 à 150°C, puis refroidit (Figure IV-21).

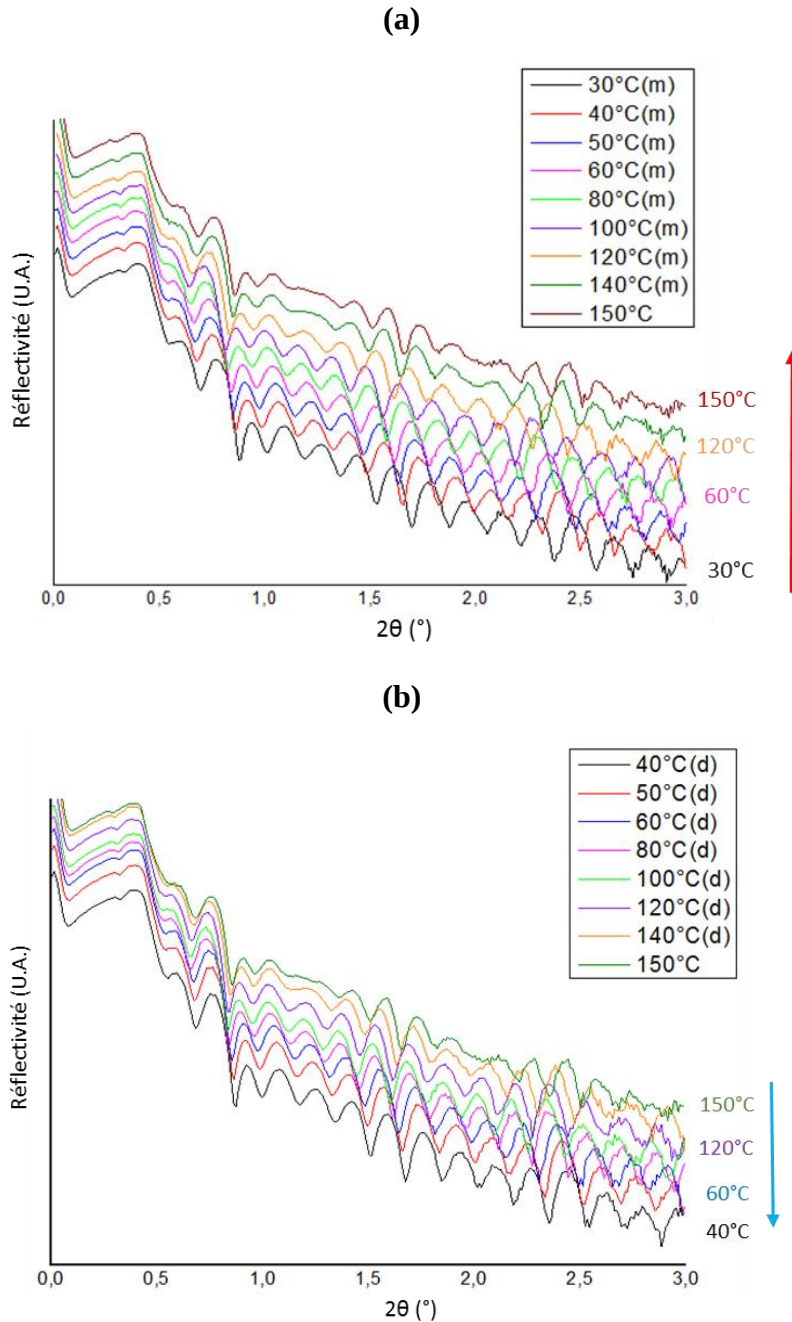


Figure IV-21 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP_{5k} recuit lors d'un deuxième cycle de recuit allant de 30 à 150°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.

Le système reste organisé durant tout le recuit mais on remarque une évolution de la période en fonction de la température. En effet, lors de la descente en température, on observe un décalage des oscillations assez prononcé à partir de 100°C (Figure IV-21). Ceci serait lié au passage de la T_g du copolymère. Celle-ci passerait à 95°C comme le montrent les évolutions similaires de la période du système et de l'épaisseur totale du film (Figure IV-22). Cette augmentation de la valeur de la T_g avec celle obtenue lors du premier cycle serait due au fait que le système s'est

organisé à l'aide du recuit thermique et qu'il adopte une structure cristalline plus stable limitant le volume libre entre les chaînes.

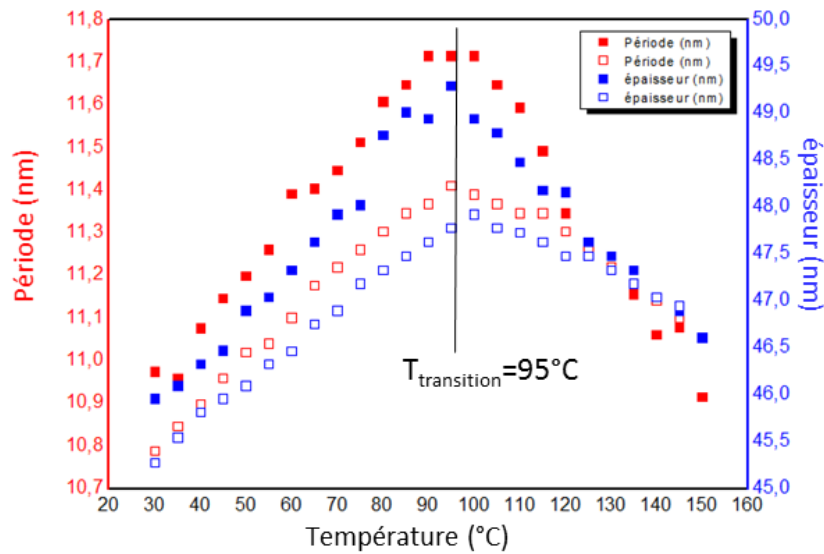


Figure IV-22 2^{ème} cycle - La superposition de la période du BCP_{5k} et de l'épaisseur totale du film, obtenues en XRR, en fonction de la température lors de la montée (carrés pleins) et de la descente (carrés vides) en température sur la plage 30 à 150°C

IV.4.2.3.2 Détermination *in-situ* de la température de transition ordre-désordre

Afin de déterminer la température de transition ordre-désordre, le film est dans un premier temps recuit thermiquement lors du troisième cycle allant de 30 à 200°C, puis refroidit jusqu'à 30°C. Les réponses spectrales en XRR en fonction de la température de recuit sont présentées à la Figure IV-23.

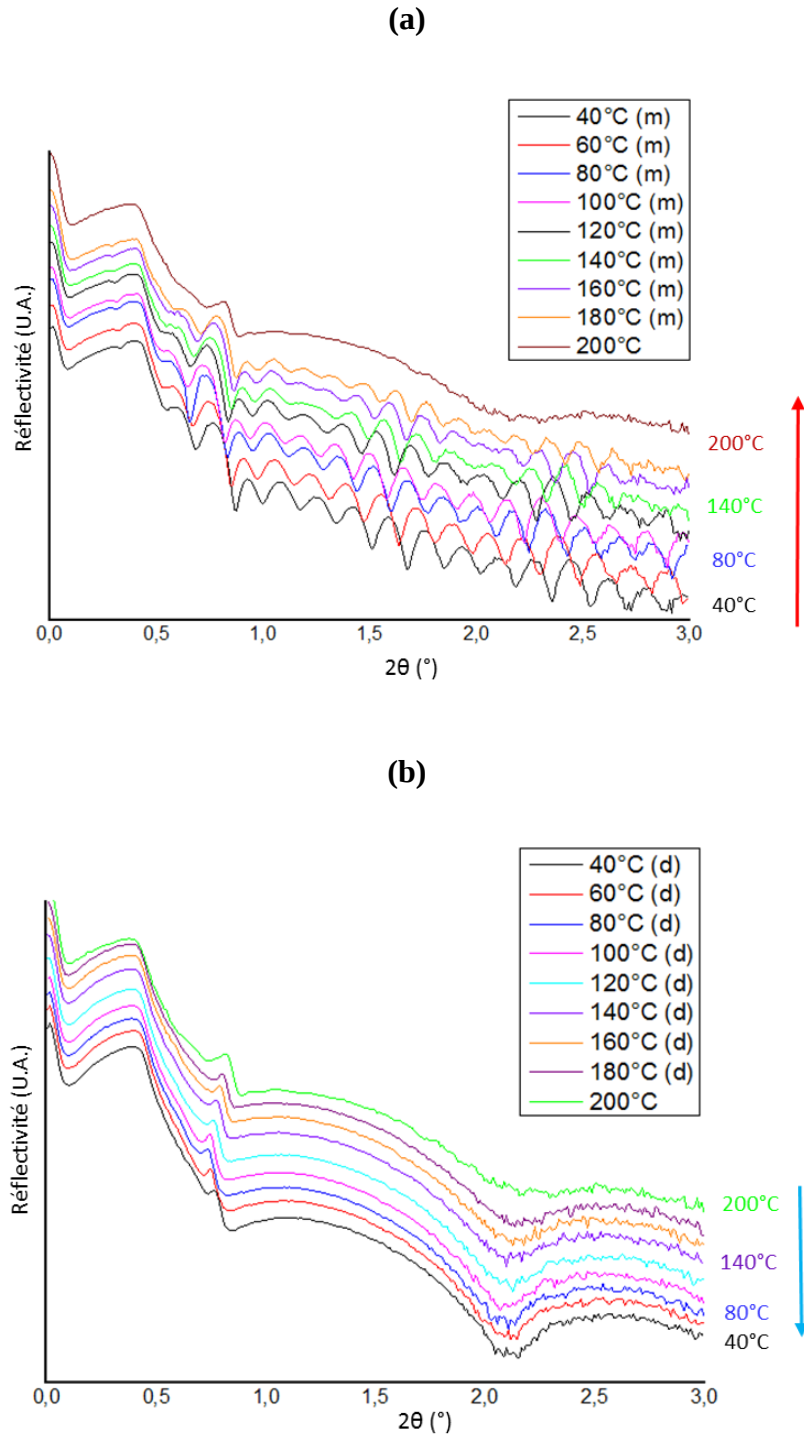


Figure IV-23 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP_{5k} recuit lors d'un troisième cycle de recuit allant de 30 à 200°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.

Lors de la montée en température, le signal XRR du film mince de BCP_{5k} présente des oscillations jusqu'à 180°C. À 200°C, les petites oscillations disparaissent pour laisser place à des oscillations plus grandes caractéristiques d'une couche fine de 6 nm d'épaisseur qui est

maintenue lors du refroidissement. Cela serait dû à une augmentation de la rugosité liée au désordre. Cependant, la présence de pic de Bragg jusqu'à 200°C nous indique que la période du système est mesurable (Figure IV-23). Ainsi la transition ordre-désordre se fait vers 190°C.

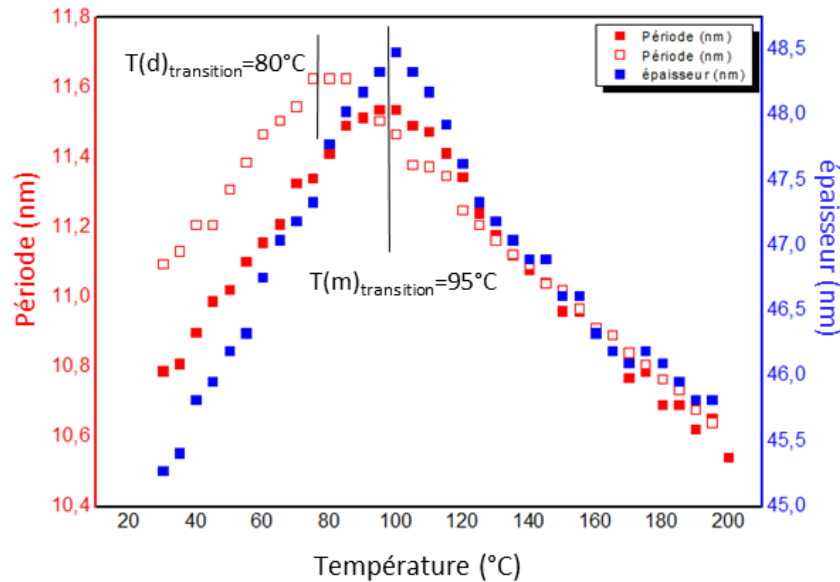


Figure IV-24 3^{ème} cycle - La superposition de la période du BCP_{5k} et de l'épaisseur totale du film obtenues en XRR, en fonction de la température lors de la montée (carrés pleins) et de la descente (carrés vides) en température sur la plage de 30 à 200°C.

Lors du troisième cycle, on remarque que l'évolution de la période du système présente toujours un pic de transition mais la valeur de la température de transition montre un décalage de 20°C environ entre la montée et la descente en température (Figure IV-24). L'évolution de l'épaisseur du film mince est similaire à celle de la période lors de la montée, mais n'est pas comparable lors de la descente en température puisque le film est dégradé et l'épaisseur mesurée par la méthode XRR n'est plus que de 6 nm.

IV.4.2.3.3 Détermination in-situ de la température de dégradation du système

Le film est recuit thermiquement lors d'un quatrième cycle allant de 30 à 250°C, puis refroidit, afin de déterminer sa température de dégradation (Figure IV-25).

Lors de la montée en température, on observe encore une organisation (Figure IV-25 a) jusqu'à 205°C malgré la présence d'une couche de 6 nm. Il est encore possible de déterminer la période de 30 à 205°C (Figure IV-26). Cependant, les pics de Bragg disparaissent dès 205°C, attestant d'une perte de l'ordre et d'une dégradation du film (Figure IV-25 a). Ainsi la température de dégradation du système est de 205°C.

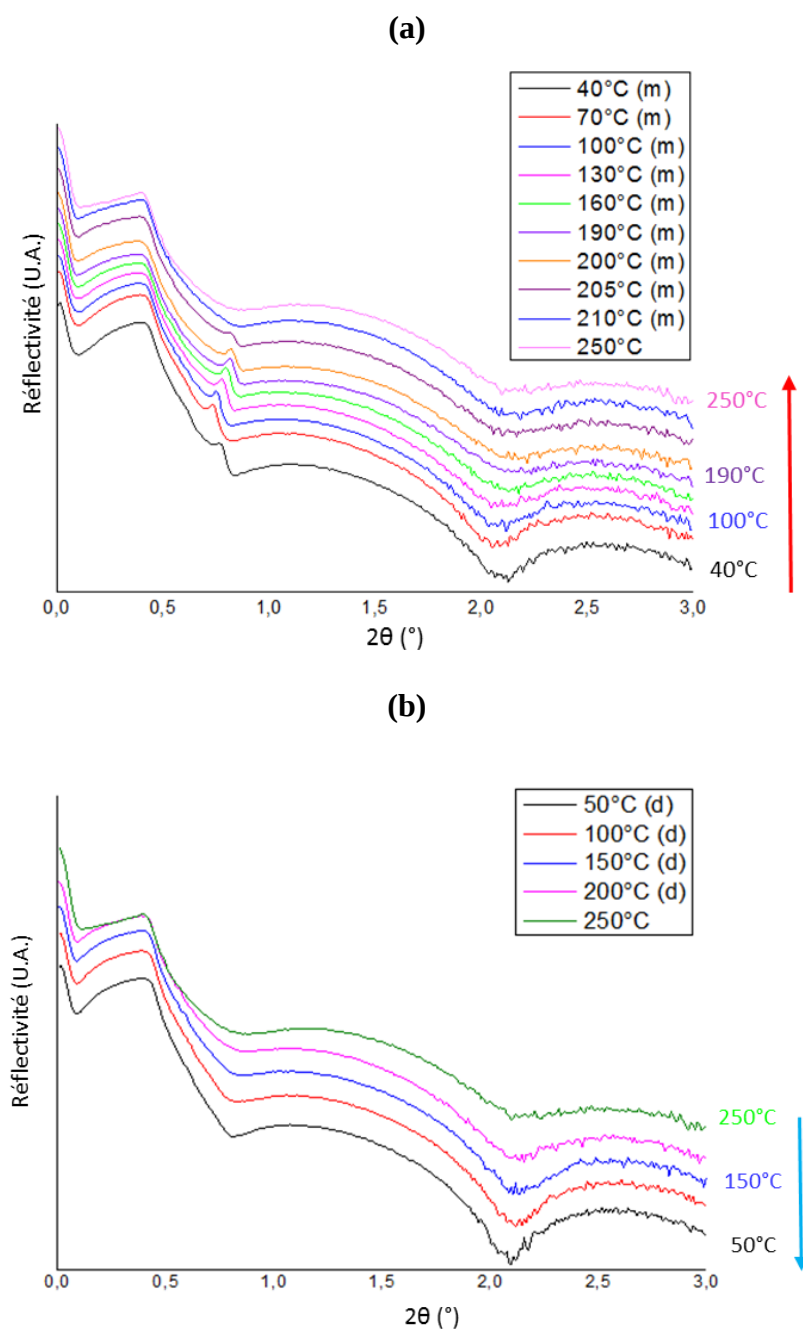


Figure IV-25 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP_{5k} recuit lors d'un quatrième cycle de recuit allant de 30 à 250°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.

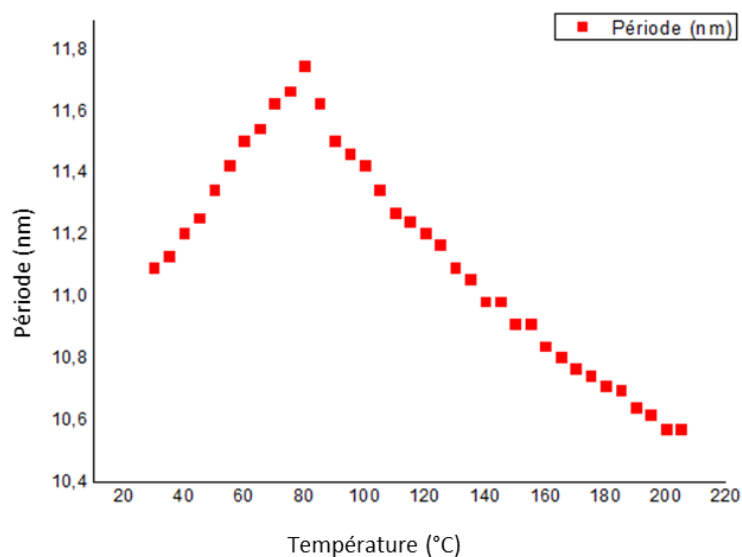


Figure IV-26 4^{ème} cycle - évolution de la période du copolymère à bloc BCP_{5k} lors de la montée en température sur une plage de 30 à 205°C

IV.4.2.3.4 *Evolution de la période en fonction des cycles de recuit*

Afin de connaître l'effet des cycles de recuit thermique sur le film mince de BCP_{5k}, nous avons superposé l'évolution de la période du système pour différents cycles en fonction de la température (Figure IV-27).

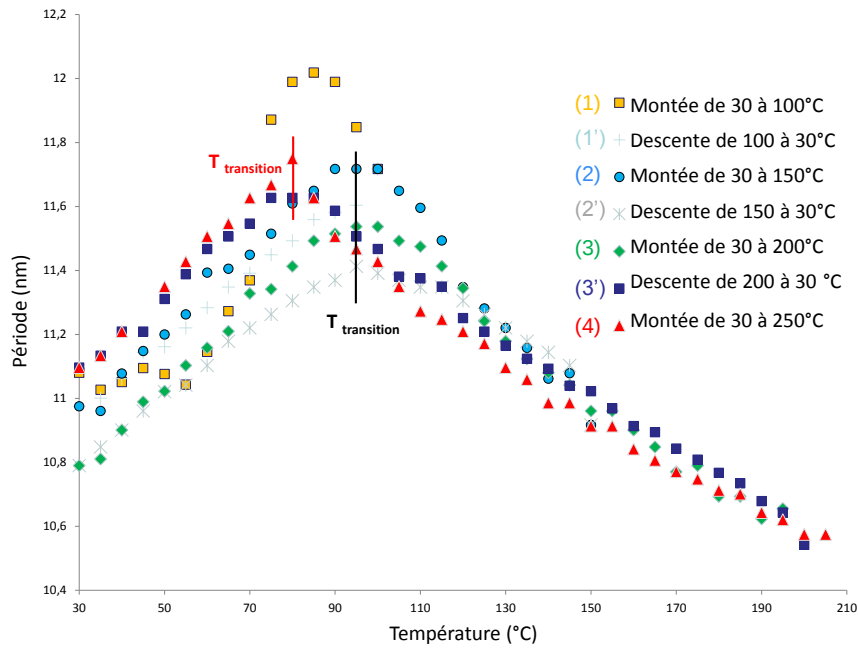


Figure IV-27 Récapitulatif et superposition de l'évolution de la période du système BCP_{5k} en fonction de la température suivant les différents cycles de montée et descente en température.

On remarque que la température de transition n'est pas tout à fait la même suivant les différents recuits. En effet, lors de la première montée en température ((1) montée de 30 à 100°C), la température de transition était de 85°C. Celle-ci passe à 95°C pour les montées en température du 2^{ème} et 3^{ème} cycle (montées (2) et (3)). Après un passage à 200°C (montée (3)) la température de transition diminue jusqu'à 80°C comme on peut l'observer pour la descente en température de 200 à 30°C (3') et la montée en température du 4^{ème} cycle (montée de 30 à 250°C (4)). On peut imaginer que le bloc carbohydrate a subi une dégradation pendant sa montée en température jusqu'à 200°C, modifiant le système et ses températures caractéristiques.

IV.4.2.3.5 Evolution de l'épaisseur totale du film pour tous les cycles

A titre comparatif, il est intéressant de voir l'évolution de l'épaisseur totale du film mince suivant les différents cycles de recuit thermique (Figure IV-28).

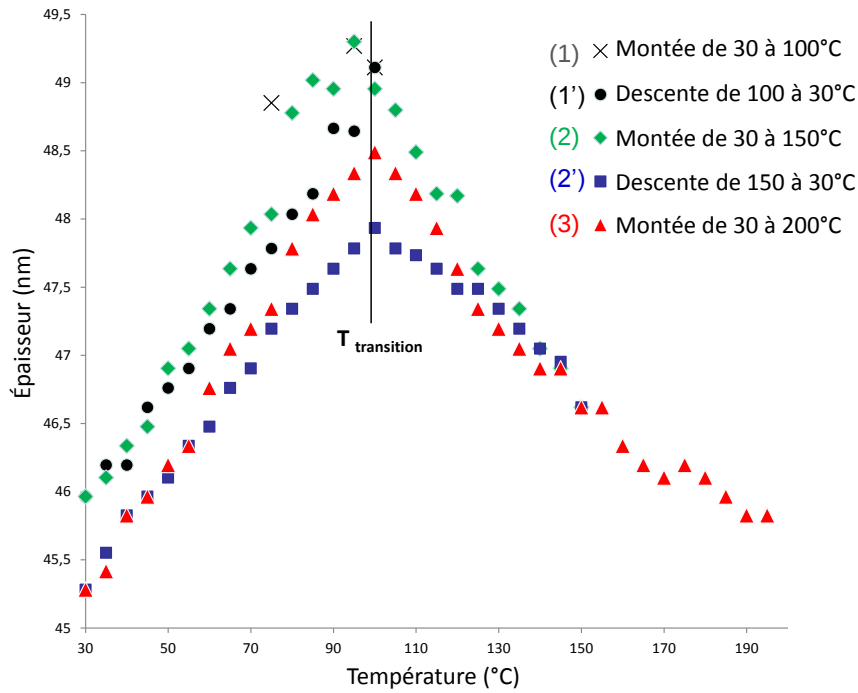


Figure IV-28 Récapitulatif et superposition de l'évolution de l'épaisseur totale du film mince de BCP_{5k} en fonction de la température suivant les différents cycles de montée et descente en température.

Contrairement à la période du système, l'épaisseur totale du film présente une transition constante suivant les différents cycles de recuit thermique. Sa valeur est de 95°C.

IV.4.2.4 Détermination des températures caractéristiques du BCP_{3,4k}

Un film de BCP_{3,4k} d'environ 50nm d'épaisseur sur silicium a été étudié in-situ par réflectivité des rayons X avec des températures de recuit allant de 50 à 200°C et un pas de 5°C.

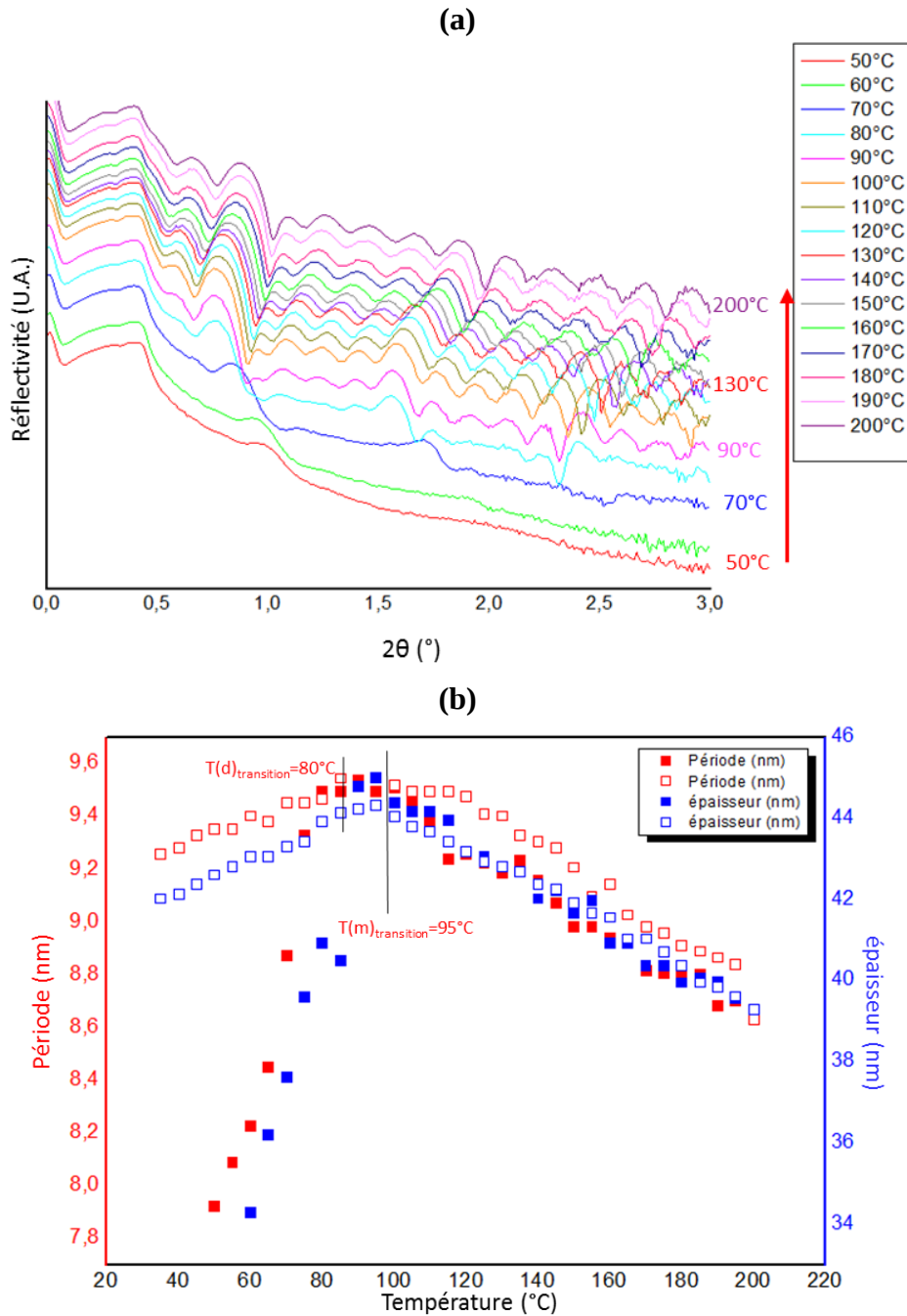


Figure IV-29 (a) Spectres de réflectivité des rayons X d'un film mince de BCP_{3,4k} en fonction de la température de recuit allant de 50 à 200°C, (b) évolution de la période du système et de l'épaisseur totale du film lors de la montée et de la descente en température.

Nous avons vu dans le Chapitre II que la température de transition vitreuse du BCP_{3,4k} était de 80°C ceci est confirmé par les réponses en réflectivité des rayons X en fonction de la température de recuit. Celles-ci présentent des oscillations marquées à partir de 80°C attestant d'une organisation ordonnée et régulière (Figure IV-29 a). Le film mince de BCP_{3,4k} présente une évolution de la période du système en fonction de la température de recuit avec une température de transition égale à 80°C à la montée en température et une température de transition égale à 95°C lors de la descente en température (Figure IV-29 b). L'évolution de

l'épaisseur totale du film en fonction de la température de recuit présente les mêmes températures de transition (Figure IV-29 c). Le profil de la période du système et celui de l'épaisseur du film sont similaires en montée et en descente de température et présentent tous deux une forte rupture de pente à 80°C, lors de la montée en température (Figure IV-29 d et e).

CONCLUSION

Pour conclure ce chapitre, nous avons pu observer que notre système AcXGO-b-PDMS s'organise par recuit thermique de façon rapide. Le temps de recuit minimal observé pour l'obtention de nano-domaines est de 10 secondes avec une température de recuit de 170°C. De plus, il a été observé que l'auto-alignement des domaines en surface libre se fait sur une plus grande distance lorsque le temps de recuit augmente. L'étude de recuit en température, pour des températures comprises entre la T_g et la T_{ODT} , indique que plus la température de recuit sera élevée plus cet auto-alignement des domaines se fera sur une grande distance. Notre système de BCP est ainsi l'un des rares copolymères de type high- χ à s'auto-assembler de manière rapide à l'aide d'un recuit thermique. Ceci est un avantage pour l'industrie de la microélectronique.

L'étude GISAXS valide les organisations et périodes observées en AFM et indique que le BCP_{5k} a une morphologie en réseau rectangulaire centré. La technique XRR, qui à notre connaissance n'a pas encore été utilisée dans la littérature pour l'étude de copolymères à blocs, a permis de déterminer rapidement les températures caractéristiques d'un film mince de BCP telles que la température de transition ordre-désordre (T_{ODT}) et la température de dégradation du système. Elle a permis aussi de connaître l'évolution de l'épaisseur totale du film et de la période du système en fonction de la température de recuit. Nous avons également déterminé le coefficient de dilatation thermique négatif du bloc oligosaccharidique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Busch, P., Rauscher, M., Smilgies, D.-M., Posselt, D., and Papadakis, C.M. (2006). Grazing-incidence small-angle X-ray scattering from thin polymer films with lamellar structures – the scattering cross section in the distorted-wave Born approximation. *J. Appl. Crystallogr.* 39, 433–442.

Martinelli, E., Menghetti, S., Galli, G., Glisenti, A., Krishnan, S., Paik, M.Y., Ober, C.K., Smilgies, D.-M., and Fischer, D.A. (2009). Surface engineering of styrene/PEGylated-fluoroalkyl styrene block copolymer thin films. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 47, 267–284.

Reboul, C. (2013). Auto-assemblage de copolymères à blocs à haute force de ségrégation dans une configuration de film mince. Thèse – Université de Bordeaux.

Servin, I., Tiron, R., Gharbi, A., Argoud, M., Jullian, K., Chamiot-Maitral, G., Pimenta Barros, P., Chevalier, X., Belledent, J., Bossy, X. (2014). Contact hole shrink by directed self-assembly: Process integration and stability monitored on 300 mm pilot line. *Japan Society of Applied Physics*, 53, 6S.

CHAPITRE V. AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE DE COPOLYMERES A BLOC SUR DES SURFACES A RELIEF

CHAPITRE V. Auto-assemblage dirigé de copolymères à bloc sur des surfaces à relief .	182
V.1 Introduction et objectifs	183
V.2 Auto-assemblage dirigé de AcXGO- <i>b</i> -PDMS sur surfaces à motifs	183
V.2.1 Procédé de formation d'un substrat SiARC-SOC sur Silicium.....	183
V.2.2 Formation de tranchées par photolithographie – Masque OCHA2.....	184
V.2.2.1 Masque OCHA2 -Résultats.....	186
V.2.2.1.1 BCP _{5k}	186
V.2.2.1.2 BCP _{3,4k}	189
V.2.3 Formation de contacts par lithographie à faisceau d'électrons – Masque Didascalie	190
V.2.3.1 Masque Didascalie - Résultats	191
V.2.3.1.1 BCP _{5k}	191
V.2.3.1.2 BCP _{3,4K}	193
V.2.4 DSA in DSA : Contacts shrink à partir du PS- <i>b</i> -PMMA C35	195
V.2.4.1 DSA in DSA - Résutats.....	196
V.2.4.1.1 BCP _{5k}	196
V.2.4.1.2 BCP _{3,4k}	198
Conclusion	199
Références bibliographiques.....	200

V.1 INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Dans ce chapitre, nous allons voir l'effet de l'auto-assemblage dirigé sur le système AcXGO-*b*-PDMS. Comme indiqué dans le Chapitre I, le principe de la lithographie auto-alignée de copolymères à blocs est de générer des structures sans défauts donnant des domaines de haute résolution agencés de manière homogène et régulière. Le procédé doit être simple et à bas coût. La méthode utilisée ici pour diriger l'auto-assemblage du copolymère est la grapho-épitaxie. En effet, les films minces de copolymère à blocs vont être déposés sur des surfaces à reliefs, puis être recuits afin de favoriser la formation de domaines et leur auto-assemblage dirigé suivant les guides préstructurés. A partir d'un substrat dit « tri-couche » composé de SiARC et de SOC, différentes techniques de lithographie telles que la photolithographie, la lithographie à faisceau d'électron et l'auto-assemblage du PS-*b*-PMMA, ont été utilisées afin d'obtenir des surfaces à reliefs avec des motifs type tranchées et trous (contacts). Ainsi, nous verrons quelles organisations adoptera le système AcXGO-*b*-PDMS après auto-assemblage dirigé en fonction des motifs et du substrat utilisés.

V.2 AUTO-ASSEMBLAGE DIRIGE DE ACXGO-*b*-PDMS SUR SURFACES A MOTIFS

V.2.1 PROCEDE DE FORMATION D'UN SUBSTRAT SiARC-SOC SUR SILICIUM

Les surfaces tri-couches se composent d'une couche de résine photosensible déposée sur une couche de SiARC, elle-même déposée sur une couche de SOC, le tout déposé sur un substrat de Silicium. Le SiARC (*Silicon-Containing AntiReflection Coating*) est une couche de revêtement antireflet réticulable contenant des atomes de silicium, tandis que le SOC (*Spin-On-Carbon*) est une couche de polymère carboné et thermoréticulable (Weimer et al., 2007). Ces couches ont largement été mises en œuvre pour la fabrication de semi-conducteurs avancés, depuis le passage au nœud 45 nm. La combinaison des couches SiARC et SOC est une solution prometteuse pour le contrôle de la réflexion et permet une sélectivité élevée de gravure. L'industrie étant en marche vers le nœud technologique 22 nm et au-delà, les matériaux et les procédés lithographiques sur tri-couche sont finement réglés pour répondre aux exigences de la microélectronique (Wei et al., 2011).

La formation du substrat tri-couche commence avec un dépôt par spin-coating d'une solution de SOC sur un substrat de silicium permettant de former une couche homogène d'une épaisseur de 95 nm. Cette première couche est recuite à 245°C pendant 2 minutes afin de réticuler le

mélange polymérique. Dans un second temps, une couche de SiARC d’une épaisseur de 30 nm est déposée puis recuite à 215°C pendant 2 minutes (Figure V-1).

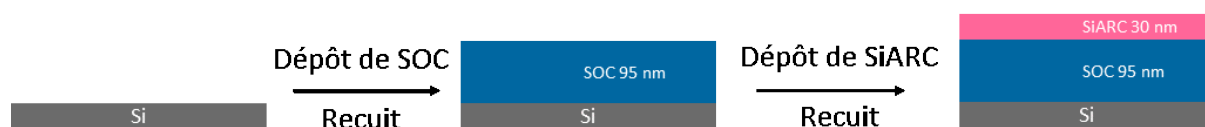


Figure V-1 Procédé d’obtention d’un substrat SiARC-SOC sur Silicium

Ce substrat de référence sera utilisé pour la formation de motifs (tranchées ou contacts) à l’aide de la lithographie optique, la lithographie électronique ou tout simplement à l’aide de l’auto-assemblage d’un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA.

V.2.2 FORMATION DE TRANCHEES PAR PHOTOLITHOGRAPHIE – MASQUE OCHA2

Pour l’étape de lithographie, il est important que la résine photosensible présente une sensibilité acceptable à la longueur d’onde du faisceau lumineux, une faible rugosité de largeur de ligne (*LWR : Line-Width Roughness*) et une bonne adhérence au substrat sous-jacent.

Une couche de résine photosensible négative NTD (*Negative Tone Development*) est déposée (100nm) sur le substrat précédent afin de graver les motifs du réticule OCHA2 dans le substrat par lithographie optique 193nm (ArF). Celle-ci présente des avantages considérables par rapport à une résine photosensible positive (PTD), tels que son coût et son adhérence au silicium (ou SiARC) comme répertoriés au Tableau V-1 (Madou, 2002).

Tableau V-1 Différences entre une résine PTD et une résine NTD

Caractéristiques	Résine Positive – PTD	Résine Négative - NTD
Adhérence au Silicium	Acceptable	Excellente
Coût relatif	Plus cher	Moins cher
Développeur	Aqueux	Organique
Homogénéité de l’épaisseur	Bonne	Moins bonne
Résistance aux solvants	Acceptable	Excellente

L'étape de lithographie a été faite à l'aide du NIKON NSR/S307E utilisant un laser ArF (193 nm de longueur d'onde), permettant d'insoler, à l'aide d'un rayonnement $h\nu$ (Dose : 37mJ/cm²; Focus : -0,05µm), les zones non protégées par le masque, les rendant ainsi insolubles. La résine non insolée est retirée par une simple solubilisation dans un solvant organique, le n-butyl acétate. L'étape de gravure se fait en deux temps, la couche de SiARC mise à nu est d'abord retirée à l'aide d'un plasma CH₂F₂/CF₄/He, puis la couche de SOC sous-jacente est gravée jusqu'à la moitié de son épaisseur totale à l'aide d'un plasma HBr/O₂ (Pimenta Barros et al., 2014) (Figure V-2). Ainsi le masque OCHA2 est reproduit dans le substrat et permet d'obtenir des tranchées de largeur allant de 50 à 300 nm, avec un rapport ligne/espace variable.

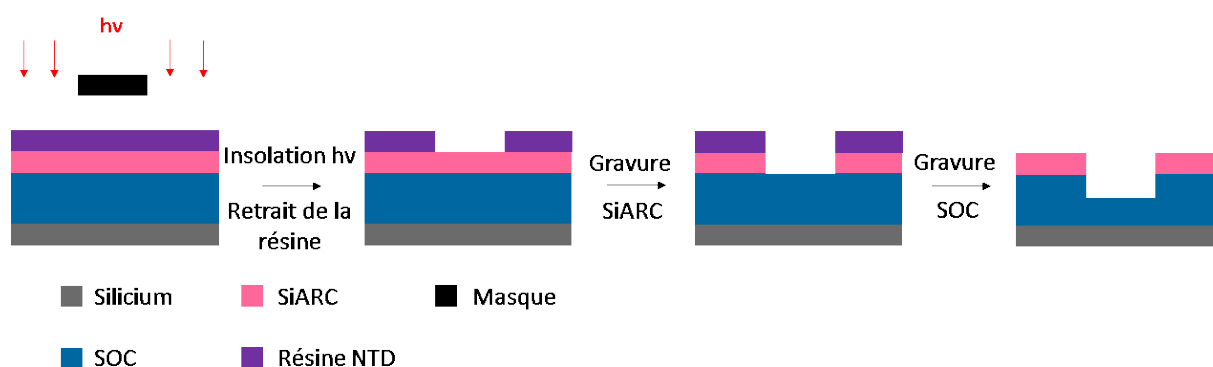


Figure V-2 Procédé de photo-lithographie pour d'obtention de motifs dans un substrat de SOC, utilisé pour le masque OCHA2

La solution de copolymère de concentration massique définie peut ensuite être déposée sur le substrat à l'aide du procédé de spin-coating. Le film mince de copolymère à bloc AcXGO-*b*-PDMS peut subir un recuit thermique court permettant son auto-assemblage en domaines distincts (Figure V-3). Une gravure sélective permet le retrait du bloc carbohydrate (domaine B) et la révélation de la structure.

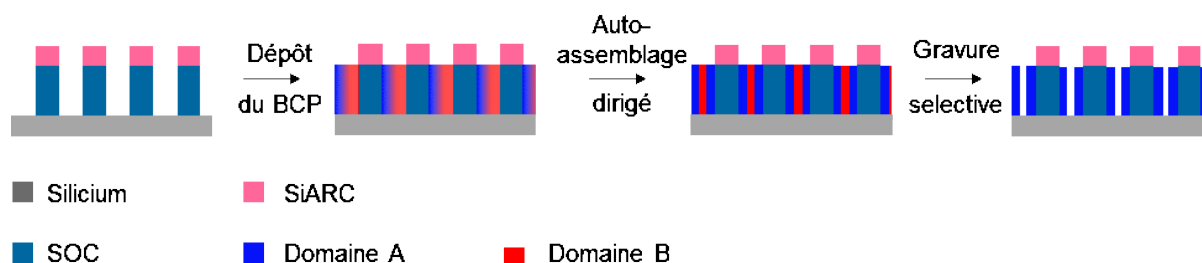


Figure V-3 Procédé d'auto-assemblage dirigé de BCP par grapho-épitaxie

V.2.2.1 Masque OCHA2 -Résultats

V.2.2.1.1 BCP_{5k}

Le copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS_{5k} a été déposé sous forme de film mince sur le substrat à l'aide du procédé de spin-coating afin de remplir les motifs (1% EtAc), puis a été recuit à 170°C pendant 5 minutes. Sa structure a été révélée à l'aide d'un plasma O₂ de 2 minutes. Les images SEM permettent de confirmer un alignement planaire et régulier des cylindres de carbohydrate le long des tranchées (Figure V-4).

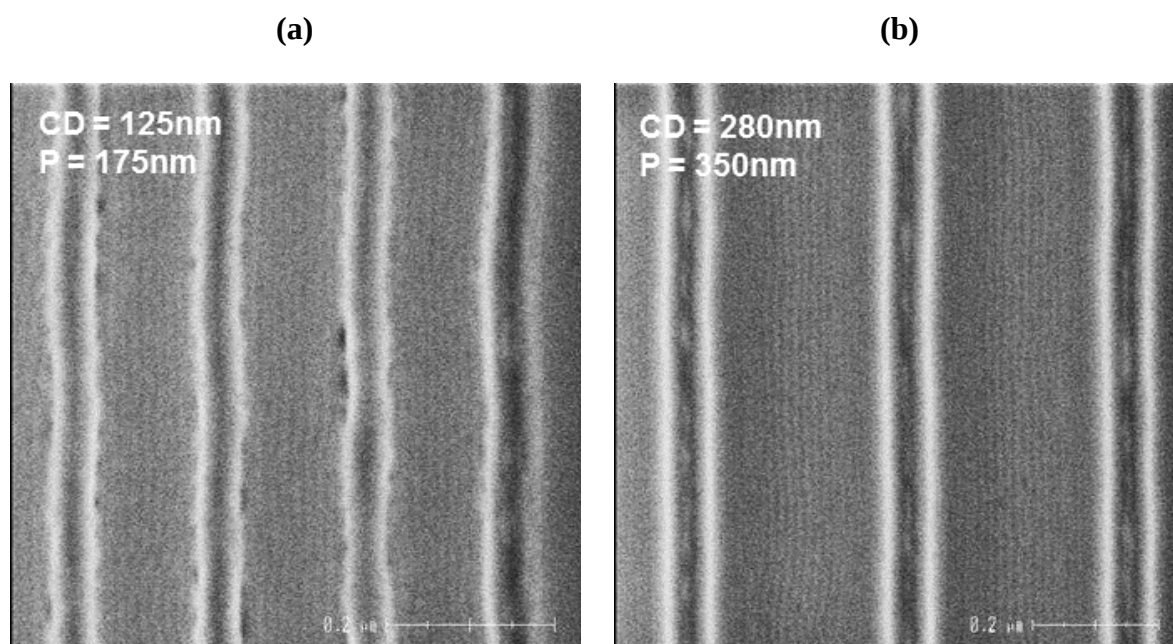


Figure V-4 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP5k formant des cylindres parallèles alignés dans des tranchées de CD de (a) 125nm et (b) 280nm.

En effet, pour chaque tranchée de 125 nm de largeur (CD : *Critical Dimension*), 9 cylindres de carbohydrate du BCP_{5k} s'auto-alignent le long des cavités (Figure V-4 a). La période du copolymère est donc évaluée à 13,9 nm et est en accord avec les valeurs obtenues par SAXS et AFM par exemple. On remarque néanmoins qu'il n'est pas possible de faire des mesures automatiques de taille de lignes ainsi générées à cause de la limite de résolution du microscope CD-SEM qui est d'environ 16nm. Pour des tranchées de largeur plus grande, les cylindres s'auto-alignent assez nettement comme on peut le voir à la Figure V-4 b. Malgré une surface et des bords en SOC, surface affine au carbohydrate (par rapport au PDMS), le copolymère à bloc ne s'oriente pas avec des domaines perpendiculaires au substrat après micro-séparation de phase. Ainsi, l'orientation parallèle des cylindres est ici favorisée par l'affinité du PDMS

majoritaire avec l'air. Le maximum du facteur de multiplication observé pour ce système est de 9 tandis qu'il est inférieur à 4 pour le PS-*b*-PMMA (Figure V-4).

Afin de contrôler l'organisation des cylindres de manière perpendiculaire au substrat, il est important de contrôler l'épaisseur du film. Ainsi, nous avons diminué la concentration massique du BCP en solution.

La même solution de BCP_{5k} a été diluée afin d'avoir des concentrations de 0,5 et 0,3 %. Des films minces formés à partir de ces solutions par le même procédé, ont été déposés sur le même substrat (Figure V-5). Les films minces ont été recuits à 170°C pendant 5 minutes puis révélés par un plasma O₂ de 2 minutes. Pour des tranchées de 100 nm de largeur, le film mince de BCP_{5k} adopte une organisation cylindrique. Néanmoins cette organisation n'est pas régulière.

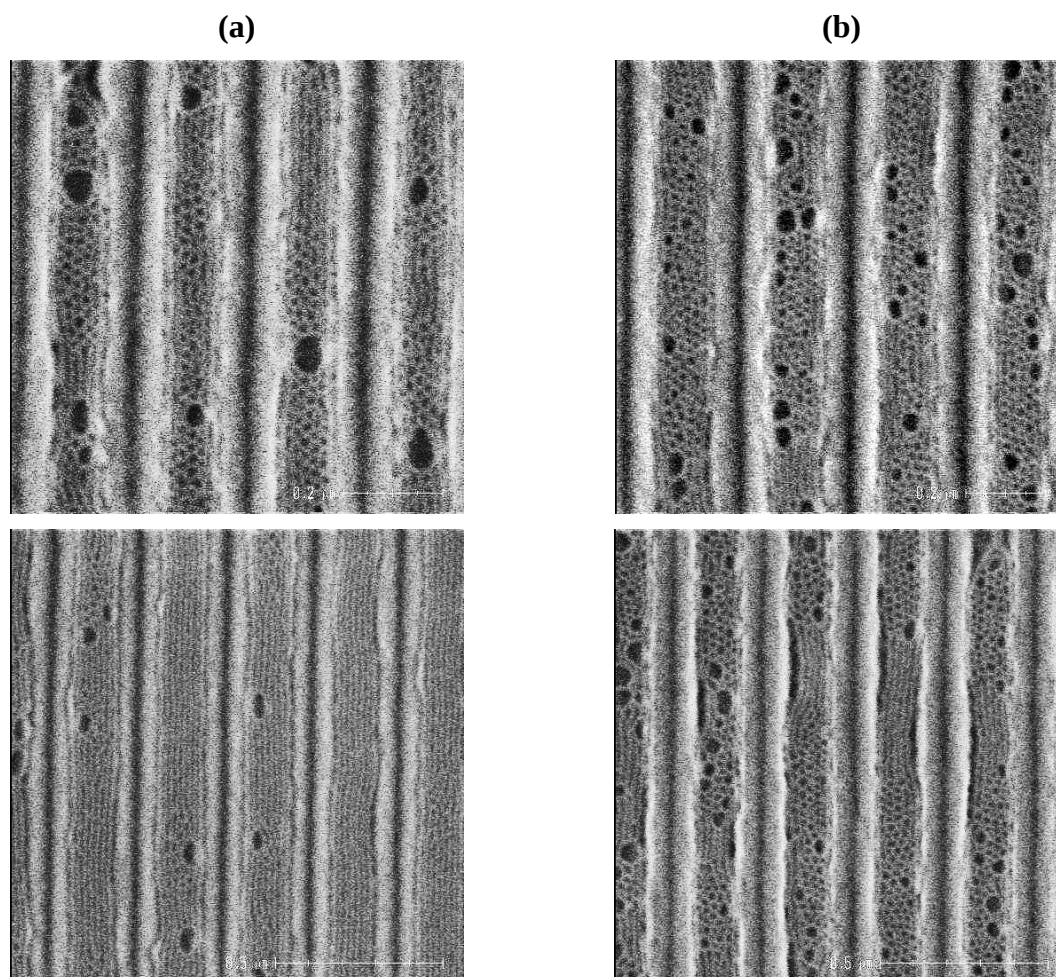


Figure V-5 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP_{5k} de structure cylindrique avec une concentration de (a) 0,5 et (b) 0,3% et une même largeur de tranchée en SOC.

En effet, plus la concentration est faible, plus l'épaisseur du film diminue et l'organisation cylindrique va s'orienter perpendiculairement au substrat. Ainsi on peut observer une orientation des cylindres qui se fait de manière parallèle et perpendiculaire au substrat. Lorsque l'épaisseur diminue, l'organisation tant vers une orientation perpendiculaire des domaines mais celle-ci est irrégulière et présente énormément de défauts (Figure V-5 b). Le film mince semble s'étirer afin de combler l'espace. De plus, le BCP_{5k} étant majoritairement composé de PDMS, le film mince démouille sur les bords des tranchées en SOC.

Afin de favoriser l'affinité du substrat avec le PDMS majoritaire du BCP_{5k}, nous avons déposé notre film mince de BCP sur un substrat formé d'oxyde de silicium. On rappelle que l'angle de contact d'un tel matériau est inférieur à 10° (hydrophile) et que son énergie de surface est de 30,4mN/m tandis que le SOC présente une énergie de surface de 50,9mN/m et un angle de contact de 50° avec l'eau. Le PDMS majoritaire ayant une énergie de surface de 20 mN/m, doit présenter une meilleure affinité avec la couche de SiO₂ qu'avec le SOC, néanmoins l'orientation des domaines attendue doit être parallèle au substrat. En effet, les images SEM permettent de confirmer cette l'orientation parallèle des cylindres (Figure V-6). De plus, on remarque que l'auto-alignement des cylindres est régulier et qu'il a été possible d'aligner 7 cylindres de carbohydrate le long de tranchées de 100 nm de largeur diminuant ainsi le facteur de multiplication.

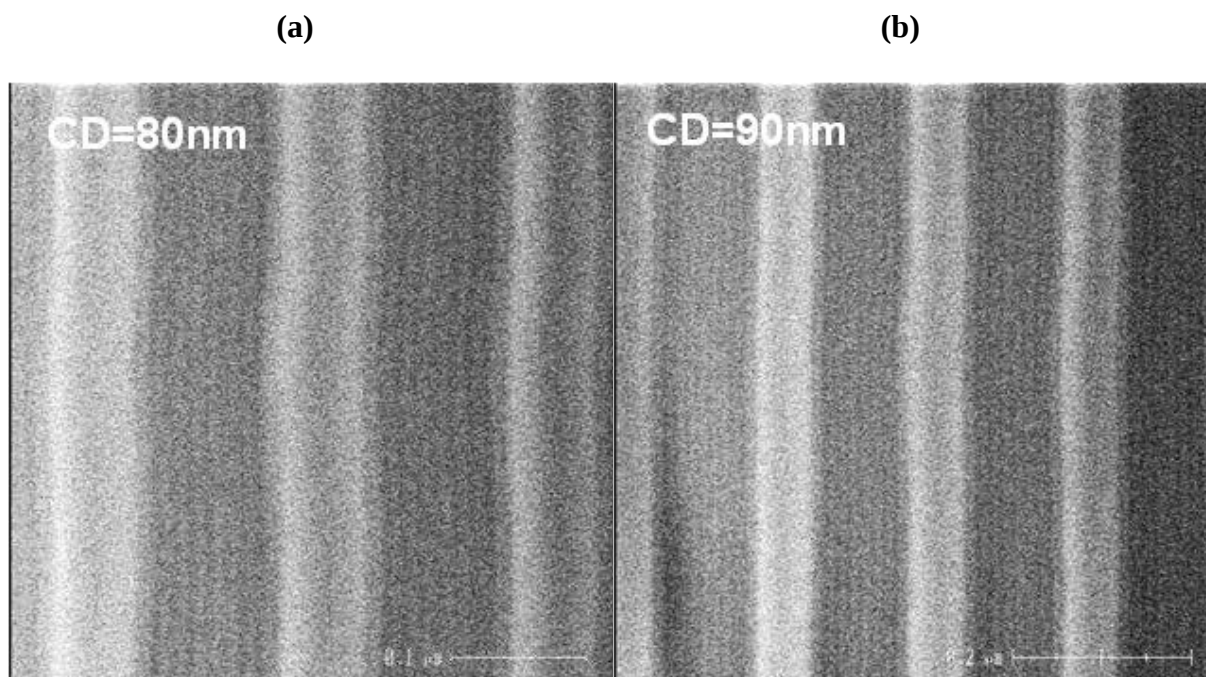


Figure V-6 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP_{5k} de structure cylindrique après recuit pour des largeurs de tranchée en SiO₂ de (a) 80 et (b) 90 nm

V.2.2.1.2 $BCP_{3,4k}$

Le copolymère à blocs $AcXGO-b-PDMS_{3,4k}$ a été déposé sous forme de film mince sur le substrat à l'aide du procédé de spin-coating afin de remplir les motifs en SOC formés par lithographie optique à partir du masque OCHA2 (1% EtAc). Le film a été recuit à 170°C pendant 5 minutes afin de favoriser la micro-séparation de phase. Sa structure a été révélée à l'aide d'un plasma O_2 de 2 minutes. Le système présentant une organisation lamellaire, les images SEM confirment un alignement planaire malgré une surface et des bords de tranchées en SOC (Figure V-7).

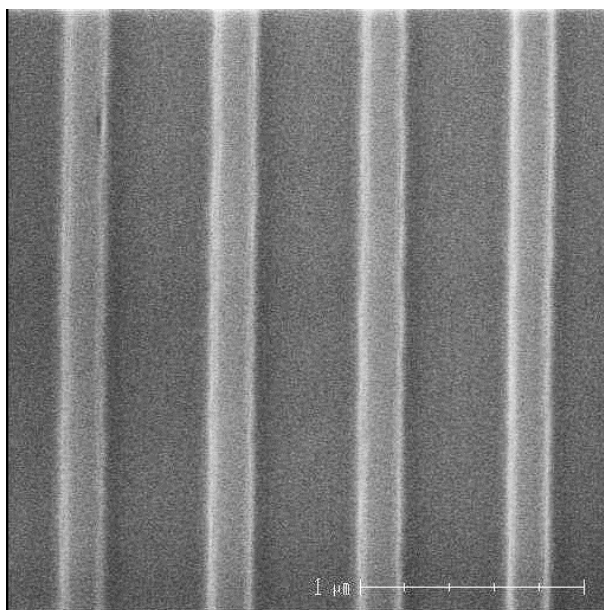


Figure V-7 Image SEM en vue de dessus d'un film mince de $BCP_{3,4k}$ de structure lamellaire dans des tranchées en SOC après recuit

Un substrat en oxyde présentant des tranchées de largeur plus petite a été utilisé afin de favoriser le confinement du film mince de $BCP_{3,4k}$. En effet, le confinement permet d'orienter les domaines lamellaires de manière perpendiculaire au substrat, ce qui permettrait de transférer les domaines dans les couches sous-jacentes. Pour des tranchées de 40 nm de largeur, les images SEM ne permettent pas d'affirmer que les domaines formés après micro-séparation de phase du $BCP_{3,4k}$ soient perpendiculaires au substrat (Figure V-8).

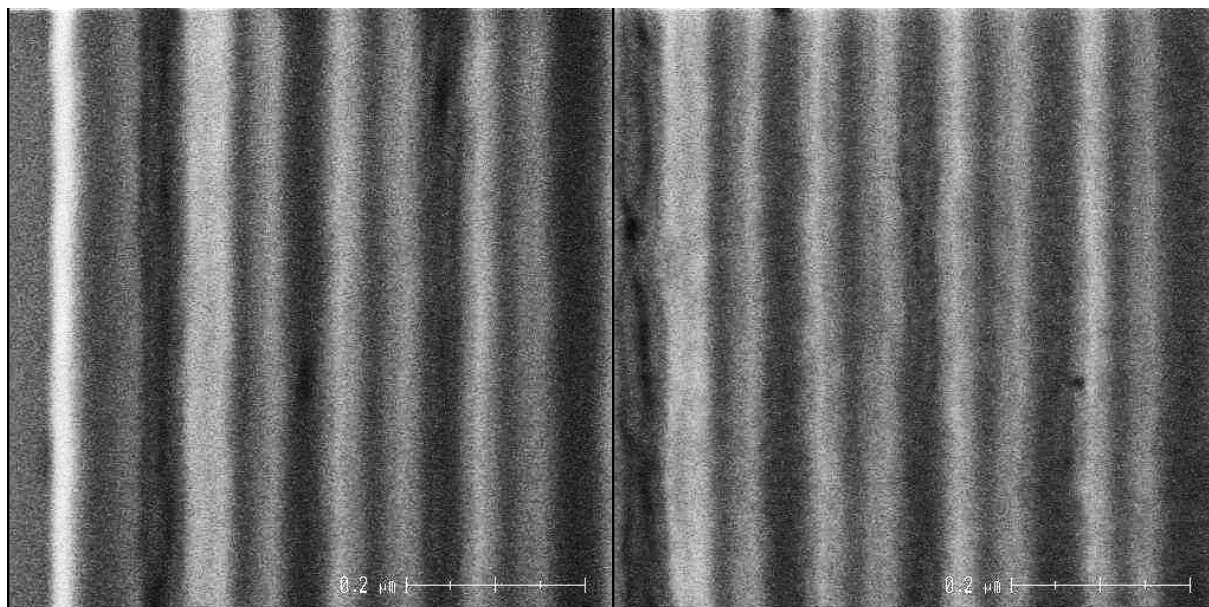


Figure V-8 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP_{3,4k} de structure lamellaire dans des tranchées en SiO₂ après recuit

Pour conclure sur cette partie, les BCP_{5k} et BCP_{3,4k} étant majoritairement constitués de PDMS, il est difficile d'orienter les domaines formés de manière perpendiculaire au substrat après micro-séparation de phase. Nous avons vu que cette orientation était possible, néanmoins la qualité de l'organisation (défauts, démouillage) n'est pas suffisante pour des applications lithographiques.

V.2.3 FORMATION DE CONTACTS PAR LITHOGRAPHIE A FAISCEAU D'ELECTRONS – MASQUE DIDASCALIE

Afin de connaître l'effet du confinement sur l'orientation des domaines de BCP après séparation de phase, nous nous sommes intéressés aux surfaces constituées de motifs cylindriques (contacts). Le masque Didascalie présente une gamme de contacts de diamètre (CD) et espacement entre les contacts variables. Le CD minimum pour ce masque est de 40nm. Les motifs de guidage ont été générés en utilisant la lithographie par faisceau d'électrons à l'aide d'un outil de travail VISTEC SB3054DW utilisé à une tension d'accélération de 50kV et une densité de courant de 20 A/cm². Le procédé d'obtention des motifs est rappelé à la Figure V-9.

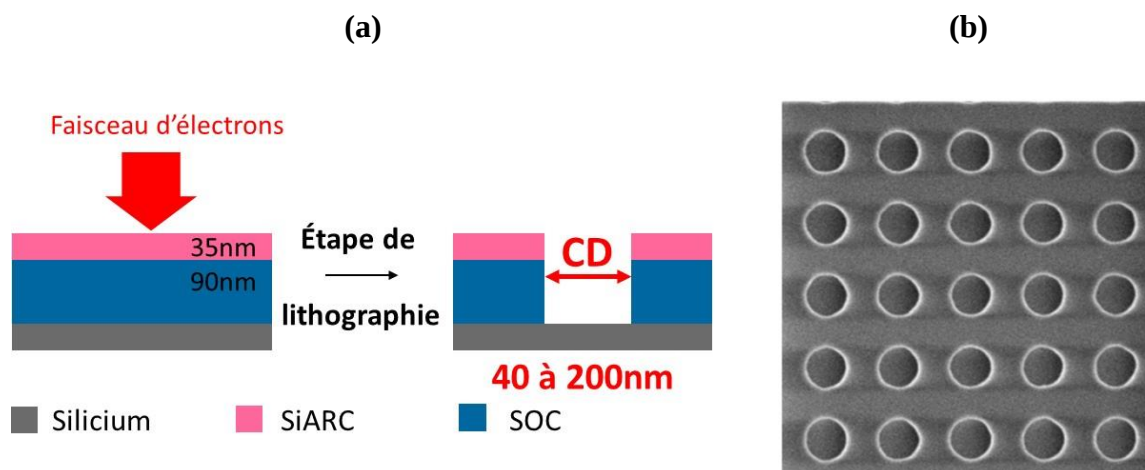


Figure V-9 (a) Procédé d'obtention de contact par lithographie électronique et (b) image SEM des motifs obtenus après l'étape de lithographie.

V.2.3.1 Masque Didascalie - Résultats

V.2.3.1.1 BCP_{5k}

Un film mince de BCP_{5k} a été déposé à partir d'une solution dans l'EtAc 0,5% (2000rpm) sur une surface à relief formée à partir du masque Didascalie. L'échantillon a été recuit à 170°C pendant 5 minutes, puis révélé par un plasma O_2 de 2 minutes. Les images SEM obtenues nous permettent d'affirmer que les cylindres de carbohydrate s'orientent de manière parallèle au substrat formant des anneaux concentriques (structure en « oignon ») (Figure V-10).

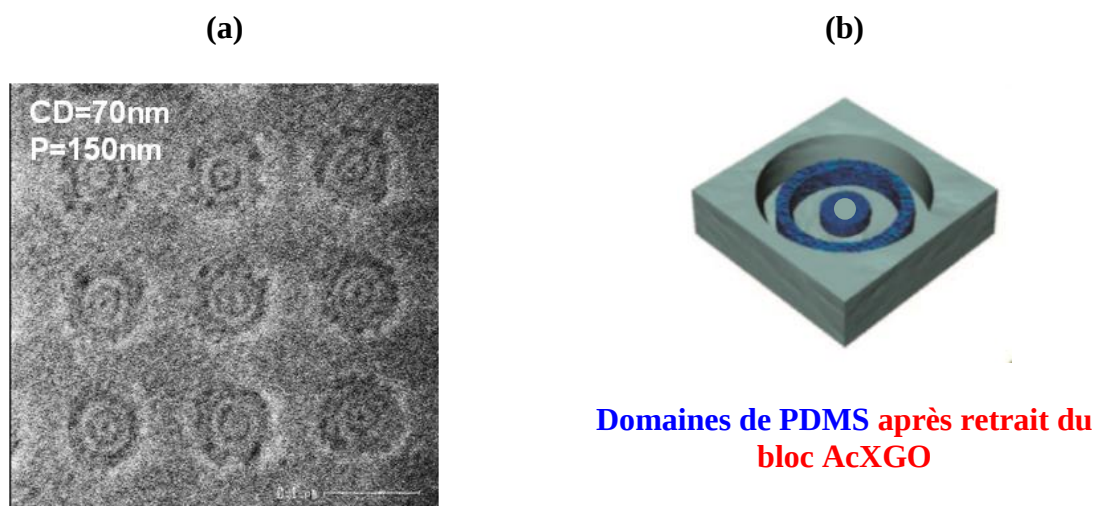


Figure V-10 (a) Image SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP_{5k} de structure cylindrique dans des contacts en SOC après recuit pour un CD de 70 nm et (b) la représentation schématique d'une structure en oignon formée par le BCP permettant de déterminer la période du système.

En moyenne chaque contact (CD=70nm) comprend deux anneaux de PDMS concentriques séparés par des domaines vides formés par le bloc AcXGO. La structure en oignon obtenue a été schématisée afin de réévaluer la période du système soumis au confinement (Figure V-10 b). Cette structure originale a été précédemment observée par C. Ross et son équipe dans le cadre d'une étude de commensurabilité entre le diamètre du motif et la période du copolymère à blocs confiné : le PS-*b*-PDMS de structure hexagonale (Jung et al., 2008).

Les cylindres d'oligosaccharides acétylés sont disposés de manière concentrique et perpendiculaire à la surface du substrat. Après retrait du bloc saccharidique par plasma O₂, on observe deux anneaux concentriques de poly(diméthylsiloxane) disposés dans le contact de 70nm de diamètre. La période P_n et le diamètre extérieur D_n des anneaux concentriques d'AcXGO sont illustrés à la Figure V-11 tels que $P_n = [D_n - D_{n-1}]/2$, où D_n est le diamètre extérieur de l'anneau « n ».

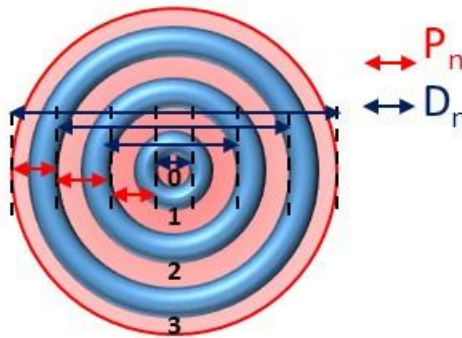


Figure V-11 Définition de la période P_n et du diamètre D_n des anneaux concentrique formés par les domaines d'AcXGO. Les anneaux concentriques de PDMS sont représentés en bleu et les anneaux vides après retrait du saccharide sont en rouge.

L'auto-assemblage dirigé de notre copolymère à blocs dans des contacts de 70 nm de diamètre correspond à la configuration $n = 2$.

Ainsi, $6P_n + D_0 > D_2 \geq 4P_n + D_0$.

La période de notre système étant de 14 nm, le diamètre extérieur de l'anneau d'AcXGO $n=2$ doit être compris entre 64 et 92 nm pour accueillir exactement deux anneaux de poly(diméthylsiloxane).

Une solution de BCP_{5k} de même concentration a été déposée sur un substrat en oxyde comprenant des contacts plus étroits. L'orientation des cylindres reste perpendiculaire au

substrat favorisant la structure en « oignon » du BCP (Figure V-12). En diminuant le diamètre des motifs on remarque une diminution du nombre d’anneaux de PDMS qui est de quatre pour un contact de CD égal à 100 nm (Figure V-12 a), de deux pour un contact de CD égal à 70 nm (Figure V-12 b) et de un ou deux pour un contact de CD de 50 nm (Figure V-12 c). Ainsi malgré un diamètre de 50 nm on remarque que les contacts restent trop gros pour une application de réduction de contact (*contact shrink*) à partir de notre système qui a une période de 14 nm. Nous verrons par la suite une alternative permettant de former des contacts plus petits et pouvant être réduits par *contact shrink* à l’aide de notre système.

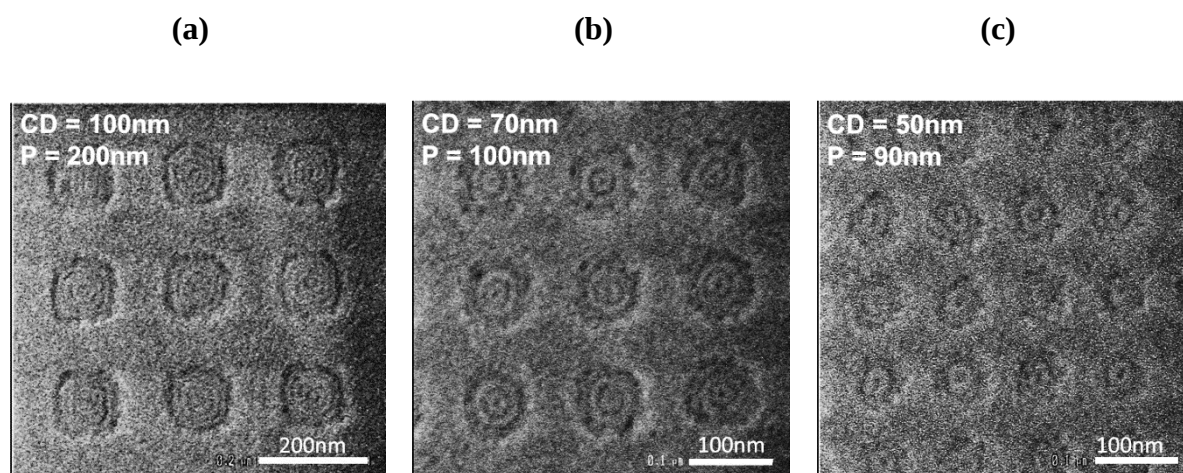


Figure V-12 Images SEM en vue de dessus d’un film mince de BCP_{5k} de structure cylindrique dans des contacts en SiO₂ après recuit pour un CD de (a) 100 nm, (b) 70 nm et (c) 50nm.

V.2.3.1.2 BCP_{3,4k}

Le substrat en oxyde a directement été utilisé pour l’étude de l’orientation des domaines lamellaires formés par le BCP_{3,4k} afin de voir si le confinement joue un rôle sur l’organisation. Une solution de BCP_{3,4k} avec une concentration massique de 0,2% dans l’acétate d’éthyle a été déposée sur le substrat et a subi une rotation de 2000 rpm afin de remplir les cavités de manière homogène. Un recuit à 170°C pendant 5 minutes a permis de favoriser l’auto-assemblage du BCP et un plasma de O₂ de 2 minutes a permis de révéler l’organisation formée par le film mince (Figure V-13).

Pour les plus petits contacts d’une quarantaine de nanomètres le film mince de BCP n’a pas présenté d’organisation évidente (Figure V-13 a). Pour des CD compris entre 60 et 80 nm le film mince de BCP_{3,4k} s’auto-assemble en lamelles concentriques orientées de manière perpendiculaire au substrat formant ainsi une structure en « oignon » (Figure V-13 b et c). Pour

des contacts de diamètres supérieurs, l'orientation des lamelles devient parallèle au substrat comme c'est le cas pour un film mince de BCP_{3,4k} de structure lamellaire déposé sur surface libre (Figure V-13 d). Ainsi le confinement est une solution alternative pour l'orientation des lamelles de copolymère à blocs high- χ de manière perpendiculaire.

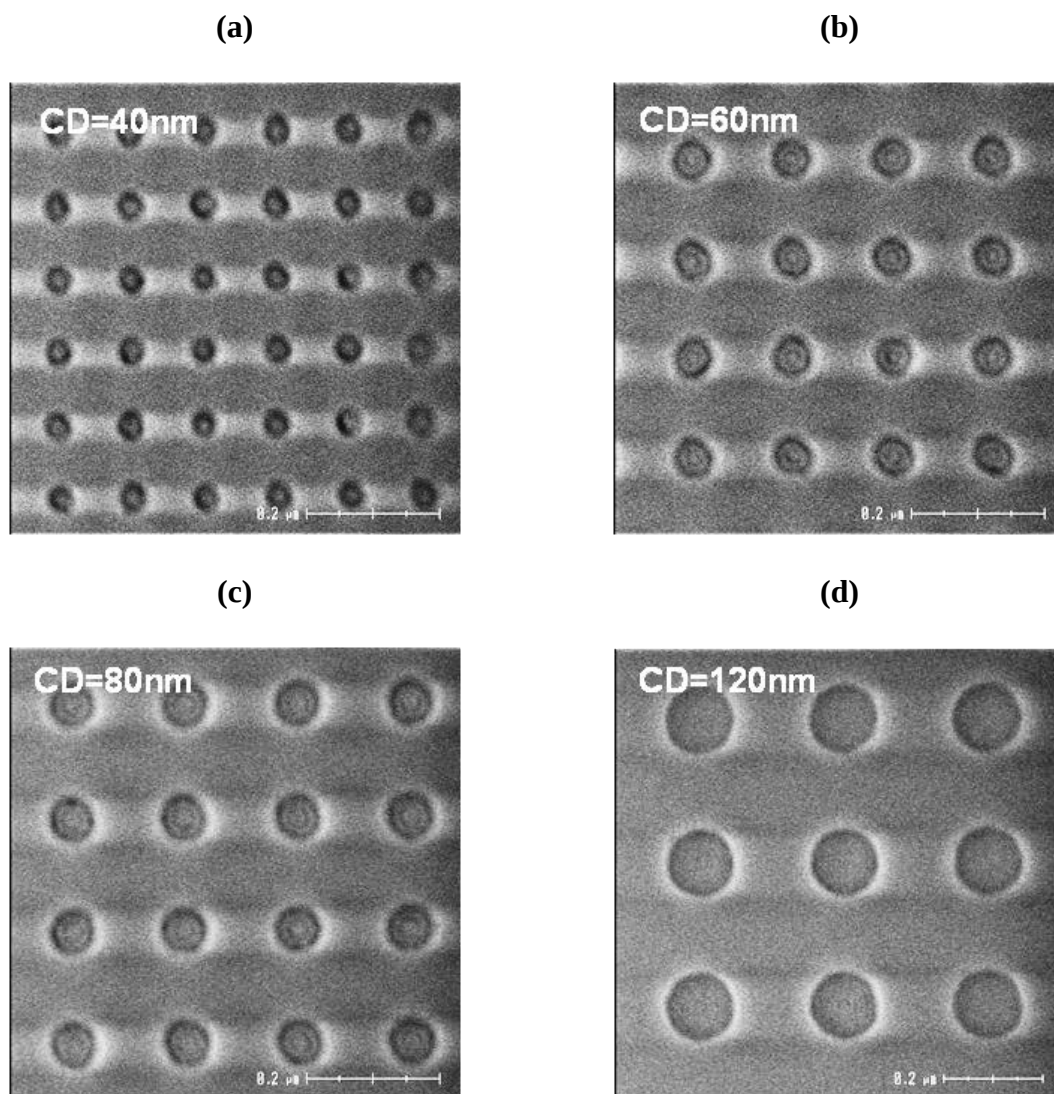


Figure V-13 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP_{3,4k} de structure lamellaire après recuit dans des contacts en SiO₂ de (a) 40, (b) 60, (c) 80 et (d) 120 nm de CD.

Que ce soit pour le copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS de structure cylindrique ou lamellaire, nous avons vu que notre système s'orientait de manière perpendiculaire au substrat dû à la contrainte mécanique exercée par les contacts. Néanmoins, les contacts obtenus avec le masque Didascalie étant trop grand pour la génération d'un seul domaine, il a fallu trouver une alternative permettant de travailler avec des contacts de CD inférieur à 30 nm. La solution expérimentée a été nommée « DSA in DSA » est nécessite l'utilisation d'un premier

copolymère à blocs de structure cylindrique s’orientant perpendiculairement au substrat pour la génération de contacts plus petits.

V.2.4 DSA IN DSA : CONTACTS SHRINK A PARTIR DU PS-*b*-PMMA C35

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l’utilisation de copolymère high- χ pour la réduction du diamètre de contacts préformés par un BCP de structure cylindrique orientée perpendiculairement à la surface (contact shrink). Afin de former des contacts plus petits, nous avons utilisé un BCP de PS-*b*-PMMA nommé « C35 » formant des cylindres de PMMA de 20 nm de diamètre avec une période de 35 nm (Gharbi et al., 2015). Une couche neutre à base de PS-*r*-PMMA a été, dans un premier temps, déposée sur un substrat SOC-SiARC en surface libre et greffée à l’aide d’un recuit thermique à la couche de SiARC. Un film mince de PS-*b*-PMMA C35 a, ensuite, été déposé et recuit afin de former des domaines cylindriques de PMMA orientés perpendiculairement à la surface. Les cylindres de PMMA sont retirés par plasma O₂ afin de former le masque de contacts. Les trous sont ensuite transférés jusqu’à la surface du silicium par gravure sélective des couches de SiARC et de SOC (Figure V-14). Les images SEM des contacts de 20 nm vus de dessus sont présentés à la Figure V-15.

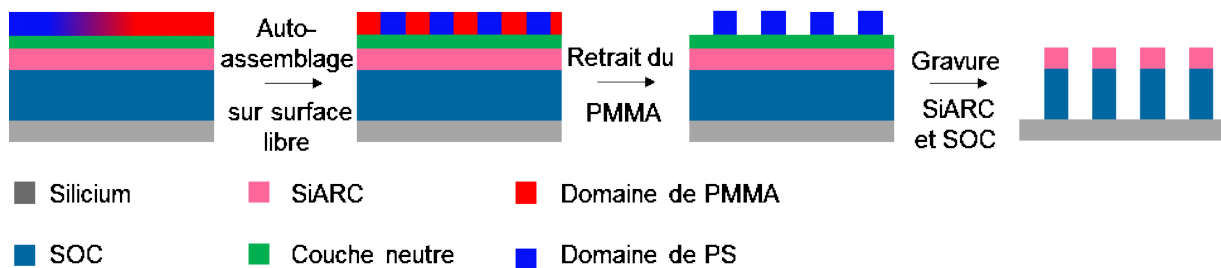


Figure V-14 Procédé d’obtention de contacts de 20 nm dans un substrat SiARC/SOC à partir du PS-*b*-PMMA C35 de structure cylindrique.

Le film mince de copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS peut être déposé sur le substrat afin de remplir les cavités. Il subira ensuite un recuit thermique court afin de permettre la micro-séparation de phase et l’auto-assemblage dirigé du BCP dans les contacts. Un plasma O₂ de deux minutes permettra de retirer le bloc d’oligosaccharides acétylés de Xyloglucane et de révéler l’organisation formée.

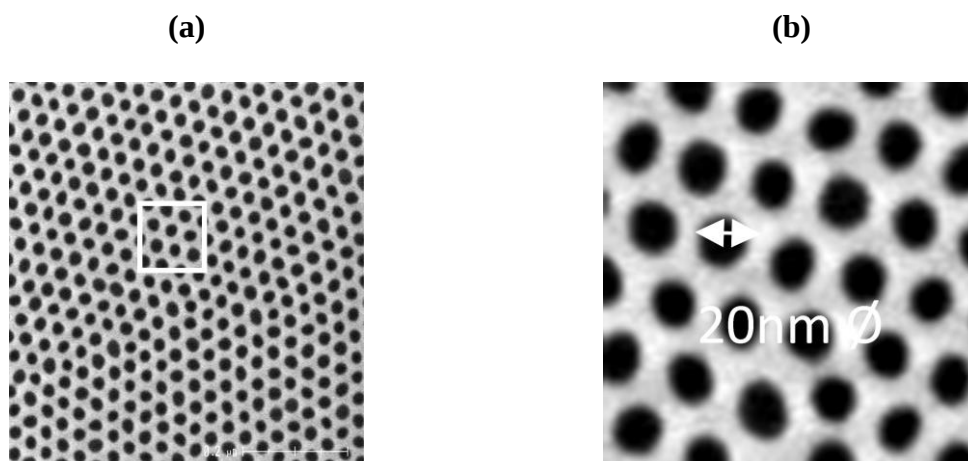


Figure V-15 (a) Image SEM en vue de dessus des contacts de 20 nm formés dans un substrat SiARC/SOC à partir du PS-*b*-PMMA C35 de structure cylindrique, et (b) zoom.

V.2.4.1 DSA in DSA - Résultats

V.2.4.1.1 BCP_{5k}

Un film de BCP_{5k} a été déposé sur le substrat à partir d'une solution de BCP_{5k} à 0,2% en masse dans l'acétate d'éthyle avec une vitesse de rotation de 2000 rpm. Il a ensuite été recuit à 170°C pendant 5 minutes et a subi un plasma O_2 de 2 minutes.

Les images SEM en vue de dessus indiquent la présence d'un anneau de PDMS qui entoure la circonférence des contacts formés dans le substrat (Figure V-16). Néanmoins, le film présente un démouillage, en effet ceci est dû à la présence de la couche de SiARC hydrophile. De plus, on remarque que les contacts ne sont pas tous réduits par le BCP. En effet, le PDMS majoritaire ne semble pas être affine aux parois de SOC et les contacts formés initialement à partir du PS-*b*-PMMA n'ont pas un diamètre homogène.

Le procédé d'obtention de contacts réduits par auto-assemblage du copolymère à bloc AcXGO-*b*-PDMS est rappelé à la Figure V-17.

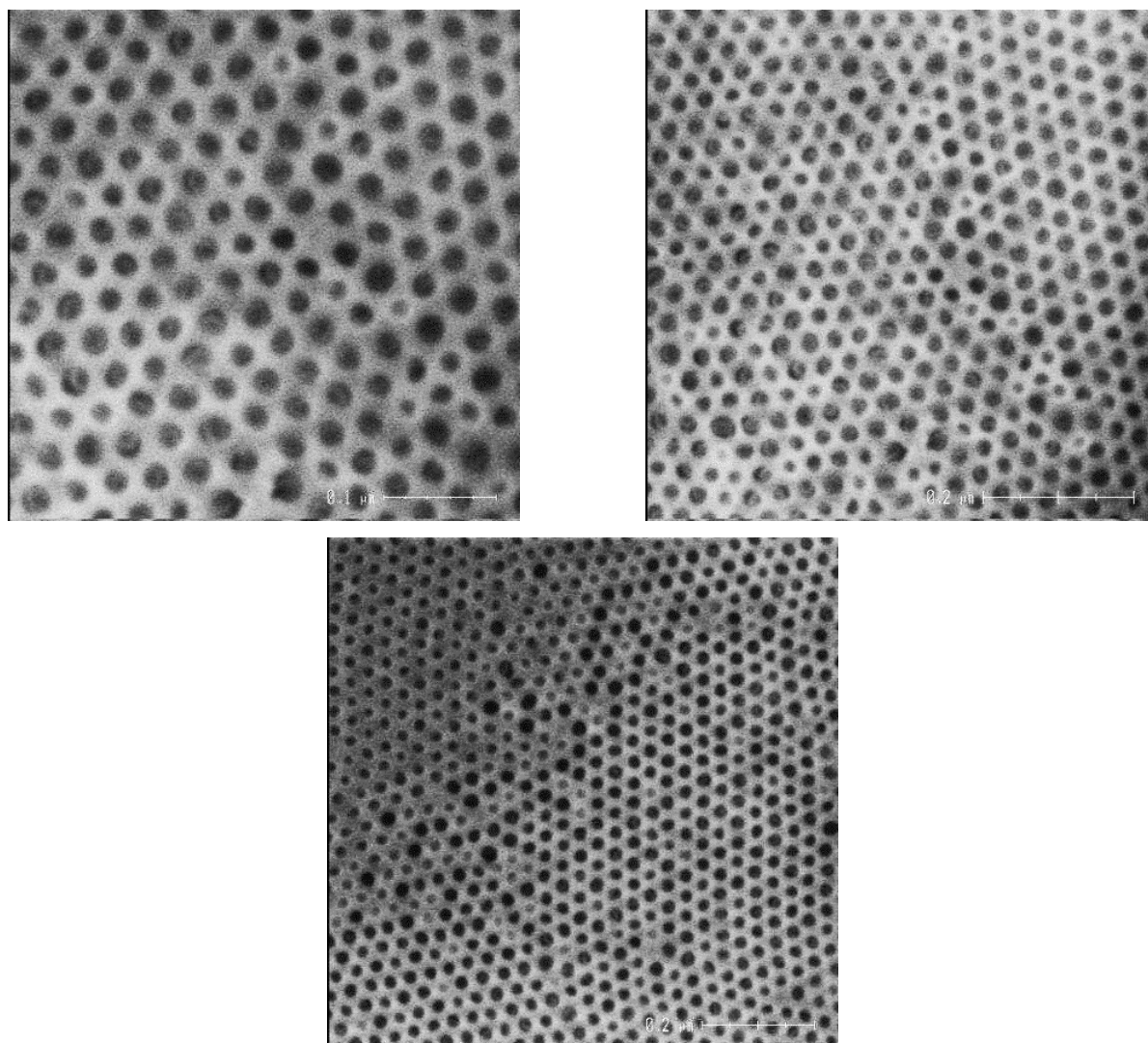


Figure V-16 Images SEM en vue de dessus des contacts après dépôt et auto-assemblage du BCP_{5K} et retrait du bloc carbohydrate par plasma O₂

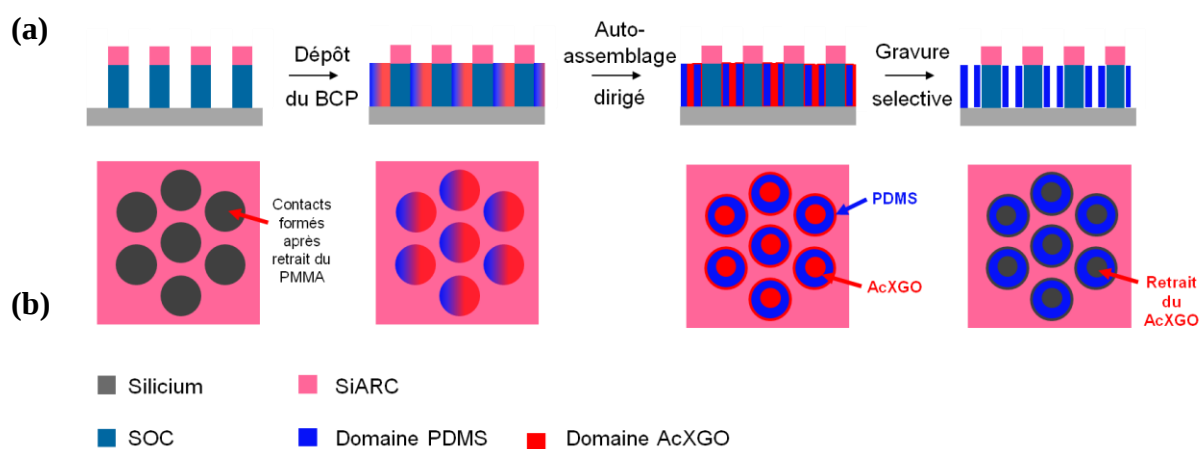


Figure V-17 Procédé de réduction de contact par auto-assemblage de BCP ((a) vue en coupe, (b) vue de dessus)

V.2.4.1.2 **BCP_{3,4k}**

Un film de BCP_{3,4k} a été déposé sur le substrat à partir d'une solution de BCP_{3,4k} à 0,2% en masse dans l'acétate d'éthyle avec une vitesse de rotation de 1000 rpm. Il a ensuite été recuit à 170°C pendant 5 minutes et a subi un plasma O₂ de 2 minutes.

Les images SEM montrent que malgré une structure lamellaire attendue, le BCP_{3,4k} s'auto-assemble en lamelles concentriques et perpendiculaires au substrat avec un domaine de PDMS qui réduit le diamètre du contact. Tous les contacts ne sont pas réduits par le BCP dû à un diamètre un peu plus gros sur certaines zones et au démouillage du film mince (Figure V-18).

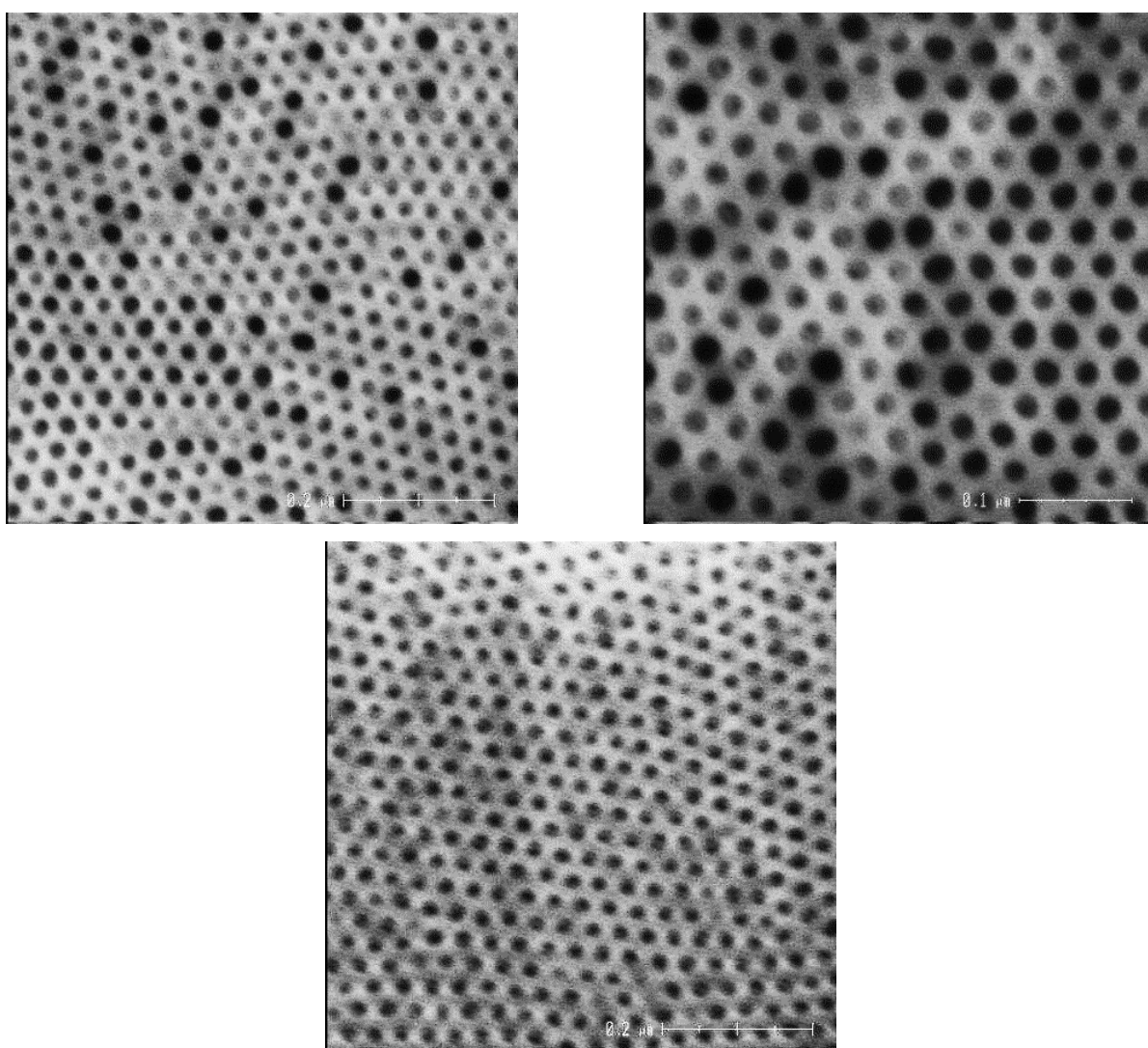


Figure V-18 Images SEM en vue de dessus des contacts après dépôt et auto-assemblage du BCP_{3,4k} et retrait du bloc carbohydrate par plasma O₂

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié l'auto-assemblage dirigé (DSA) du copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS à l'aide de la technique de grapho-épitaxie. Des motifs pré-structurés de type tranchées et contacts ont été obtenus suivant différents procédés lithographiques (photolithographie, lithographie électronique, DSA du PS-*b*-PMMA de structure cylindrique). Pour de larges motifs tels que les tranchées de largeur supérieure à 50 nm, les domaines formés par le BCP s'orientent parallèlement au substrat. Ceci est acceptable pour le BCP_{5k} formant des cylindres à 170°C si une monocouche homogène de cylindres est déposée dans les tranchées. Dans ce cas, il est possible de retirer la fine couche de PDMS à la surface avec l'air par un plasma CF₄. Il est ensuite possible de retirer le bloc saccharidique par plasma O₂ et de transférer les domaines dans la sous-couche de SOC. Néanmoins, comme nous l'avons vu, à de faible épaisseur de film mince, le BCP_{5k} s'organise de manière perpendiculaire au substrat dans les tranchées. Son organisation est, cependant, irrégulière et présente énormément de défauts dû à l'étirement du film mince. Le BCP_{3,4k} de structure lamellaire forme des lamelles dans le plan et ne permet pas d'aboutir à des applications de transfert dans le cas du DSA dans des tranchées. Afin d'orienter les lamelles de ce copolymère de façon perpendiculaire au substrat nous avons confiné film mince dans des motifs plus étroits : les contacts de CD supérieur à 50 nm. Les lamelles, contraintes par la structure des contacts, s'organisent perpendiculairement en anneaux concentriques donnant une structure dite en « oignons ». Cette structure a aussi été observée pour le BCP_{5k} de morphologie cylindrique. Ces contacts étant trop grands pour la génération d'un seul domaine, nous avons choisi de développer le « DSA in DSA » afin de réduire le diamètre de contacts plus étroits (20 nm) obtenus par auto-assemblage du PS-*b*-PMMA cylindrique en surface libre et retrait des cylindres (contacts) de PMMA orientés perpendiculairement à la surface. Notre système a permis de réduire ces contacts en formant un anneau de PDMS au bord des contacts préformés. Néanmoins, notre film mince présente un certain démouillage et une inhomogénéité dans le remplissage des cavités.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Gharbi, A., Tiron, R., Argoud, M., Chevalier, X., Barros, P.P., Nicolet, C., and Navarro, C. (2015). Contact holes patterning by directed self-assembly of block copolymers: process window study. *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS* 14, 023508–023508.

Jung, Y.S., Jung, W., and Ross, C.A. (2008). Nanofabricated Concentric Ring Structures by Templated Self-Assembly of a Diblock Copolymer. *Nano Lett.* 8, 2975–2981.

Madou, M. (2002). *Fundamentals of Microfabrication*. Boca Raton, Florida: CRC Press. p. 9. ISBN 0-8493-0826-7.

Pimenta Barros, P., Barnola, S., Gharbi, A., Argoud, M., Servin, I., Tiron, R., Chevalier, X., Navarro, C., Nicolet, C., Lapeyre, C., et al. (2014). Etch challenges for DSA implementation in CMOS via patterning. G.S. Oehrlein, Q. Lin, and Y. Zhang, eds. p. 90540G.

Wei, Y., Glodde, M., Yusuff, H., Lawson, M., Chang, S.Y., Yoon, K.S., Wu, C.-H., and Kelling, M. (2011). Performance of tri-layer process required for 22 nm and beyond. p. 79722L–79722L–12.

Weimer, M., Wang, Y., Neef, C.J., Claypool, J., Edwards, K., and Zu, Z. (2007). Materials for and performance of multilayer lithography schemes. In *Advanced Lithography*, (International Society for Optics and Photonics), p. 65192S–65192S.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce manuscrit de thèse s'inscrit dans le contexte actuel d'une course à la miniaturisation de l'industrie de la micro-électronique pour lequel nous avons proposé la synthèse et l'étude de la micro-ségrégation de phases en film-mince de copolymères à bloc hybrides, constitués d'un bloc oligosaccharidique associé à un bloc de siloxane. Ces films nanostructurés et périodiques peuvent servir dans la formation de masque dur de haute résolution (sub-10 nm) pour des applications lithographiques. Ce travail a d'abord été initié par le développement de la synthèse et la caractérisation des systèmes cibles AcXGO-*b*-PDMS. Dans un second temps, nous avons entrepris de comprendre comment la différence de fraction volumique entre les blocs ainsi que les conditions de préparation de leurs films minces influent sur l'orientation des domaines et sur quelle distance. Finalement, une étude de l'auto-assemblage dirigé par graphoépitaxie du film mince sur un substrat formé de motifs prédéfinis de type tranchées ou contacts a été entreprise.

Le système AcXGO-*b*-PDMS a été choisi en raison de son potentiel d'application en nanolithographie à haute résolution. En effet, de par la nature chimique très différente du PDMS et de l'oligosaccharide, le paramètre d'incompatibilité χ est certainement assez fort pour favoriser une microséparation de phase définie de manière rapide. Le système, par la présence du PDMS, présente une forte sélectivité au plasma O₂ lors de l'étape de gravure, formant ainsi un masque dur dénué des domaines oligosaccharidiques. Il est ainsi possible de transférer les domaines formés dans les couches sous-jacentes. On obtient alors la formation d'un réseau régulier de motifs (lignes ou trous) de forte densité d'intégration.

Le bloc oligosaccharidique avec lequel nous avons choisi de travailler est un mélange d'oligomères de Xyloglucane issu des graines de Tamarin car celui-ci est peu coûteux, abondant et renouvelable. Ces oligosaccharides se caractérisent par une taille et une structure parfaitement définies. Ils ont été couplés au polydiméthylsiloxane, présentant deux poids moléculaires différents, afin de varier la fraction volumique entre les diblocs. Les deux blocs ont été fonctionnalisés en bout de chaîne et le bloc saccharidique a subi une per-acétylation de ses groupements hydroxyles afin de le rendre hydrophobe et de favoriser son couplage avec le PDMS par la réaction de cycloaddition azoture-alcyne catalysée par le Cu(I), dite de chimie « click ».

L'auto-assemblage en film mince de ce système a été réalisé et caractérisé de manière structurale et physico-chimique afin d'identifier ses morphologies et tailles caractéristiques. Les deux compositions de AcXGO-*b*-PDMS ont été caractérisées pour des applications visées: le copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} présente une architecture lamellaire avec une période de 11 nm; le second copolymère à blocs AcXGO-*b*-PDMS_{5k} présente une transition Ordre-Ordre dépendante de la température, il s'auto-assemble en lamelles pour des températures inférieures à 100°C et pour des températures supérieures se réarrange en un réseau de cylindres d'oligosaccharides de Xyloglucane acétylés dans une matrice de PDMS avec une période de 14 nm. On estime que les résolutions de ce système sont proches de 5 nm.

Les comportements d'auto-assemblage de ces deux copolymères à blocs ont été étudiés sous forme de film mince, et une méthodologie a été mise en place afin de favoriser la formation d'un film mince homogène. Une étude de modification de surface favorisant une orientation des domaines formés perpendiculaire à la surface n'a pas montré de résultats concluants. Différents tests de greffage d'une monocouche d'oligosaccharide, de PDMS-OH ou d'un mélange des deux par recuit thermique n'ont pas donné de structure homogène et régulière avec des domaines dirigés perpendiculairement au substrat. Les techniques XRR et XPS expliquent ceci par le fait que seul le PDMS-OH est greffable sur le substrat de silicium avec cette méthode. Afin d'orienter les domaines de manière perpendiculaire au substrat il faut pouvoir greffer sur le substrat de silicium une couche neutre constituée du copolymère statistique de même composition que le copolymère à blocs. N'ayant pas de couche neutre de ce type nous avons défini les paramètres de formation de films minces afin de favoriser l'homogénéité de ces films. Nous avons donc continué nos travaux sans utiliser de couche neutre à proprement parler, mais une couche de SOC (spin-on-carbon), car celle-ci facilite le procédé de transfert des domaines formés.

Nos films minces ont été, dans un premier temps, exposés à des vapeurs de solvant afin de neutraliser les énergies interfaciales entre les films et l'air. Le PDMS majoritaire ayant une faible énergie interfaciale, il s'oriente vers l'interface avec l'air et favorise l'orientation planaire des domaines. Les résultats observés lors des recuits sous vapeurs de solvant n'étant pas concluants, nous avons ensuite réalisé des traitements thermiques sur les films. Cette technique a démontré des résultats positifs et a été choisie comme étant la méthode de recuit optimale pour notre BCP puisqu'elle favorise l'organisation du système en des domaines bien définis de manière rapide et simple. Le bloc saccharidique acétylé étant hydrophobe et plus résistant

thermiquement que les oligosaccharides non-acétylés hydrophiles, il a été possible de faire des études en température et des recuits thermiques jusqu'à un peu plus de 200°C. De plus, un recuit thermique de l'ordre de la minute à 170°C est suffisant pour former des domaines réguliers et bien définis, contrairement au recuit sous vapeur de solvant qui n'a pas donné de microstructures évidentes. Nous avons pu observer que le temps de recuit pouvait être de l'ordre de la seconde pour ce système car un recuit de dix secondes à 170°C permettait déjà d'observer des cylindres dans le plan dans le cas du AcXGO-*b*-PDMS_{5k}. Néanmoins un recuit thermique de même température mais avec un temps de recuit plus long favorise l'alignement des cylindres sur une plus grande distance. Une publication est en cours présentant ces résultats de micro-séparation de phase de notre système par recuit thermique rapide.

L'ordre à longue distance a été pour la première fois étudié dans des films minces de AcXGO-*b*-PDMS à l'aide de la technique de réflectivité des rayons X. Il a alors été possible de contrôler de manière in-situ l'évolution de la période du système et celle de l'épaisseur totale du film en fonction de la température de recuit. Les spectres de réflectivité obtenus ont également permis d'estimer les températures caractéristiques du système telles que la T_{ODT} et la température de dégradation du BCP.

L'auto-assemblage dirigé du BCP AcXGO-*b*-PDMS_{5k} dans des tranchées a permis d'aligner des cylindres d'oligosaccharides de Xyloglucane acétylés avec un facteur de multiplication de 7. Le copolymère AcXGO-*b*-PDMS_{3,4k} de taille plus petite et de structure lamellaire n'a pas donné de résultats concluants quant à son auto-assemblage dans des tranchées puisque l'orientation adopté par le système est planaire au substrat. Cependant, nous avons choisi de faire une étude préliminaire portant sur le confinement de copolymères à blocs obtenu par une surface sur laquelle ont été formés des contacts par lithographie électronique. Il a été montré qu'un confinement du BCP dans le relief permet la formation de structures en « oignons » pour les deux morphologies. Cela signifie que le BCP_{5K} de structure cylindrique et le BCP_{3,4K} de structure lamellaire adoptent une conformation perpendiculaire des domaines formés. Il a aussi été démontré que ce copolymère à blocs (les deux morphologies) peut être utilisé pour la réduction de contact d'une vingtaine de nanomètres de diamètre obtenus à partir de l'auto-assemblage d'un PS-*b*-PMMA cylindrique. Le PDMS majoritaire se dirige vers le haut et les bords laissant un trou obtenu par retrait des domaines d'oligosaccharides acétylés par plasma O₂. On remarque néanmoins que le PDMS n'est pas très affine du substrat et que les contacts

ne sont pas tous réduits. Cette étude complexe nécessite d'autres investigations plus poussées afin de comprendre le comportement des auto-assemblages des BCPs sur des reliefs contrôlés.

Les études SAXS ont montré que notre système présente des pics de diffraction à température ambiante ce qui signifie que le paramètre d'incompatibilité de ce BCP est élevé. On pourrait l'estimer proche de celui d'un système de type PLA-*b*-PDMS ($\chi=1,4$ à température ambiante). Afin de favoriser une orientation perpendiculaire des domaines formés après recuit thermique deux approches sont proposées : dans un premier temps il serait intéressant de synthétiser un tribloc AcXGO-*b*-PDMS-*b*-AcXGO à partir d'un PDMS plus petit et difonctionnalisable portant un groupement hydroxyle à chacune des extrémités de sa chaîne. De plus, le film composé majoritairement d'oligosaccharides acétylés présentera moins de démouillage. Il est aussi intéressant de pouvoir synthétiser des couches neutres propres à ce système en greffant des monomères saccharidiques à une chaîne de PDMS par exemple.

Afin de transférer les domaines formés après micro-séparation de phase il sera alors possible d'utiliser un plasma de gravure O₂ afin de retirer les domaines d'oligosaccharides ainsi que la couche de SOC éventuelle. Le retrait du PDMS pourra se faire par un plasma CF₄.

Même si aujourd'hui il est possible d'utiliser la chimie click avec le cuivre I et d'avoir une contamination au cuivre inférieure au ppm après purification, il serait pertinent pour des applications lithographiques de coupler les blocs par chimie click verte (sans catalyseur métallique) en utilisant des fonctions thiol et maleimide. De tels systèmes sont en cours de réalisation et feront l'objet d'études plus détaillées dans un avenir proche.

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figures du Chapitre I :

Figure I-1 (a) Le premier transistor réalisé dans les laboratoires Bell en 1948, (b) Image TEM d'un transistor MOSFET (Metal–oxide–semiconductor field-effect transistor) de la technologie 45nm (taille de grille) d'Intel (2007), et (c) image TEM d'un transistor tri-gate 22nm avec plusieurs ailettes augmentant les performances (2011).....	6
Figure I-2 (a) Le premier circuit intégré créé en 1958 par J. Kilby. (b) le microprocesseur Intel 4004 commercialisé en 1971 et (c) le microprocesseur Intel 18 core-Xeon Haswell-EP commercialisé en 2015.....	7
Figure I-3 Les solutions lithographiques proposées par l'ITRS en 2009. La légende indique le temps pendant lequel la recherche, le développement et la qualification / pré-production devraient avoir lieu pour l'obtention du nœud technologique visé (ITRS, 2009).....	10
Figure I-4 Schéma du principe de la lithographie optique par projection.....	11
Figure I-5 Les trois étapes du procédé de lithographie optique faisant intervenir (a) une résine positive ou (b) négative.	12
Figure I-6 Représentation schématique en coupe de la méthode LELE (Litho-Etch/Litho-Etch)	14
Figure I-7 Schéma du système optique utilisé en lithographie EUV et les surfaces de miroir impliquées dans la réflexion (miroirs M1 à M4).....	15
Figure I-8 Principe général du procédé de lithographie par nanoimpression assistée par UV	16
Figure I-9 Représentation schématique des 3 types de copolymères. Les copolymères peuvent être (a) alternés, (b) statistiques ou (c) à blocs.	19
Figure I-10 Représentation schématique des conformations de chaînes possibles pour un système symétrique. La période peut être égale à (a) D ou (b) à 2D, avec D : la longueur de la chaîne.	23
Figure I-11 Evolution d'un copolymère dibloc dans les cinq régimes de ségrégation de phase possibles en fonction de χN : (a) morphologies adoptées par le système, (b) profils de la fonction	

de densité des segments A en fonction de la distance $\langle r \rangle$ suivant la direction perpendiculaire aux domaines et (c) états du système et régimes d'arrangement des chaînes en fonction de l'état de ségrégation de phase et des transitions. 26

Figure I-12 Schéma de la conformation de la chaîne à l'état de séparation de microphase (a) interface plane et stable pour un copolymère A-*b*-B de composition symétrique lorsque $f_A = f_B = 0.5$, (b) interface plane instable dans le cas où $f_A \gg f_B$ et (c) interface stable et courbée dans le cas où $f_A \gg f_B$ (Matsen and Schick, 1994) (Matsushita, 1998). 28

Figure I-13 Les différentes morphologies adoptées par un copolymère dibloc A-*b*-B « coil-coil » en fonction de la fraction volumique du bloc A, f_A 28

Figure I-14 Diagramme de phase théorique calculé pour un copolymère dibloc de type « coil-coil » (D : désordonnée, C : cubique, H : hexagonale, G : gyroïde, L : lamellaire) (Matsen and Schick, 1994). 29

Figure I-15 Diagramme de phase expérimental du PS-*b*-PI suivant la fraction volumique du poly(isoprène) (Khandpur et al., 1995). (Les cercles vides représentent les transitions ordre-ordre tandis que les cercles pleins représentent la transition ordre-désordre. La ligne en pointillée définit la transition de microséparation de phase). 30

Figure I-16 (a) Structure du copolymère bloc PS-PDMS et représentation schématique des cylindres de PDMS oxydés après le plasma oxygène. (b) image MEB d'un motif de ligne de PDMS oxydé à partir d'un copolymère à blocs PS-PDMS (M_w : 45,5 kg/mol) de morphologie cylindrique. La taille de l'image est de 5,5 μm x 3,6 μm , et le film BCP a été guidé par des motifs de tranchée de 10 μm de large (non visibles). (c) images agrandies de plus petites zones. (d) transformée de Fourier de l'image à faible grossissement. (e) image GISAXS du motif de ligne du PDMS oxydées recueillie à partir d'une zone de cm^2 (Jung et al., 2010). 35

Figure I-17 Mécanisme mise en jeu lors d'une polymérisation radicalaire de type ATRP 37

Figure I-18 Critères auxquels doit répondre une réaction de chimie click 38

Figure I-19 Image AFM de phase du MH-*b*-PTMSS après recuit sous vapeur de solvant donnant une période de 11,4 nm avec des domaines de 5 nm de diamètre. 39

Figure I-20 Configurations d'un copolymère dibloc de morphologie lamellaire suivant l'épaisseur h du film et des affinités des blocs avec le substrat et l'air. (a) lorsque $h > L_0$ et lorsque le bloc bleu présente une affinité avec le substrat et avec l'air, (b) lorsque $h > L_0$ et

- lorsque chaque bloc présente une affinité avec avec une seule interface, et (c) lorsque $h < L_0$.
 40
- Figure I-21 Vue en coupe d'un copolymère dibloc lamellaire dans une configuration symétrique (a) avant recuit et d'épaisseur initiale $h_i = (1+0,5)L_0$, (b) après séparation de phase. (c) Exemple s'image MEB d'un film fin de copolymère à bloc de morphologie lamellaire avec une structure en « terrasse ». 40
- Figure I-22 Vue en coupe d'un film mince de copolymère dibloc de morphologie cylindrique lorsque (a) le bloc majoritaire présente une affinité pour les deux interfaces, (b) le bloc minoritaire présente une l'affinité avec l'air, (c) l'affinité avec l'air est la même pour les deux blocs, (d) les deux blocs présentent la même affinité pour les deux interfaces. 41
- Figure I-23 Représentation schématique du processus de neutralisation de l'interface libre à l'aide d'une solution de top coat modifiable thermiquement afin de diriger l'orientation des domaines de BCP perpendiculairement au substrat (Bates et al., 2012). 43
- Figure I-24 Représentation schématiques des VIA et des interconnexions. 46
- Figure I-25 Les deux approches de lithographie dirigée dans le cas dans BCP dibloc de type PS-*b*-PMMA lamellaire : (a) Procédé de grapho-épitaxie et (b) Procédé de chemo-épitaxie. 46
- Figure I-26 Procédé de grapho-épitaxie du PS-*b*-PMMA à partir de guides formés par lithographie optique 193nm à immersion dans l'eau. (a) Procédé de grapho-épitaxie permettant d'obtenir un alignement des lamelles de PS-*b*-PMMA le long des tranchés perpendiculairement au substrat, (b) images SEM (en haut) des tranchés de 370nm de largeur obtenues par lithographie optique 193nm à immersion sans et avec (en bas) le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de morphologie lamellaire orienté suivant les tranchées après le retrait du PMMA. (c) Procédé de grapho-épitaxie permettant d'obtenir une réduction du contact en utilisant le PS-*b*-PMMA. (d) Images SEM (en haut) des contacts de 100 nm de diamètre après l'étape de lithographie optique 193 nm à immersion dans l'eau, (en bas) des contacts de 45 nm après utilisation du DSA utilisant le copolymère à blocs PS-*b*-PMMA de morphologie cylindrique après enlèvement sélectif des domaines de PMMA (Cheng et al., 2010). 47
- Figure I-27 (a) Image SEM vue de dessus du film de copolymère obtenu par chemo-épitaxie après recuit et retrait du PMMA. (b) image SEM des lignes de PS vues en coupe (Liu et al., 2010). (c) image SEM de la résine après les étapes d'insolation e-beam et de développement avec 78 nm et (d) image SEM vu de dessus du film de copolymère à bloc après recuit et retrait du PMMA avec $L_p = 39$ nm (Ruiz et al., 2008). 48

Figure I-28 Plan du manuscrit de thèse	49
--	----

Figures du Chapitre II :

Figure II-1 Unité répétitive du XGT (avec $m = 0$ ou 1 ; $n = 0$ ou 1).....	59
Figure II-2 Les sites d'hydrolyse du XGT et les blocs libérés (DP 7, 8 et 9) correspondants, utilisant la cellulase 3042A Genecor®.....	61
Figure II-3. Spectre de RMN ¹ H (D ₂ O, 298°K) des XGOs de DP 7, 8, 9.....	62
Figure II-4 Spectre de masse MALDI-TOF des XGOs de DP 7, 8, 9.	63
Figure II-5 Synthèse de <i>N</i> -acétyl propargyl xyloglucosylamides ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1) ou XGO-alcyne.	64
Figure II-6 Spectre de RMN ¹ H (D ₂ O, 298°K) du XGO-alcyne ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1).....	65
Figure II-7 Rotamères E et Z du XGO-alcyne (R = XGO).	65
Figure II-8 Spectre de masse en MALDI-TOF (matrice DHB) du XGO-alcyne (DP 7, 8, 9). 66	
Figure II-9 Réaction de per-acétylation des groupements hydroxyles des oligoxyloglucane DP 7, 8 et 9 ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1).....	67
Figure II-10 Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ , 298°K) des <i>N</i> -propargyle oligoxyloglucanes acétylés de DP 7, 8 et 9 ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1).....	68
Figure II-11 Spectre de masse MALDI-TOF (matrice DHB) des <i>N</i> -propargyle oligoxyloglucanes acétylés de DP 7, 8 et 9 ($m = 0$ ou 1 et $n = 0$ ou 1).....	69
Figure II-12 L'unité de répétition du polydiméthylsiloxane (PDMS).	69
Figure II-13 Spectre de masse MALDI-TOF (matrice DHB) du PDMS _{5k} -OH commercial. . 71	
Figure II-14 Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ , 298°K) du PDMS _{5k} -OH commercial.....	72
Figure II-15 Spectre de masse MALDI-TOF (matrice DHB) du PDMS _{2k} -OH commercial. . 73	
Figure II-16 Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ , 298°K) du PDMS _{2k} -OH commercial.....	73
Figure II-17 Schéma et conditions de la tosylation des PDMS-OH.....	74
Figure II-18 Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ , 298°K) du PDMS _{5k} -OTs.....	75
Figure II-19 Spectre RMN ¹ H (CDCl ₃ , 298°K) du PDMS _{2k} -OTs.....	75
Figure II-20 Schéma et conditions de l'azidation à partir du PDMS-OTs.	76

Figure II-21 Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 298°K) du $\text{PDMS}_{5k}\text{-N}_3$.	77
Figure II-22 Spectres infrarouge du PDMS_{5k} fonctionnalisé en bout de chaîne (a) hydroxyl, (b) tosyl et (c) azoture.	78
Figure II-23 Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 298°K) du $\text{PDMS}_{2k}\text{-N}_3$.	79
Figure II-24 Spectre MALDI-TOF (matrice DHB) du $\text{PDMS}_{2k}\text{-N}_3$.	79
Figure II-25 Mécanisme de la CuAAC (I) selon Sharpless et al. (Rostovtsev et al., 2002).	81
Figure II-26 Schéma de la réaction et conditions de CuAAC entre AcXGO-alcyne et $\text{PDMS}\text{-N}_3$ pour donner le copolymère AcXGO- <i>b</i> -PDMS.	82
Figure II-27 Spectre de masse MALDI-TOF du AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{5k} .	84
Figure II-28 Zoom du spectre de masse MALDI-TOF du AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{5k} .	84
Figure II-29 CPG des deux blocs AcXGO-alcyne en rouge et $\text{PDMS}_{5k}\text{-N}_3$ en bleu et du copolymère AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{5k} , en vert.	85
Figure II-30 Spectre RMN ^1H du AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{5k} (CDCl_3 , 298°K).	86
Figure II-31 Spectre de masse MALDI-TOF du copolymère dibloc AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{2k} .	87
Figure II-32 Zoom du spectre de masse MALDI-TOF AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{2k} .	87
Figure II-33 CPG des deux homopolymères (AcXGO-alcyne en rouge et $\text{PDMS}_{3,4k}\text{-N}_3$ en bleu) et de AcXGO- <i>b</i> - $\text{PDMS}_{3,4k}$, en violet.	88
Figure II-34 Spectre RMN ^1H du copolymère AcXGO- <i>b</i> - $\text{PDMS}_{3,4k}$ (CDCl_3 , 298°K).	88
Figure II-35 Spectres TGA de XGO-alcyne (bleu) et AcXGO-alcyne (rouge). Les courbes en trait plein correspondent à la perte de masse (en %) et celles en pointillés correspondent à la dérivée de la masse (% / °C).	90
Figure II-36 Thermogrammes DSC (flux de chaleur en trait plein et flux de chaleur réversible en pointillés) des oligoxyloglucanes avant (XGO- $\text{C}\equiv\text{CH}$ en bleu) et après (AcXGO- $\text{C}\equiv\text{CH}$ en rouge) per-acétylation.	91
Figure II-37 Spectres TGA du dibloc AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{5k} (en bleu) et de l'homopolymère $\text{PDMS}_{5k}\text{-OH}$ commercial (en noir). Les courbes en trait plein correspondent à la masse (en %) et celles en pointillés correspondent à la dérivée de la masse (en % / °C).	92
Figure II-38 DSC du copolymère AcXGO- <i>b</i> - PDMS_{5k} .	93

Figure II-39 Spectres TGA du copolymère dibloc AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4k} (en rouge) et de l'homopolymère PDMS _{3,4k} -OH commercial (en noir). Les courbes en trait plein correspondent à la masse (en %) et celles en pointillés correspondent à la dérivée de la masse (en % / °C).	94
Figure II-40 DSC du copolymère AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4k} .	94
Figure II-41 Spectres SAXS réalisés sur le BCP AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5k} en volume et sans traitement, présentant l'évolution de l'organisation en fonction de la température.	97
Figure II-42 Représentation schématique du processus de transformation de la phase LAM à la phase HEX. Dans la phase initiale, l'épaisseur de la couche est notée <i>L</i> , et la période est notée <i>d</i> . Dans les premiers stades de la transformation, (i) les couches de la phase LAM forment des structures ondulées de longueur d'onde λ et l'amplitude <i>A</i> . À des stades ultérieurs (ii) l'amplitude <i>A</i> est suffisamment grande pour briser la structure ondulée et favoriser la formation de cylindres et former le phase HEX.	99
Figure II-43 Les distances interdomaines calculées pour le système AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5k} en fonction de la température.	100
Figure II-44 Simulation du facteur de forme de particules <i>P</i> (<i>q</i>) en fonction de <i>q</i> , pour une extinction de signal à 0,95 Å ⁻¹ .	100
Figure II-45 Spectres SAXS réalisés sur le BCP AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4k} en volume et sans traitement, présentant l'évolution de l'organisation en fonction de la température.	101
Figure II-46 Les distances interdomaines calculées pour le système AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4k} en fonction de la température.	102

Figures du Chapitre III :

Figure III-1 Vue d'ensemble du procédé d'auto-assemblage d'un BCP en surface libre.	108
Figure III-2 Wafer de Silicium de type (100).	109
Figure III-3 Etapes lithographiques de la formation de motifs dans un substrat de silicium à partir d'une tri-couche.	110
Figure III-4 Dispositif d'analyse MIR	113
Figure III-5 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de CMC (bleu) et MIR de la couche résiduelle de CMC (orange).	114

Figure III-6 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de XGO-alcyne (bleu) et MIR de la couche résiduelle de XGO-alcyne (orange).	115
Figure III-7 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de AcXGO (bleu) et MIR de la couche résiduelle de AcXGO (orange).	115
Figure III-8 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse de PDMS (bleu) et MIR de la couche résiduelle de PDMS (orange).	116
Figure III-9 Superposition des spectres FTIR de la couche épaisse du mélange de AcXGO/PDMS (bleu) et MIR de la couche résiduelle du mélange de AcXGO/PDMS (orange).	116
Figure III-10 Spectre XRR des différentes couches résiduelles sur substrat de silicium.	117
Figure III-11 (a) Effet d'un photon X sur un électron et (b) bilan énergétique d'un atome lors d'une mesure XPS.	118
Figure III-12 C1s - (a) Superposition des spectres XPS des couches épaisse et fine de AcXGO. (b), C1s déconvolution des spectres XPS de (b) la couche épaisse et de (c) la couche fine de AcXGO.	119
Figure III-13 O1s - (a) Superposition des spectres XPS des couches épaisse et fine de AcXGO. (b), O1s déconvolution des spectres XPS de (b) la couche épaisse et de (c) la couche fine de AcXGO.	120
Figure III-14 Si2p - (a) Superposition des spectres XPS de la référence (Si) et des couches épaisses et fines de PDMS-OH, (b), Si2p déconvolution des spectres XPS de (b) la couche épaisse et de (c) la couche fine de PDMS-OH.	121
Figure III-15 C1s – Superposition des spectres XPS des couches épaisse (rouge) et fine (bleue) de PDMS-OH.	122
Figure III-16 O1s – Superposition des spectres XPS des couches épaisse (rouge) et fine (bleue) de PDMS-OH.	122
Figure III-17 Principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique.	124
Figure III-18 Images AFM de topographie et de phase et la Transformée de Fourier du film mince de BCP _{5k} après recuit thermique (170°C, 5min) et plasma O ₂ (2min) sur différentes couches résiduelles : (a) silicium de référence, (b) couche de SOC, (c) CMC, (d) XGO-alcyne, (e) AcXGO, (f) PDMS _{5K} -OH, (g) mélange d'homopolymères AcXGO/PDMS 32/68.	126

Figure III-19 Image AFM de phase du film mince de BCP _{5K} après recuit thermique (170°C, 5min) et plasma O ₂ , présentant des zones où les domaines cylindriques sont orientés de manière perpendiculaire et parallèle au substrat.	127
Figure III-20 Structure chimique d'un copolymère statistique AcXGO- <i>r</i> -PDMS fonctionnalisé hydroxyle en bout de chaîne pour la formation de couche neutre greffable	128
Figure III-21 Les différentes étapes de spin-coating, a) dépôt de la solution de BCP, b) accélération, c) homogénéisation de l'épaisseur du film à l'aide d'une vitesse de rotation stable, d) évaporation du solvant.	130
Figure III-22 Analyse par AFM mode contraste de topographie de l'organisation des films minces de (a) AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{3,4K} (et (b) texture donnée par coupe) et (c) AcXGO- <i>b</i> -PDMS _{5K} (et (d) texture donnée par coupe).	131
Figure III-23 (a) Image AFM de phase d'un film de BCP _{5k} après dépôt par spin-coating et (b) vue en coupe.	132
Figure III-24 Principe de mesure de réflectivité des rayons X	132
Figure III-25 Interprétation d'un spectre XRR.	133
Figure III-26 Signal XRR du PDMS _{5k} -OH	134
Figure III-27 Signal XRR du film d'AcXGO sur un substrat de Silicium.....	135
Figure III-28 Dispositif expérimental du recuit sous vapeur de solvant.	137
Figure III-29 Images AFM 1µm x 1µm de topographie des films minces (30 nm d'épaisseur) de BCP _{5K} après 16h de recuit sous vapeur de (a) THF, (b) PGMEA, et (c) Acétate d'éthyle.	138
Figure III-30 Images AFM de topographie des films minces de (a) BCP _{5k} et (b) BCP _{2k} après recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes et plasma O ₂ de 2 minutes. Texture donnée par coupe.	139
Figure III-31 Dispositif de recuit thermique sous vapeur de solvant.	140
Figure III-32 Images AFM 750nm x 750nm de (a) phase et de (b) topographie d'un film mince de BCP _{5k} recuit à 50°C sous vapeur de PGMEA pendant 5 minutes.....	141
Figure III-33 Représentation schématique de l'effet du plasma oxygène sur le PDMS dans le cas d'un film mince de AcXGO- <i>b</i> -PDMS de morphologie cylindrique et d'organisation planaire.	143

Figure III-34 Représentation schématique de l'effet du plasma oxygène sur le PDMS dans le cas d'un film mince de AcXGO- <i>b</i> -PDMS de morphologie cylindrique et d'organisation planaire.	144
Figure III-35 Images AFM de topographie d'un film de BCP _{5K} recuit à 170°C pendant 5 minutes (a) sans et (b) avec traitement plasma O ₂ de 2 minutes, en utilisant la même amplitude d'oscillation de la pointe.	144
Figure III-36 Spectre XRR d'un film de BCP _{5K} après recuit thermique (en bleu) sans plasma O ₂ et (en rouge) avec plasma O ₂ de 2 minutes.	145

Figures du Chapitre IV :

Figure IV-1 Images AFM de phase 1µm x 1µm des films minces de BCP5k recuits pendant 5 minutes et révélés par un plasma O ₂ de 2 minutes.	152
Figure IV-2 Images AFM de phase 1µm x 1µm des films minces de BCP5k recuits à 170°C suivant différents temps de recuit et révélés par un plasma O ₂ de 2 minutes.	153
Figure IV-3 Principe de la diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante....	155
Figure IV-4 Représentations schématiques des diagrammes de diffusion attendus pour un BCP lamellaire suivant une organisation (a) parallèle ou (b) perpendiculaire au substrat.	155
Figure IV-5 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP _{5k} déposé sur un substrat de silicium sans traitement thermique et (b) l'image AFM de phase 5µm x 5µm correspondante.	157
Figure IV-6 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP _{5k} après un recuit thermique à 85°C pendant 22 heures et (b) image AFM de phase correspondante.....	157
Figure IV-7 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP _{5k} après un recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes et (b) l'image AFM de phase correspondante.....	158
Figure IV-8 Représentation schématique de l'arrangement des cylindres dans l'épaisseur du film de BCP _{5k} recuit à 170°C	158
Figure IV-9 Réseau réciproque d'un réseau rectangulaire centré avec $a=13,9\text{nm}$, et $b=21,5\text{nm}$, Condition: $h + k = 2n$	159
Figure IV-10 (a) Diagramme de diffusion d'un film de BCP _{3,4k} après un recuit thermique à 170°C pendant 5 minutes et (b) l'image AFM de phase 4µm x 4µm du film mince correspondant.	159

Figure IV-11 Interprétation d'un spectre XRR d'un film mince de BCP _{5k} recuit à 100°C ...	160
Figure IV-12 Courbes de réflectivité des rayons X d'un film mince d'oligosaccharides de Xyloglucane acétylés en fonction de la température de recuit. L'évolution du premier pic de Bragg est représentée par le trait vert.	162
Figure IV-13 Evolution de l'épaisseur totale du film d'oligoxyloglucanes acétylés en fonction de la température de recuit	163
Figure IV-14 Courbes de réflectivité des rayons X d'un film mince de BCP _{5k} recuit à 100°C en fonction du temps de recuit	164
Figure IV-15 Courbes de réflectivité des rayons X d'un film mince de BCP _{5k} recuit à 170°C en fonction du temps	165
Figure IV-16 Représentation schématique de l'expérience de XRR in-situ sur un film mince de BCP	166
Figure IV-17 (a) Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP _{5k} recuit lors d'un recuit thermique de 40 à 200°C, (b) superposition de l'évolution de la période et de l'épaisseur totale du film mince.	166
Figure IV-18 Représentation schématique de l'expérience de XRR in-situ sur un film mince de BCP	168
Figure IV-19 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP _{5k} recuit pour un premier cycle de recuit allant de 30 à 100°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.	169
Figure IV-20 1 ^{er} cycle - La superposition de la période du BCP _{5k} et de l'épaisseur totale du film, obtenues en XRR, en fonction de la température lors de la montée (carrés pleins) et de la descente (carrés vides) en température sur la plage 30 à 100°C.	170
Figure IV-21 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP _{5k} recuit lors d'un deuxième cycle de recuit allant de 30 à 150°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.	171
Figure IV-22 2 ^{ème} cycle - La superposition de la période du BCP _{5k} et de l'épaisseur totale du film, obtenues en XRR, en fonction de la température lors de la montée (carrés pleins) et de la descente (carrés vides) en température sur la plage 30 à 150°C	172

Figure IV-23 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP _{5k} recuit lors d'un troisième cycle de recuit allant de 30 à 200°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.	173
Figure IV-24 3 ^{ème} cycle - La superposition de la période du BCP _{5k} et de l'épaisseur totale du film obtenues en XRR, en fonction de la température lors de la montée (carrés pleins) et de la descente (carrés vides) en température sur la plage de 30 à 200°C.	174
Figure IV-25 Spectres de réflectivité des rayons X d'un film de BCP _{5k} recuit lors d'un quatrième cycle de recuit allant de 30 à 250°C. Superposition des spectres XRR obtenus (a) à la montée et (b) à la descente en température.	175
Figure IV-26 4 ^{ème} cycle - évolution de la période du copolymère à bloc BCP _{5k} lors de la montée en température sur une plage de 30 à 205°C	176
Figure IV-27 Récapitulatif et superposition de l'évolution de la période du système BCP _{5k} en fonction de la température suivant les différents cycles de montée et descente en température.	177
Figure IV-28 Récapitulatif et superposition de l'évolution de l'épaisseur totale du film mince de BCP _{5k} en fonction de la température suivant les différents cycles de montée et descente en température.	178
Figure IV-29 (a) Spectres de réflectivité des rayons X d'un film mince de BCP _{3,4k} en fonction de la température de recuit allant de 50 à 200°C, (b) évolution de la période du système et de l'épaisseur totale du film lors de la montée et de la descente en température.	179

Figures du Chapitre V :

Figure V-1 Procédé d'obtention d'un substrat SiARC-SOC sur Silicium	184
Figure V-2 Procédé de photo-lithographie pour d'obtention de motifs dans un substrat de SOC, utilisé pour le masque OCHA2	185
Figure V-3 Procédé d'auto-assemblage dirigé de BCP par grapho-épitaxie	185
Figure V-4 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{5k} formant des cylindres parallèles alignés dans des tranchées de CD de (a) 125nm et (b) 280nm.	186
Figure V-5 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{5k} de structure cylindrique avec une concentration de (a) 0,5 et (b) 0,3% et une même largeur de tranchée en SOC.	187

Figure V-6 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{5k} de structure cylindrique après recuit pour des largeurs de tranchée en SiO ₂ de (a) 80 et (b) 90 nm.....	188
Figure V-7 Image SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{3,4k} de structure lamellaire dans des tranchées en SOC après recuit	189
Figure V-8 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{3,4k} de structure lamellaire dans des tranchées en SiO ₂ après recuit	190
Figure V-9 (a) Procédé d'obtention de contact par lithographie électronique et (b) image SEM des motifs obtenus après l'étape de lithographie.	191
Figure V-10 (a) Image SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{5k} de structure cylindrique dans des contacts en SOC après recuit pour un CD de 70 nm et (b) la représentation schématique d'une structure en oignon formée par le BCP permettant de déterminer la période du système.	191
Figure V-11 Définition de la période P_n et du diamètre D_n des anneaux concentrique formés par les domaines d'AcXGO. Les anneaux concentriques de PDMS sont représentés en bleu et les anneaux vides après retrait du saccharide sont en rouge.....	192
Figure V-12 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{5k} de structure cylindrique dans des contacts en SiO ₂ après recuit pour un CD de (a) 100 nm, (b) 70 nm et (c) 50nm...	193
Figure V-13 Images SEM en vue de dessus d'un film mince de BCP _{3,4k} de structure lamellaire après recuit dans des contacts en SiO ₂ de (a) 40, (b) 60, (c) 80 et (d) 120 nm de CD.....	194
Figure V-14 Procédé d'obtention de contacts de 20 nm dans un substrat SiARC/SOC à partir du PS- <i>b</i> -PMMA C35 de structure cylindrique.....	195
Figure V-15 (a) Image SEM en vue de dessus des contacts de 20 nm formés dans un substrat SiARC/SOC à partir du PS- <i>b</i> -PMMA C35 de structure cylindrique, et (b) zoom.....	196
Figure V-16 Images SEM en vue de dessus des contacts après dépôt et auto-assemblage du BCP _{5K} et retrait du bloc carbohydate par plasma O ₂	197
Figure V-17 Procédé de réduction de contact par auto-assemblage de BCP ((a) vue en coupe, (b) vue de dessus).....	197
Figure V-18 Images SEM en vue de dessus des contacts après dépôt et auto-assemblage du BCP _{3,4K} et retrait du bloc carbohydate par plasma O ₂	198

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 Données ITRS 2013 pour les nœuds de la technologie CMOS (ITRS, 2013).	8
Tableau I-2 Prévisions ITRS 2013 : Techniques de lithographie utilisées pour les nœuds technologiques visés.....	13
Tableau I-3 Quelques systèmes de BCP totalement organiques étudiés dans la littérature et présentant une séparation de phase, et leur χ correspondants à 25°C.	33
Tableau I-4 Quelques systèmes de BCP de type organiques-inorganiques étudiés dans la littérature et présentant une séparation de phase, et leur χ correspondants à 25°C.....	34
Tableau II-1 Position des pics de Bragg en fonction des ratios q/q^* pour différentes morphologies.....	96
Tableau III-1 Mesures d'angle de contact avec l'eau des couches épaisses après recuit et des couches résiduelles après lavage.	113
Tableau III-2 Energies des pics caractéristiques des liaisons observées pour les contributions C1s et O1s et les pourcentages des liaisons composant la couche fine ou épaisse de AcXGO.	121
Tableau III-3 Synthèse des résultats de modification de surface obtenus par différentes techniques de caractérisation pour chaque matériau	127
Tableau III-4 Epaisseurs des films minces de BCP sur substrat de Silicium déterminées par XRR, en fonction du BCP, du solvant de dilution, de la concentration de la solution et de la vitesse de rotation.....	135
Tableau V-1 Différences entre une résine PTD et une résine NTD.....	184

RESUME: Le développement de procédés à faible coût pour la fabrication de dispositifs fonctionnels de taille nanométrique est un défi quotidien pour l'industrie des semi-conducteurs. La capacité des films minces de copolymères à blocs (BCPs) à s'auto-organiser en nano-domaines structurés constitue une approche alternative permettant de repousser les limites de résolution obtenues par les procédés de lithographie classique. Une nouvelle classe de BCP bio-hybride comprenant un bloc oligosaccharidique naturel conjugué à un bloc de polymère, a récemment été proposé, au CERMAV, pour augmenter l'incompatibilité entre les blocs et a permis l'obtention de films minces nanostructurés avec des domaines de tailles caractéristiques de 5-10 nm. Dans la continuité de ces travaux, le système de type oligosaccharide-*b*-poly(diméthylsiloxane) est intéressant en raison de son potentiel d'utilisation comme un masque de gravure en nano-lithographie. Les oligomères de xyloglucane (XGO), issu des graines de tamarin, ont été couplés par chimie « click » de Huisgen, à un polymère synthétique inorganique, le poly(diméthylsiloxane) (PDMS). Des films minces nanostructurés obtenus avec des temps de recuit thermique court, de l'ordre de 5 min, ont été caractérisés en termes de morphologie, de période et de résolution par SAXS, GISAXS, et AFM. L'ordre à longue distance des films minces de ces copolymères à blocs bio-hybrides ont été générés par auto-assemblage dirigé (DSA) en utilisant la technique de grapho-épitaxie.

ABSTRACT: The development of processes for the fabrication of nanoscale devices at low cost and greater functionality is a daily challenge for the semiconductor industry. The self-organization at the nano-meter scale of block copolymers (BCPs) thin films has attracted a considerable attention as an alternative approach of overcoming the feature size limitation of the conventional lithography processes used in semiconductor industry. A new class of bio-hybrid BCPs comprising naturally occurring oligosaccharides conjugated to synthetic blocks have been recently synthesized and have revealed, after a solvent annealing step, unprecedented sub-nano organizations in thin film with 5-10 nm features. A step further consisted in designing high- χ BCPs consisting of oligosaccharide-*b*-polydimethylsiloxane which could be used as an etch mask for subsequent pattern transfer in nano-lithography applications. To do this we synthesized a new carbohydrate-based polymer: a defined mixture of xyloglucan oligomers from tamarind seeds (XGO); and an inorganic polymer: the poly (dimethylsiloxane) (PDMS). These two blocks were linked by click chemistry using CuAAC. Thermal annealing-mediated nanostructured thin-films have been developed and well-characterized in terms of morphology, pitch and feature size by SAXS, GISAXS, and AFM. 3D long-range order thin films of these bio-hybrids BCPs have been generated by direct self-assembly (DSA) using graphoepitaxy approach.