



HAL
open science

Photopolymérisation radicalaire contrôlée pour la micro-nanostructuration de polymères fonctionnels

Siham Telitel

► **To cite this version:**

Siham Telitel. Photopolymérisation radicalaire contrôlée pour la micro-nanostructuration de polymères fonctionnels. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2015. Français. NNT : 2015MULH8372 . tel-01424184

HAL Id: tel-01424184

<https://theses.hal.science/tel-01424184v1>

Submitted on 2 Jan 2017

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.

**Université de Haute Alsace/Université de Strasbourg
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse**

THÈSE

Présentée par

Siham TELITEL

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE PHYSIQUE DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

**Photopolymérisation radicalaire contrôlée pour la micro-
nanostructuration de polymères fonctionnels**

Soutenance publique le 07 Octobre 2015 devant le jury composé de :

Rapporteur	Eric Drockenmuller	Professeur, Lyon 1
Rapporteur	Eléna Ishow	Professeur, Nantes
Examineur	Guillaume Fleury	Maître de conférences, Bordeaux
Examineur	Yohann Guillaneuf	Chargé de recherche CNRS, Marseille
Examineur	Jacques Lalevée	Professeur, Mulhouse
Directeur de thèse	Olivier Soppera	Directeur de recherche CNRS, Mulhouse

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse le Dr. Olivier Soppera, directeur de recherche dans l'équipe PHOTON pour m'avoir donné l'occasion d'être associée à des sujets passionnants et d'acquérir de nouvelles connaissances et compétences. Je le remercie pour ses qualités scientifiques et humaines et pour ses conseils tout au long de ces trois années sans oublier sa participation au cheminement de ce manuscrit. Il a contribué à améliorer la qualité de ce travail, et je lui en suis très reconnaissante.

Je voudrais remercier le professeur Eric Drockenmuller d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse et d'avoir participé au jury de soutenance. Je remercie le professeur Eléna Ishow, également rapporteur de cette thèse pour ses remarques pertinentes et pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail. Je remercie les autres membres du jury, le Dr. Guillaume Fleury pour les suggestions apportées à ce travail et le Dr. Yohann Guillaneuf pour avoir fait partie du jury mais aussi pour son aide dans ce projet. Mes remerciements s'adressent au professeur Jacques Lalevée pour sa participation au jury mais aussi pour sa collaboration dans l'ANR IMPACT. Je le remercie pour sa disponibilité, sa pédagogie et sa bonne humeur. Ce fût un réel plaisir de travailler avec lui.

Je remercie les membres de l'équipe PHOTON, Dominique, Carole, Adèle et Jean Pierre pour l'ambiance agréable. Je remercie Arnaud pour sa disponibilité, son aide, ses conseils et son enthousiasme. Je remercie Wajdi pour sa bonne humeur et son efficacité qui m'ont permis d'achever ce travail dans de bonnes conditions. Je lui souhaite beaucoup de réussite pour la suite. Je remercie Fernand pour toutes les aides qu'il a pu m'apporter, je lui souhaite une bonne retraite. Je remercie Laura pour sa joie de vivre, sa gentillesse et sa générosité et je lui souhaite tout le meilleur pour la suite.

Je tiens aussi à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler avec les collaborateurs de l'Université Aix à Marseille, le Dr. Didier Gignes, le doctorant Julien Bosson, le Dr. Yohann Guillaneuf et les autres membres de l'équipe pour leur accueil sympathique et pour cette expérience très enrichissante.

Je remercie les membres de l'équipe du professeur Jacques Lalevée pour leur aide. Je remercie aussi Sofia, ma sœur jumelle aussi doctorante, même si j'avoue que j'étais réticente à l'idée qu'on fasse partie du même projet ANR. Elle m'a beaucoup aidé, a été très efficace et une précieuse collaboratrice ! J'ai beaucoup appris avec elle (en plus de cela, elle était toujours disponible !).

Je tiens à adresser mes remerciements les plus sincères au Dr. Julien Poly pour m'avoir donné le goût de la recherche dans le domaine de la PRC à travers mes stages de master. Je le remercie pour sa disponibilité et pour son écoute à chaque fois que je sollicitais son aide. Durant toutes ces années il m'a apporté de prodigieux conseils. **MERCI BEAUCOUP !**

Plus généralement je tiens à remercier le personnel de l'IS2M pour toute l'aide qu'il a pu m'apporter durant ces années : Aissam, Nathalie, Loïc, Samar, Philippe, Didier, Stephan, Patrick, Eric, etc. Mes remerciements s'adressent aussi à l'ensemble des chercheurs que j'ai pu côtoyer, Sylvie Marguet, Vincent Roucoules, Fabrice Morley-Savary, Valeriy Luchnikov... Je remercie aussi les stagiaires avec qui j'ai eu l'occasion de travailler et qui ont contribué à ce travail.

Je remercie également tous les doctorants et les post doc de l'IS2M pour la bonne ambiance qui régnait au sein du laboratoire : Tuba, Haifa, Tongtong, Sandrine (excellente pâtissière, il fallait le souligner), Qizhi, Zeineb, Benjamin, Davy, Baptiste, Philippe, Adèle, Meriem, etc.

Je remercie le comité de suivi de thèse à mi-parcours (Dominique Berling et Florence Bally) pour leurs conseils.

Mes plus profonds remerciements et toute ma gratitude vont à mes parents. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenue. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'expression de mes plus sincères remerciements. Je remercie ma famille et en particulier mes frères et sœur pour leur patience, leur soutien moral et pour avoir fait partager leur joie de vivre. Enfin, je remercie mes belles-sœurs, beaux-frères, oncles et tantes pour tout le soutien.

Bien entendu, cette liste n'est pas exhaustive je tiens à remercier tous ceux et celles qui m'ont encouragée et soutenue durant toutes ces années.

SOMMAIRE GENERAL

Introduction générale.....	1
I. Surfaces polymères micro-nanostructurées	7
A. Introduction.....	7
B. Principales méthodes de préparations de surfaces polymère micro/nanostructurées.....	7
1. Quelques exemples d'applications de matériaux micro/nanostructurés	7
2. Approches de fabrication « top-down »	12
3. Approche « bottom-up ».....	23
C. Microstructuration par polymérisation radicalaire contrôlée	25
1. Polymérisation radicalaire - mécanismes moléculaires	26
2. Réactions de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	27
3. Micro-nanostructures par polymérisation radicalaire contrôlée.....	34
D. Conclusion	39
II. Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV.....	43
A. Introduction.....	43
1. Architecture de l'alcoxyamine.....	43
2. Synthèse de l'alcoxyamine	46
B. Dispositifs mis en place pour l'étude de la photopolymérisation contrôlée par l'alcoxyamine	48
1. Méthodologie	48
2. Mesure des microstructures	51
3. Etude du polymère#1	57
C. Elaboration de surfaces microstructurées acrylates.....	63
1. Conditions de la polymérisation#1.....	63
2. Conditions optimales de la polymérisation#2.....	69
3. Influence du dioxygène	76
4. Applications à la fabrication d'objets multifonctionnels complexes	79

D.	Conclusion	88
III.	Structuration par écriture directe par laser	91
A.	Introduction.....	91
B.	Configuration expérimentale	92
1.	Fabrication.....	92
2.	Caractérisation	94
3.	Définition des conditions optimales de repolymérisation	94
4.	Paramètres influençant le contrôle des dimensions.....	100
C.	Vers des structures complexes formées par NMP2	106
1.	Structures multi-chimies	106
2.	Structures 3D.....	108
D.	Conclusion	117
IV.	Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène	121
A.	Introduction.....	121
B.	Synthèse des macroalcoxyamines polystyrène (MAPS).....	122
1.	Réaction de polymérisation thermique.....	122
2.	Caractérisation des macroalcoxyamines.....	125
C.	Copolymère polystyrène-polyacrylate sur film	132
1.	Dépôt des macroalcoxyamines sous forme de film mince.....	132
2.	Mise en évidence de la copolymérisation sur film.....	134
3.	Structuration du copolymère	142
D.	Conclusion	147
V.	Micro/nanostructuration dans le visible	151
A.	Polymérisation vivante dans le visible	152
1.	Etat de l'art.....	152

2. Modification du complexe d'iridium	153
B. Structuration dans le visible	156
1. Structuration par écriture directe au laser.....	157
C. Applications à la fonctionnalisation anisotrope de nanoparticules	160
1. Objectifs.....	160
2. Réalisation expérimentale.....	164
3. Résultats	169
D. Conclusion	177
Conclusion générale	179
Références.....	183

Introduction générale

Les photopolymères sont des matériaux de choix qui ont connu des avancées remarquables ces dernières années.¹ Utilisés au départ prioritairement dans les domaines industriels des revêtements (UV-curing) et de la microélectronique (résines photosensibles), ils sont aujourd'hui mis à profit dans de nombreux autres secteurs à haute valeur ajoutée. Ces domaines couverts sont aussi divers que l'informatique, le stockage de données, l'électronique, la nano/microfluidique, les biomatériaux et la santé.

Une des raisons de ce succès repose sur la possibilité de mettre au point, par la lumière des matériaux de plus en plus complexes, avec des propriétés adaptables dans une large gamme. Ces propriétés sont issues du choix quasi-illimité des monomères et aussi des conditions de polymérisation. La chimie et la texturation de surface a aussi une part importante dans les propriétés. Ainsi, la préparation de matériaux fonctionnels complexes à topographie et chimie parfaitement contrôlées aux différentes échelles est devenue un enjeu important dans la communauté scientifique.

Pour obtenir un contrôle de ces propriétés et mettre au point de nouveaux matériaux fonctionnels, il est nécessaire de maîtriser les réactions de polymérisation. Pour ce faire, de nouvelles techniques dites de polymérisation contrôlée ont été proposées depuis les années 90. L'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization),^{2a,2b} la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization),^{3a,3b} la RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer),⁴ sont des exemples de procédés sans cesse améliorés et qui ont débouché sur des applications industrielles aujourd'hui. Ils permettent aujourd'hui de proposer des synthèses de macromolécules avec des masses moléculaires précises, des structures moléculaires complexes et maîtrisées et des indices de polydispersité très fins.

Plus récemment, ces réactions de polymérisations radicalaires contrôlées ont été transposées vers des voies photochimiques.^{5,6} La voie photochimique a pour intérêt de diminuer les temps de

Introduction générale

réaction, diminuer la consommation d'énergie, réduire l'utilisation de solvants, ce qui en fait des technologies considérées comme vertes. Un autre avantage déterminant tient au contrôle spatial de la réaction de photopolymérisation : la polymérisation peut être amorcée et se dérouler dans une zone bien délimitée de l'espace qui correspond à la zone irradiée. Cette dernière propriété ouvre la voie vers une préparation simple de micro-nanostructures fonctionnelles complexes par des procédés relativement simples et peu coûteux.

L'objectif de ce travail de thèse est de combiner la photopolymérisation radicalaire contrôlée avec des approches de photolithographie pour démontrer la possibilité de fabriquer des micro-nanostructures fonctionnelles complexes.

Plus précisément, c'est le processus de NMP2 (Nitroxide Mediated PhotoPolymerization) qui a été le plus largement utilisé pour atteindre cet objectif. En 2008, les équipes de J. Lalevée (IS2M, Mulhouse) et D. Gigmes (CRM, Marseille) ont mis au point une nouvelle famille d'alcoxyamines photosensibles et ont prouvé qu'elles pouvaient être utilisées comme amorceurs pour des polymérisations radicalaires contrôlées.^{6,7,8} La décomposition sous UV de l'alcoxyamine portant un groupement chromophore directement lié à la fonction aminoxyle du nitroxyde a été prouvée par diverses techniques (RPE, Laser Flash Photolyse et analyse des photoproduits). Ce composé a été utilisé avec succès comme photoinferter pour la polymérisation de l'acrylate n-butyle avec une croissance linéaire de la chaîne polymère associée à un caractère vivant partiel. Enfin, la possibilité d'induire un réamorçage a été démontrée, ce qui donne accès à des systèmes polymères multicouches liés entre eux par des liaisons covalentes.

L'objectif ici est de mettre au point et étudier l'utilisation de tels systèmes moléculaires dans un cadre de photolithographie. Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ANR IMPACT regroupant 2 équipes de l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille (équipe de Didier Gigmes et équipe de Didier Siri) et deux équipes de l'IS2M à Mulhouse (équipe de Jacques Lalevée et équipe d'Olivier Soppera). Dans ce projet, le design et la synthèse des molécules ainsi que les calculs théoriques pour élucider les mécanismes moléculaires ont été réalisés par les équipes marseillaises dans le cadre de la thèse de Julien Bosson. Les études photophysiques, photochimiques et de photopolymérisation ont été conduites par l'équipe de Jacques Lalevée à l'IS2M dans le cadre de la thèse de Sofia Telitel. Le travail décrit dans cette thèse, réalisé par l'équipe d'Olivier Soppera se focalise sur les aspects de polymérisation spatialement contrôlée. Pour ce faire, différents dispositifs expérimentaux disponibles ont été utilisés dans l'équipe : des dispositifs de photolithographie de proximité par masque, d'écriture directe par laser et de photopolymérisation en champ proche ont été mis à profit.

Dans chacun des cas, une partie importante du travail réalisé a consisté à adapter ces dispositifs pour la NMP2 et définir les conditions d'utilisation optimales.

En parallèle, des méthodologies de caractérisation appropriées ont été développées, basées sur des outils de spectroscopie et microscopie (AFM, microscopie interférentielle, TEM). Au-delà de la seule démonstration de principe d'obtention de micro-nanostructures, la microstructuration a été utilisée comme méthode pour étudier les mécanismes de réamorçage. En effet, les méthodes habituellement utilisées en polymérisation radicalaire contrôlée ne peuvent pas être directement utilisées pour caractériser les produits de polymérisation. La réaction est en effet, dans notre cas menée sous forme de film mince et le recours à des monomères multifonctionnels, couramment utilisés pour fabriquer des microstructures, ne permet pas de mener des analyses par chromatographie par exemple. Les objectifs principaux ont été de définir et d'expliquer les conditions optimales pour réamorcer la polymérisation radicalaire et d'obtenir un contrôle de l'épaisseur repolymérisée. Les définitions strictes du caractère "vivant" et "contrôlé" d'une polymérisation radicalaire sont donc adaptées dans ce manuscrit à cette configuration expérimentale particulière.

Ce manuscrit se décompose en cinq parties :

Le premier chapitre englobe les différents procédés de fabrication ainsi que les applications possibles des micro-nanostructures de polymères. L'utilisation de la polymérisation radicalaire contrôlée est tout particulièrement décrite pour atteindre ces objectifs.

Le deuxième chapitre décrit l'étude de la microstructuration par projection de masque par NMP2 dans le domaine de l'UV. Cette configuration modèle a été utilisée pour comprendre l'influence de paramètres photoniques et chimiques sur le contrôle de la réaction de polymérisation. Des exemples d'applications basées sur des monomères fonctionnels particuliers permettent de mettre en avant l'intérêt de ce procédé.

Dans un troisième chapitre, des microstructures plus complexes ont été réalisées par le procédé d'écriture directe laser UV. Des microstructures arbitraires 2D ou 3D, multicouches et/ou multi-chimies sont présentées. Les conditions photoniques sont très différentes dans cette configuration par rapport à une irradiation plus douce par lampe UV et donc les mécanismes à l'origine du confinement spatial de la réaction ont été étudiés à nouveau.

La quatrième partie présente une approche complémentaire pour laquelle le film polymère constituant la première couche n'est plus préparé par voie photochimique mais thermique. Cette

Introduction générale

voie permet de préparer des films polystyrène (PS) sur lesquels sont greffés de façon covalente des microstructures polyacrylates réalisées par projection de masque ou par écriture laser.

Le dernier chapitre est consacré à l'extension du concept de micro-nanostructuration par polymérisation radicalaire contrôlée pour des longueurs d'ondes dans le visible. En raison des difficultés de design et de préparation d'une alcoxyamine efficace et sensible dans le visible, c'est un mécanisme de photoATRP qui a été retenu par utilisation d'un complexe d'iridium original. Une des motivations de ce travail est de pouvoir fonctionnaliser photochimiquement des nanoparticules métalliques par polymérisation assistée par plasmon.

CHAPITRE I

Surfaces polymères micro-nanostructurées

SOMMAIRE

I. Surfaces polymères micro-nanostructurées	7
A. Introduction.....	7
B. Principales méthodes de préparations de surfaces polymère micro/nanostructurées.....	7
1. Quelques exemples d'applications de matériaux micro/nanostructurés	7
a) Interaction avec des biofilms	8
b) Microfluidique	10
c) Surfaces superhydrophobes.....	11
2. Approches de fabrication « top-down »	12
a) Photolithographies	12
b) « Lithographie douce».....	19
c) Techniques de lithographies non conventionnelles.....	22
3. Approche « bottom-up ».....	23
a) Nanostructuration par auto-organisation	23
b) Morphologies	24
C. Microstructuration par polymérisation radicalaire contrôlée	25
1. Polymérisation radicalaire - mécanismes moléculaires	26
2. Réactions de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	27
a) Concept.....	27
b) Les photoiniferters	29
c) La PRC par RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer).....	30
d) La PRC par ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)	31
e) La PRC par NMP (Nitroxide Mediated Polymerization).....	32
3. Micro-nanostructures par polymérisation radicalaire contrôlée.....	34
a) Greffage d'amorceurs sur des substrats ¹⁰⁹	34
b) Combinaison des techniques de lithographie avec la PRC.....	35
c) Film de polymère réactivable sous irradiation	37
D. Conclusion	39

I. Surfaces polymères micro-nanostructurées

A. Introduction

Les matériaux polymères sont omniprésents dans notre quotidien. Ce constat s'explique par les nombreux avantages qu'ils présentent : ce sont des matériaux résistants, légers, à faible coût, faciles à mettre en œuvre, largement recyclables et dont les propriétés peuvent être ajustées dans une large gamme pour des applications dans des domaines très divers tels que les nanotechnologies,^{9,10} des biotechnologies¹¹ ou la microélectronique.¹²

Les propriétés de surface conditionnent une part importante des propriétés finales du matériau. Ces propriétés de surfaces comprennent à la fois la contribution de la chimie de surface et/ou d'une éventuelle structuration en topographie (texturation). Cette structuration de surface est particulièrement importante pour contrôler les propriétés d'adhésion, de mouillage, de perméabilité/imperméabilité aux gaz ou liquides, de bio-compatibilité¹³...

En fonction des effets recherchés, cette structuration correspond à des gammes de dimensions latérales et verticales très diverses (du nm au mm).¹⁴ De même, des structures aléatoires peuvent être intéressantes ou alors des structures bien définies, à la fois en dimension et position, avec des motifs arbitraires ou périodiques.

Toute méthode de préparation de surface structurée doit donc intégrer à la fois une composition de polymère donnée (acrylique, styrénique, etc...) et la possibilité d'induire la structuration de surface contrôlée. On verra dans ce chapitre un aperçu des procédés les plus importants et comment ils ont été mis à profit pour préparer de telles surfaces polymères micro-nanostructurées.

B. Principales méthodes de préparations de surfaces polymère micro/nanostructurées

1. Quelques exemples d'applications de matériaux micro/nanostructurés

Cette partie a pour but de montrer à travers quelques exemples l'intérêt des films polymères structurés dans différents champs d'applications. Les matériaux aux surfaces structurées ont des fonctions différentes vis-à-vis de leur environnement.¹⁵ Les ailes de papillon « morpho bleues » (**figure I-1**) sont un parfait exemple de biomatériaux micro-nanostructurés fonctionnels. En effet, elles possèdent des structures photoniques régulières¹⁶ multi-échelles ce qui permet de réfléchir la

lumière et d'avoir des ailes avec des couleurs métalliques iridescentes (change de couleur suivant l'angle d'incidence) et fluorescentes. De plus, ces micro-nanostructures rendent sa surface superhydrophobe, auto-nettoyante, etc. Ainsi, cet exemple met en évidence les propriétés fonctionnelles résultant des structures multi-échelles.¹⁷

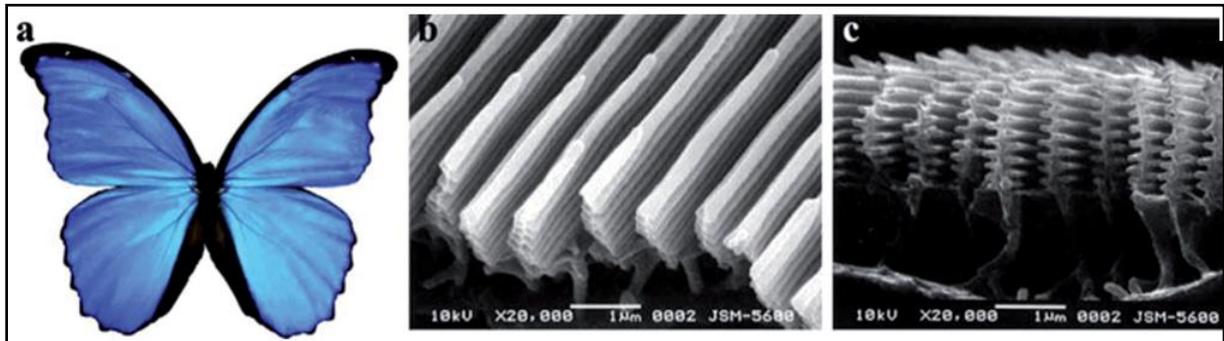


Figure I-1 : Ailes de papillon « morpho bleues » à différentes échelles¹⁸

La réalisation de polymères fonctionnels structurés est d'un grand intérêt pour les scientifiques dans divers domaines de recherches. Dans cette partie, nous avons choisi d'extraire quelques exemples d'application. Un aperçu plus complet peut être fait en se référant aux articles de revue suivants.^{19,20,21,22}

a) Interaction avec des biofilms

Les biomatériaux sont des matériaux conçus pour interagir avec des systèmes biologiques. Ils doivent ainsi posséder des propriétés spécifiques tant dans leurs structures que dans leurs chimies.²³ Selon les cas, on voudra favoriser l'interaction avec les biofilms (cellules, bactéries) ou la défavoriser sélectivement. Parce que la composition de films polymères peut être parfaitement contrôlée et ajustée dans une large gamme, les systèmes micro-nanostructurés polymères constituent aussi des systèmes de référence très pertinents pour mener des études fondamentales pour décrire l'interaction entre les biofilms et les surfaces/interfaces, comme décrit dans les deux exemples suivants.

- Comportement de cellules vivantes sur une surface structurée²⁴

Il existe de nombreux exemples faisant intervenir les relations matériaux/systèmes vivants.²⁵ Cet exemple a été choisi pour montrer l'influence d'une surface structurée sur le comportement de cellules vivantes.

Une étude menée à l'IS2M par K. Anselme et *al.*²⁶ a permis de montrer l'influence de la topographie d'une surface sur le comportement cellulaire. Ainsi, il a été mis en évidence que la topographie d'une surface pouvait influencer les paramètres de formes et de fonction d'une cellule. De plus, l'observation des déformations de cellules saines et de cellules cancéreuses sur un substrat d'acide poly(L-lactic) structuré par moulage dans un moule de PDMS (*polydiméthylsiloxane*), a clairement montré des comportements différents entre :

- des cellules cancéreuses capables de déformer leur noyau et de se réorganiser autour de microstructures.
- des cellules saines qui se déforment sur les microstructures mais avec un noyau qui ne subit aucune modification.

L'exemple présenté **figure I-2**, montre ainsi l'influence de la topographie de surface sur la déformation d'une cellule. La surface structurée est un outil particulièrement intéressant pour étudier les mécanismes fondamentaux d'adhésion, de division cellulaire qui gèrent le cycle de vie des cellules et dans ce cas, une telle surface permet également de différencier des cellules saines et cancéreuses et cela pourrait être utilisé pour réaliser des diagnostics médicaux.

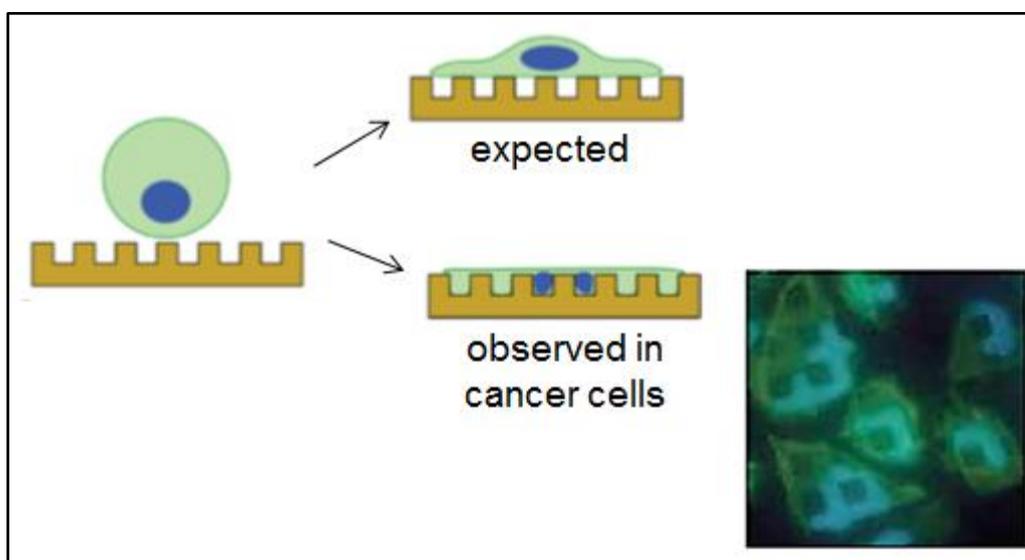


Figure I-2 : Déformation d'un noyau cellulaire sur une surface d'acide poly(L-lactic) structurée par moulage dans un moule en PDMS²⁶

- *Revêtements antibactériens*²⁷

Une des sources d'inspiration de nombreux travaux consiste à imiter des structurations multiéchelles présentes dans la nature pour en reproduire les propriétés (**figure I-3**). Une des applications de ces

approches dites biomimétiques concerne la mise au point de matériaux à propriétés antibactériennes. Certaines surfaces micro/nanostructurées naturelles permettent de retarder ou même de prévenir la colonisation de bactéries. Ces phénomènes sont visibles par exemple sur les ailes d'insecte,²⁸ la peau de requin,²⁹ les toiles d'araignées,¹⁷ etc.

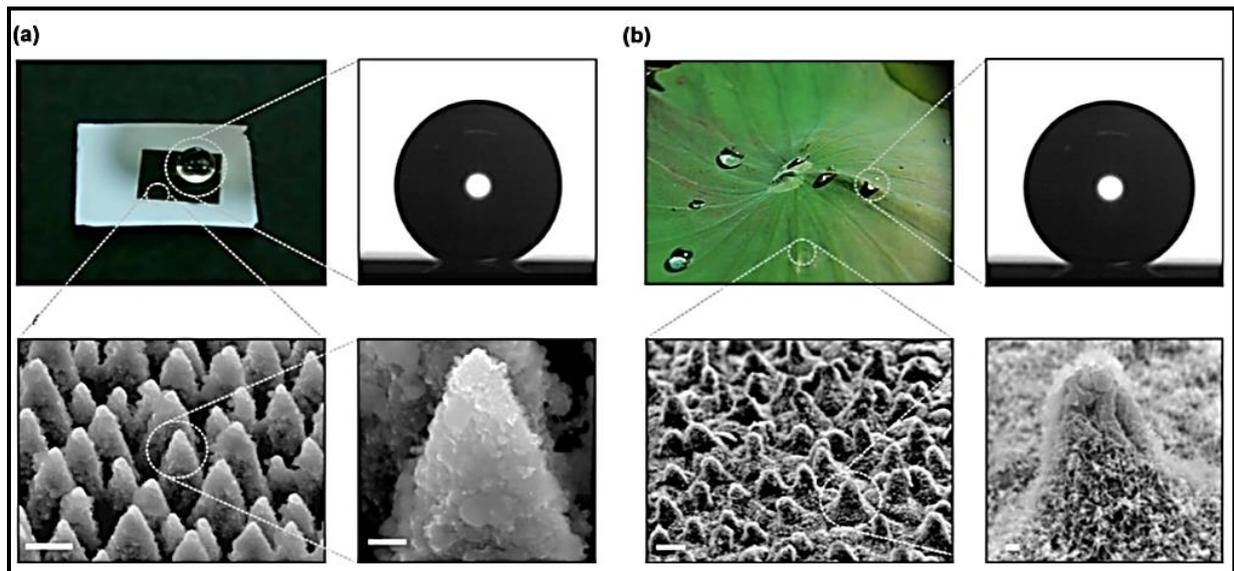


Figure I-3 : Exemple d'approche biomimétique. a) Surface artificielle structurée par laser et mesure d'angle de contact. b) Surface d'une feuille de lotus et mesure d'angle de contact (barre d'échelle : $1 \mu\text{m}$)³⁰

Les surfaces structurées donnent lieu à des interactions spécifiques avec les bactéries. Celles-ci en sont soit attirées, repoussées ou détruites suivant la topographie, la rigidité et la nature du matériau. L'élaboration d'objets contenant des micro/nanostructures permet ainsi d'éviter la prolifération des bactéries sans ajout de produits anti-bactériens qui peuvent être toxiques. Ces matériaux sont évidemment très recherchés dans le domaine médical^{19,31,32} (implants, outils médicaux, etc.).

b) Microfluidique

La structuration de surfaces polymère trouve aussi des applications très intéressantes en microfluidique.³³ Les circuits microfluidiques sont composés de canaux micrométriques structurés dans lesquels circulent les fluides. La microfluidique est employée pour les applications en synthèse, pour les capteurs et en biologie. Dans cette dernière application on trouve des exemples montrant la séparation de composants biologiques³⁴ tels le sang³⁵ ou même l'isolement des cellules tumorales.³⁶

Les systèmes microfluidiques peuvent avoir des structures à plusieurs niveaux de complexité : les canaux peuvent être fonctionnalisés chimiquement pour favoriser les écoulements. Ils peuvent

contenir des microstructures chargées d'induire par exemple des régimes turbulents pour favoriser le mélange de fluides par exemple. On peut aussi trouver des zones sur lesquelles sont greffées des molécules pour l'analyse. Le matériau de choix dans ce domaine est le PDMS qui est en général mis en œuvre par moulage et réticulation thermique.

On voit sur la **figure I-4** un dispositif d'analyse préparé par lithographie douce.³⁷ Ce système microfluidique en PDMS est utilisé pour l'analyse de sang. Le sang est propulsé à travers un substrat structuré composé de différents compartiments. Le support a été élaboré par la technique de réplification par moulage quant à la surface (site de reconnaissance biologique), celle-ci a été modélée par impression par microcontact pour former des bandes de 15 μm de largeur.

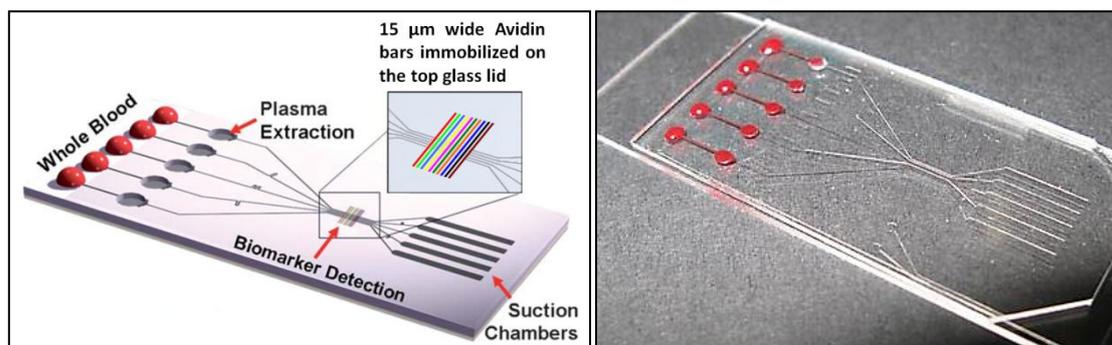


Figure I-4 : Exemple de dispositif microfluidique élaboré en PDMS pour l'analyse de sang³⁷

On voit à travers cet exemple l'intérêt de proposer des méthodes de préparation de surfaces multifonctionnelles avec des structurations aux différentes échelles.

c) Surfaces superhydrophobes

Une des propriétés les plus spectaculaires de la microstructuration de surface concerne les propriétés de mouillabilité du film polymère. L'effet de la structuration sur le caractère hydrophile/hydrophobe de la surface est maintenant bien connu.³⁸ Johnson et Dettre³⁹ ont montré en 1965 à travers leurs expériences que l'angle de contact d'un matériau variait avec la rugosité de celui-ci.

Les techniques de microstructuration actuelles, qui seront décrites dans la suite, permettent maintenant de proposer des structures contrôlables quasiment à volonté, tant au niveau de la chimie que de la topographie. Sur la **figure I-5** est montrée une goutte d'eau déposée sur un substrat structuré en PDMS recouvert d'heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl trichlorosilane.⁴⁰ Une surface superhydrophobe (ie : angle de contact supérieur à 160°) a été réalisée à partir de piliers en polymère.

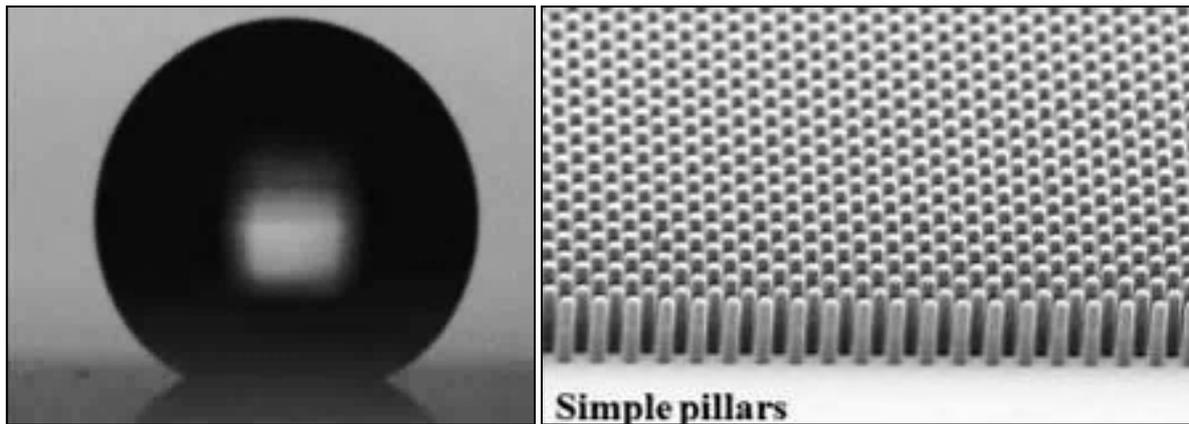


Figure I-5 : Surface structurée superhydrophobe réalisée par « lithographie douce »⁴⁰

En jouant uniquement sur la géométrie, il est ainsi possible de passer d'un matériau hydrophile à un matériau hydrophobe. En effet, la présence de relief permet de piéger de l'air qui empêche l'étalement de l'eau.

Les enjeux de l'étude et du contrôle des phénomènes de mouillabilité sont très importants pour des applications industrielles variées^{41,42} et les sciences du vivant. Les propriétés (surfaces antiréfléchissantes) de telles surfaces leur confère également un intérêt en optique et photonique.

2. Approches de fabrication « top-down »

Les applications présentées précédemment supposent de disposer de techniques de micro-nanofabrication très pointues permettant de contrôler à la fois la topographie et la chimie de la surface des films polymères. Traditionnellement, on classe les procédés de micro/nanofabrication suivant deux approches : l'approche « top-down » qui vise à reproduire à l'échelle micro ou nanométrique des procédés validés à des plus grandes tailles et d'autre part, l'approche « bottom-up » qui est basée sur l'assemblage de constituants élémentaires.

Dans cette partie, nous allons décrire les principales approches « top-down » utiles pour obtenir des surfaces polymères micro-nanostructurées.

a) Photolithographies

- **Photolithographie classique**

Son principe met en jeu un masque structuré dont on transfère le motif dans une résine photosensible par irradiation. Une lampe est en général utilisée. Les longueurs d'onde d'irradiation

peuvent être très diverses mais les applications dans l'UV sont privilégiées. On retrouve en général les étapes suivantes :

- une résine est déposée sur un substrat, généralement par spin-coating.
- une source de lumière est envoyée à travers le masque et seules les parties exposées de la résine vont subir des modifications.
- l'étape de développement consiste à solubiliser certaines parties de la résine.

Il existe deux classes de résines, **figure I-6** :

- les photorésines à tonalité « négative » : la partie non-exposée de la résine est éliminée pendant le développement.
- les photorésines à tonalité « positive » : dans ce cas, c'est la partie irradiée qui est éliminée lors du développement.

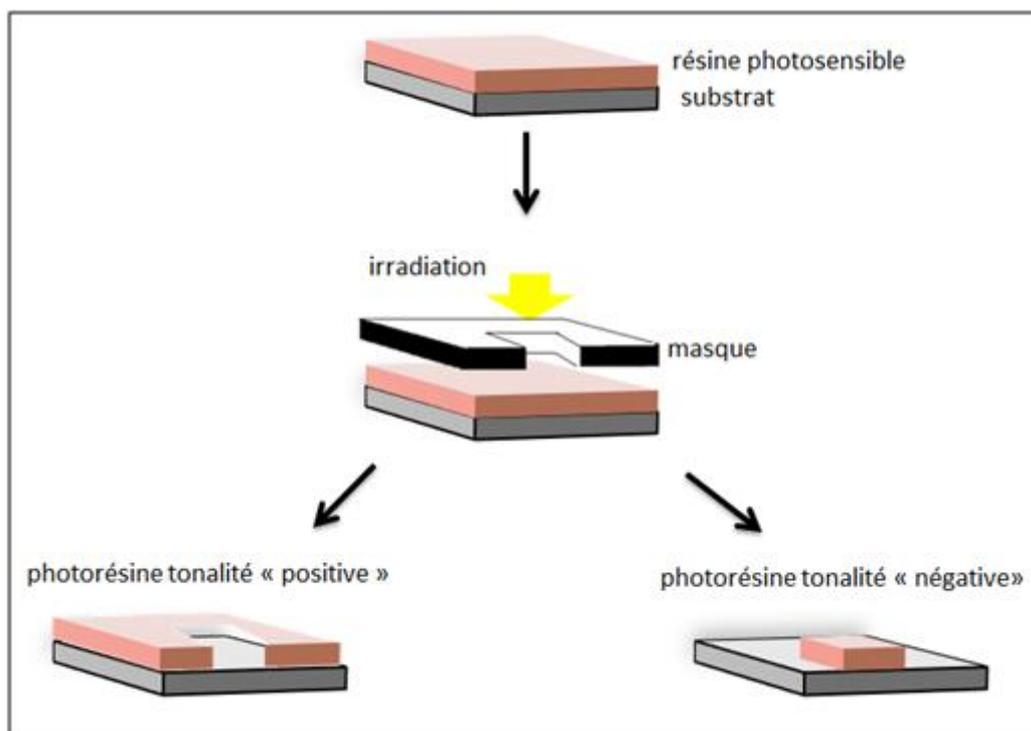


Figure I-6 : Photostructuration de résines à tonalité positive (gauche) et négative (droite)

Le développement des techniques de photolithographie a été largement porté par l'industrie de la microélectronique, dans le but de préparer des circuits électroniques.

La photolithographie optique peut s'effectuer suivant différentes configurations (**figure I-7**) :

- La photolithographie par projection : cette méthode fait intervenir des lentilles qui servent à diminuer les dimensions d'un masque réel par projection.

- La photolithographie de proximité : cette technique fait intervenir uniquement le masque et la résine. Elle consiste à placer le masque à proximité de celle-ci. La résolution est influencée par la distance entre le masque et le substrat.
- La photolithographie par contact : le masque est directement mis en contact de la résine, ce procédé permet de s'affranchir des effets de diffraction. Elle offre ainsi, le maximum de résolution. En revanche, le contact masque-résine peut être à l'origine de défauts sur les structures.

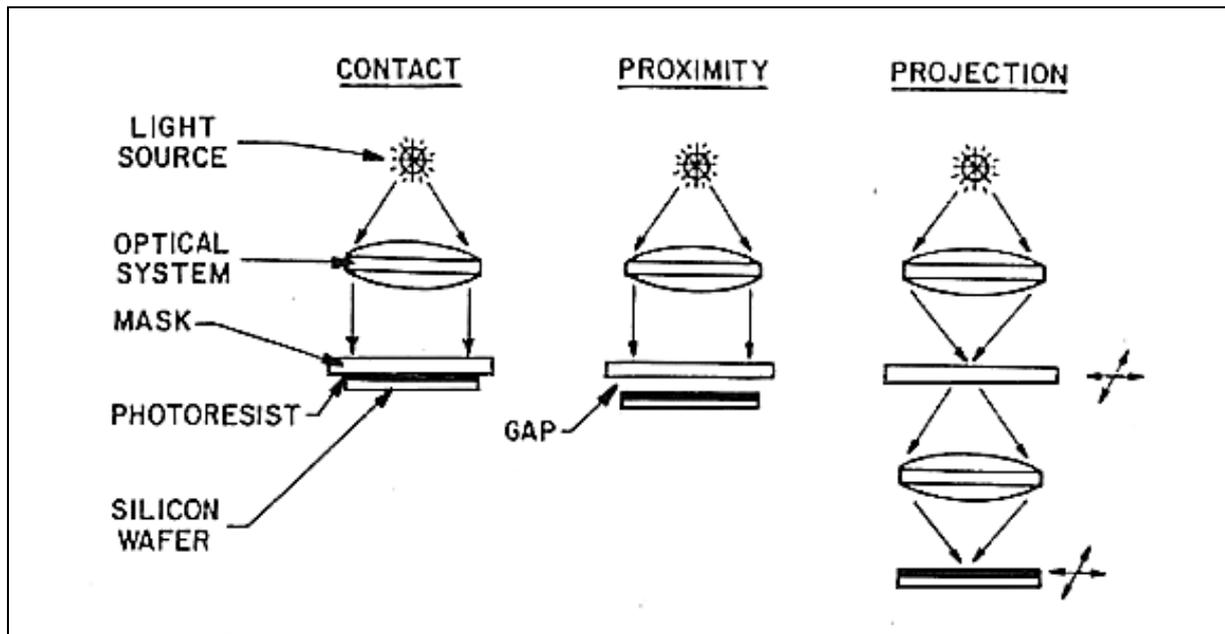


Figure I-7 : Configurations usuelles en photolithographie: contact, proximité et projection de masque⁴³

Dans ce travail, une grande partie des microstructurations est faite en configuration de photolithographie de proximité. Pour des raisons exposées plus loin, une lamelle de microscope est utilisée entre la surface de l'échantillon et le masque et joue le rôle d'espaceur.

- **Photolithographie par écriture laser⁴⁴**

La photolithographie par écriture directe laser (appelée aussi maskless lithography, en opposition aux techniques présentées dans le paragraphe précédent) utilise un faisceau laser focalisé comme source lumineuse pour déclencher la réaction photochimique (en général une réaction de photopolymérisation dans une résine à tonalité négative).

Le faisceau laser balaie la surface de l'échantillon et écrit point par point la figure 2D à fabriquer. Le principal intérêt est de ne pas être dépendant d'un masque pour fabriquer la structure 2D voulue.

L'inconvénient majeur réside dans le fait que cette technique point-par-point est par nature une technique d'écriture lente. Toutefois, des gros progrès techniques faits par les fabricants de machines (tels que la société KLOE en France) et les avancées sur des résines à forte sensibilité permettent d'entrevoir aujourd'hui des applications dans différents secteurs industriels, au-delà des applications en laboratoire de recherche (**figure I-8**). Ces applications dépassent le domaine de la lithographie microélectronique. L'écriture laser directe vise aujourd'hui des domaines aussi diversifiés que la microfluidique, la photonique, la micromécanique, la structuration de surface, la structuration à très haut rapport d'aspect (1x40).

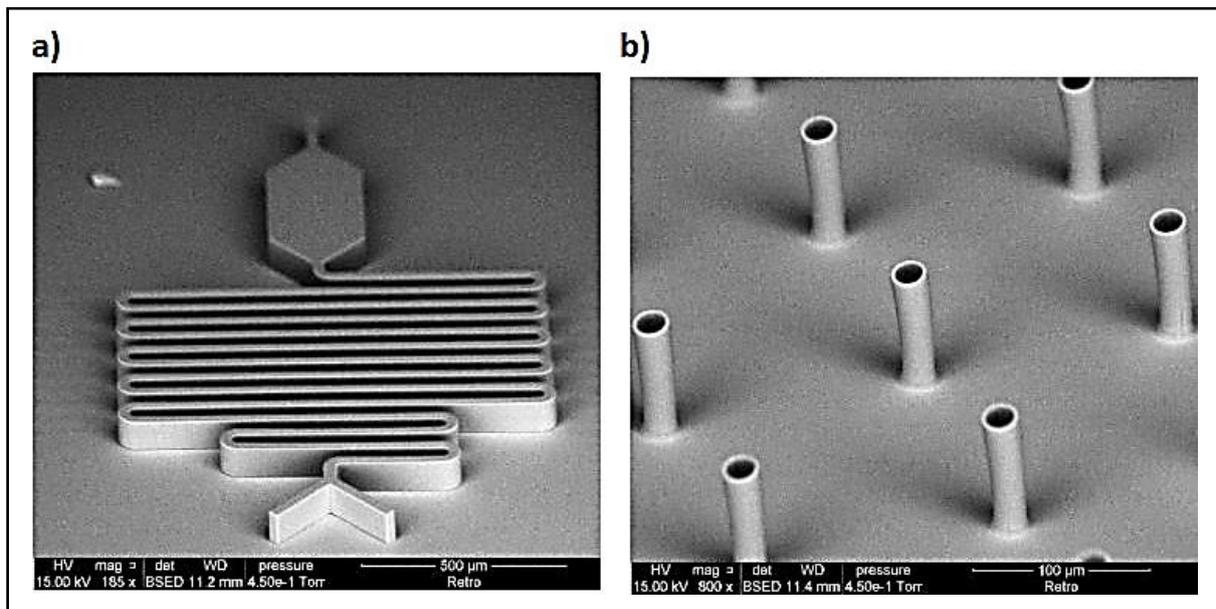


Figure I-8 : Structures réalisées par écriture laser directe. a) Pièce maîtresse pour la microfluidique. b) Microcylindres (société KLOE, www.kloe.fr)

Stéréolithographie laser par absorption biphotonique⁴⁵

Dans le domaine de la lithographie par écriture laser, une voie connaît aujourd'hui un engouement particulier : la stéréolithographie par absorption biphotonique (anglais : *two-photon stereolithography*, TPS). Il s'agit d'une extension à des objets 3D du principe de lithographie par écriture laser. Au lieu de se déplacer dans un film mince de photopolymère, le faisceau laser focalisé balaie le photopolymère dans son volume pour reproduire voxel (ie : pixel en 3D) par voxel l'objet 3D désiré. D'autres techniques de stéréolithographie ont été proposées mais dans la gamme d'objets submillimétriques : la stéréolithographie par absorption biphotonique est la technique la plus prometteuse aujourd'hui. Le recours à des impulsions ultracourtes (en général quelques centaines de femtoseconde) et un fort confinement de l'onde lumineuse permettent de déclencher le phénomène d'absorption biphotonique qui conduit le photoamorceur dans un état excité. A partir de cet état

excité, des espèces réactives peuvent être créées pour amorcer une réaction de polymérisation classique.

Dans ces conditions particulières, la polymérisation est limitée au volume focal (**figure I-9**), le faisceau laser étant inactif pour la résine en dehors de ce volume.^{46,47} Ainsi, en balayant des zones définies de l'échantillon, il est possible de créer un objet 3D. La résine non-irradiée est éliminée classiquement avec un solvant après irradiation.

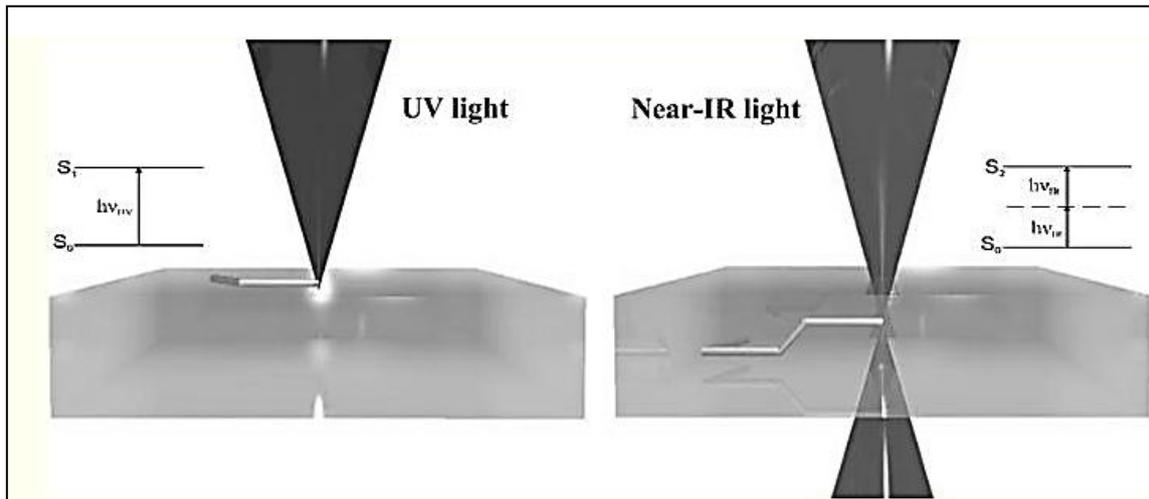


Figure I-9 : Principe d'écriture 2D par laser UV (gauche) et 3D par absorption biphotonique⁴⁸

Ce procédé permet de produire des matériaux complexes tridimensionnels avec une excellente précision de fabrication.⁴⁹ Ce dispositif est facile à utiliser et n'a pas besoin de conditions nécessaires à son fonctionnement (ie : vide, etc.). Actuellement, la résolution latérale peut atteindre quelques dizaines de nanomètres⁵⁰. Les objets réalisés ont des dimensions inférieures au centimètre cube.

Des avancées récentes permettent de proposer des matériaux fonctionnels compatibles avec cette technique, tels que des hydrogels,⁵¹ des élastomères⁵² ou des protéines⁵³ (**figure I-10**).

Les applications principales sont dans le domaine de l'optique et la photonique (guides d'onde, cristaux photoniques) et les MEMS (anglais : *MicroElectroMechanical Systems*). Les applications en biologie permises par la mise au point de matériaux fonctionnels spécifiques compatibles avec cette technique se sont largement développées.^{54,55,56} Il est en effet possible de produire un environnement 3D synthétique, multifonctionnel dans lequel évolue une cellule. Un tel environnement est beaucoup plus réaliste qu'une surface 2D pour la cellule.

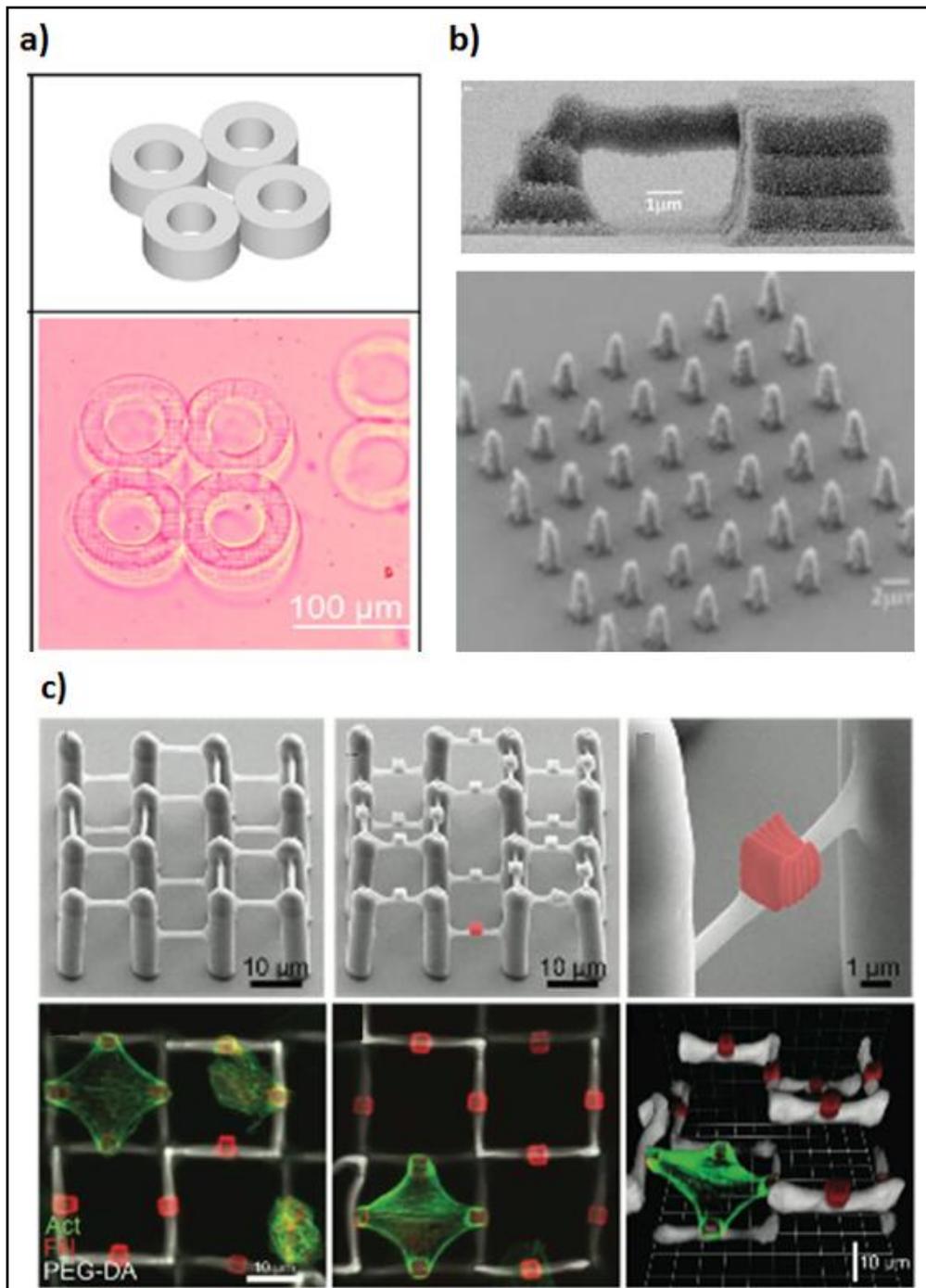


Figure I-10 : Structuration laser par absorption biphotonique. a) Echafaudages en acide hyaluronique.⁵¹ b) Structures de protéines en 3D.⁵³ c) Exemple de matériau 3D préparé par TPS (Two-Photon Stereolithography) et utilisé pour étudier l'interaction avec des cellules vivantes. La première ligne montre des images MEB de la structure PEG-DA avec des cubes d'ormocer (en rouge en fausses couleurs). Le PEG-DA est repoussant pour les cellules alors que l'affinité pour l'ormocer est bonne, ce qui explique la position des cellules montrées dans la deuxième ligne⁵⁷

Ablation laser

L'ablation laser est un procédé important dans l'industrie pour texturer les polymères. Nous n'aborderons pas cette problématique ici pour rester sur des procédés de polymérisation. Il est à remarquer que dans ce cas, le polymère est dénaturé pendant le procédé et donc sa chimie de surface est difficilement contrôlable. Par ailleurs, la chimie de surface est forcément liée à celle du matériau, ce qui limite cette approche en termes de possibilités par rapport à la technique développée dans cette thèse.

- **Lithographies haute-résolution**

Les futures générations d'outils lithographiques pour la microélectronique devraient être basés sur des technologies extrême-UV (EUV : 13,5 nm, **figure I-11 a**).⁵⁸ Le recours à des longueurs d'onde toujours plus courtes permet en effet de repousser les limites de diffraction et d'envisager des résolutions de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les résines envisagées sont relativement semblables aux résines à amplification chimiques utilisées aujourd'hui pour les technologies à 193 nm. Elles sont basées sur des polymères organiques. Ces résolutions ultimes sont obtenues au prix d'équipements très complexes, coûteux et dangereuses d'utilisation.

D'autres sources de radiation peuvent être utilisées à la place de sources lumineuses pour la nanolithographie :

- Les faisceaux d'électrons : la lithographie par faisceaux d'électrons exploite des résines électrosensibles à tonalités positive ou négative (**figure I-11 b**).^{59,60,61} L'interaction entre la résine et les électrons donne lieu à la formation d'espèces réactives (radicaux, ...) pouvant induire réticulation ou dépolymérisation. Des résolutions de l'ordre de 10 nm sont atteintes.
- Les faisceaux d'ions :⁶² avec des ions de hautes énergies (ex : Ga⁺, H⁺, ...) où l'épaisseur de pénétration est dépendante de l'énergie de l'ion ainsi que du matériau utilisé.^{63,64,65}

Ces avancées ont permis d'augmenter les résolutions jusqu'à quelques nanomètres.^{66,67,68} Toutefois, dans les deux cas, l'écriture est réalisée point-par-point donc il n'est pas possible d'envisager d'écrire des nanostructures sur des surfaces de plus de cm² sur la base de ces techniques. Des équipements lourds sont requis, ce qui limite aussi l'utilisation de telles techniques.

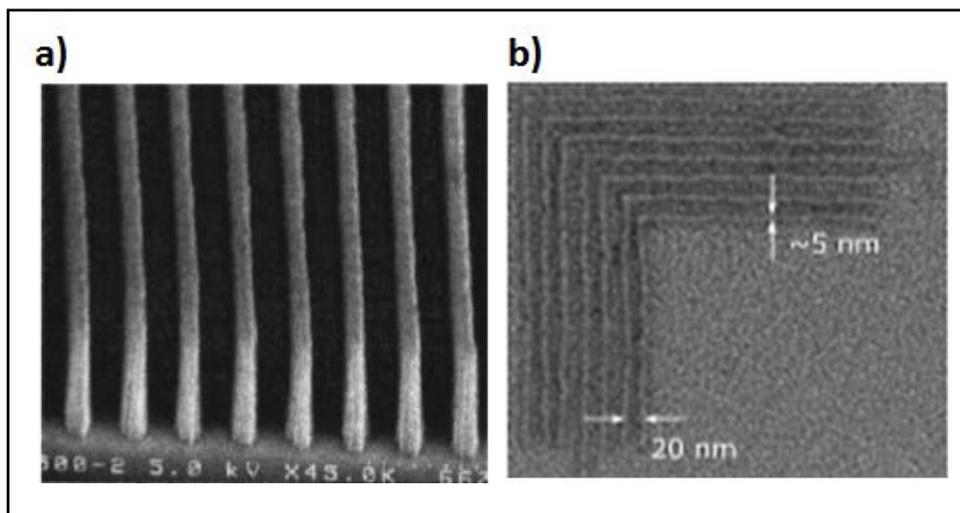


Figure I-11 : a) Structures de 80 nm espacées de 600 nm fabriquées par EUV.⁵⁸ b) Structures en PMMA faites par lithographie par faisceaux d'électrons⁶⁹

b) « Lithographie douce »

La « lithographie douce » (*anglais: soft lithography*) est un moyen efficace pour façonner des micro/nanostructures. Elle est en effet utilisable pour une gamme plus large de matériaux, elle est simple à mettre en œuvre tout en étant peu coûteuse.

Typiquement la « lithographie douce » regroupe tous les procédés de mise en œuvre tels que l'impression par microcontact, la réplique par moulage, le moulage par injection, la réplique assistée par un solvant, etc. Ces méthodes utilisent une plaque « maîtresse » réalisée par lithographie (**figure I-12 a-d**). Cette dernière va être répliquée à l'aide d'un élastomère mou, il s'agit en général d'un PDMS « polydiméthylsiloxane ». L'intérêt est que le PDMS est un pré-polymère qui dispose d'une température de transition vitreuse de -120°C . De ce fait, il se trouve à l'état liquide à température ambiante. De plus, il est inerte, perméable, chimiquement stable et peu coûteux.

Le principe de réplique se fait de la manière suivante : tout d'abord, le PDMS est mélangé à un agent réticulant puis le mélange est versé sur la plaque « maîtresse », étant à l'état liquide, celui-ci peut reproduire fidèlement les motifs (**figure I-12 e-f**). Après chauffage, le polymère devient solide et souple. Ce dernier se sépare alors facilement du substrat tout en étant parfaitement structuré. Ce procédé est très utilisé pour la fabrication de circuits de microfluidique.

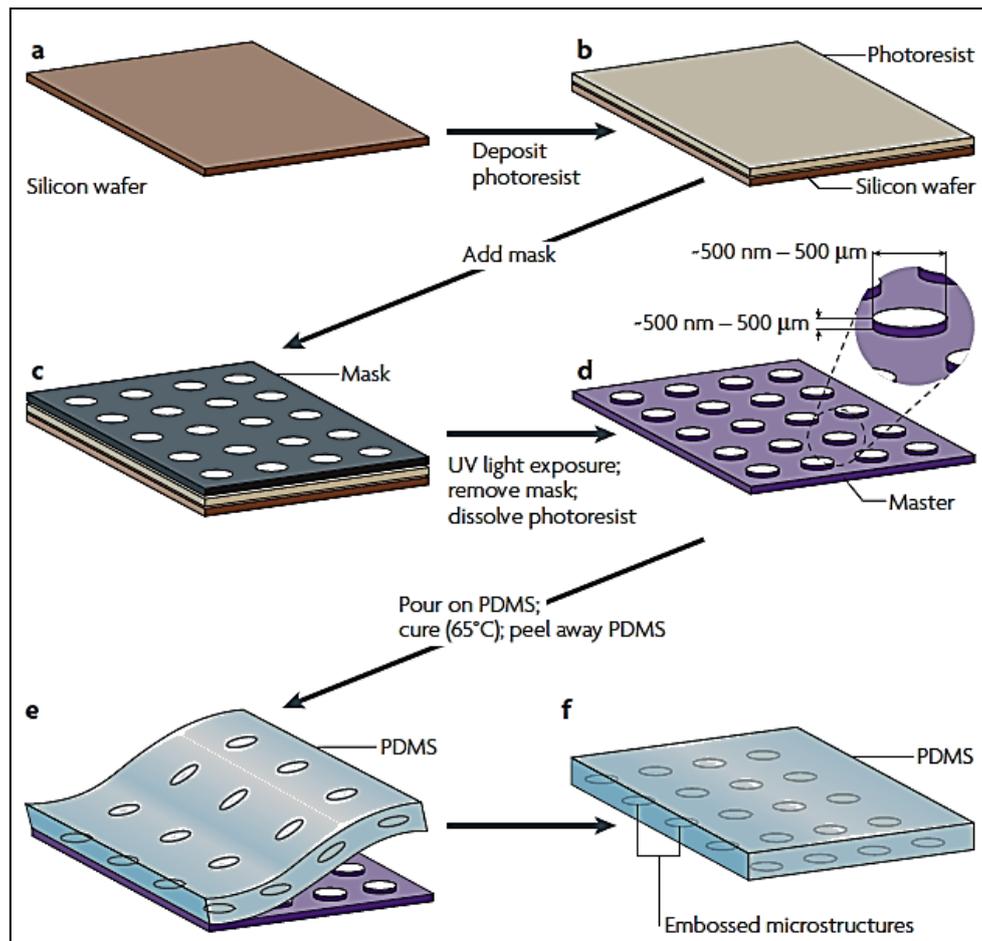


Figure I-12 : Elaboration d'un moule en PDMS par lithographie douce⁷⁰

D'autres techniques sont dérivées de cette technique :

- La réplique par moulage repose sur l'utilisation d'un moule en PDMS qui va être dupliqué par un pré-polymère mou. En effet, le relief du moule va être reporté sur le pré-polymère après réticulation.
- L'impression par microcontact⁷¹ ou l'encrage moléculaire est une voie prometteuse pour la fonctionnalisation d'une surface. Celle-ci fait intervenir un moule en PDMS qui va servir à véhiculer des molécules vers un substrat.⁷² Les épaisseurs sont de l'ordre de 100 nm. Toutefois, il y a de nombreux obstacles tels que la diffusion des encres, peu de molécules sont compatibles et les substrats sont limités (en général à l'or).
- Moulage par capillarité⁷³ : le moule en PDMS est mis en contact sur un substrat plat formant ainsi un réseau de « canaux ». L'ajout d'un fluide (pré-polymère, polymère en solution, etc.) permet de remplir ces canaux par capillarité. L'inconvénient réside dans le fait que cette

technique est relativement lente, le taux de remplissage diminue avec la distance et les canaux doivent avoir un réseau continu pour permettre au liquide de diffuser.

- Moulage par microtransfert⁷⁴ : une goutte de pré-polymère est déposée sur la surface structurée en PDMS, l'excès de pré-polymère est enlevé. Le tout est mis en contact sur un substrat plat. Après réticulation, le moule est retiré. En utilisant ce procédé, il est possible d'empiler des structures de polymères avec les mêmes (**figure I-13**) ou différentes chimies. Cependant, il y a quelques limitations comme la formation d'un film ultrafin encore présent entre les structures.

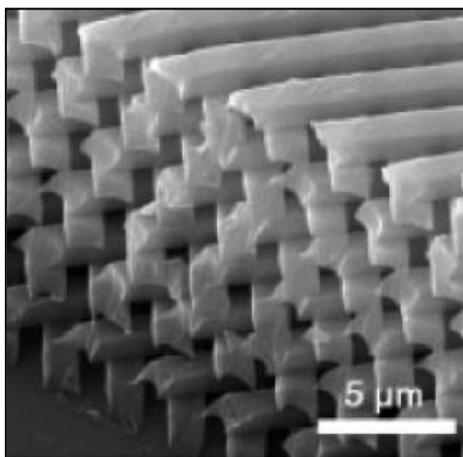


Figure I-13 : Structure 3D en poly(urethane)obtenue par moulage par microtransfert⁷⁵

Pour toutes ces techniques, le durcissement du pré-polymère peut être provoqué par différents paramètres tels que la température, l'utilisation d'une source lumineuse UV (UV-imprint), la pression, l'évaporation d'un solvant, etc.

A ce jour, la lithographie douce est une technique très utilisée pour former des polymères micro/nanostructurés. Ce constat s'explique par les dimensions des structures réalisables (inférieures à 100 nm⁷⁶). Les motifs sont répliqués rapidement et efficacement et sur des grandes surfaces en une seule étape.

Toutefois, ces méthodes sont essentiellement limitées à des surfaces planes. De plus, le coût de fabrication de la pièce maîtresse est élevé et elle est difficile à mettre en forme. Les défauts de fabrication sont assez durs à contrôler et peuvent venir de défauts dans le moule (initialement ou par pollution) et d'arrachement de structures fines lors du démoulage.

c) *Techniques de lithographies non conventionnelles*

En complément de ces techniques qui sont relativement bien établies et largement utilisées dans des contextes académiques et industriels, il existe un foisonnement de techniques alternatives qui reposent sur des principes physiques, chimiques et des matériaux très différents mais qui permettent, dans des cas précis de proposer des méthodes de micro-nanostructuration efficaces et performantes.

- **Lithographie "stylo à plume" (*Dip pen nanolithographie*)⁷⁷**

Il s'agit d'un procédé de structuration qui nécessite l'utilisation d'une pointe de microscope à force atomique (AFM). La pointe transporte des molécules par diffusion de masse à l'aide d'un ménisque d'eau présent entre l'extrémité de la pointe et la surface (**figure I-14**).

Il est possible d'atteindre d'excellentes résolutions et de créer des structures 2D arbitraires sans faire appel à des sources d'irradiation ou des masques. Ainsi, il est très employé en biologie car il est compatible avec les biomolécules puisqu'il n'y a pas de chauffage ou d'irradiation UV. La pointe AFM donne accès à des résolutions inférieures à 50 nm. Toutefois, les molécules ne sont pas liées de manière covalente à la surface et le temps de transfert est plutôt long.

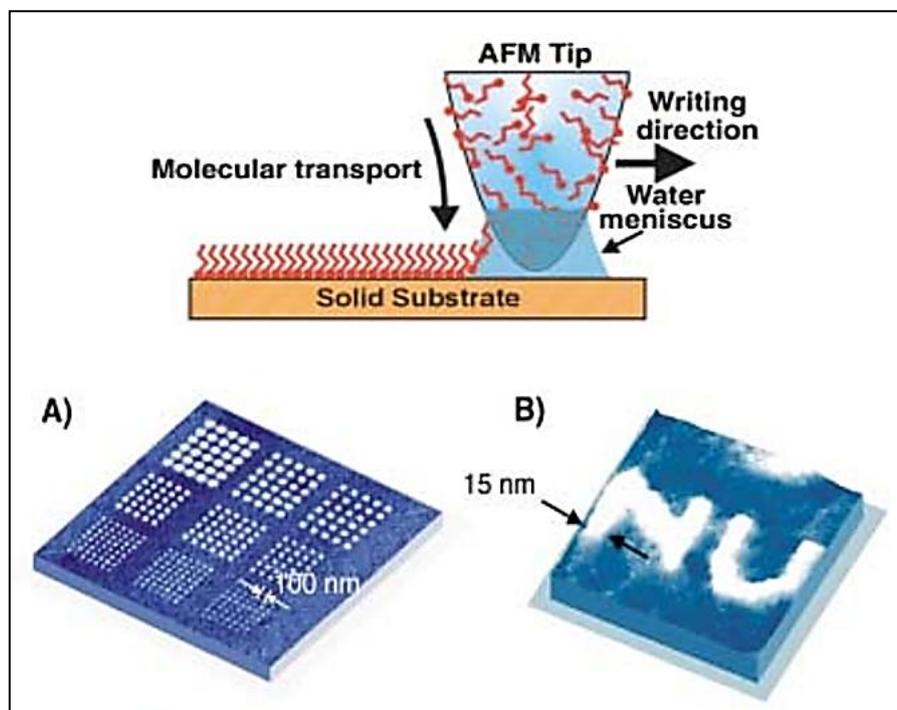


Figure I-14 : Dépôt de molécules par procédé de la lithographie stylo à plume, A) et B) Structures en acide mercaptohexadecanoïque sur un substrat en or⁷⁸

- **Modification thermique d'une surface**

U. Duerig et al.⁷⁹ ont démontré la possibilité de faire des structures 2D et 3D en polymère par réaction thermique. Le procédé de fabrication nécessite l'utilisation d'une pointe chauffée à très haute température qui va induire des réactions thermiques de dépolymérisation. Cette technique permet de retirer de la résine sur un matériau massif.

La **figure I-15** montre un exemple de structures complexes, il s'agit d'une représentation 3D du globe terrestre obtenu par chauffage à 700°C sur un film possédant une épaisseur de 250 nm. La structure a été formée en 143 secondes sur un polymère de polyphthalaldéhyde.



Figure I-15 : Image AFM d'une structure 3D représentant le globe terrestre formée par réaction thermique d'un polymère en polyphthalaldéhyde⁷⁹

Le grand intérêt de ce procédé est que les structures réalisées possèdent des résolutions latérales de 40 nm et verticales de 1 nm. Cependant ceci reste lié à une chimie bien particulière.

3. Approche « bottom-up »

a) Nanostructuration par auto-organisation

Les techniques « top-down » restent les techniques les plus couramment utilisées pour obtenir des polymères micro-nanostructurés. Les techniques exposées précédemment possèdent en effet plusieurs avantages : elles sont rapides, efficaces et elles donnent accès à de bonnes résolutions.

Une alternative consiste à tirer parti des phénomènes d'auto-assemblage dans les procédés « bottom-up ». Dans ce cas, des chaînes macromoléculaires sont préparées et les structures sont obtenues par auto-organisation spontanée.

Différents types de nanoobjets se prêtent à ces phénomènes d'auto-organisation (nanoparticules, nanobâtonnets, nanotubes...). Dans le cas des polymères, on utilise des copolymères à blocs. Les copolymères à blocs sont des macromolécules composées de deux ou de plusieurs blocs de polymères liés par des liaisons covalentes qui possèdent des chimies différentes. Ces derniers sont très étudiés puisqu'ils offrent d'innombrables applications dans l'élaboration de membrane, en biologie, matériau hydrophile/hydrophobe,⁸⁰ etc.^{81,82,83}

b) Morphologies

L'utilisation de copolymères à blocs sous forme de films minces constitue une alternative pour élaborer des polymères nanostructurés.^{84,85,86} En effet, l'incompatibilité chimique des deux blocs provoque leur séparation de phase qui est à l'origine de l'auto-organisation. Les morphologies réalisables sous forme de film sont influencées par divers paramètres tels que : la fraction volumique de chaque bloc, la nature du substrat, l'épaisseur du film...

Par conséquent, en faisant varier l'un de ces éléments, différentes nanostructures sont produites. Sur la **figure I-16** sont présentées les morphologies possibles de copolymères diblocs. Elles sont de type cylindriques, lamellaires, sphériques, etc. Les dimensions des domaines vont de 10 à 100 nm, en fonction des structures moléculaires des copolymères utilisés.⁸⁷

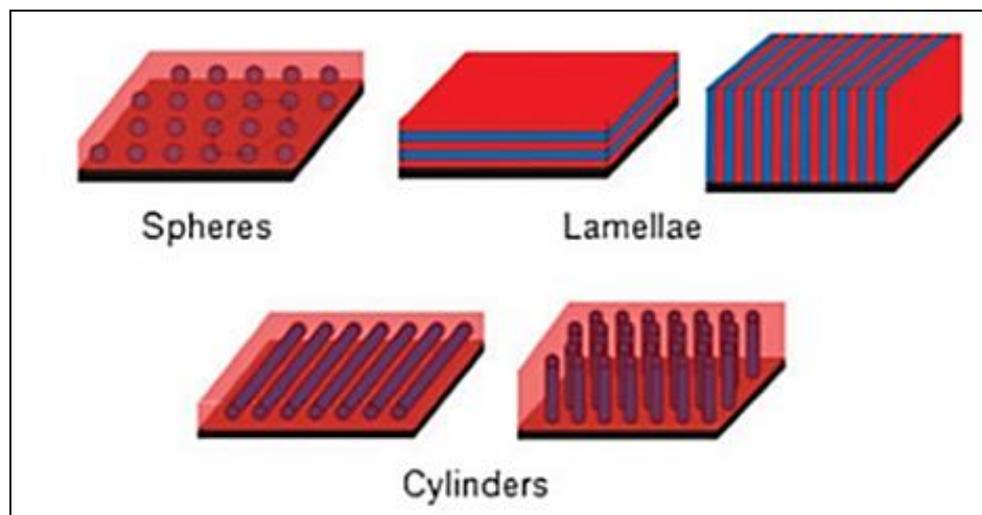


Figure I-16 : Nanostructures obtenues par auto-organisation de copolymères à blocs en films minces⁸⁸

Une des principales limitations est propre aux phénomènes d'auto-organisation. Etant par essence spontanées, les nanostructures ne sont pas contrôlables spatialement et elles s'organisent parfaitement entre elles mais de façon aléatoire par rapport au substrat.

C'est dans ce contexte qu'ont été développés des travaux très intéressants pour diriger les phénomènes d'auto-organisation de copolymères à blocs (anglais : *Directed Self-Assembly*). Il est en effet possible de diriger suivant des positions ou des directions prédéfinies les structures auto-organisées. Ce contrôle est obtenu via des pré-structurations topographiques (graphoépitaxie) ou chimiques des substrats afin d'imposer des conditions limites aux structures auto-organisées.^{89,90,91} Cette approche revient au final à combiner des approches « top-down » et « bottom-up ». Des exemples de structures sont présentées sur la **figure I-17**.^{92,93,94}

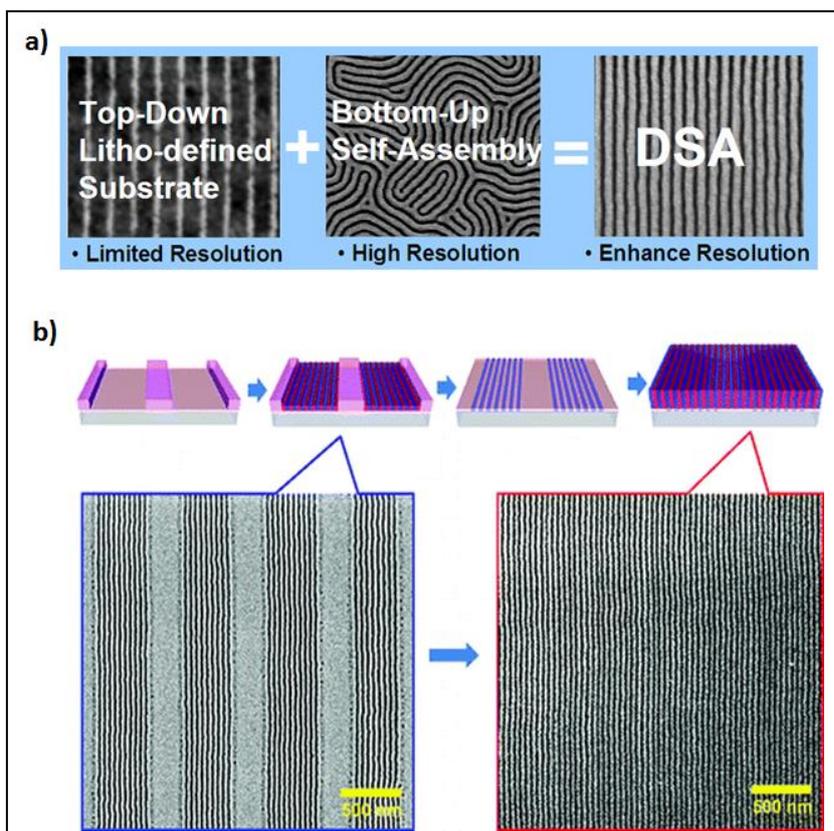


Figure I-17 : Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs. a) Approches top-down et bottom-up combinées pour former des domaines de copolymères alignés.⁹² b) Exemples de copolymères à blocs alignés sur un substrat structuré⁹⁴

C. Microstructuration par polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a été introduite dans les années 90 pour pallier les limitations des polymérisations radicalaires classiques. Ces dernières présentent l'avantage d'être relativement simples à mettre en œuvre, adaptées à un grand nombre de monomères différents. Les procédés pouvant être menés dans des conditions très différentes (milieux homogènes ou hétérogènes, dans une large gamme de température, de solvants), elles se prêtent très bien à une

industrialisation. Toutefois, ces réactions présentent des limitations comme l'absence de contrôle de la taille et de la structure des macromolécules et des indices de polydispersité élevés.

La polymérisation radicalaire contrôlée permet d'éviter ces inconvénients tout en conservant l'essentiel des avantages des polymérisations radicalaires.

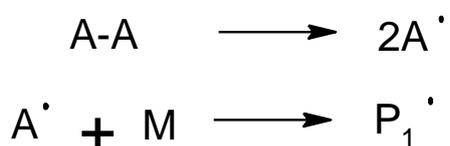
Cette technique a été essentiellement envisagée au départ pour réaliser des synthèses de polymère en milieu liquide, par polymérisation thermique. Assez récemment, elle a été utilisée pour produire des surfaces polymères structurées, avec des dimensions et des chimies parfaitement contrôlées. Cette partie décrit les principales voies pour la PRC et présente des applications pour la préparation de surfaces microstructurées.

Dans cette problématique de micro-nanostructuration, trois propriétés des polymères préparés en PRC vont nous intéresser : la possibilité de conduire des polymérisations contrôlées par voie photochimique, le caractère vivant du polymère qui va permettre de réamorcer une polymérisation sur la surface d'un premier polymère, le caractère contrôlé de la polymérisation qui est utilisé pour contrôler spatialement la polymérisation.

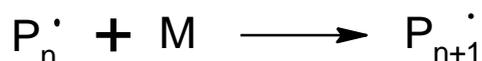
1. Polymérisation radicalaire - mécanismes moléculaires

La polymérisation radicalaire est un processus de polymérisation en chaîne procédant par des additions successives d'unités monomères sur un centre actif radicalaire pour créer une chaîne macromoléculaire.⁹⁵ Cette voie de synthèse est compatible avec différentes fonctions (acides, groupes hydroxy, etc.) et elle peut être faite en solution, en masse, en émulsion, etc. La réaction de polymérisation radicalaire se fait suivant différentes étapes :

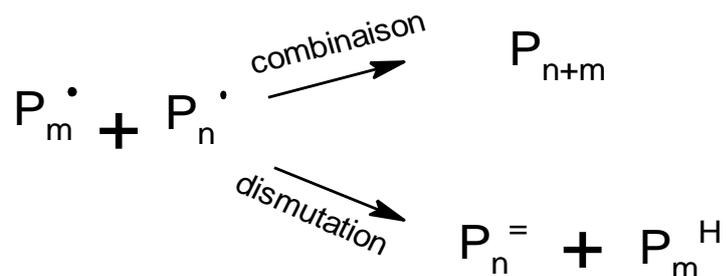
- **La réaction d'amorçage :**



La décomposition de l'amorceur A-A donne lieu à deux radicaux A[•]. Cette décomposition se fait soit thermiquement soit de manière photochimique. Le radical A[•] va s'ajouter au monomère M pour amorcer la réaction et former une chaîne P₁[•].

- La propagation :

La chaîne de polymère P_n^\bullet réagit avec le monomère M pour générer une croissance de chaîne P_{n+1}^\bullet .

- Terminaison :

Les macroradicaux P_m^\bullet et P_n^\bullet réagissent entre eux pour produire des chaînes mortes. Ce procédé se fait soit par dismutation (transfert d'un proton) ou par combinaison des macroradicaux.

En polymérisation radicalaire classique, le faible contrôle structurel est la conséquence de réactions de terminaison et de transferts incontrôlés. Cette propriété est elle-même la conséquence d'une trop forte concentration de radicaux. La PRC propose des solutions pour diminuer la concentration en radicaux. L'idée est d'introduire un processus compétitif à la propagation qui protège une fraction des radicaux sous une forme inerte réactivable.

2. Réactions de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

a) Concept

Le concept de la polymérisation vivante a été mis en place par M. Szwarc^{96,97} et repose sur un processus de croissance de chaînes. Son principe est similaire à celui de la polymérisation radicalaire « classique » mis à part que son procédé se base sur un équilibre réversible créé entre les espèces propagatrices (les macroradicaux) et les chaînes dormantes (ou inactives). Deux types de mécanismes permettent d'obtenir un tel équilibre (**figures I-18/19**) :

- 1^{er} mécanisme: par terminaison réversible

Les radicaux sont piégés dans un processus de terminaison réversible.

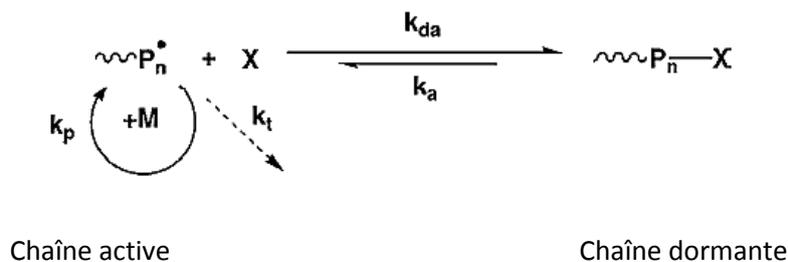


Figure I-18 : Mécanisme moléculaire possible pour la PRC

- 2^{ème} mécanisme: par transfert réversible.

Les radicaux sont impliqués dans un processus de transfert réversible

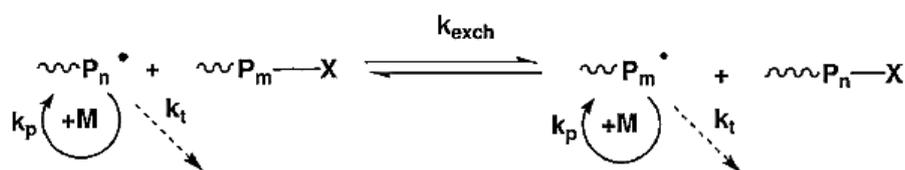


Figure I-19 : Mécanisme alternatif pour la PRC

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) permet de contrôler les groupes terminaux des macroradicaux ainsi que leurs compositions, pour cela :

- L'amorceur doit être consommé rapidement, ce qui permet de considérer que toutes les espèces sont générées simultanément.
- L'équilibre rapide entre les chaînes propagatrices et les chaînes dormantes permet une croissance simultanée de toutes les chaînes.
- Il y a la possibilité de synthétiser des copolymères en ajoutant séquentiellement des monomères.
- La polymérisation est considérée comme étant contrôlée lorsque l'indice de polymolécularité : $I_p < 1,5$ et lorsque la masse molaire M_n évolue linéairement avec la conversion :

$$M_n = \frac{[M]}{[A]} \cdot \text{conversion.}$$

Où $[M]$ est la concentration en monomère, $[A]$ la concentration en amorceur.

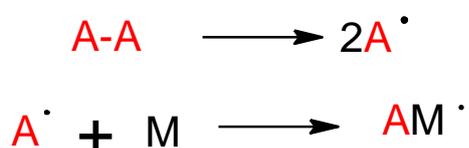
Un intérêt de ces réactions dans le contexte de micro-nanostructuration est qu'elles sont déclinables en réactions photochimiques, donc elles sont, a priori compatibles avec les procédés de

photolithographie. Par la suite, nous allons présenter les différentes réactions de polymérisation faisant intervenir ces équilibres.

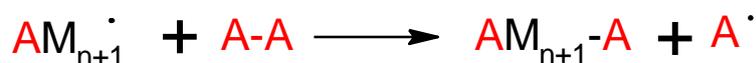
b) *Les photoiniferters*

Le concept de polymérisation en chaîne contrôlée par action d'iniferters a été proposé par Otsu.^{98,99} Les iniferters sont des espèces capables d'intervenir à n'importe quelle étape dans le processus de polymérisation, durant : **initiation** (l'amorçage), **transfert** (le transfert) ou **termination** (la terminaison) d'où le terme **iniferters**.

- Décomposition et amorçage d'un iniferters symétrique A-A



- Réaction de transfert



- Réaction de terminaison



Les iniferters sont couramment employés pour faire des réactions de PRC. Ils offrent la possibilité d'utiliser une grande variété de monomères. Ces espèces peuvent se décomposer soit de façon thermique ou photochimique¹⁰⁰ (photoiniferters, **figure I-20**).

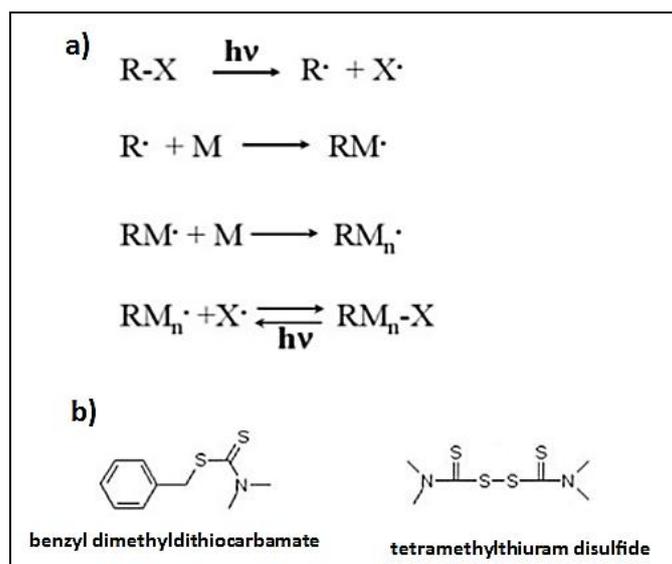


Figure I-20 : a) Mécanisme de photopolymérisation des photoiniferters. b) Exemples de photoiniferters¹⁰⁰

c) La PRC par RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer)

La réaction de PRC par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) nécessite d'utiliser un agent de transfert de type « thiocarbonylthio » qui va servir à former une réaction de transfert réversible. Cet agent possède la structure générale suivante : $S=C(-Z)-SR$ où Z est un groupe activant et R est le groupe amorceur. Le mécanisme de la PRC par RAFT est représenté **figure I-21**.

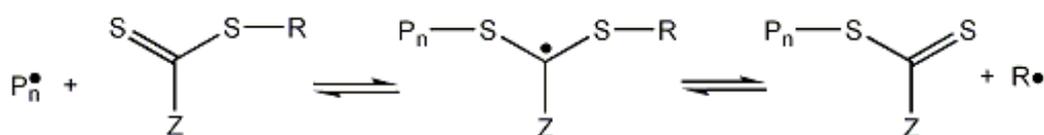


Figure I-21 : Equilibre réversible de la réaction de la PRC par RAFT mettant en jeu un agent de transfert

Les paramètres à prendre en compte dans ces systèmes sont les suivants : l'agent de transfert utilisé doit être adapté à la réactivité des macroradicaux $P_n\cdot$ et du monomère. Les groupes R et Z doivent être choisis de façon à ce que Z stabilise le radical intermédiaire pour favoriser le processus d'addition. Cependant, il ne doit pas trop le stabiliser pour permettre la fragmentation. De plus, $R\cdot$ doit être un bon amorceur du monomère ainsi qu'un bon groupe partant. Les groupes Z et R sont donc choisis au cas par cas en fonction du monomère utilisé (**figure I-22**).

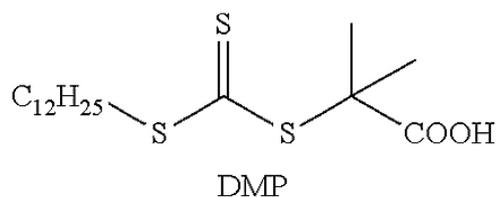


Figure I-22 : Exemple de structures d'agent RAFT thermique: 1-Dodecyl-S-(α' -dimethyl- α'' -aceticacid)trithiocarbonate (DMP)¹⁰¹

L'avantage avec cette méthode est qu'elle est compatible avec une grande gamme de monomères. De plus la réaction de PRC par RAFT peut aussi être amorcée par la lumière par un mécanisme d'activation photochimique de l'agent de transfert. Sur la **figure I-23** est présenté un mécanisme réactionnel photo-induit.¹⁰²

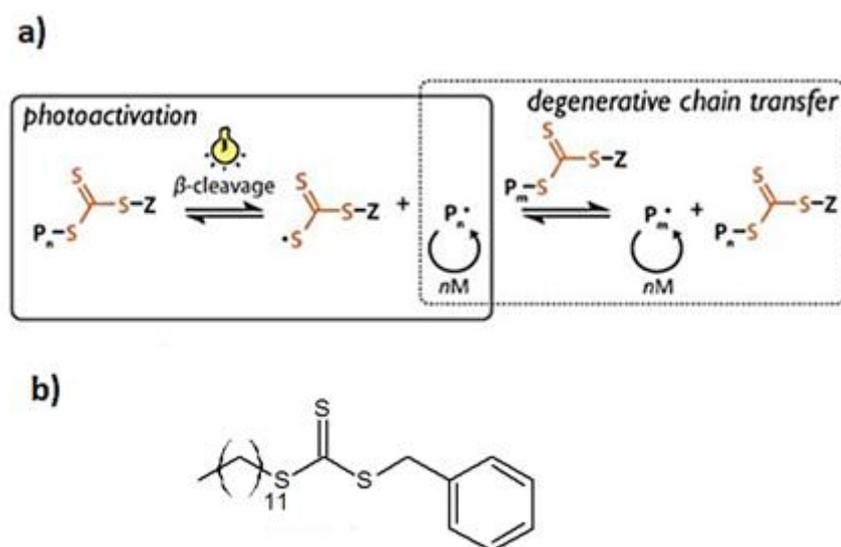


Figure I-23 : a) Mécanisme réactionnel de PRC par RAFT photo-induit. b) Exemple d'agent de transfert utilisé dans ce mécanisme (benzyl dodecyl carbonotrithioate)¹⁰²

d) La PRC par ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization)

Dans cette partie, nous allons aborder la réaction de polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).² Celle-ci met en jeu une réaction d'oxydo-réduction impliquant un monomère halogéné et un complexe catalytique (**figure I-24**). Le complexe catalytique est composé d'un métal et d'un ligand. Le cuivre est le métal le plus utilisé. Pour l'espèce halogénée, il s'agit de bromures ou de chlorures d'alkyle. Le complexe catalytique joue un rôle très important dans la réaction de polymérisation. En effet, c'est lui qui produit un équilibre entre les chaînes actives et les chaînes dormantes permettant ainsi le contrôle de la polymérisation.

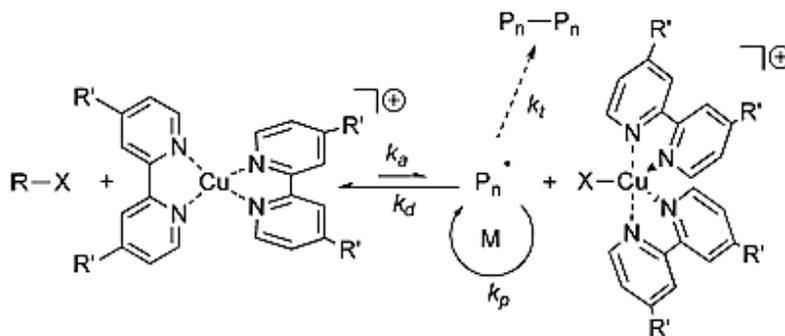


Figure I-24 : Equilibre réversible de la réaction de l'ATRP (classique)¹⁰³

Cette réaction est compatible avec plusieurs monomères, de plus des réactions d'ATRP photo-induites ont aussi été développées dans la littérature,⁵ elles font intervenir un cycle catalytique redox photoinduit en utilisant soit des complexes d'iridium, de Ruthénium, de Fer, des composés organiques...^{104,105,106,107} Des exemples seront exposés dans le **chapitre V** dans lequel on utilisera ce concept.

e) La PRC par NMP (Nitroxide Mediated Polymerization)

La PRC par les nitroxydes fait intervenir des alcoxyamines qui forment un équilibre réversible avec des radicaux nitroxydes par chauffage (120°C). Il existe différentes classes d'alcoxyamines (**figure I-25**)³ : TEMPO, TIPNO, SG1,¹⁰⁸ etc.

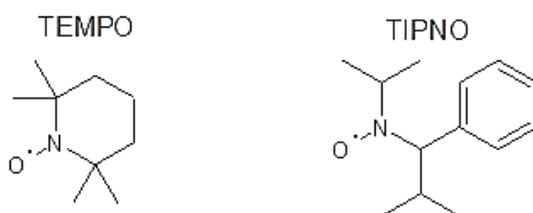


Figure I-25 : Structures du TEMPO et du TIPNO

L'avantage de cette réaction est qu'elle permet une rupture homolytique de la liaison -C-ON- et que le radical nitroxyde est très stable et est incapable d'amorcer une réaction de polymérisation.

Ce travail de thèse a essentiellement utilisé le procédé de NMP photo-induit (NMP2). Des études préliminaires ont été menées par l'équipe de Didier Gimes (CRM)

Y. Guillaneuf *et al.*⁷ ont montré que certaines alcoxyamines sont aussi capables de produire des nitroxydes par voie photochimique (**figure I-26**) : NMP2 (anglais: *Nitroxide Mediated PhotoPolymerization*). La position d'un chromophore sur l'alcoxyamine permet de sélectionner

l'endroit de la coupure. Ainsi, une alcoxyamine est capable de former deux réactions sous irradiation :

- soit elle est capable de former un équilibre réversible avec des radicaux nitroxyde
- soit elle se dissocie pour former un radical aminyle lorsque la coupure s'effectue au niveau de la liaison N-O

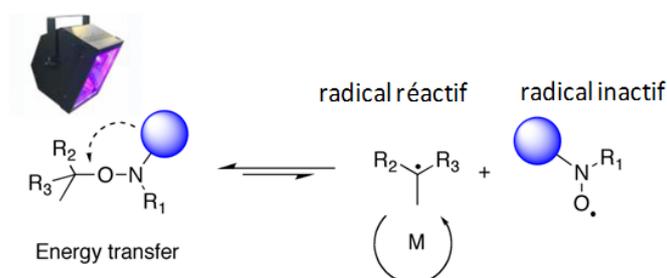


Figure I-26 : Equilibre réversible de la réaction de NMP2⁶

Les constantes de dissociation de deux alcoxyamines photo-sensibles possédant un groupement chromophore benzophénone ont été caractérisées.⁸ La constante de dissociation (k_d) est dépendante de la puissance de la lampe utilisée lors de l'irradiation (figure I-27, tableau I-1). Ainsi, la valeur de k_d peut être modulée avec la puissance.

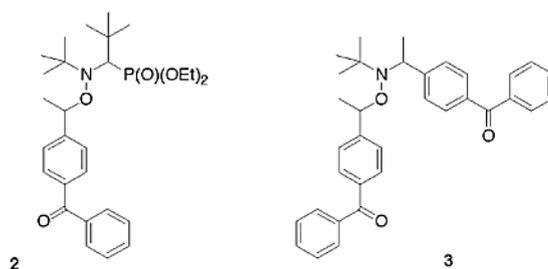


Figure I-27 : Structures d'alcoxyamines photo-sensibles utilisées en NMP2 possédant un groupement chromophore benzophénone⁸

Light intensity	220	132	88	44	22	
$\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$						
$100 k_d (\text{s}^{-1})$	2	18.5	8.5	–	2.2	0.787
	3	285	151	93	49	10.6

Tableau 1 : Valeurs de constantes de dissociation des alcoxyamines présentées sur la figure I-27, en fonction de la puissance de l'irradiation⁸

La décomposition sous UV de l'alcoxyamine portant un groupement chromophore directement lié à la fonction aminoxyl du nitroxyde a été prouvée par diverses techniques (RPE, Laser Flash Photolyse et analyse des photoproduits). Ce composé a été utilisé avec succès comme photoinferter pour la polymérisation du n-butyl acrylate avec une croissance linéaire de la chaîne polymère associée à un caractère vivant partiel. Enfin, la possibilité d'induire un réamorçage a été démontrée, ce qui donne accès à des systèmes polymères multicouches liés entre eux par des liaisons covalentes.

La photoalcoxyamine utilisée dans ce travail et son utilisation dans la problématique de microstructuration sera décrite au début du chapitre suivant.

3. Micro-nanostructures par polymérisation radicalaire contrôlée

a) Greffage d'amorceurs sur des substrats¹⁰⁹

Le greffage d'amorceurs sur un substrat donne accès au greffage de polymères. En partant d'un greffage spatialement contrôlé ou en excitant localement une surface recouverte d'amorceurs de façon homogène, il est possible d'obtenir des microstructures polymères.

Les macromolécules peuvent être greffées suivant deux approches représentées **figure I-28** :

- « **grafting to** » : les chaînes de polymères formées *ex-situ* sont greffées. Celles-ci contiennent à leurs extrémités un groupement permettant de réagir avec les fonctions chimiques présentes à la surface du substrat.

- « **grafting from** » : qui consiste à former un polymère *in-situ* à partir d'un amorceur (A) présent à la surface et qui va servir à amorcer (anglais : *Surface Initiated Polymerization, SIP*) différentes réactions de polymérisation.

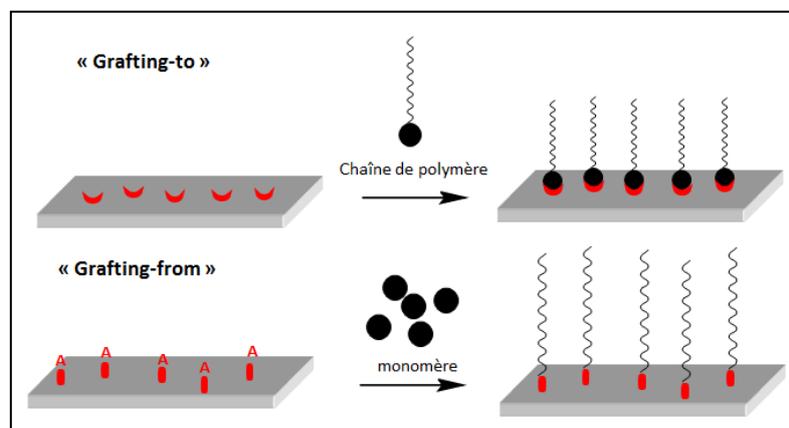


Figure I-28 : Approches « **grafting to** » et « **grafting from** »

Ces brosses de polymère donnent lieu à un vaste champ d'applications.¹¹⁰ En effet, ces dernières peuvent être combinées avec des réactions PRC et des procédés de lithographie. L'intérêt est de pouvoir former des matériaux plus complexes avec des compositions bien contrôlées.

b) *Combinaison des techniques de lithographie avec la PRC*

Il existe une infinité de combinaisons possibles, nous allons décrire, à travers des exemples, les différentes techniques pratiquées pour concevoir des matériaux micro/nanostructurés.¹¹¹

ATRP sur surface :

Z. Zheng et *al.*¹¹² ont montré qu'il était possible de façonner des polymères 3D avec une architecture très bien contrôlée. Pour ce faire, ils ont combiné la "dip-pen lithography" avec les molécules greffées sur un substrat. Dans cet exemple, les molécules greffées vont permettre d'amorcer une réaction de PRC par ATRP.

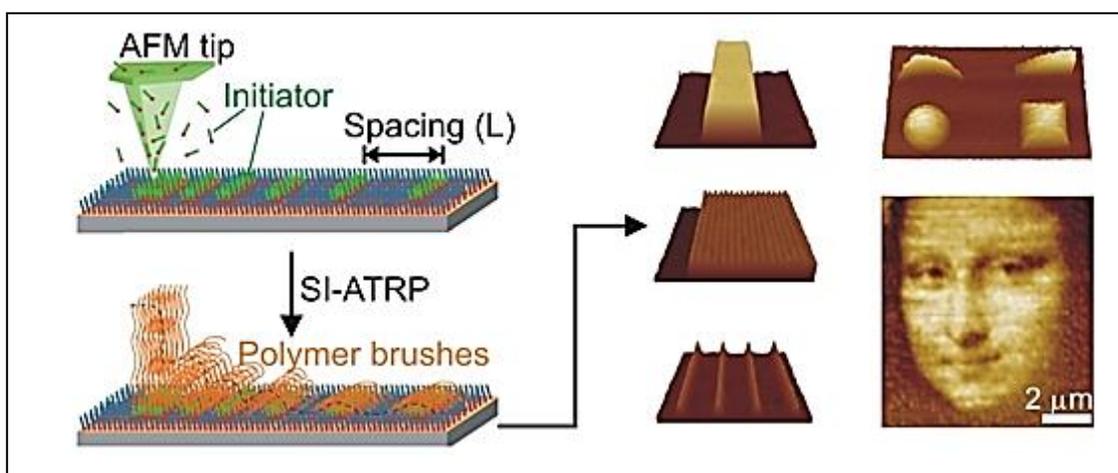


Figure I-29 : Structure de polymère complexe formée par lithographie et par ATRP¹¹²

A travers les représentations réalisées présentées sur la **figure I-29**, ils ont prouvé qu'il était possible de reproduire fidèlement une structure complexe.

Photo-iniferters greffés sur une surface :

G. Hadziioannou et *al.*¹¹³ ont montré qu'on pouvait greffer sur une surface de verre et sur une surface de wafer de silicium un photoiniferters et l'utiliser pour une PRC. Le photoiniferters étant greffé sur un substrat préalablement structuré par lithographie, des microstructures sont obtenues. Le polymère choisi pour l'étude est le polystyrène (**figure I-30**).

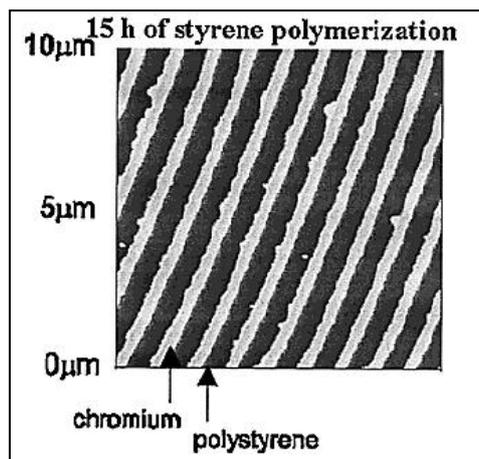


Figure I-30 : Brosses de polymères de polystyrène amorcées par des photoiniferters greffés¹¹³

Dans cette étude, une augmentation linéaire des épaisseurs des brosses de polymères en fonction du temps d'irradiation est observée. Ce résultat prouve le caractère contrôlé de la polymérisation.

De plus, en utilisant le caractère réactivable de la polymérisation, des copolymères à blocs peuvent être préparés. Toutefois, l'inconvénient de cette méthode est la durée des réactions. En effet, pour obtenir des brosses de polymères d'environ 70 nm, la surface a été irradiée durant 20 heures. Le temps d'exposition est long ce qui nécessite d'avoir une surface et un polymère tolérant à la lumière.

PhotoATRP en surface :

Récemment l'équipe de C. J. Hawker¹¹⁴ a réussi à former des polymères en 3D en utilisant le processus de PRC amorcée par la lumière visible. Pour cela, ils ont tout d'abord greffé une molécule de bromure d'alkyle sur une surface. Ensuite, ils ont amorcé une réaction de polymérisation à l'aide d'un complexe d'iridium $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ et d'un monomère comme présenté sur la **figure I-31**. Grâce à cette technique, ils ont prouvé qu'il était réalisable de contrôler parfaitement l'épaisseur d'un polymère en fonction du temps d'exposition. Les épaisseurs maximales vont jusqu'à 120 nm durant 60 min.

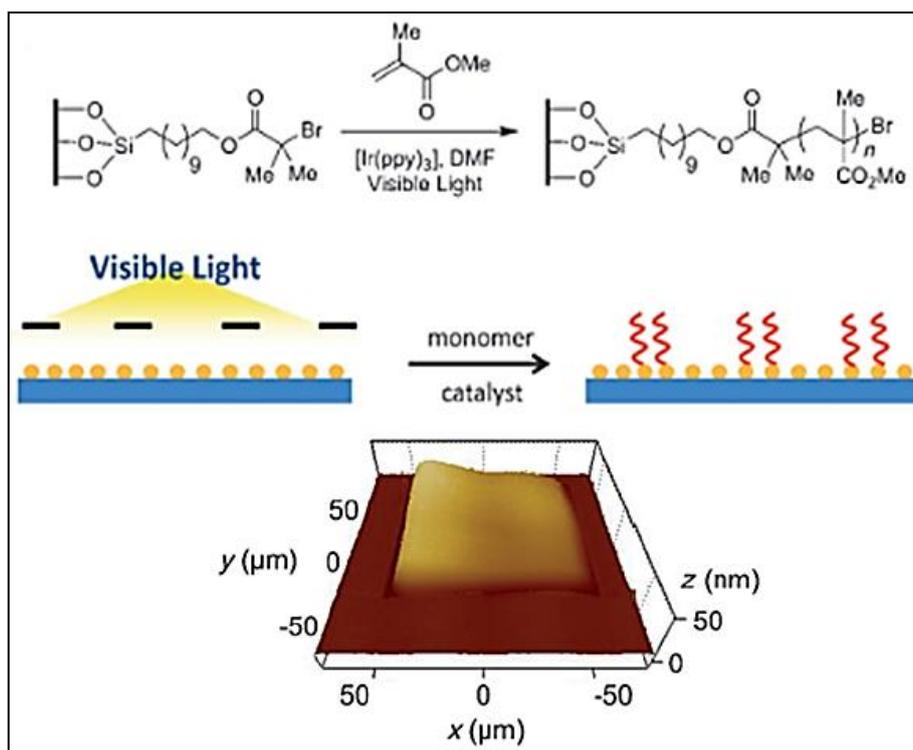


Figure I-31 : Structure complexe formée par lumière visible¹¹⁵

Différentes structures combinant des réactions photochimiques, des réactions de polymérisations radicalaires contrôlées et/ou de lithographie ont été montrées. Néanmoins, ces méthodes présentes des inconvénients tels que le procédé de fabrication qui nécessite beaucoup d'étapes (fonctionnalisation de surface, etc.), l'utilisation de produits onéreux, réactions longues, épaisseurs limitées à quelques nanomètres dépendant du substrat, etc.

c) *Film de polymère réactivable sous irradiation*

Une autre alternative, plus rapide et plus simple consiste à utiliser un film de polymère « réactivable » grâce à des réactions de polymérisation contrôlées.

Bowman et *al.*¹¹⁶ ont formé un film de polymère réactivable sous irradiation grâce à un groupement dithiocarbamate (DTC) contenu dans sa structure (**figure I-32**). Les dithiocarbamates sont des molécules très étudiées dans la littérature car elles peuvent amorcer des réactions photo-induites et contrôler la polymérisation.

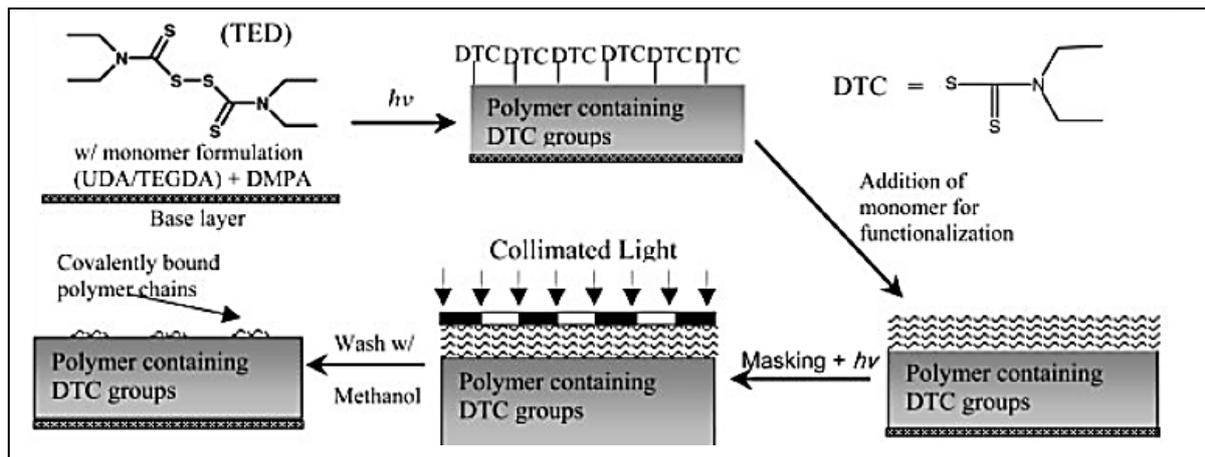


Figure I-32 : Film de polymère réactivable sous irradiation¹¹⁶

Cette technique consiste à faire un premier film de polymère qui contient des fonctions permettant d'activer une nouvelle réaction chimique sous irradiation. Ainsi, en ajoutant un autre monomère et en irradiant, il est possible de réaliser très facilement une surface structurée et fonctionnalisée.

Les nanostructures obtenues possèdent une résolution allant de 300 à 20 μm . La polymérisation a été effectuée avec des temps d'irradiation très courts (inférieurs à 500 s).

Dans un autre exemple, Peppas et *al.*¹¹⁷ ont utilisé le même procédé pour élaborer une structure 3D de polymère composée de différents motifs. L'exemple présenté sur la **figure I-33** montre un échantillon de polymère 3D obtenu par irradiation UV. Il s'agit de lignes croisées à 90° en p(PEGMA-co-PEGDMA) et en PEGMA/PEGDMA.

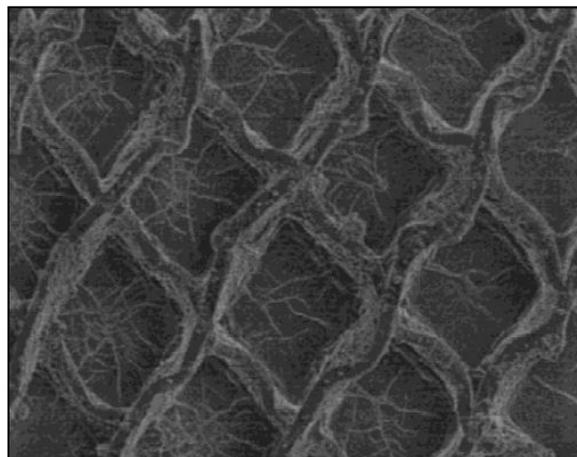


Figure I-33 : Polymère avec de multiples motifs en p(PEGMA-co-PEGDMA), grossissement X200¹¹⁷

Cette approche est rapide pour produire des structures avec un contrôle spatial et temporel. De plus, elle ne nécessite pas de fonctionnalisation de surface et ce procédé n'est pas dépendant du substrat.

D. **Conclusion**

Nous avons introduit les différentes approches de micro- et nanostructuration de polymères en présentant quelques exemples d'applications.

On s'aperçoit que les techniques possibles sont très diverses et seront choisies en fonction de la résolution recherchée, de la taille de l'échantillon et de la nature chimique du polymère. Parmi toutes ces possibilités, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) apparaît comme un outil très efficace. Déclinée sous sa version photochimique, elle permet d'élaborer des surfaces polymères microstructurées avec des outils de photolithographie classiques, simples à mettre en oeuvre. Cette technique est très adaptable et est compatible avec une large gamme de chimies. C'est la NMP2 (Nitroxide Mediated PhotoPolymerization) qui a été choisie dans le cadre de cette étude comme technique de microfabrication. Les chapitres suivants montrent l'utilisation de la NMP2 dans des configurations de photolithographie UV par masque et par écriture laser UV.

CHAPITRE II

**Microstructures produites par NMP2 par projection de
masque en UV**

SOMMAIRE

II. Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV.....	43
A. Introduction.....	43
1. Architecture de l'alcoxyamine.....	43
2. Synthèse de l'alcoxyamine	46
B. Dispositifs mis en place pour l'étude de la photopolymérisation contrôlée par l'alcoxyamine	48
1. Méthodologie	48
a) Spécificité de la photopolymérisation radicalaire contrôlée en film mince	48
b) Protocole expérimental de préparation des microstructures.....	49
2. Mesure des microstructures	51
a) Analyse des microstructures par AFM.....	51
b) Analyse des microstructures par microscopie interférentielle	52
c) Résultats des analyses.....	53
d) Comparaison entre les deux masques	54
3. Etude du polymère#1	57
a) Choix du monomère#1.....	57
b) Caractérisation par spectroscopie UV-visible.....	57
c) Caractérisation par résonance paramagnétique électronique	59
d) Caractérisation par RT-FTIR.....	60
C. Elaboration de surfaces microstructurées acrylates.....	63
1. Conditions de la polymérisation#1.....	63
a) Vérification du caractère vivant de la réaction	63
b) Influence du temps de polymérisation #1.....	65
c) Etude de l'influence du monomère#1.....	67
2. Conditions optimales de la polymérisation#2.....	69
a) Etude de l'influence de l'intensité lumineuse	69
b) Polymérisations séquentielles.....	71

Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

c) Rôle des monomères.....	73
3. Influence du dioxygène	76
a) Sur l'étendue de la polymérisation	76
b) Bilan : mécanismes et conditions de confinement de la réaction	77
4. Applications à la fabrication d'objets multifonctionnels complexes	79
a) Modification des propriétés de surface d'un film polymère.....	79
b) Post-fonctionnalisation de microstructures.....	83
D. Conclusion	88

II. Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

A. Introduction

Les alcoxyamines permettent de générer des radicaux par chauffage (procédé de NMP) ou par irradiation (NMP2). Comme décrit dans le chapitre précédent, les polymères micro-nanostructurés à architectures complexes sont généralement obtenus par greffage direct de photo-amorceurs sur un substrat préalablement structuré par lithographie. Toutefois, cela nécessite des procédés multiétapes et souvent complexes à mettre en œuvre. Afin de contourner cette difficulté, l'alternative proposée consiste à former directement un film de polymère réactivable. Les intérêts sont les suivants :

- Les micro/nanostructures vont être réalisées par-dessus ce film par un mécanisme photo-induit, ce qui garantit une réaction rapide et efficace.
- Le procédé de NMP2 doit assurer un contrôle spatial de la réaction.
- L'alcoxyamine utilisée dans des conditions favorables assure le caractère vivant (réamorçable) du film polymère. Une seconde couche de polymère peut ainsi être formée, sans ajout d'amorceur dans le second monomère.

Dans cette partie, nous allons d'abord présenter les dispositifs mis en place pour fabriquer des surfaces microstructurées. Ensuite, l'influence des paramètres optiques et photochimiques sera étudiée sur le procédé de polymérisation et de réactivation. Enfin, nous montrerons quelques applications réalisables en employant ce système.

Pour ce faire, le dispositif expérimental retenu est celui d'une irradiation à travers un masque binaire de chrome en configuration de lithographie de proximité. Ce dispositif est le plus simple pour démontrer le concept de microstructuration par NMP2 à travers diverses configurations. Il est également bien adapté pour décrire les phénomènes physico-chimiques à l'origine de la polymérisation en film mince qui est une configuration relativement non-conventionnelle pour la polymérisation radicalaire contrôlée.

1. Architecture de l'alcoxyamine

Le procédé de NMP2 repose sur les propriétés physico-chimiques de l'alcoxyamine. Le design de cette molécule suppose d'intégrer plusieurs paramètres, dont :

Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

- une bonne absorption à la longueur d'onde d'irradiation (ici, 365 nm), ce qui suppose d'incorporer un groupement adéquat,
- un bon rendement quantique de rupture homolytique à partir des états excités afin de produire des radicaux nécessaires pour induire la polymérisation radicalaire,
- la recombinaison réversible des radicaux formés, qui est à l'origine du contrôle de la polymérisation radicalaire.

Les conditions nécessaires au niveau de la structure moléculaire de l'alcoxyamine ont été définies dans des études précédentes.^{8,6,7} Tout d'abord, le chromophore doit être situé à proximité de la liaison C-O-N. Cette liaison est la plus fragile dans la molécule, ce qui pose, en général, des difficultés pour synthétiser de telles molécules. La stabilité thermique de l'alcoxyamine est une autre difficulté. Celle-ci doit être suffisante pour pouvoir être incorporée dans des monomères et utilisée dans ces conditions pendant plusieurs jours.

La coupure homolytique recherchée est celle de la liaison C-O et elle se produit par un transfert d'énergie depuis les états excités du chromophore.¹¹⁸ L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité de lumière absorbée par le chromophore (directement liée au coefficient d'absorption ϵ du chromophore) ainsi que de l'énergie de dissociation de la liaison C-O.

Il a été montré que, comme représenté sur la **figure II-1**, le chromophore (\emptyset) doit se situer du côté aminoxy de la molécule pour favoriser la coupure de la liaison C-O permettant ainsi de former :

- un radical nitroxyde stable inactif
- un radical réactif servant à amorcer une réaction

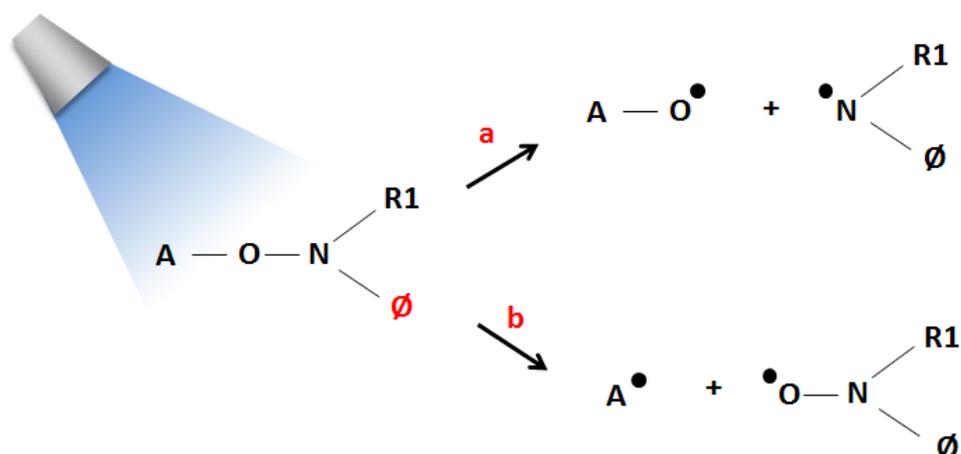


Figure II-1 : Les deux voies de dissociation possibles d'une alcoxyamine sous irradiation. a) Dissociation de la liaison N-O. b) Dissociation de la liaison C-O

Toutefois, la coupure de la liaison N-O aussi peut se produire (**figure II-1 a**). Dans ce cas, les deux radicaux formés sont inactifs et ne permettent pas d'amorcer une réaction de polymérisation. Il est donc nécessaire de s'assurer que la coupure photochimique ait bien lieu au niveau de la liaison C-O.

La structure de l'alcoxyamine (nommée AA) sélectionnée pour cette étude est représentée sur la **figure II-2**. Cette molécule répond aux critères énoncés précédemment. Des travaux menés par Guillaneuf *et al.*^{2,3} dans des études réalisées par résonance paramagnétique électronique et par photolyse laser éclair, ont montré que la présence d'un chromophore benzophénone permettait d'amorcer efficacement une réaction de NMP2 dans l'UV.

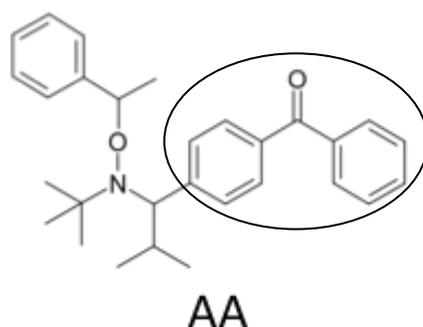
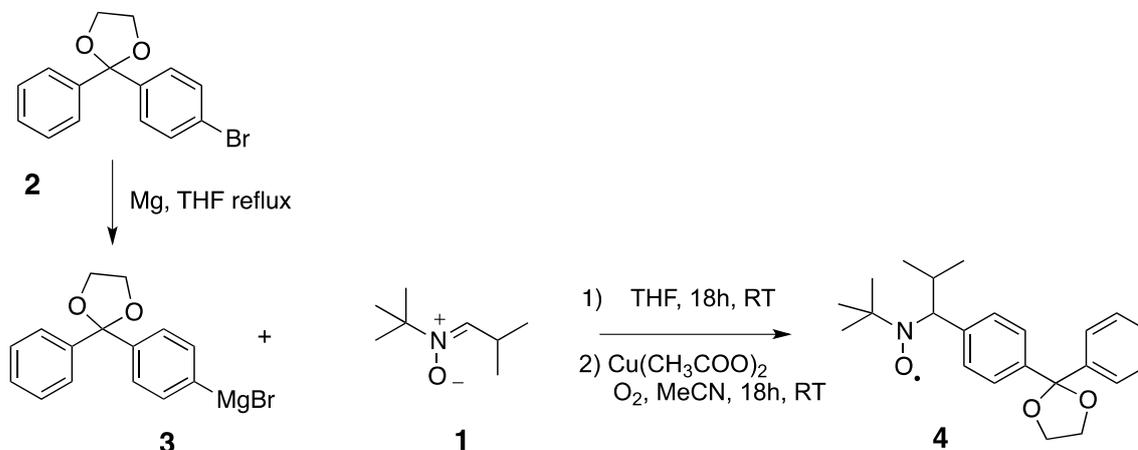


Figure II-2 : Structure de l'alcoxyamine utilisée dans cette étude (nommée AA)

2. Synthèse de l'alcoxyamine

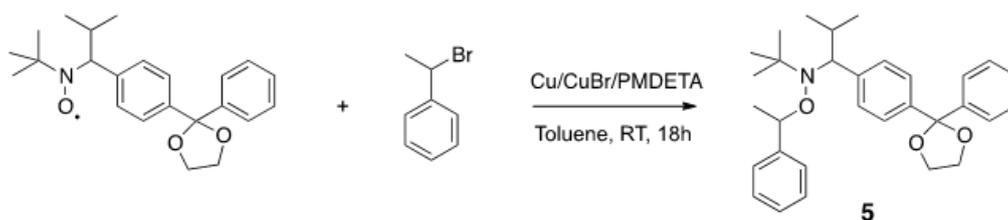
La synthèse de l'alcoxyamine AA a été réalisée à l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille, par Julien Boson, doctorant dans l'équipe de D. Gigmes. Elle est décrite en trois étapes ci-dessous :



Etape 1 : *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-méthyl-1-(4-(2-phényl-1,3-dioxolan-2-yl)phényl)propyl)nitroxide (4)

Sous atmosphère inerte, une solution de **2**¹¹⁹ (10 g, 32.8 mmol) dans du THF anhydre (75mL) a été ajoutée au goutte-à-goutte pour sécher des copeaux de magnésium (900 mg, 37.0 mmol) pendant 1 heure à 60°C. Le mélange a été mis sous reflux pendant 1 heure. Après, le mélange a été ajouté, sous l'atmosphère inerte, à une solution de **1**¹²⁰ (4.7 g, 32.8 mmol) dans du THF anhydre (75 ml) à 0°C. Le mélange a été chauffé à 60°C pendant 1h. Après 24 h à température ambiante, la solution aqueuse saturée de NH₄Cl (60 ml) a été ajoutée. Après le mélange, les phases ont été séparées et la phase aqueuse a été extraite avec Et₂O (3x60 ml). Les phases organiques ont été lavées (60 ml) et séchées avec du MgSO₄ anhydre. Après filtration et concentration sous vide, le résidu huileux a été dissous dans du CH₃CN (150 ml). De l'O₂ barbotait dans la solution durant 12h en présence de diacétate de cuivre(II). Le mélange a été filtré à travers de la silice, puis rincé avec du CH₂Cl₂ (2x30 mL). La concentration sous vide donne un résidu d'huile orange qui a été recristallisé avec du MeOH.

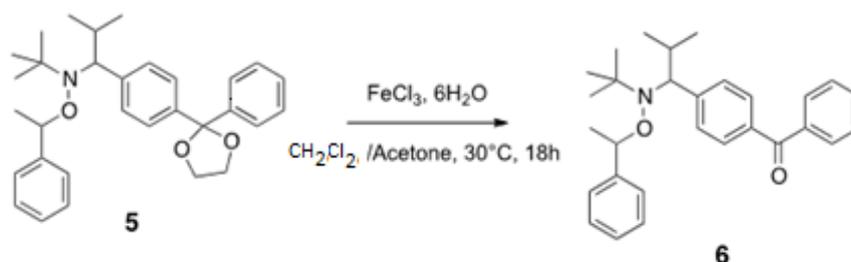
Etape 2 : *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-méthyl-1-(4-(2-phényl-1,3-dioxolan-2-yl)phényl)propyl)-*O*-(1-phényléthyl)hydroxylamine (5) :



Sous atmosphère inerte, une solution de nitroxyde (**4**) (1.5 g, 4.07 mmol) et de bromoéthyl-benzène (6.1 mmol, 0.824 ml) dans le toluène (5 ml) a été ajoutée à un mélange désoxygéné de bromure de cuivre(I) (880 mg, 6.1 mmol), de cuivre (390 mg, 6.1 mmol) et de PMDETA (12.2 mmol, 2.55 ml) dans le toluène (5 ml).

Après 24 h sous agitation à température ambiante, le mélange a été filtré sur Celite®, dilué avec du diéthyléther et lavé ensuite avec l'eau pour extraire les composés à base de cuivre. La couche organique a été séchée avec du MgSO₄ anhydre. Après avoir retiré le solvant à température ambiante sous pression réduite, le produit brut a été purifié par chromatographie sur colonne de gel de silice (Heptane:EtOAc = 90:10). L'alcoxyamine protégée (**5**) (1.48 g, 77 %), une huile incolore a été obtenue.

Etape 3: *N*-(*tert*-butyl)-*N*-(2-méthyl-1-(4-benzoyl phényl)propyl)-*O*-(1-phényléthyl) hydroxylamine (6**):**



À la solution d'alcoxyamine protégée (**5**) (1.32g, 2.8 mmol) dans un mélange CH₂Cl₂/ acétone 50:50, du chlorure de fer(III) hexahydraté (11.2 mmol, 3.02 g) a été ajouté et le mélange a été mis sous agitation 18h à 30°C. Ensuite, le mélange de réaction a été mélangé avec du NaHCO₃ (40 ml) et du DCM (3 X 40 ml). Les phases organiques combinées ont été lavées avec une solution aqueuse de NaCl saturée (60 ml) et séchées avec du MgSO₄ anhydre. Après avoir retiré le solvant à température ambiante sous pression réduite, le produit brut a été purifié par la chromatographie de colonne de gel de silice (Pentane:Et₂O = 20:1.5). L'alcoxyamine AA (**6**) (1.13g, 95 %), sous forme de poudre blanche a été obtenue.

Les produits de réaction ont été caractérisés par RMN H¹ et par RMN C¹³. Les étapes décrites ci-dessus mettent en évidence la complexité de la synthèse d'une alcoxyamine.

B. Dispositifs mis en place pour l'étude de la photopolymérisation contrôlée par l'alcoxyamine

1. Méthodologie

a) Spécificité de la photopolymérisation radicalaire contrôlée en film mince

Les réactions de polymérisation radicalaire contrôlées sont habituellement menées dans des conditions expérimentales extrêmement différentes de celles qui devront être utilisées dans notre cas pour obtenir des microstructures sur film polymère. Parmi ces conditions très particulières, citons :

- à la place de monomères monofonctionnels simples, l'utilisation de monomères multifonctionnels est préférable pour garantir des microstructures polymères réticulées. Des polymères réticulés permettent en effet d'obtenir des propriétés chimiques (résistance aux solvants pour réaliser le développement) et mécaniques (structures 3D) voulues. En revanche, le recours à de tels monomères empêche l'analyse des polymères formés par les techniques classiques de chromatographie car les polymères ne sont pas solubilisables.

- des conditions de réaction très inhomogènes avec des espèces radicalaires créées à la surface du film polymère et dans des zones délimitées de l'espace, contrairement à des réactions menées en solution (en milieu dilué et sous agitation magnétique)

- des temps de réaction très courts (de quelques millisecondes à quelques dizaines de secondes)

- des réactions menées en présence de dioxygène. Du dioxygène dissous dans le monomère est en effet présent, même quand une couche de protection placée sur l'échantillon permet d'empêcher sa diffusion à partir de l'atmosphère ambiante. Pour des raisons pratiques, il est préférable de travailler dans de telles conditions.

Pour ces raisons, il est nécessaire de définir une méthodologie d'étude propre à la NMP2 utilisée dans le contexte de microstructuration. Nous avons décidé d'utiliser comme observable l'épaisseur polymérisée, qui est directement liée à l'avancement de la réaction de polymérisation initiée par l'alcoxyamine.

Sous cette condition, nous pouvons observer deux propriétés du photopolymère comportant l'alcoxyamine :

- son caractère "vivant", qui sera défini comme sa capacité à réamorcer une réaction de polymérisation radicalaire par une séquence d'irradiation.

- le caractère "contrôlé" de la polymérisation sera lié à la possibilité de contrôler finement la hauteur polymérisée avec des paramètres chimiques, physico-chimiques ou photoniques.

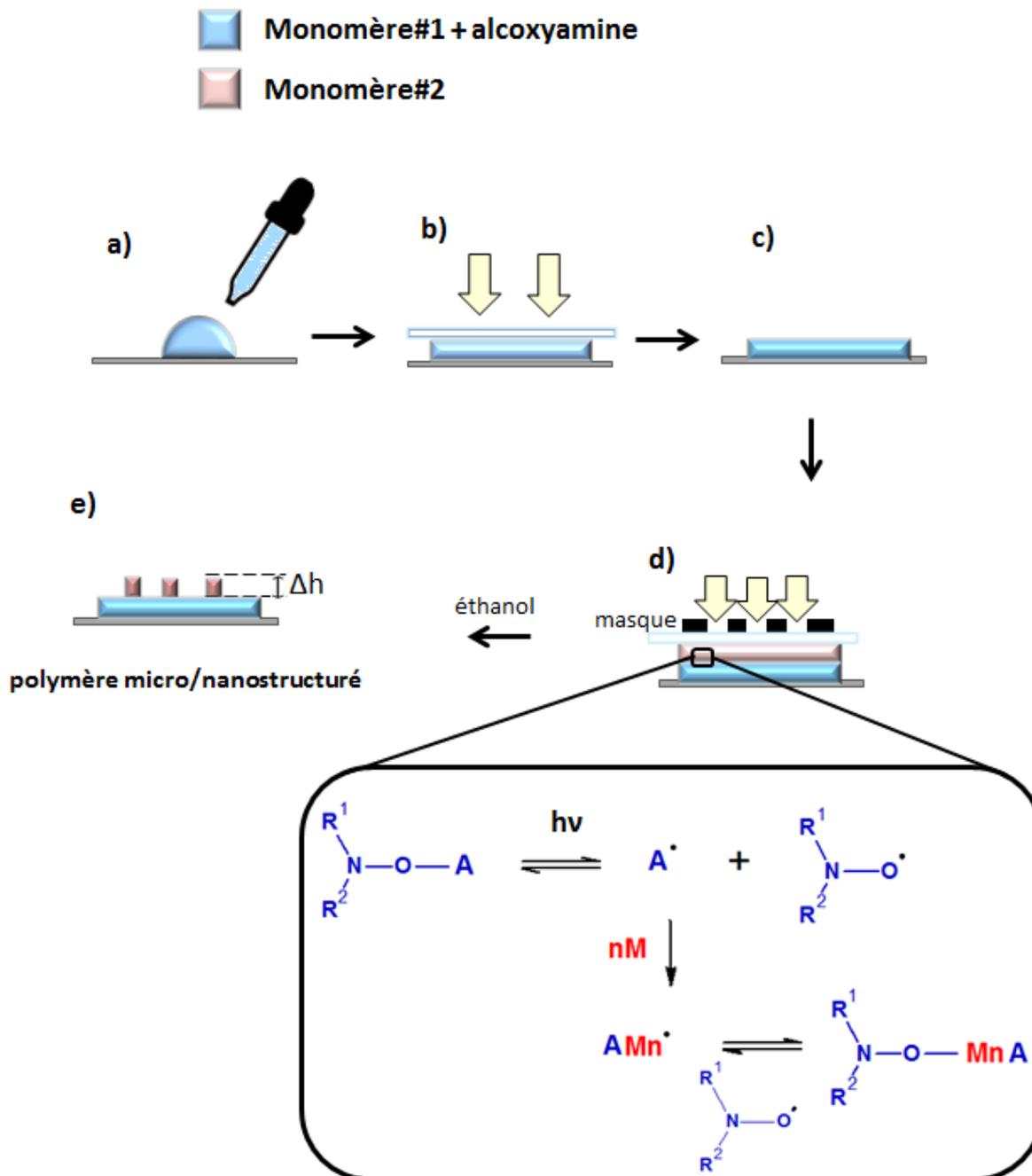
Ces termes "vivants" et "contrôlés" seront utilisés avec des significations différentes des définitions strictes usuellement utilisées en chimie macromoléculaire.

b) Protocole expérimental de préparation des microstructures

Un premier film de polymère est préparé, comme représenté sur la **figure II-3**. Pour cela, une goutte d'un mélange alcoxyamine/monomère acrylate est déposée sur un substrat de verre ou de silicium (**figure II-3 a,b,c**). La goutte est recouverte d'une lamelle de verre avant d'être irradiée de façon homogène. La lamelle de verre permet d'une part de limiter les effets indésirables liés au dioxygène de l'air ambiant et d'autre part, elle garantit une surface plane, faiblement rugueuse du film après polymérisation.

Par la suite, une goutte d'un autre monomère#2 est déposée sur ce film réticulé. Comme décrit dans la **figure II-3 d,e** la goutte de monomère#2 est irradiée à travers un masque de chrome structuré. Une nouvelle réaction de photopolymérisation a lieu uniquement dans les parties exposées à la lumière, grâce aux fonctions alcoxyamines présentes à la surface du film. Après irradiation, le film est plongé dans l'éthanol pour éliminer le monomère non réticulé (étape de développement). La seconde couche de polymère, structurée est ensuite caractérisée. La hauteur Δh des structures du second polymère lié de façon covalente au premier polymère est évaluée pour caractériser la réaction de polymérisation initiée par l'alcoxyamine.

Dans notre étude, la microstructuration du copolymère va être employée pour évaluer le caractère contrôlé de la réaction. Ceci se fait à travers l'observation de Δh .



- Dépôt d'une goutte d'un mélange alcoxyamine/monomère acrylate.
- Irradiation avec une lampe Hamamtsu Hg-Xe UV, filtre $\lambda=365$ nm.
- Film de polymère réticulé.
- Dépôt d'un autre monomère sur le film réticulé. Irradiation par lampe UV à travers un masque de chrome.
- Un copolymère microstructuré est obtenu après avoir rincé l'échantillon à l'éthanol.

Figure II-3 : Principe de la nanostructuration par projection de masque avec une alcoxyamine

2. Mesure des microstructures

Les microstructures sont préparées avec un masque binaire de chrome (configuration projection de masque). Ces masques sont constitués de réseaux de lignes parallèles. Deux dimensions ont été utilisées :

- masque 1 : 40 lignes/mm, période 25 μm (soit une largeur de fente de 12,5 μm)
- masque 2 : 10 lignes/mm, période 100 μm (soit une largeur de fente de 50 μm)

Des outils de mesure adaptés à de telles dimensions doivent être mis en place. Deux types de dispositifs complémentaires ont été utilisés pour mesurer les structures : la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie interférentielle. Le but est de mesurer la hauteur Δh polymérisée (**figure II-3 d**).

a) Analyse des microstructures par AFM

Les mesures AFM ont été effectuées à l'aide d'un microscope à force atomique multimode PicoPlus (Molecular Imaging). Cette technique permet de mesurer les hauteurs des motifs Δh ainsi que les largeurs des microstructures. Les mesures ont été effectuées en mode contact avec une pointe qui possède une constante de force de 0,2 N/m^{-1} .

La **figure II-4** présente des microstructures préparées avec le masque de 25 μm ; 3 motifs de répétition sont observables par AFM (**figure II-4 a,b**) tandis que seulement une seule unité de répétition est visible pour une microstructure avec une période de 100 μm (**figure II-4 c,d**). En effet, la taille de scan maximale étant de 100 μm , cette technique ne donne une mesure que de quelques structures sur la largeur maximale d'une image, ce qui oblige à reproduire plusieurs mesures pour plus de précision. En revanche, la précision de la mesure est très bonne.

Pour compléter la mesure AFM, la technique de microscopie interférentielle a été utilisée.

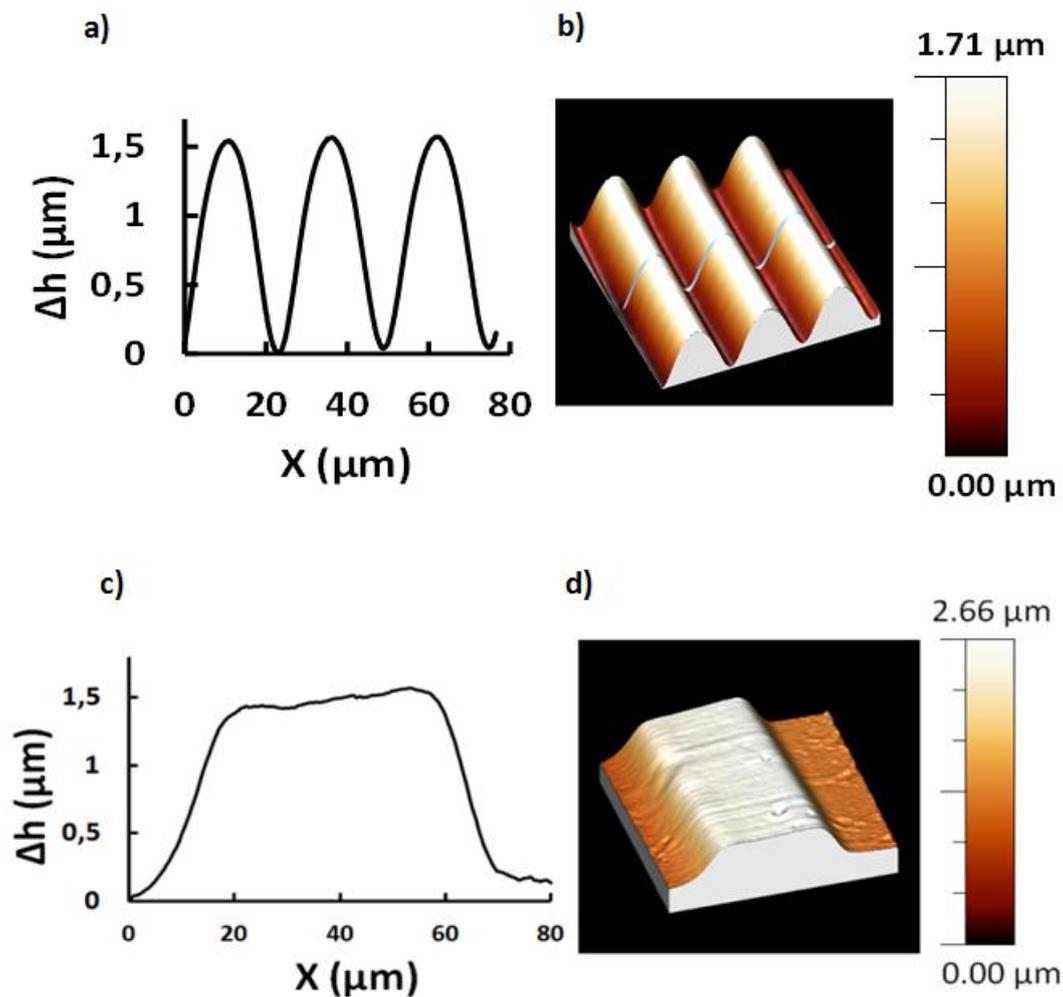


Figure II-4 : Images 3D AFM des microstructures et leurs coupes transversales. a,b) Période de 25 µm. c,d) Période de 100 µm

b) Analyse des microstructures par microscopie interférentielle

Le microscope interférentiel utilisé est un microscope optique Nikon équipé d'un objectif interférentiel de type Mirau. Ce dernier permet de générer des franges d'interférences à la surface d'un échantillon, issues de l'interaction entre l'onde incidente et l'onde réfléchiée à la surface de l'échantillon. L'intérêt est que cette approche permet d'une part, d'observer l'homogénéité de la surface de l'échantillon pour les deux types de masque (figure II-5 a,c) et d'autre part, de déterminer les dimensions des microstructures. En effet, sur une surface plane, les franges d'interférences sont parfaitement parallèles et lorsqu'un relief survient, ces dernières subissent un décalage (figure II-5 b,d). Connaissant la distance réelle entre deux franges d'interférences ($\lambda/2=273$ nm) parallèles, il est possible de remonter aux hauteurs des microstructures grâce à une analyse d'image. Pour cela, il suffit de déterminer la distance de décalage comme représenté sur la figure II-5 b.

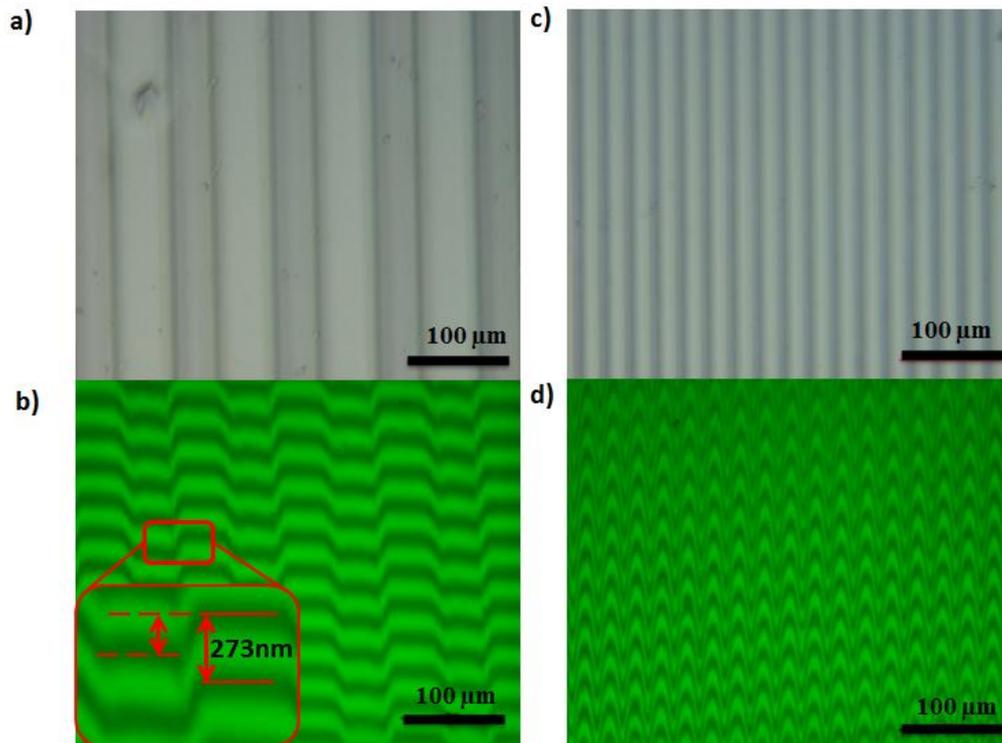


Figure II-5 : Images de microstructures typiques obtenues par microscope optique et interférentielle. a,b) Période de 100 μm . c,d) Période de 25 μm

Cette technique permet de caractériser les dimensions des microstructures à une échelle plus grande. Toutefois, la principale limitation de cette mesure est que les hauteurs des microstructures ne doivent pas être trop élevées puisqu'il n'est alors plus possible de suivre une frange d'interférence.

c) Résultats des analyses

Les hauteurs déterminées par microscopie interférentielle et par AFM ont été comparées sur une série d'échantillons pour valider l'équivalence des deux mesures.

Différentes microstructures ont été réalisées avec des hauteurs Δh qui varient du nanomètre jusqu'au micromètre. Les résultats présentés **figure II-6** montrent l'évolution des hauteurs des motifs en fonction du temps d'irradiation. Nous constatons expérimentalement qu'il n'y a pas de variation significative entre les valeurs mesurées par AFM et par microscopie interférentielle. Les différences observées entre les deux techniques rentrent dans l'erreur expérimentale. Ces deux techniques sont donc complémentaires et permettent la caractérisation des microstructures.

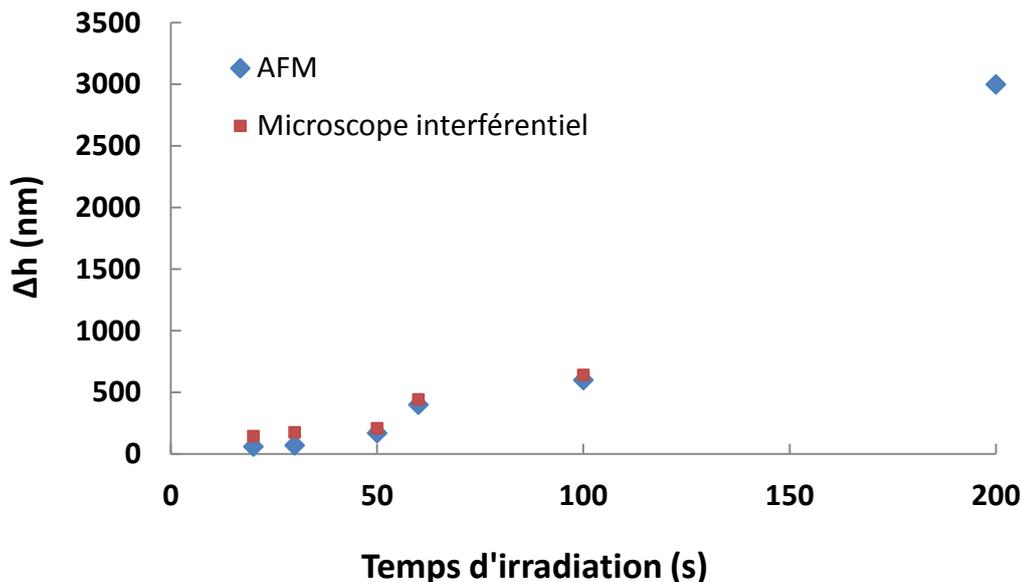


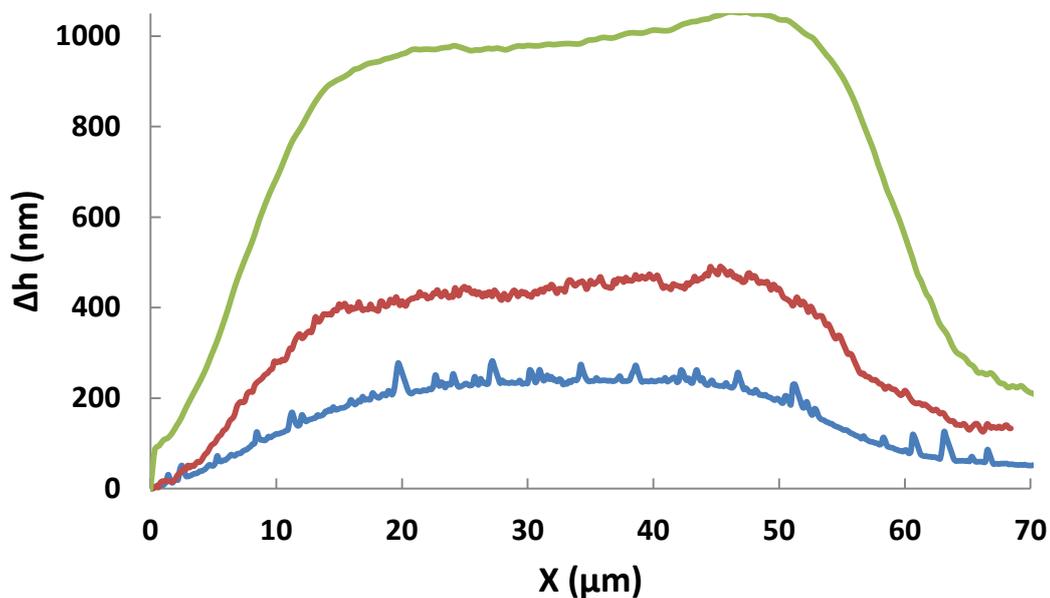
Figure II-6 : Comparaison des hauteurs des microstructures mesurées par AFM et microscopie interférentielle (masque avec une période de 25 μm)

d) Comparaison entre les deux masques

Dans une étude préliminaire, nous avons vérifié que la hauteur des motifs n'était pas dépendante de la période du masque utilisée. En effet, dans cette étude, on veut utiliser cette technique de photolithographie pour évaluer de façon simple l'épaisseur polymérisée. Cette mesure doit donc être indépendante du masque choisi pour vérifier qu'il n'y a pas de biais lié au montage optique. Pour les plus faibles dimensions, bien que l'écart entre le masque et l'échantillon ait été réduit au maximum, des effets de diffraction pourraient être responsables d'une polymérisation entre les fentes, ce qui fausserait *in fine* la mesure d'épaisseur.

Un film à base d'AA à 1 % en masse dans l'E605 a été préparé. Le film a été réalisé par irradiation UV de 50 s à 22 mW/cm^2 en laminé et du TMPTA a ensuite été déposé et irradié à différents temps à travers les deux masques. Le choix de ces conditions expérimentales sera justifié par la suite. Les hauteurs des microstructures obtenues sont représentées sur la **figure II-7** en fonction du temps d'exposition. Les expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions dans les deux cas.

a)



b)

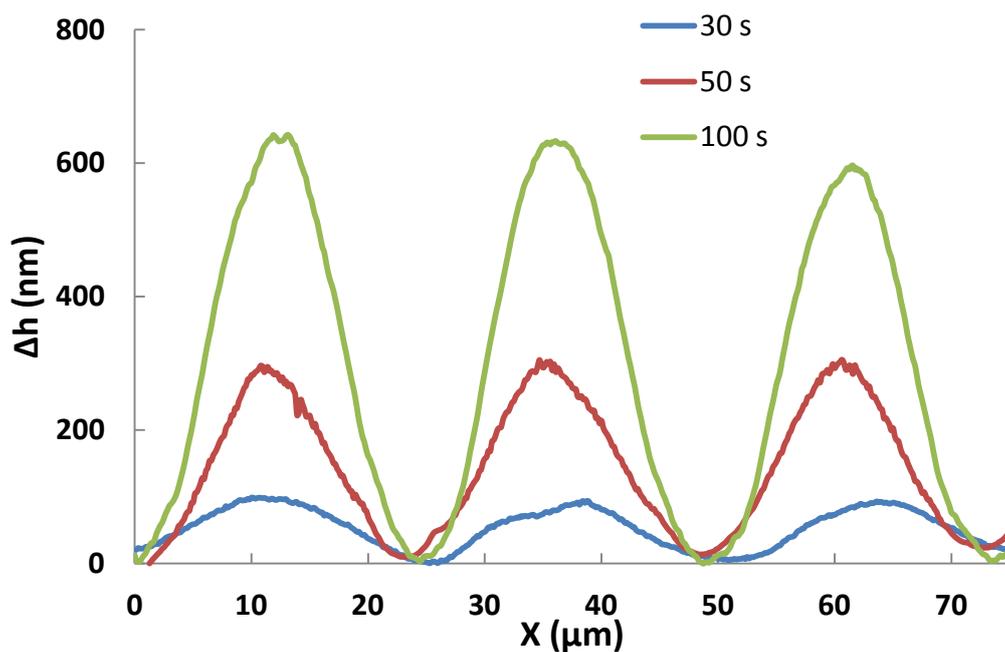


Figure II-7 : Profils AFM des microstructures en fonction du temps d'irradiation pour les masques.

a) Période 100 μm . b) Période 25 μm

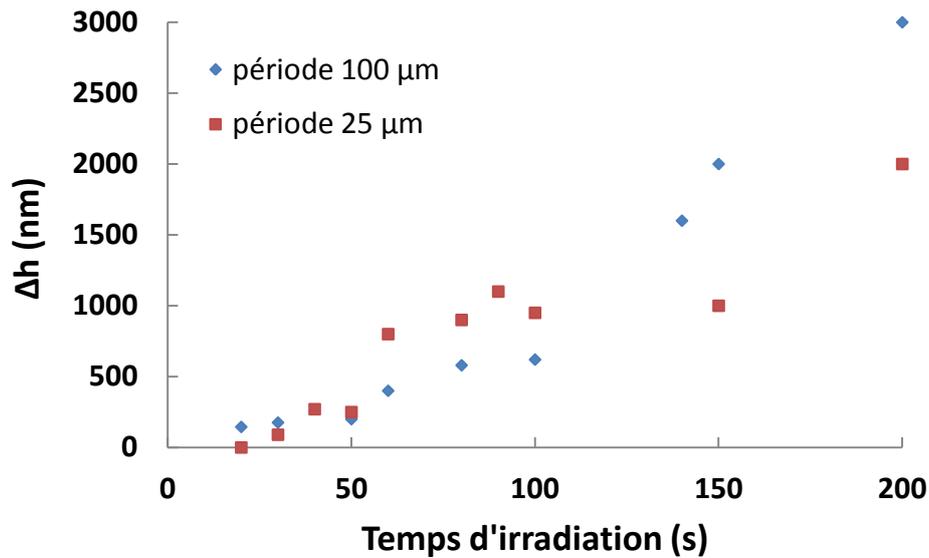


Figure II-8: Comparaison des hauteurs obtenues par mesure AFM pour les deux masques lors de l'irradiation#2 sur un film d'E605/AA irradié 50 s à 22 mW/cm²

Nous observons une augmentation de Δh en fonction du temps d'irradiation#2 pour les deux sortes de masque. Sur la **figure II-8**, on observe que les dimensions latérales des structures ne varient pas avec l'irradiation mais elles sont plus étendues que la largeur des fentes utilisées. En effet, dans le cas du masque de largeur de fente 50 μm , une largeur à mi-hauteur de motif de 55 μm environ est observée (64 μm à la base) et pour le masque de largeur de fente 12,5 μm , une largeur à mi-hauteur de 16 μm est observée.

Pour des temps d'irradiation inférieurs à 100 s, les hauteurs mesurées sont équivalentes et on considère qu'elles sont dans l'erreur expérimentale. Ces résultats montrent que les résultats sont équivalents pour les deux masques, ce qui est recherché. On observe toutefois des différences et des discontinuités entre certains points. La principale source d'erreur a été attribuée à l'inhomogénéité du faisceau de la lampe utilisée pour les irradiations #1 et #2. Le faisceau utilisé n'est en effet pas parfaitement uniforme sur l'ensemble de la tache lumineuse.

Pour des temps d'irradiation supérieurs à 150 s, les hauteurs obtenues avec le masque de plus faible largeur de fente sont plus faibles, ce qui peut s'expliquer par une polymérisation entre les zones irradiées. Ces zones reçoivent en effet un peu de lumière par des effets de diffraction par les bords et l'accumulation de cette irradiation dans le temps conduit à une polymérisation, ce qui fausse la mesure du Δh . Le masque de plus grande largeur de fente est donc à privilégier pour les forts temps d'irradiation. Pour des conditions standards, on pourra utiliser les deux masques indifféremment.

3. Etude du polymère#1

a) Choix du monomère#1

Comme décrit sur la **figure II-3**, le monomère#1 choisi pour préparer le film de polymère est un monomère de type acrylate. Sa structure est présentée sur la **figure II-9**, il s'agit de l'Ebecryl 605 (E605) qui est composé de deux monomères difonctionnels. Ce dernier offre un bon compromis entre ses propriétés d'adhésion sur les différents substrats (lamelle de verre/wafer de silicium) et une tenue mécanique au rinçage. D'autres monomères peuvent être employés suivant les propriétés désirées pour modifier l'épaisseur, l'adhésion, etc.

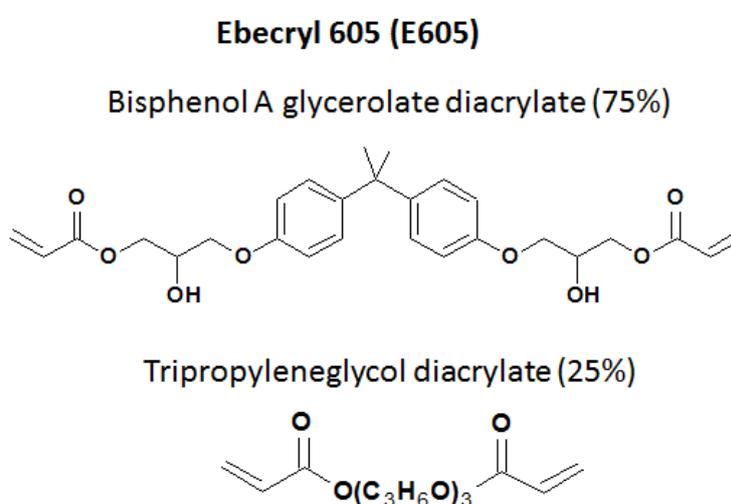


Figure II-9 : Structures chimiques de l'Ebecryl 605 (E605)

b) Caractérisation par spectroscopie UV-visible

L'alcoxyamine AA ainsi que le chromophore greffé sur l'AA (benzophénone) ont été caractérisés par spectrométrie UV-visible, à l'aide d'un spectrophotomètre Lambda 950 (Perkin-Elmer).

Les espèces ont été dissoutes dans le toluène et leurs spectres sont représentés sur la **figure II-10** sur une gamme de longueurs d'onde allant de 250 à 500 nm. On retrouve, comme attendu, dans le spectre d'absorption de l'AA les bandes caractéristiques de la benzophénone. On retrouve en effet les deux transitions électroniques de la benzophénone, l'une entre 250 à 310 nm qui correspond à la transition $\pi\pi^*$ et l'autre vers 340 nm qui correspond à la transition $n\pi^*$.

Dans cette étude, nous allons travailler à une longueur d'onde de 365 nm fournie par une lampe Xe-Hg UV. Le coefficient d'absorption de l'alcoxyamine est de $\epsilon=110 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à cette longueur d'onde. Cette valeur est relativement faible, mais du même ordre de grandeur que celle de la benzophénone qui est de $45 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.¹²¹

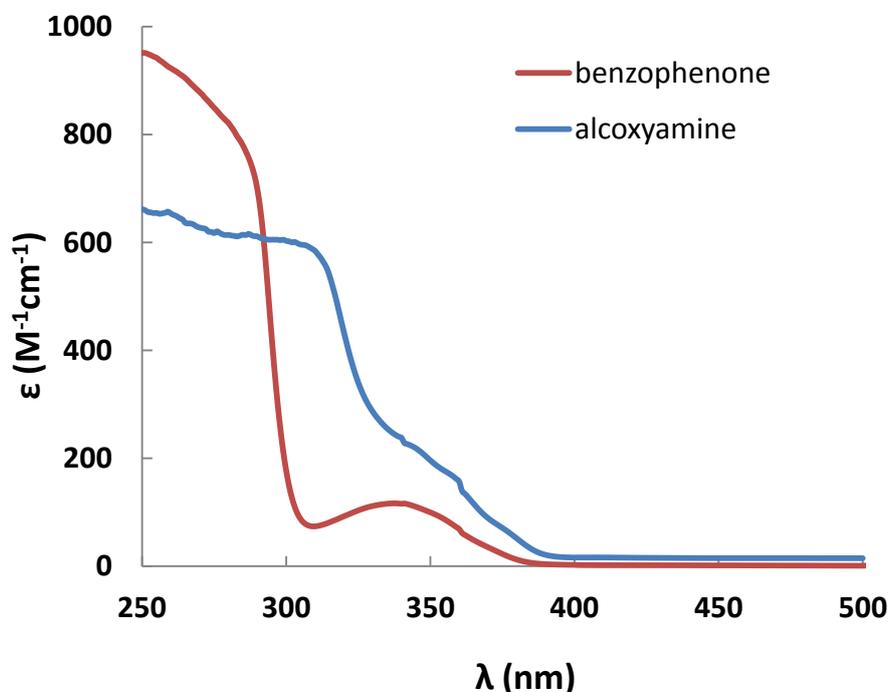


Figure II-10 : Spectres d'absorption de la molécule AA et de la benzophénone dans le toluène

Le spectre d'absorption de l'AA dans le monomère E605 a ensuite été enregistré. Dans ce cas, une goutte de la solution a été placée entre deux lamelles de verres (spectre initial). Ensuite ce même échantillon a été irradié à différents temps à l'aide d'une lampe UV Hg-Xe (filtre $\lambda > 365 \text{ nm}$). La **figure II-11** montre l'évolution de l'absorbance suivie en fonction du temps d'irradiation.

On retrouve dans le spectre initial l'allure du spectre de l'AA. Le spectre d'absorption du film varie très peu lors de l'irradiation, ce qui est cohérent avec le schéma réactionnel proposé sur la **figure II-3**.

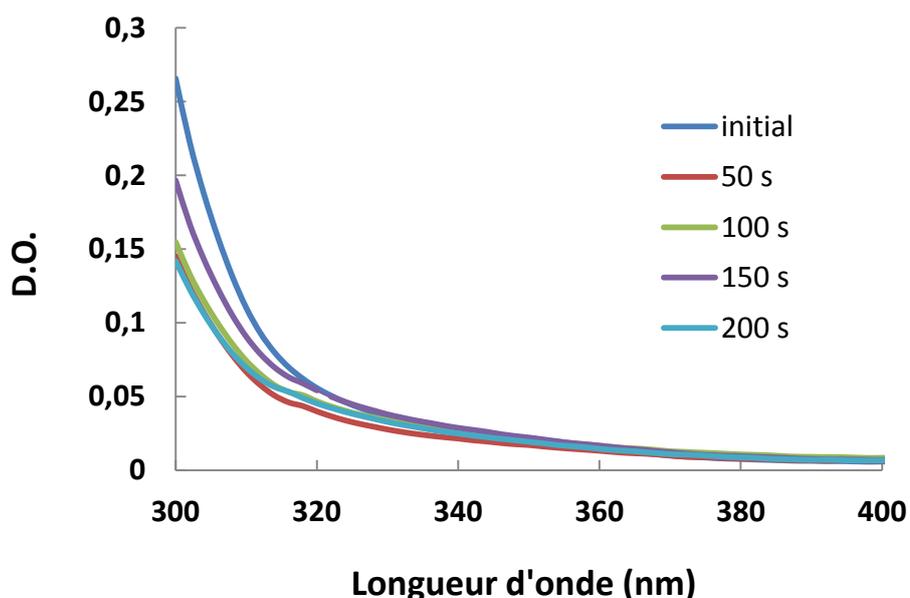


Figure II-11 : Spectre d'absorption du mélange E605/AA sous forme de film mince (1 % massique de l'alcoxyamine AA) à différents temps d'irradiation (irradiation à 365 nm, P=22 mW/cm²)

c) *Caractérisation par résonance paramagnétique électronique*

Le mécanisme photoinduit a été aussi vérifié par résonance paramagnétique électronique (RPE),^{122,123} technique qui permet une étude quantitative et qualitative des radicaux formés. La détermination des valeurs des constantes de couplages a_N et a_H permet de déterminer la nature des espèces radicalaires formées (radicaux nitroxydes attendus).

Dans notre cas, nous avons utilisé une RPE Magnettech Miniscope MS400.

La molécule AA a été mise en solution dans le *tert*-butylbenzène puis elle a été irradiée à l'aide d'une lampe UV ($\lambda = 365$ nm). Les spectres ont été enregistrés durant l'irradiation.

La **figure II-12** montre des spectres RPE enregistrés toutes les 0,1 s durant l'irradiation. On observe des pics dont l'intensité croît au cours de l'irradiation, ce qui signifie que la quantité de radicaux augmente. Cette croissance est observée pendant 1,5 s. Au-delà de ce temps, il n'y a plus de radicaux formés, toutes les alcoxyamines ont été dissociées lors de l'irradiation. Les spectres présentent trois raies fines et isotropes caractéristiques des radicaux nitroxydes possédant les valeurs de constantes de couplages a_N et a_H qui sont respectivement de 1,3 et 2,3 G.⁸ Ces données ont été obtenues par simulation des spectres RPE en utilisant le logiciel Winsim.

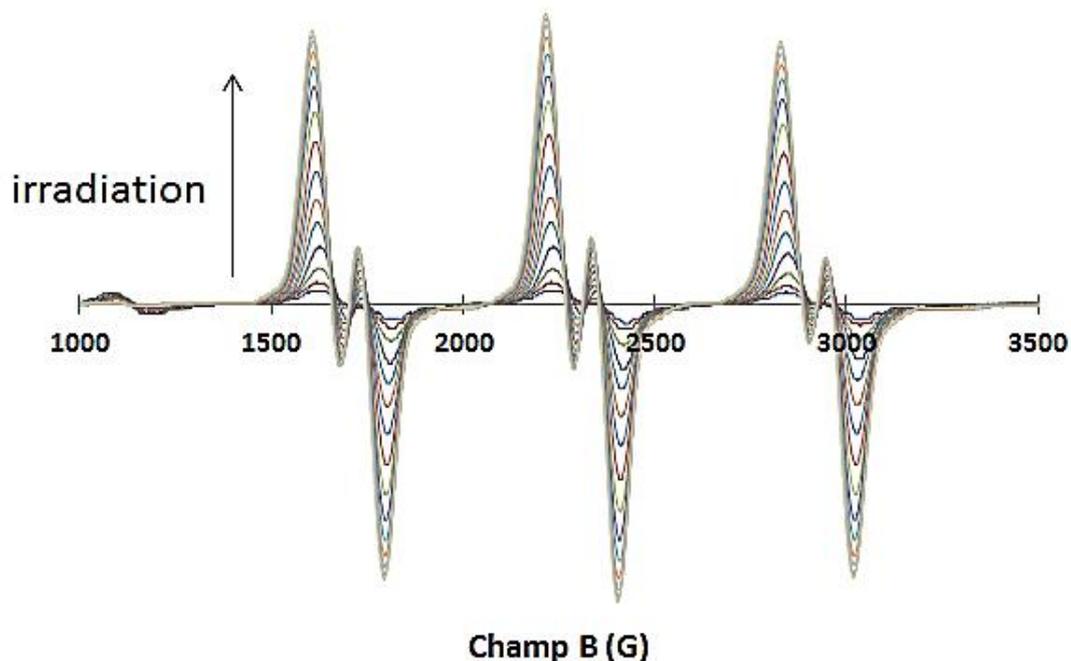


Figure II-12 : Evolution du spectre RPE de l'AA sous irradiation UV

A travers les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible et par RPE, on retrouve les résultats attendus pour une alcoxyamine fonctionnant suivant le mécanisme présenté sur la **figure II-3**.

d) Caractérisation par RT-FTIR

La spectroscopie RT-FTIR permet d'avoir la cinétique d'une polymérisation *in situ* à des temps très rapides en suivant l'évolution d'une bande caractéristique du monomère en fonction du temps d'irradiation.

Ici, une formulation préparée avec 1 % en masse d'alcoxyamine AA dans l'Ebercryl 605 (E605/AA) a été utilisée. Sur la **figure II-14 a** est représenté le dispositif expérimental : l'échantillon est analysé par spectroscopie d'absorption FTIR en même temps qu'il est irradié, *in situ*, par une lampe UV munie d'un guide d'onde. Il faut noter que cette lampe est la même que celle utilisée pour la microstructuration. La **figure II-13** montre l'évolution des spectres FTIR pendant l'irradiation sur la gamme 4000 à 500 cm^{-1} . A noter que les bandes pour lesquelles le signal est saturé correspondent à l'absorption du film de polypropylène placé sur l'échantillon. Le polypropylène est utilisé ici pour assurer une irradiation en conditions laminées.

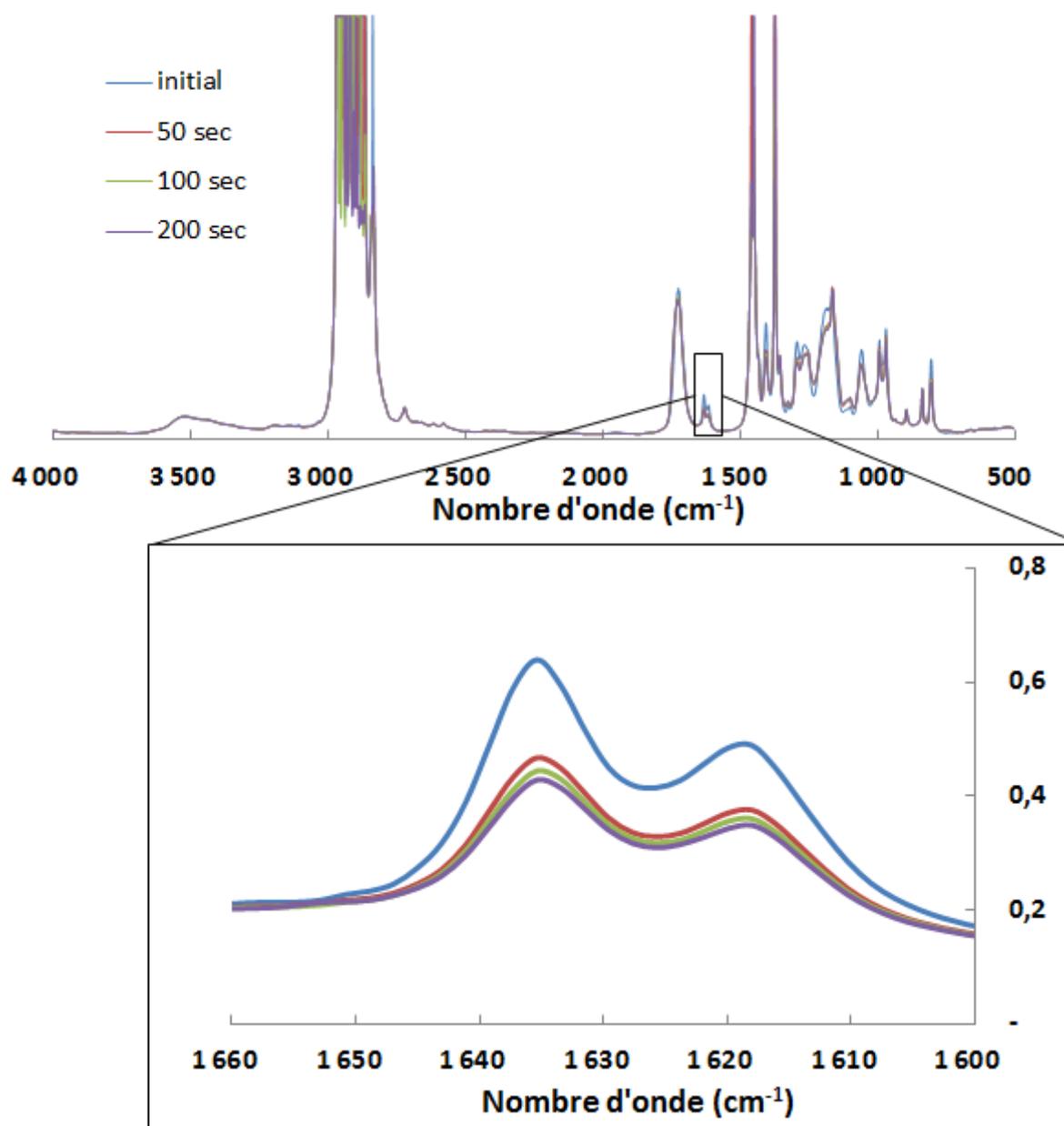


Figure II-13 : Spectres RT-FTIR du mélange AA/E605 à différents temps d'irradiation et zoom sur la zone d'intérêt pour suivre la cinétique de polymérisation du monomère acrylate

La bande caractéristique du monomère est celle située à 1635 cm^{-1} (zoom de la **figure II-13**). Elle correspond à la vibration élongationnelle (anglais : *stretching*) de la double liaison C=C de la fonction réactive du monomère (**figure II-13**). On constate qu'elle ne se recouvre pas avec une bande du polypropylène, ce qui permet de mener la mesure.

La photopolymérisation est réalisée avec une lampe UV ($\lambda=365\text{ nm}$, $P=22\text{ mW/cm}^2$). La **figure II-14 b** montre deux cinétiques de polymérisation réalisées avec la formulation d'E605/AA, l'une étant faite

Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

en laminé et l'autre en non-laminé (surface du film à l'air). On y trace le taux de conversion du monomère en fonction du temps. Le taux de conversion est défini comme :

$$\text{Taux de conversion (\%)} = \frac{(A_0 - A_t)}{A_0} * 100$$

Où A_0 et A_t sont les valeurs de l'absorbance à l'état initial et à l'instant t

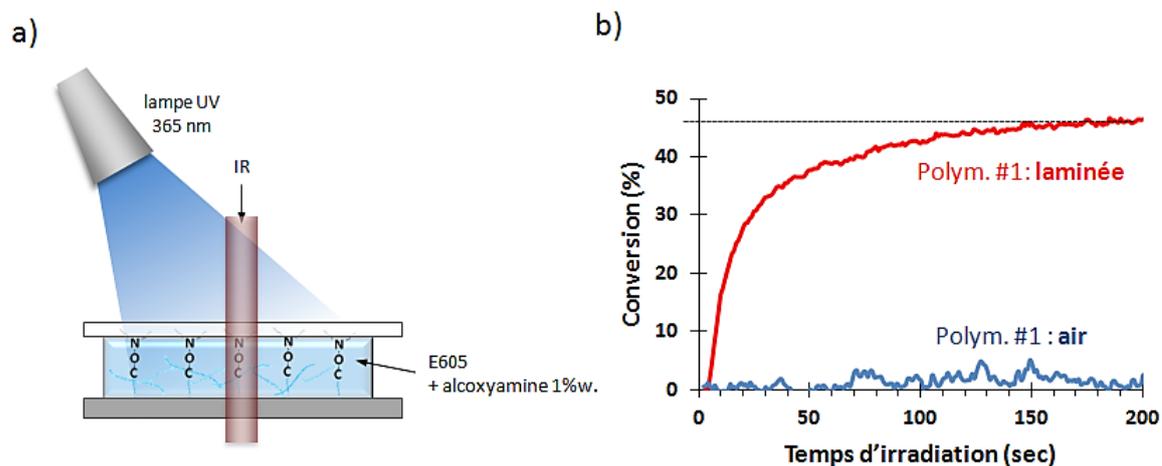


Figure II-14 : a) Dispositif expérimental pour le suivi par spectroscopie RT-FTIR. b) Cinétique de polymérisation avec et sans dioxygène (22 mW/cm², 365 nm)

- Comme présenté sur la **figure II-14 b (air)**, lorsque la réaction est menée sous air, la polymérisation n'est pas du tout efficace, ce qui se traduit par un taux de conversion très faible. Dans ce cas, le dioxygène dissous initialement dans le film et diffusant à partir de l'interface interagit avec les radicaux formés lors de l'irradiation, formant des radicaux peroxy, inactif pour la polymérisation (**figure II-15**). Ainsi, la réaction de polymérisation est inhibée.

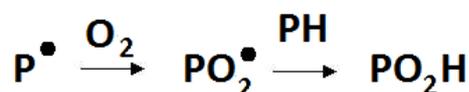


Figure II-15 : Mécanisme de dégradation des radicaux par le dioxygène

- Au contraire, lorsque la polymérisation est faite en laminé, l'effet du dioxygène se limite au dioxygène initialement dissous dans le film de photopolymère. On observe que la polymérisation dans ces conditions est efficace. Sur la **figure II-14 b (laminé)**, on remarque au début de l'irradiation, une période d'inhibition, de quelques secondes. Celle-ci correspond

probablement au temps nécessaire pour consommer le dioxygène encore présent dans la formulation. Ensuite, une augmentation de la conversion est observée jusqu'à une valeur maximale proche de 50 % obtenue au bout de 200 s d'irradiation. De tels taux de conversion sont habituellement observés dans des formulations acrylates di ou trifonctionnelles. L'utilisation de monomères acrylates di ou trifonctionnels entraîne une « rigidité » du système au cours de la polymérisation et des terminaisons. Ceci empêche d'atteindre des taux de conversion plus élevés.

Ces expériences révèlent que ce système a une polymérisation efficace à 365 nm mais qu'il est toutefois sensible au dioxygène. Dorénavant, toutes les expériences se dérouleront donc en laminaire.

En conclusion, une concentration massique de 1 % en AA permet d'assurer une polymérisation efficace du premier film de photopolymère, elle a donc été conservée par la suite.

C. Elaboration de surfaces microstructurées acrylates

Le but de cette partie consiste à observer un contrôle de la réaction de NMP2 à travers l'étude des hauteurs (Δh) en fonction du temps d'irradiation. Pour cela, conformément à la procédure décrite sur la **figure II-3**, un premier film de polymère est formé à base d'E605/AA. Ensuite, un second monomère est ajouté puis irradié à travers un masque de chrome.

Pour faciliter la compréhension, les nominations suivantes seront adoptées : le temps d'irradiation du film réactivable \rightarrow irradiation#1 (ou polymérisation#1) et le temps d'irradiation fait à travers un masque avec le deuxième monomère \rightarrow irradiation#2.

1. Conditions de la polymérisation#1

a) *Vérification du caractère vivant de la réaction*

Le caractère vivant (ie : réactivable) du film de polymère a été vérifié par spectroscopie RT-FTIR en utilisant un autre monomère#2 de type acrylate, le **triméthylolpropane triacrylate** TMPTA (**Figure II-16**) pour réamorcer la réaction. Pour ce faire, deux films composés d'E605/AA ont été formés à deux temps d'irradiation#1. Le premier temps est de 50 s qui correspond au moment où le film est bien réticulé. Et le deuxième temps est de 200 s qui correspond à la conversion maximale du film. Pour ces deux films, une goutte de TMPTA est déposée par-dessus. Dans toutes les études, l'inhibiteur

contenu dans le monomère n'est pas retiré. La **figure II-17** montre la polymérisation#2 observée au cours de l'irradiation pour ces deux systèmes.

Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)

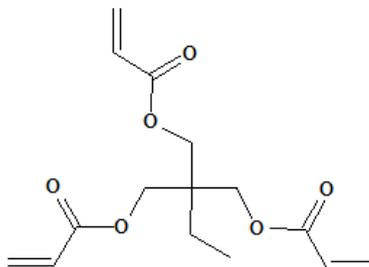


Figure II-16 : Structure moléculaire du TMPTA (trimethylolpropane triacrylate)

A noter que cette configuration n'est pas conventionnelle. La méthode de spectroscopie FTIR par absorption sonde par définition le film dans toute son épaisseur, et suppose, en général, d'avoir une composition homogène suivant l'épaisseur du film. Dans le cas présent, la réaction de polymérisation étant déclenchée depuis la surface, un gradient de polymérisation est attendu dans le monomère qui subit la polymérisation #2.

Deux suivis cinétiques#2 ont été observés pour deux valeurs différentes du temps d'irradiation#1. Ces résultats prouvent clairement le caractère réactivable du film. En effet, une nouvelle cinétique de polymérisation est observée en ajoutant uniquement du monomère par-dessus un film réticulé. A noter qu'il a été vérifié que le monomère sans le film de polymère#1 comportant de l'AA irradié dans des conditions équivalentes ne polymérise pas. Cette observation exclut une polymérisation par ouverture directe des C=C acrylates sous irradiation UV.

Pour les deux systèmes, une période d'inhibition de 50 s est remarquée. En revanche, lorsque la polymérisation#1 est de 50 s, la conversion maximale de la polymérisation#2 est de 35 %. Alors que pour un temps d'irradiation#1 de 200 s, la conversion de la polymérisation#2 est de 17 %.

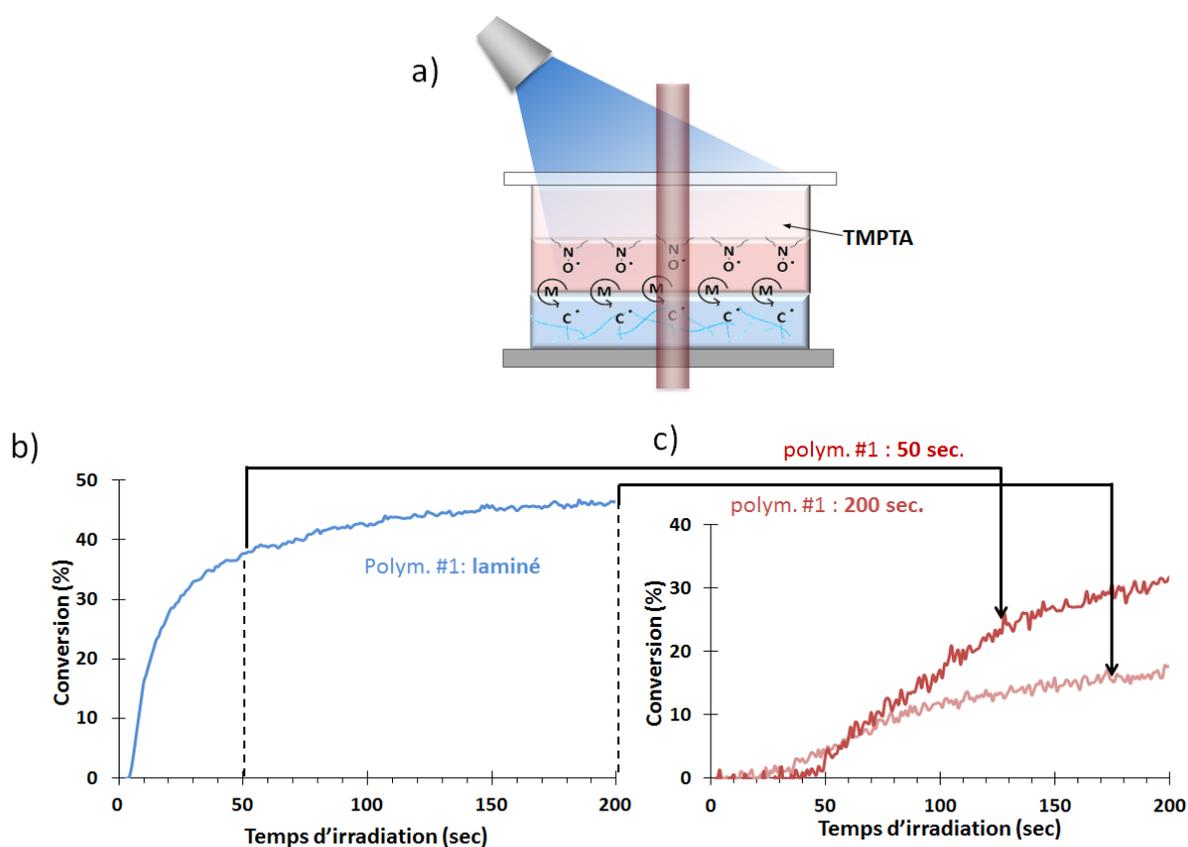


Figure II-17 : a) Configuration expérimentale pour prouver par FTIR la repolymérisation activée par le film de polymère #1. b) Cinétique de polymérisation #1. c) Cinétique de polymérisation #2 pour 2 temps de polymérisation#1 différents (50 et 200 s). (Puissance 22 mW/cm² à 365 nm)

Toutefois, nous remarquons que la polymérisation#2 est beaucoup plus efficace lorsque le temps d'irradiation#1 du film est de 50 s. Le temps de première polymérisation apparaît donc comme un paramètre influençant la 2^{ème} polymérisation et il convient de l'optimiser.

b) Influence du temps de polymérisation #1

Dans cette partie, l'influence des hauteurs repolymérisées en fonction du temps d'irradiation#1 a été étudiée.

Comme représenté sur la **figure II-18** trois temps d'irradiation#1 ont été fixés : respectivement 10 s, 50 s et 200 s à une puissance de 22 mW/cm². Pour chaque temps, le film est bien réticulé et la réaction de polymérisation est réamorcée en utilisant le TMPTA comme monomère#2. Ces temps de polymérisation#1 ont été choisis à partir de la cinétique de polymérisation#1 montrée sur la **figure I-**

14 b. Ils correspondent à des états du film#1 bien distincts. Les hauteurs Δh des microstructures sont représentées en fonction du temps d'irradiation#2 sur la **figure II-18**.

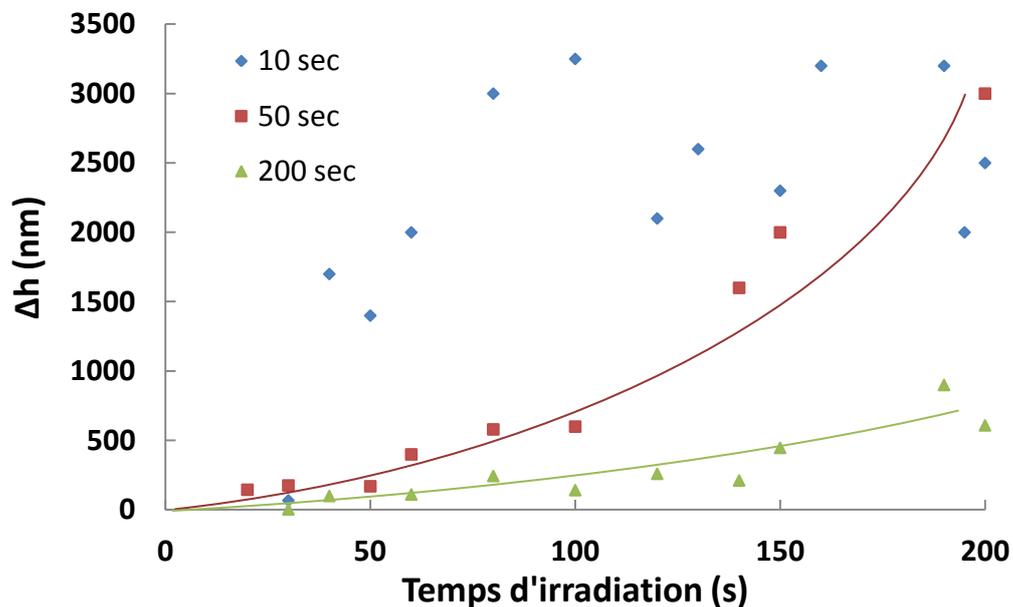


Figure II-18 : Influence du temps d'irradiation#1 (10, 50 et 200 s) sur les hauteurs obtenues lors de l'irradiation#2, puissance de 22 mW/cm² les irradiations #1 et #2

Les courbes montrent clairement que le temps d'irradiation#1 influencent le comportement de Δh en fonction du temps d'irradiation. En effet, elles évoluent différemment :

- Lorsque le temps d'irradiation#1 est de 10 s, les hauteurs des microstructures varient de manière aléatoire et incontrôlée.
- Lorsque l'irradiation#1 est de 50 s, les hauteurs augmentent progressivement en fonction du temps d'irradiation#2.
- Dans le cas où l'irradiation#1 est de 200 s, une augmentation des hauteurs en fonction du temps d'irradiation est remarquée. Par contre, celles-ci n'atteignent pas des valeurs supérieures à 1000 nm, donc la polymérisation#2 est moins efficace que pour un temps de première polymérisation de 50 s.

Pour expliquer ces résultats, on peut apporter les interprétations suivantes :

- A 10 s d'irradiation#1, il reste encore beaucoup d'espèces réactives dans le film de polymère, de ce fait, lors de l'irradiation#2 les radicaux sont générés rapidement en grande quantité. Ainsi, on peut même imaginer que des espèces radicalaires produites à l'interface entre le

film de polymère #1 et le monomère#2 peuvent diffuser à l'intérieur du monomère#2 et provoquer une perte de contrôle spatial.

- Une irradiation#1 de 50 s semble être le meilleur compromis pour avoir suffisamment de radicaux permettant d'amorcer la réaction de photopolymérisation tout en conservant un contrôle spatial. Il est possible d'avoir des épaisseurs allant de quelques dizaines de nanomètres au micromètre en 200 s d'irradiation.
- Lorsque le film est irradié 200 s, les microstructures formées le sont avec un bon contrôle de l'épaisseur mais la polymérisation est moins efficace que pour une irradiation de 50 s. Dans ce cas, on peut attribuer cette perte d'efficacité à des réactions de recombinaisons irréversibles des radicaux. Un exemple de mécanisme de recombinaison irréversible est proposé sur la **figure II-19**. La benzophénone présente dans l'alcoxyamine passe par un état excité durant l'irradiation. Elle peut arracher un hydrogène labile d'une autre alcoxyamine et former d'autres radicaux. La recombinaison de ces espèces réactives est irréversible.

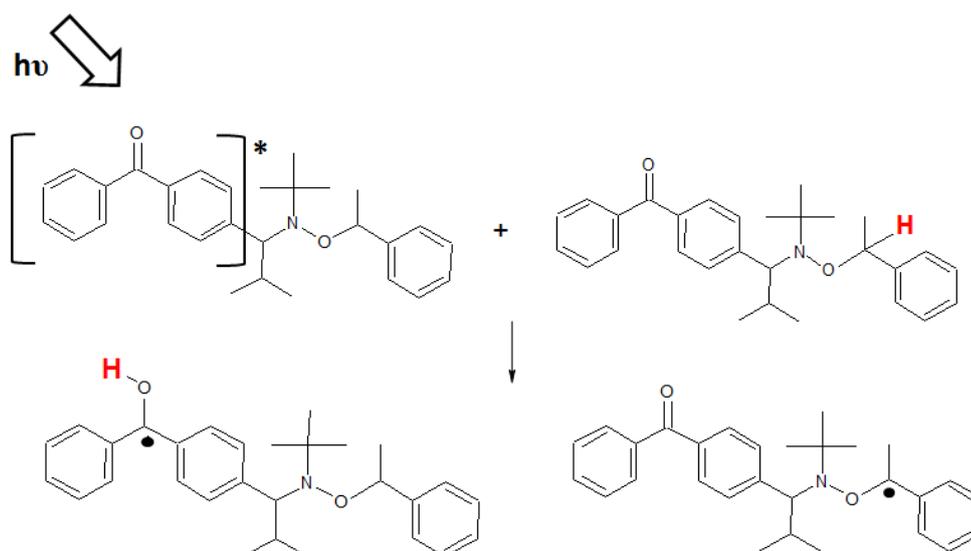


Figure II-19 : Exemple de mécanisme de dégradation de l'alcoxyamine AA par recombinaison¹²⁴

Par conséquent, un temps optimal de 50 s d'irradiation#1 du film a été déterminé.

c) Etude de l'influence du monomère#1

On a vu que les conditions de polymérisation de la première irradiation avaient une influence sur la repolymérisation. On cherche à déterminer maintenant si la nature du monomère#1 a une influence sur la repolymérisation. Le choix du monomère#1 est cependant limité. En effet, il doit posséder de bonnes propriétés d'adhésion sur le substrat et de bonnes propriétés mécaniques (ie : être bien réticulé). Ici, le monomère employé pour fabriquer le film de polymère est le PETIA (**figure II-20**). Il a

été sélectionné parce qu'il présentait une composition chimique différente de l'E605 et qu'il adhère bien au substrat. Afin de ne pas modifier plusieurs paramètres à la fois, le TMPTA est conservé comme monomère#2 et l'irradiation s'effectue à une puissance de 22 mW/cm². Le mode opératoire est le même pour les deux réactions.

Pentaerythritol triacrylate (PETIA)

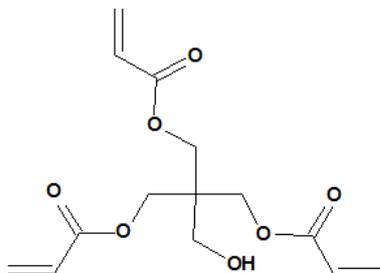


Figure II-20 : Structure moléculaire du PETIA (pentaerythritol triacrylate)

La **figure II-21** montre l'évolution des hauteurs des microstructures en fonction du temps de polymérisation#2. Le film composé d'E605 réamorcé au TMPTA sert de référence.

Le changement de la nature chimique du film modifie très fortement les valeurs des hauteurs. Toutefois, pour les deux types de monomères, le contrôle de l'épaisseur avec le temps d'irradiation reste très bon. Les tailles des microstructures augmentent en effet en fonction du temps d'irradiation#2.

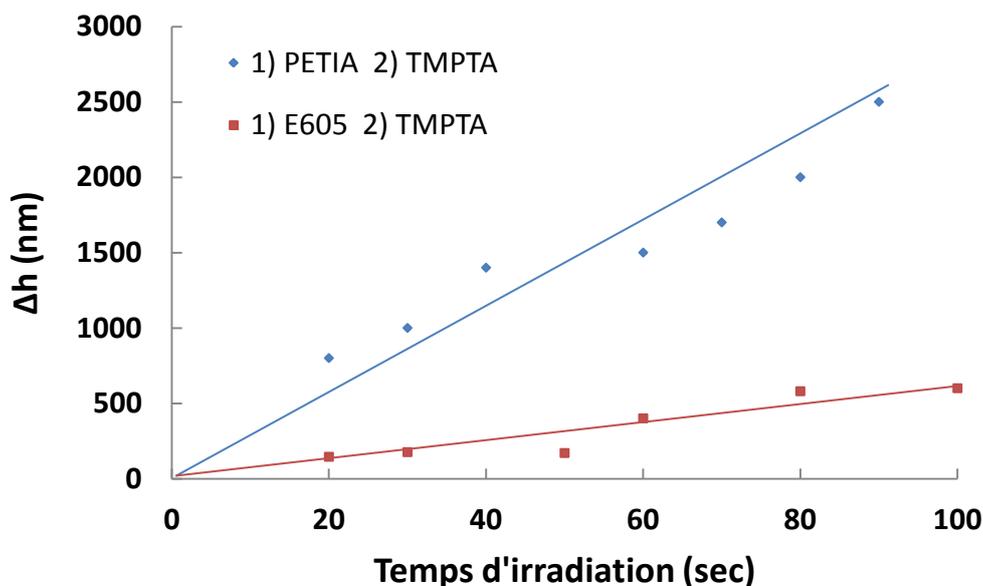


Figure II-21 : Influence de la nature du monomère#1, comparaison entre le PETIA et l'E605

La repolymérisation est plus efficace lorsque le film est composé de PETIA. Suite à une observation faite au toucher après décollement des films du substrat, nous avons remarqué que le film formé avec le PETIA est plus « flexible » mécaniquement. On en déduit que le film formé à partir du PETIA offre une plus grande mobilité des chaînes de polymères favorisant ainsi la décomposition et la diffusion des radicaux. En revanche, lorsque le film est formé à base d'E605, la mobilité des espèces est limitée.

On peut également avancer la possibilité d'une diffusion du monomère#2 dans le polymère #1 qui pourrait être plus importante dans le cas du PETIA. Ainsi, la repolymérisation ne serait pas amorcée strictement à la surface du polymère #1 mais dans une couche fine superficielle. La différence entre les deux monomères suggère un tel mécanisme.

Cependant, même si la réactivité est plus faible dans le cas de l'E605, ce monomère a été sélectionné pour former les films de polymères. Les hauteurs balayent une gamme d'échelles plus large (du micro au nanomètre).

Dorénavant, les conditions optimales servant à former le film réactivable sont les suivantes : ce dernier est composé d'E605 à 1% d'AA, irradié à 22 mW/cm^2 pendant 50 s. Ces conditions garantissent une meilleure réactivité et un bon contrôle. Par la suite on utilisera l'E605 pour former le film de polymère.

2. Conditions optimales de la polymérisation#2

a) *Etude de l'influence de l'intensité lumineuse*

La polymérisation#2 a été testée à différentes puissances. Trois puissances de 3.8, 22 et 70 mW/cm^2 ont été choisies allant de la plus faible à la plus élevée délivrée par la lampe. Dans la **figure II-22**, sont représentées les hauteurs des microstructures en fonction de la dose. La dose, définie comme le produit de la densité de puissance par le temps d'irradiation est un paramètre plus pertinent que le temps d'irradiation quand on veut comparer des expériences menées à différentes puissances car pour une dose donnée, l'énergie délivrée au système est constante, indépendante de la puissance.

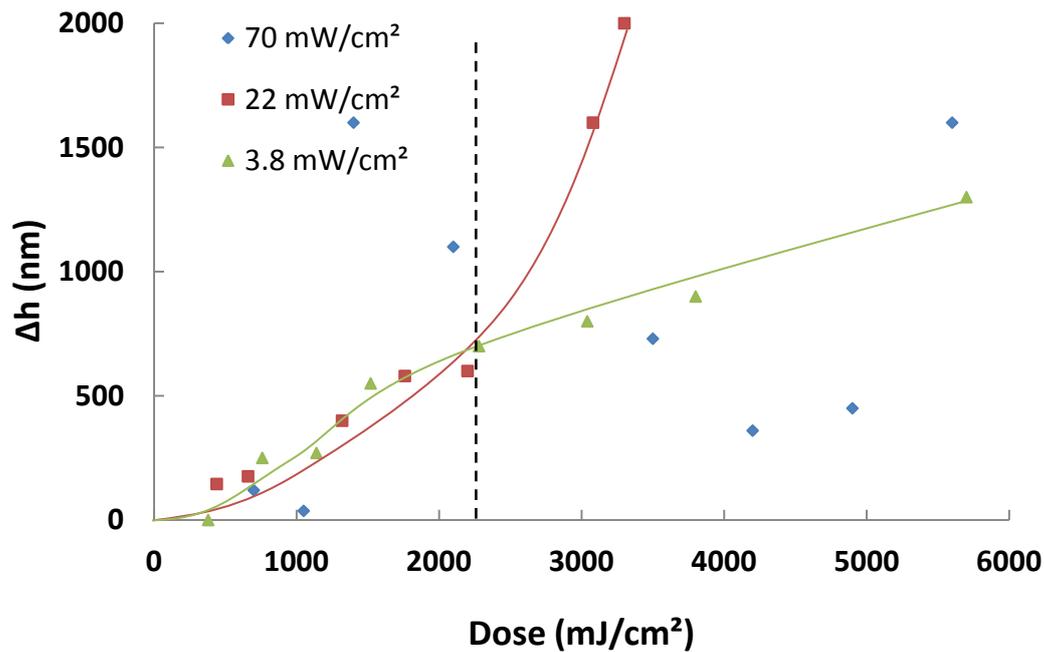


Figure II-22 : Influence de la dose#2 sur la hauteur repolymérisée

Les résultats présentés sur la **figure II-22** montrent que le comportement des hauteurs est fortement influencé par la puissance d'irradiation#2.

Lorsque les puissances sont de 3,8 et 22 mW/cm^2 , la **figure II-22** fait clairement apparaître deux domaines :

- pour les doses inférieures à 2000 mJ/cm^2 , une superposition des deux courbes (3,8 et 22 mW/cm^2) est observée avec une évolution linéaire des hauteurs.
- pour les plus fortes doses (>2000 mJ/cm^2), une divergence des deux courbes est observée avec des hauteurs qui évoluent différemment. Ces dernières, ont tendance à évoluer plus rapidement lorsque la puissance est de 22 mW/cm^2 .

Par contre, dans le cas où la puissance d'irradiation#2 est élevée (70 mW/cm^2), aucun contrôle n'est observé.

Cette expérience a permis de mettre en évidence le rôle de l'intensité lumineuse sur l'évolution des microstructures en fonction de la dose de la lampe. Seules les puissances de 3,8 et de 22 mW/cm^2 donnent des résultats intéressants. On constate d'ailleurs que la valeur de 22 mW/cm^2 balaie une gamme plus large de hauteurs allant de 200 à 2000 nm. C'est pour cette raison, que cette puissance est retenue pour la suite des expériences.

On constate donc qu'une nouvelle fois, les conditions qui correspondent à une forte production de radicaux sont défavorables à un bon contrôle spatial de la polymérisation. Ce résultat est cohérent avec celui observé sur l'influence du temps de première polymérisation et sera discuté par la suite.

b) Polymérisations séquentielles

Un comportement relativement linéaire de croissance du polymère en fonction du temps d'irradiation est observé quand les conditions d'irradiation sont optimisées. On peut donc imaginer qu'une deuxième repolymérisation doit donner un résultat, en terme de hauteur, équivalent à celui obtenu lors de la première repolymérisation. C'est ce point que nous vérifions ici. Il est particulièrement important pour aller vers des structures multicouches avec la possibilité de modifier la nature du monomère entre chaque couche.

Comme illustré sur la **figure II-23**, une première marche de polymère est préparée dans une première étape par polymérisation durant 50 s d'irradiation avec du TMPTA (Δh_1 env. 250 nm). Puis une deuxième polymérisation a été réalisée à travers un masque (Δh_2) par-dessus le TMPTA polymérisé pour former un polymère à trois couches. Dans un autre cas, la polymérisation est directement réamorcée par-dessus le film d'E605/AA réticulé (Δh_1) pour obtenir un polymère à deux couches. L'épaisseur du film d'E605/AA est de l'ordre de quelques micromètres.

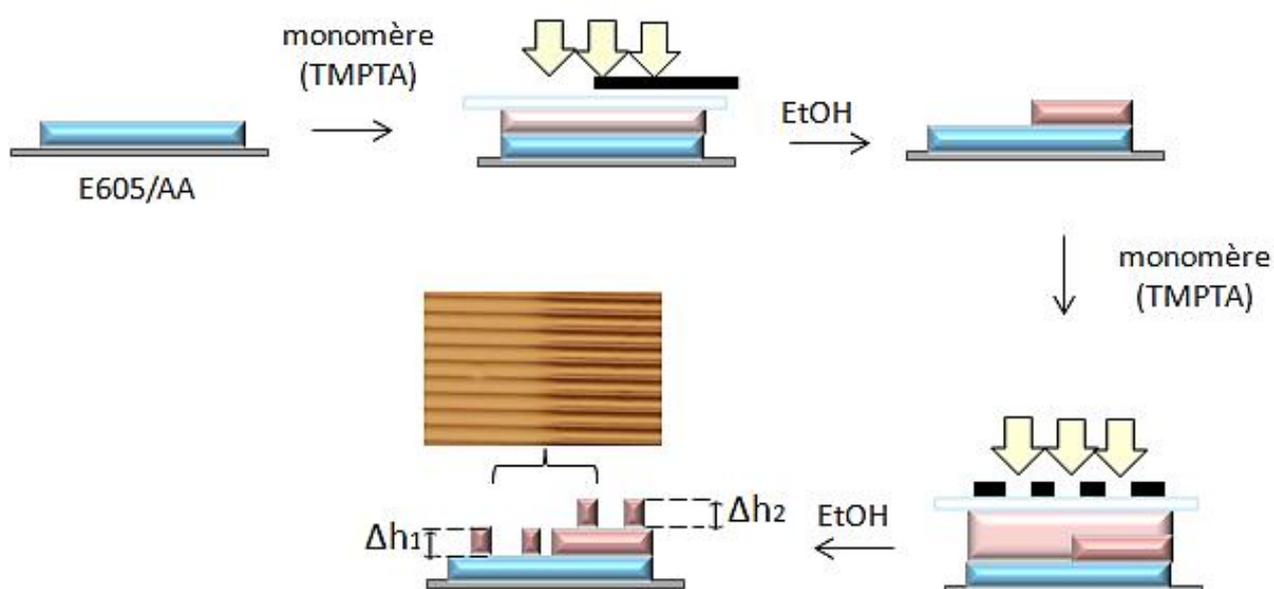


Figure II-23 : Protocole pour observer l'efficacité de polymérisations successives

Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

Cette expérience a été réalisée pour différents temps d'irradiation#2 et les résultats d'efficacité sont présentés sur la **figure II-24**. On remarque que les hauteurs des microstructures augmentent en fonction du temps d'irradiation dans les deux cas. La première repolymérisation (Δh_1) et la deuxième (Δh_2) ont des comportements similaires. Les résultats présentés montrent que le système perd peu en efficacité lors d'une troisième irradiation.

Ainsi, les conditions optimales sélectionnées lors de la première irradiation, permettent d'avoir une bonne réactivation de la polymérisation ce qui signifie également que les conditions optimisées définies précédemment permettent de limiter les réactions parasites de recombinaison conduisant à des produits non-réactivables.

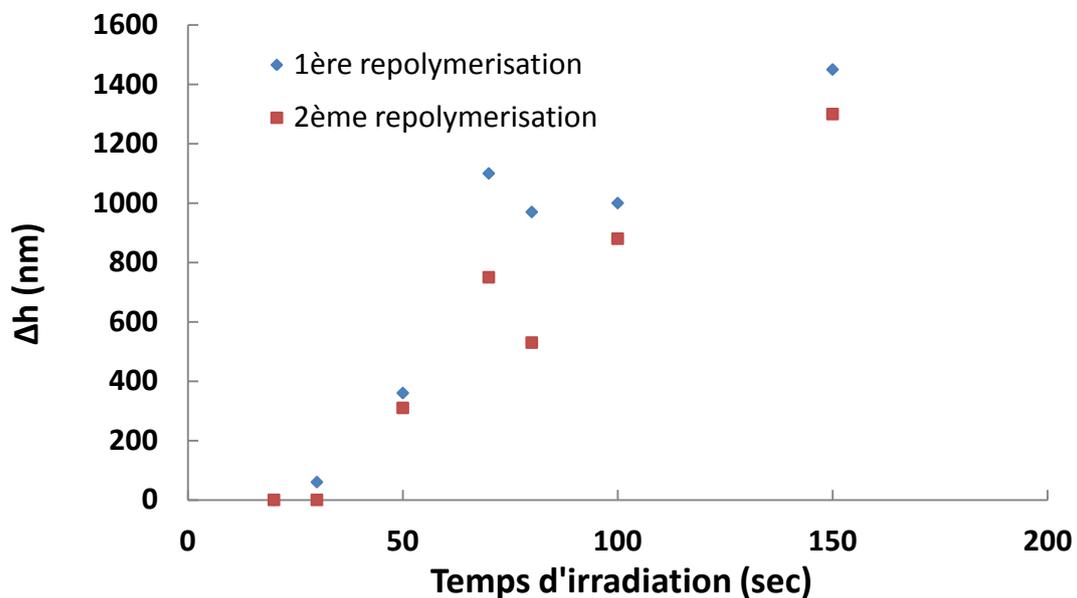


Figure II-24 : Efficacité de polymérisations successives au cours de l'irradiation : comparaison des hauteurs polymérisées lors d'une polymérisation#2 et #3 (365 nm, 22 mW/cm²)

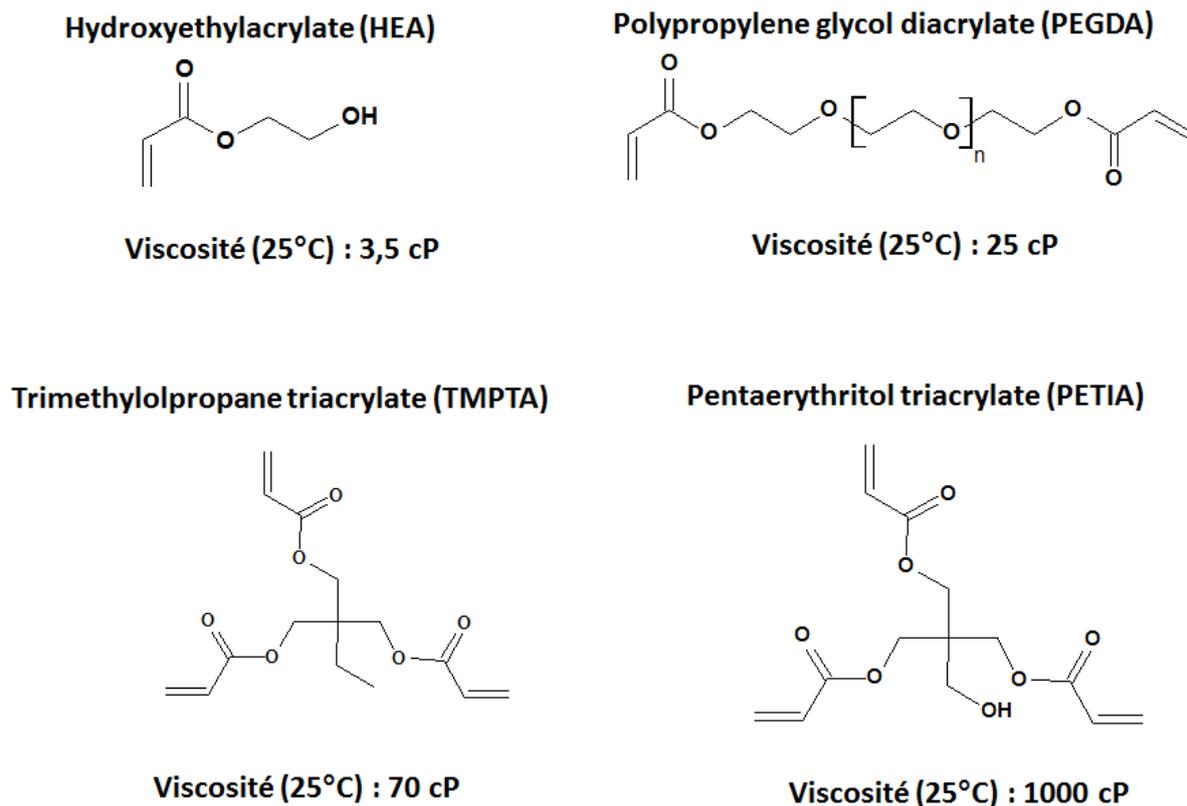


Figure II-25 : Structure moléculaire des monomères

L'AA a la capacité de réamorcer des polymérisations successives sous irradiation ce qui donne lieu à la fabrication de microstructures complexes multicouches. Le système perd peu en efficacité même pour des hauteurs supérieures à 1 μm . Ceci montre que la réaction de polymérisation se déroule dans des conditions favorables qui garantissent un contrôle spatial.

c) *Rôle des monomères*

De même que le monomère #1 a montré une influence sur le résultat de polymérisation, on étudie ici le rôle du monomère #2 (**figure II-25**). Un des objectifs est de montrer que ce procédé permet de greffer une large gamme de monomères acrylates sur le premier film de polymère.

La **figure II-26 a** montre l'évolution des hauteurs en fonction du temps d'irradiation pour quatre monomères qui ont été choisis car ils possèdent des viscosités et des fonctionnalités différentes (**figure II-25**) : le PETIA, le TMPTA, le HEA et le PEGDA. Ces réactions ont été réamorçées en utilisant les conditions optimales vues précédemment. La **figure II-26 a**, montre une augmentation contrôlée

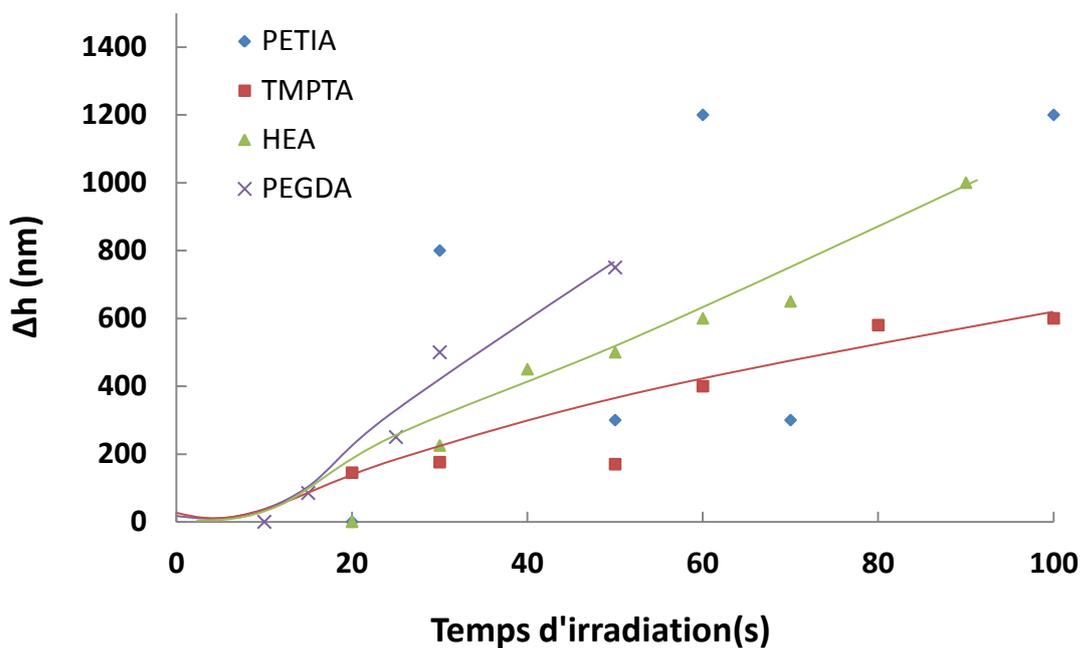
des tailles des microstructures avec le temps d'irradiation pour tous les monomères sauf pour le PETIA.

Les comportements très différents du TMPTA et du PETIA permettent de tirer des conclusions sur certains paramètres importants pour contrôler la repolymérisation. Le TMPTA et le PETIA sont tous les deux des monomères trifonctionnels, leurs différences résident dans la présence d'un groupement hydroxyl. Ce dernier influence très fortement la viscosité. En effet, la viscosité du PETIA est de 1000 cP alors que celle du TMPTA est de 70 cP. Ainsi le TMPTA présente une viscosité beaucoup plus faible, du même ordre de grandeur que le HEA et le PEGDA (**figure-II 25**). Il semblerait donc que la viscosité du monomère#2 soit un paramètre important. Pour confirmer cette hypothèse, l'expérience suivante a été réalisée : celle-ci consiste simplement à diluer le PETIA dans l'acétonitrile (solvant), les résultats sont présentés sur la **figure II-26 b**. On s'aperçoit sur cette figure qu'un bon contrôle de l'épaisseur polymérisée est alors observé quand le PETIA est dilué. Ce résultat prouve que ce n'est pas la nature chimique du PETIA qui est en jeu mais confirme que le facteur de la viscosité est important. A noter que la dilution du monomère influe aussi dans cette dernière expérience et contribue au contrôle de l'épaisseur polymérisée.

Pour comprendre le rôle de la viscosité, il faut revenir au mécanisme moléculaire supposé pour la NMP2. Le contrôle de la repolymérisation est conditionné par l'efficacité de la réaction de recombinaison de la paire de radicaux par rapport à la cinétique de propagation de la polymérisation radicalaire. Dans un milieu très visqueux, la recombinaison des deux radicaux après addition sur un monomère est moins efficace. Ainsi nous pouvons expliquer la perte du contrôle comme dans le cas du PETIA pur.

Ce résultat démontre par ailleurs qu'une large gamme de monomère peut être utilisée. Ce point sera développé plus en avant par la suite.

a)



b)

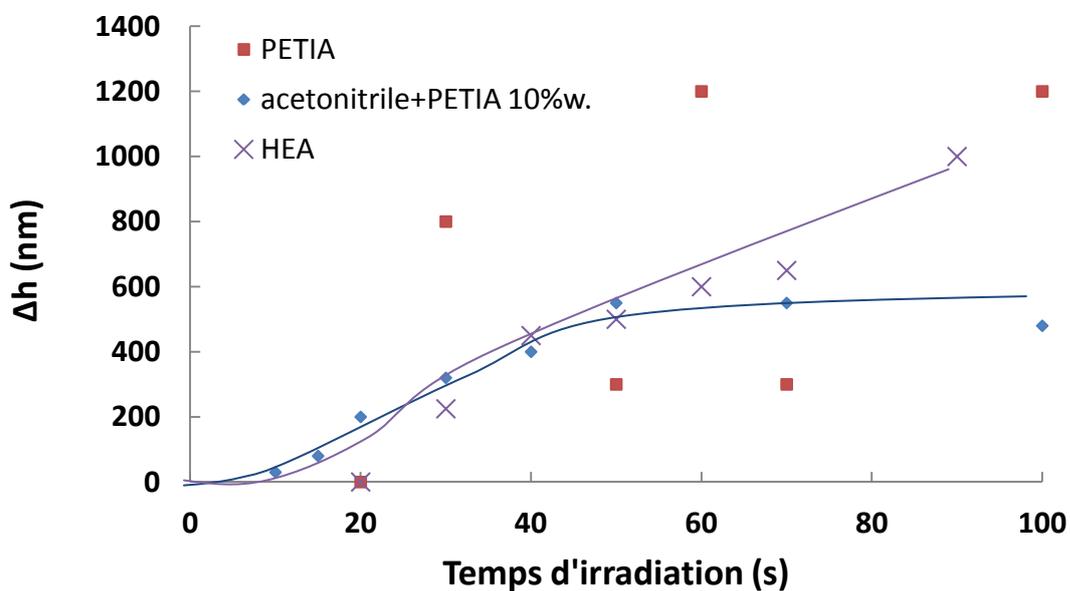


Figure II-26 : a) Influence du monomère#2 sur la polymérisation#2. b) Influence de la viscosité sur la repolymérisation pour de PETIA (pur et dilué) ($P=22\text{mW}/\text{cm}^2$, 365 nm)

3. Influence du dioxygène

a) *Sur l'étendue de la polymérisation*

Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, il est bien connu que les réactions de polymérisation radicalaire sont fortement influencées par la présence du dioxygène dans le milieu réactionnel.^{125,126} Pour cette raison, les synthèses macromoléculaires en chimie radicalaire contrôlée se font sous atmosphère inerte afin d'éliminer cette voie de terminaison.

Dans le contexte de microstructuration en film mince, il n'est pas souhaitable de travailler en milieu inerte (sous diazote ou argon) pour des raisons purement pratiques car cela supposerait de sensiblement complexifier le montage expérimental et la procédure de microfabrication. Sur la base de la démonstration d'une forte sensibilité de l'alcoxyamine au dioxygène (prouvée par les cinétiques de polymérisation sous air qui ont été montrées en début de ce chapitre), il est important de montrer l'impact de ce paramètre lors de la repolymérisation.

A noter toutefois que les inhibiteurs de polymérisation qui sont en général présents dans les monomères commerciaux n'ont pas été éliminés pour plus de commodité.

Dans l'expérience suivante, la polymérisation#2 a été conduite dans une chambre où l'air a été remplacé par de l'argon. Un temps de dégazage de 30 min a été respecté pour éliminer le dioxygène présent dans la chambre et aussi celui dissous dans le film de monomère. A noter que la polymérisation #1 a été menée dans les conditions habituelles, et donc en conditions laminées. Nous avons représenté sur la **figure II-27** les évolutions de Δh avec et sans dioxygène.

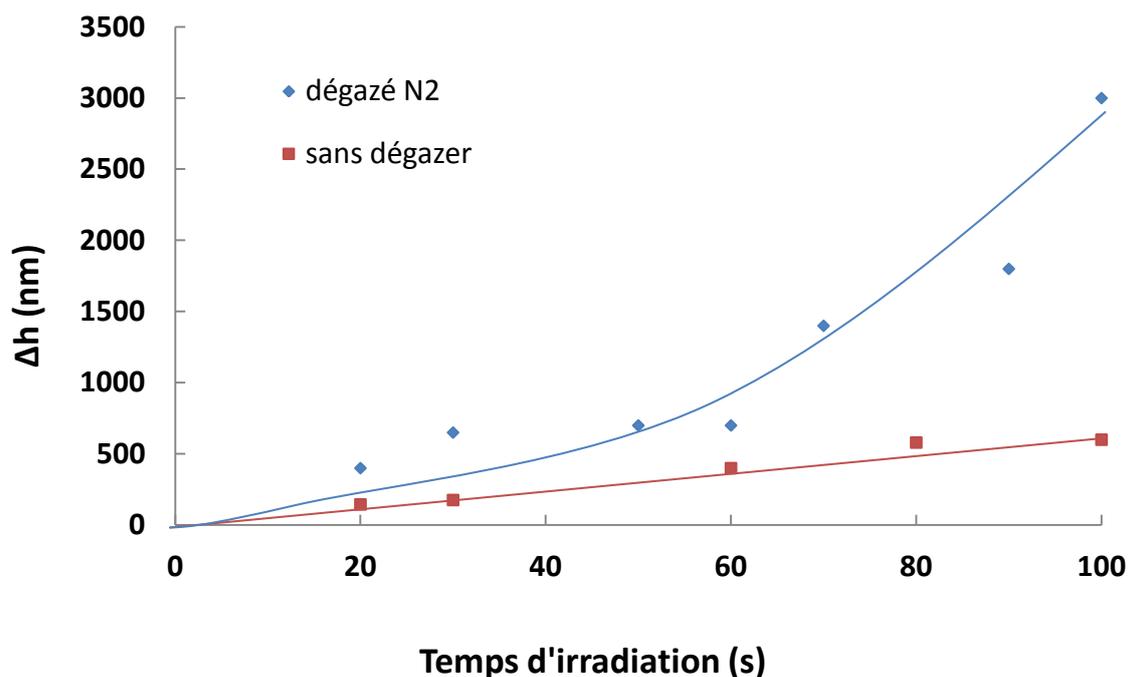


Figure II-27 : Influence du dioxygène sur un film d'E605/AA réamorcé au TMPTA, $P\#2=22 \text{ mW/cm}^2$

On remarque que la polymérisation est plus efficace lorsque celle-ci se déroule en absence du dioxygène. Cette différence est flagrante pour des temps d'irradiation#2 longs. Ce résultat est cohérent car sans dioxygène, les réactions de polymérisation radicalaires sont ainsi favorisées. Toutefois, les conditions sans dioxygène permettent un bon contrôle de l'épaisseur polymérisée, ce qui signifie que le confinement spatial de la polymérisation est bien réalisé selon le mécanisme moléculaire de NMP2 présenté en préambule et que l'effet inhibiteur du dioxygène participe au confinement mais il n'est pas prépondérant. On verra par la suite, avec des irradiations laser (donc avec des plus fortes densités de puissance) qu'il peut en être différemment.

Au final, si l'effet du dioxygène est démontré, il ne semble pas pertinent de complexifier le dispositif expérimental et la procédure pour effectuer la polymérisation en absence du dioxygène. Les conditions laminées (ie : avec une plaque de couverture) constituent un bon compromis pour réaliser le contrôle spatial de la polymérisation.

b) *Bilan : mécanismes et conditions de confinement de la réaction*

A travers cette approche non conventionnelle d'étude de la réaction de photopolymérisation radicalaire contrôlée sous forme de film mince en présence du dioxygène, les résultats obtenus en fonction de divers paramètres ont permis de confirmer les mécanismes moléculaires impliquant l'AA.

Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

En effet, comme représenté sur la **figure II-28 a**, dans le cas où les conditions de polymérisation sont optimales (puissances modérées, faible viscosité), on observe un bon contrôle des hauteurs des microstructures en fonction du temps d'irradiation^{#2}. Ces conditions sont celles qui garantissent des réactions de recombinaison des radicaux compétitives avec les réactions de propagation.

Par contre lorsque les conditions d'irradiation sont plus fortes, beaucoup de radicaux sont générés durant la polymérisation^{#2} et ceci entraîne une perte du contrôle (ex : $P=70 \text{ mW/cm}^2$). Un mécanisme de diffusion des espèces radicalaires dans le monomère semble être alors possible, ce qui permettrait d'expliquer une repolymérisation mais sans garantir une liaison covalente avec le premier film. Les structures polymères ainsi formées peuvent alors être éliminées pendant le développement, comme illustré sur la **figure II-28 b**. Cette hypothèse permet alors d'expliquer le caractère aléatoire des épaisseurs mesurées dans de telles conditions.

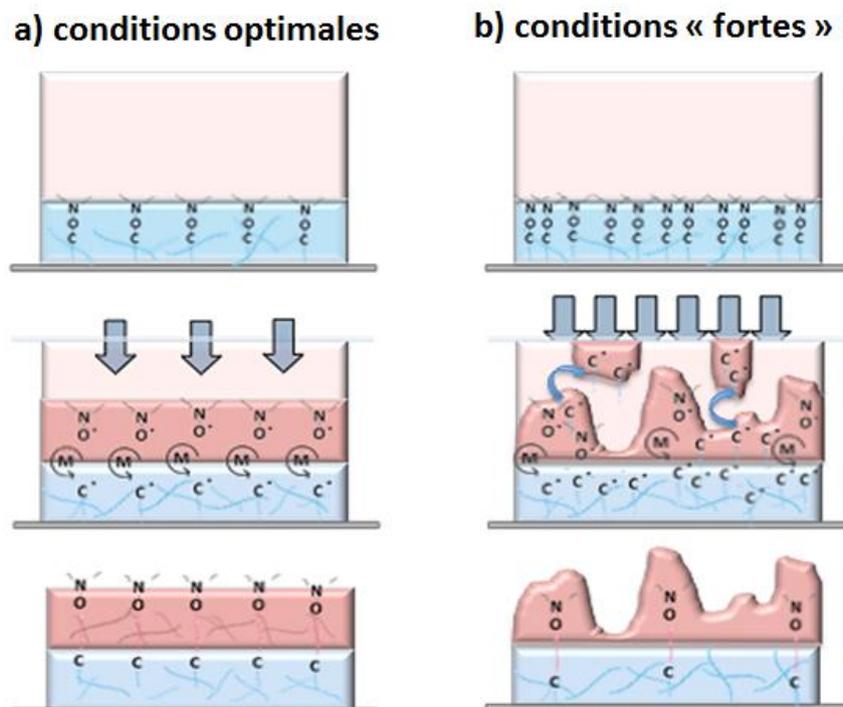


Figure II-28 : Procédé de polymérisation. a) Conditions optimales (1^{ère} irradiation : 50 s, 22mW/cm², monomère peu visqueux, faibles puissances d'irradiation). b) Conditions avec forte intensité, viscosité élevée du monomère

À travers ces résultats, nous avons déterminé les conditions idéales de la polymérisation^{#1} et ^{#2} qui permettent un bon contrôle de l'épaisseur repolymérisée ainsi qu'un confinement latéral, dans une large gamme d'épaisseur, allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns, et ce,

uniquement en ajustant le temps d'irradiation. Dans la partie qui suit, nous allons décrire quelques applications possibles de ce procédé.

4. Applications à la fabrication d'objets multifonctionnels complexes

a) *Modification des propriétés de surface d'un film polymère*

- **Fonctionnalisation par un monomère pour modifier l'énergie de surface**

Un premier cas de figure pour lequel le procédé développé est très intéressant consiste à utiliser la repolymérisation pour modifier la chimie de surface du polymère préparé dans une première étape. On peut alors imaginer choisir le premier monomère pour optimiser les propriétés du premier film de polymère (propriétés mécaniques de dureté, d'élasticité, propriétés d'adhésion, biodégradabilité, etc....) et venir greffer dans une deuxième étape un deuxième monomère, sous forme de film très mince qui aura pour but de modifier la chimie de surface sans affecter de façon significative les propriétés du premier film.

L'exemple montré ici consiste à modifier le caractère hydrophile/hydrophobe par une repolymérisation avec différents monomères.

Pour cela, un film d'E065/AA a été irradié 50 s à 22 mW/cm² à 365 nm et par-dessus ce film réticulé sont déposés différents monomères acrylates (TMPTA, HEA ou PETIA).

La seconde polymérisation est menée durant 100 s à 22 mW/cm². Cette seconde polymérisation est faite de façon homogène, sans masque, afin de générer un film étendu dont on pourra mesurer l'angle de contact avec l'eau. Les angles de contact ont été déterminés à la suite de trois essais sur un même échantillon. L'angle de contact du film E605/AA est de 80° et après la polymérisation#2 il est respectivement de 55°, 62° et 70°, pour une fonctionnalisation avec le, l'HEA, le PETIA et le TMPTA (**figure II-29**). Cette expérience montre qu'il est possible de changer la chimie de surface d'un matériau.

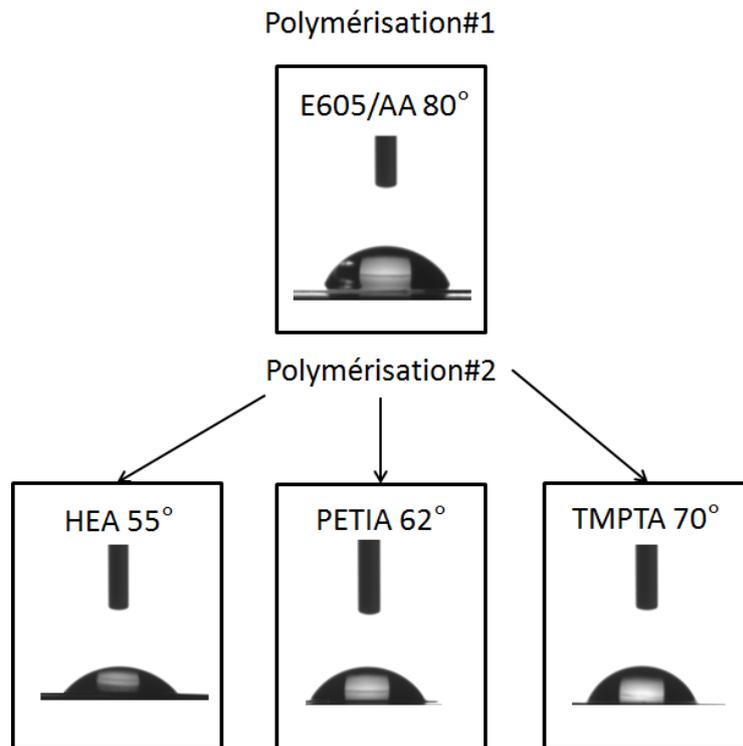


Figure II-29 : Valeurs des angles de contacts d'une goutte d'eau après refonctionnalisation du film d'E605/AA avec différents monomères acrylates

Pour la gamme de monomère choisie, les valeurs des angles de contact varient dans une gamme relativement serrée. Ces valeurs sont en accord avec les valeurs attendues. A noter que même une faible variation de cet ordre de grandeur présente des intérêts en biologie. En effet, les biofilms sont extrêmement sensibles au caractère hydrophile/hydrophobe de la surface et des comportements très différents de développement peuvent être observés pour des valeurs aussi proches, ce qui donne une possibilité d'application de cette technologie.¹²⁷

- **Vers des surfaces hydrophobes : fonctionnalisation par un monomère fluoré**

Dans cette partie, le premier film de polymère (irradié 50 s, 22 mW/cm²) a été réamorcé avec un monomère acrylate fluoré, il s'agit du pentafluoropropylmethacrylate (PFPPMA). La polymérisation#2 s'est faite durant 30 min à 56 mW/cm². La fonctionnalisation de surface du polymère a été vérifiée par trois moyens :

- Analyse d'angle de contact : Initialement, le film à base d'E605/AA possède un caractère hydrophile (**figure II-30**). Après polymérisation avec le PFPPMA, la surface devient hydrophobe avec un angle de contact avec l'eau de 120°, ce qui est une première preuve du greffage du monomère fluoré sur la surface.

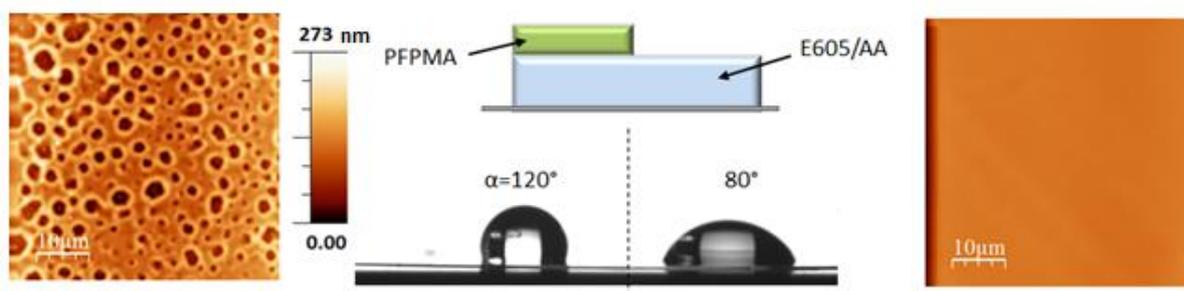


Figure II-30 : Analyse d'angle de contact et image AFM du film d'E605/AA irradié 50 s à 22 mW/cm^2 et du film d'E605/AA réamorçé au PFPMA, 30 min, 56 mW/cm^2

- L'analyse XPS (*X-Ray Photoelectron spectroscopy*) : les analyses XPS mettent en évidence la présence d'atomes de fluor après fonctionnalisation. Les résultats des analyses sont présentés sur la **figure II-31**. Le film ne contenait pas de fluor avant polymérisation. On a donc là une autre preuve de la fonctionnalisation.

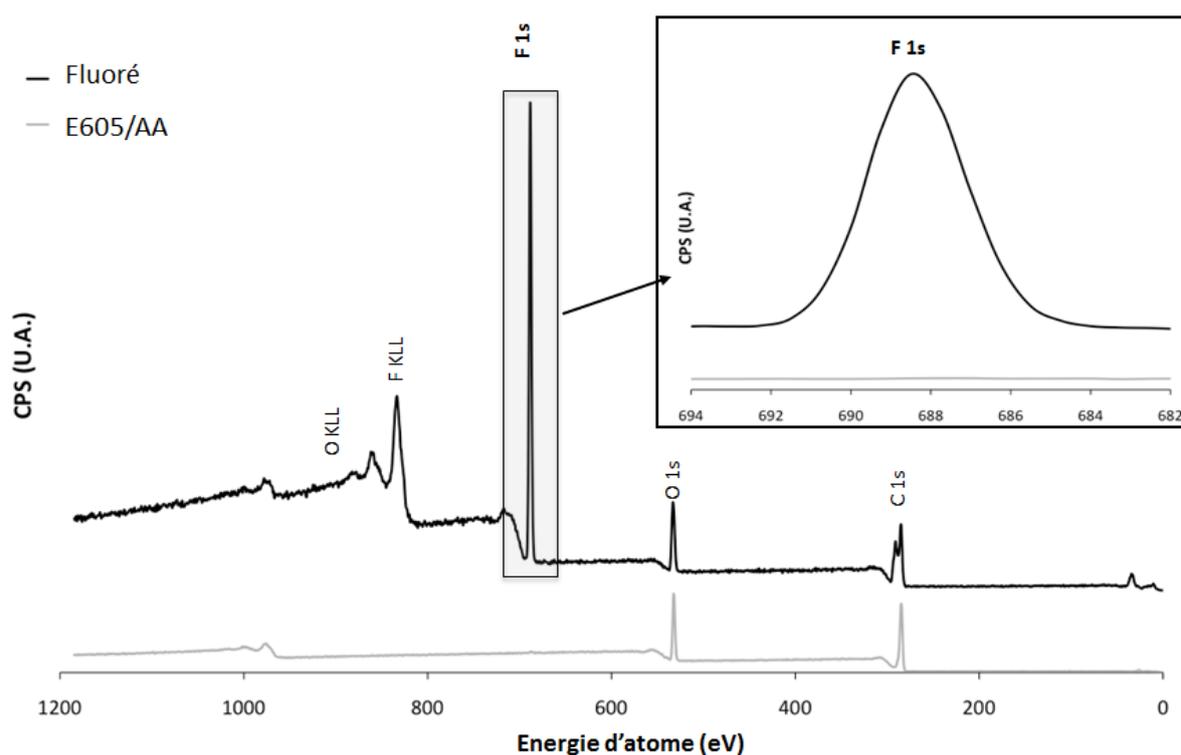


Figure II-31 : Analyse XPS d'un film d'E605/AA après fonctionnalisation au PFPMA¹²⁸

Microstructures produites par NMP2 par projection de masque en UV

- Image AFM : L'AFM permet d'observer l'état de surface du film avant et après la polymérisation#2 par le PFPMA. Sur la **figure II-30**, on remarque que la surface devient rugueuse après l'irradiation, avec l'apparition de cavités relativement homogènes en taille à la surface du film de polymère. Ce résultat est très différent des résultats obtenus pour d'autres monomères non-fluorés pour lesquels des rugosités de surface très faibles ont été obtenues en conditions de photopolymérisation homogène. Une telle structuration peut s'expliquer par un emprisonnement de bulles d'air à l'interface polymère/monomère fluoré, à cause de l'incompatibilité chimique entre le polymère et le monomère. Un tel phénomène pourrait être éliminé par un dégazage préalable à l'irradiation. A noter si une telle voie de microstructuration spontanée est maîtrisée, elle pourrait aussi être utilisée pour générer des surfaces superhydrophobes.

Les résultats présentés dans ce paragraphe montrent qu'une surface de polymère peut aisément être fonctionnalisée par un deuxième monomère présentant des propriétés chimiques très différentes. Le greffage est covalent ce qui permet au film fonctionnalisé de résister à l'étape de développement. Un avantage déterminant de la voie développée est donc de permettre la fabrication des systèmes polymères multicouches avec liaisons covalentes entre les couches. De surcroît, la possibilité d'une photoréticulation garantit un contrôle spatial de la polymérisation et l'accès à une surface fonctionnelle microstructurée.

- **Monomère luminescent**

Le dernier exemple présenté dans cette partie est la possibilité de fonctionnaliser le film de polymère avec divers monomères luminescents (**figure II-32**) pour des applications en optique, photonique ou capteurs de fluorescence. Par-dessus le film réactivable est déposé :

- Un mélange qui contient une molécule fluorescente (Rhodamine) dissoute dans un monomère acrylate (PETIA)
- Un monomère acrylate luminescent (monomère de Ruthénium) dissous à 1/3 en masse dans l'acétonitrile

Ces deux molécules absorbent et émettent à des longueurs d'ondes différentes. La vérification de la luminescence de ces surfaces a été faite par microscopie confocale. Cette technique permet d'émettre une longueur d'onde (λ_{em}) sur la surface et d'observer sa réponse à travers sa longueur d'onde d'excitation (λ_{ex}).

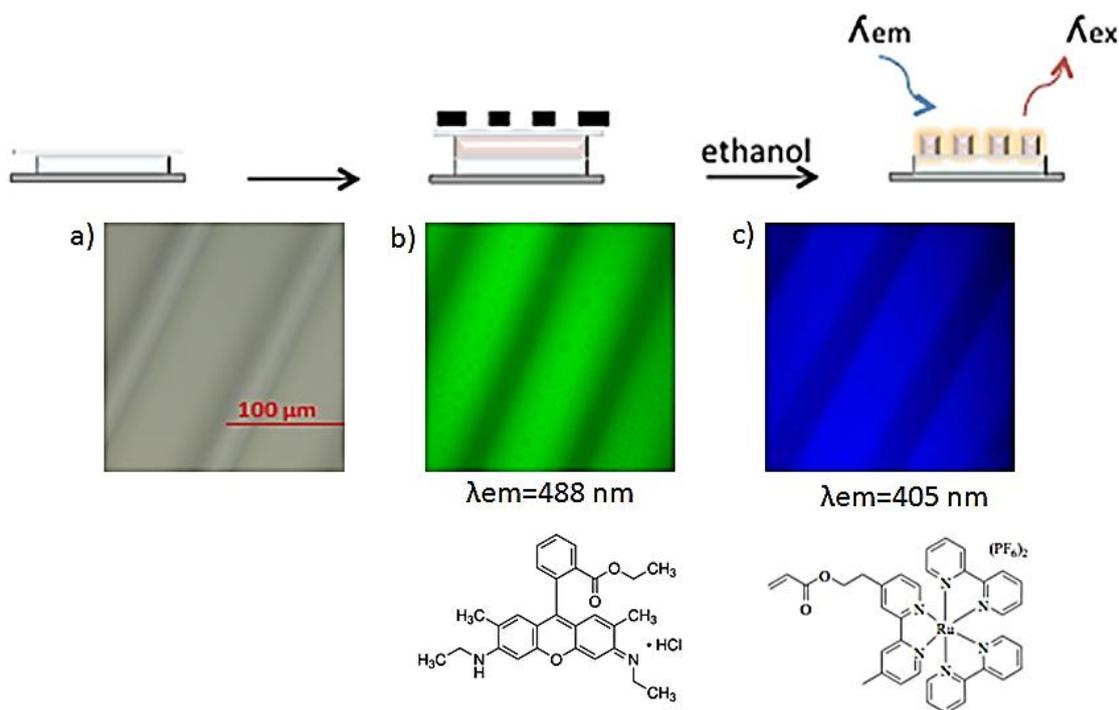


Figure II-32 : Fonctionnalisation avec des composés luminescents. a) Image microscope optique de la structure Rhodamine/PETIA, et images en microscopie confocale des microstructures. b) Rhodamine/PETIA. c) Monomère de Ruthénium

Ainsi, il est possible de fonctionnaliser localement une surface par un film luminescent dont l'épaisseur de repolymérisation dépend uniquement du temps d'irradiation#2.

b) Post-fonctionnalisation de microstructures

Une autre configuration pour laquelle la NMP2 peut être avantageusement mise à profit consiste à utiliser le caractère vivant du polymère pour le fonctionnaliser de façon homogène dans une deuxième étape photochimiquement ou thermiquement. Comme illustré sur la **figure I-33**, il est possible de préparer par un procédé de photolithographie classique, des microstructures polymères en utilisant les propriétés de photoamorçage de l'AA. Ces structures peuvent ensuite, par simple contact avec un second monomère et par irradiation UV, être fonctionnalisées de façon homogène.

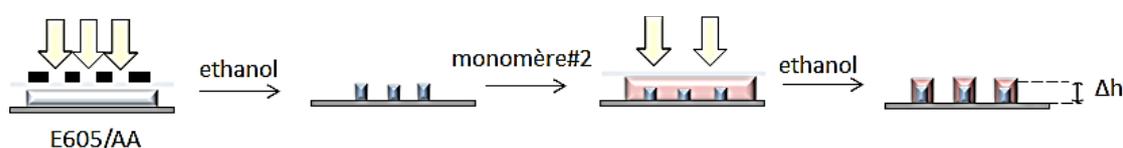


Figure II-33 : Procédé de lithographie par projection de masque pour former un polymère structuré à base d'E605/AA

a) Structuration par photolithographie

Pour illustrer cette possibilité, des structures réactivables ont été réalisées par lithographie à base d'E605/AA.

Après une irradiation de 50 s à 22 mW/cm^2 l'échantillon est rincé à l'éthanol. Les épaisseurs des microstructures ont été mesurées par AFM avant d'être fonctionnalisées avec un monomère#2. Le TMPTA a été déposé sur les structures et la réaction de polymérisation a été amorcée dans ce cas par la lumière.

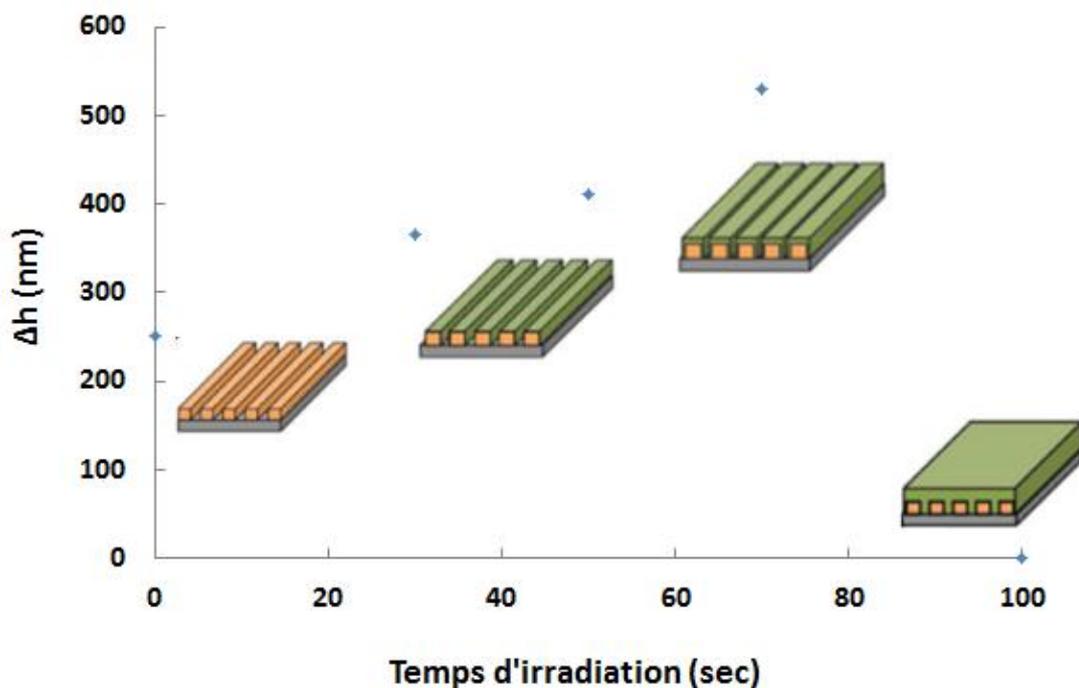


Figure II-34 : Préstructuration du film par lithographie puis restructuration par voie photochimique (TMPTA), $P=22 \text{ mW/cm}^2$

La **figure II-34** montre une augmentation des hauteurs des structures durant 80 s d'irradiation. Cette augmentation montre la repolymérisation sur la surface des microstructures. Ensuite, les hauteurs mesurées diminuent jusqu'à zéro. A cette valeur, le film n'a plus de microstructure, il est posséd une surface lisse. Des « ponts » se sont formés entre les structures. Cette observation prouve que la repolymérisation est isotrope, ce qui est logique.

Ces deux techniques de polymérisation sont complémentaires et elles permettent une fonctionnalisation rapide et efficace de différents monomères.

b) Structuration par nanoimprint

La structuration initiale n'est pas limitée à un procédé de photolithographie. On montre ici que le premier film peut également être structuré par un procédé de moulage UV (UV-nanoimprint) (**figure II-35**).

Dans cet exemple, nous allons faire une surface préstructurée à base d'E605/AA que nous allons ensuite fonctionnaliser.

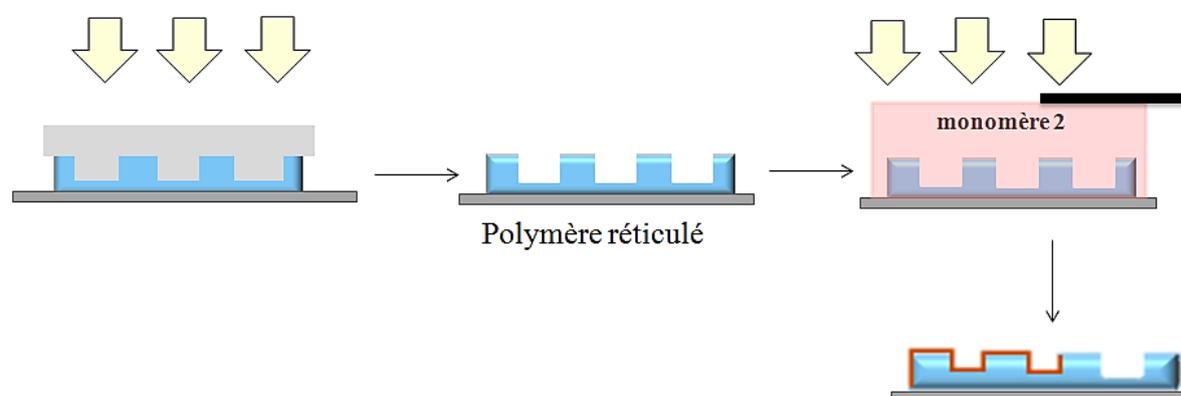


Figure II-35 : Principe de la préstructuration du film d'E605/AA par nanoimpression

Pour ce faire, comme représenté sur la **figure II-35**, une goutte d'E605/AA est déposée sur un substrat puis elle est irradiée 50 s à 22 mW/cm^2 à travers un moule microstructuré transparent, formant ainsi un polymère structuré réactivable sous irradiation. Par simple ajout d'un monomère#2 (ici le TMPTA), l'échantillon a été refonctionnalisé. La **figure II-36** montre un exemple de motif, l'épaisseur repolymérisée dépend uniquement du temps d'irradiation#2, qui est d'environ 200 nm. Malgré cette épaisseur de polymère rajoutée, la structuration de la surface a été conservée.

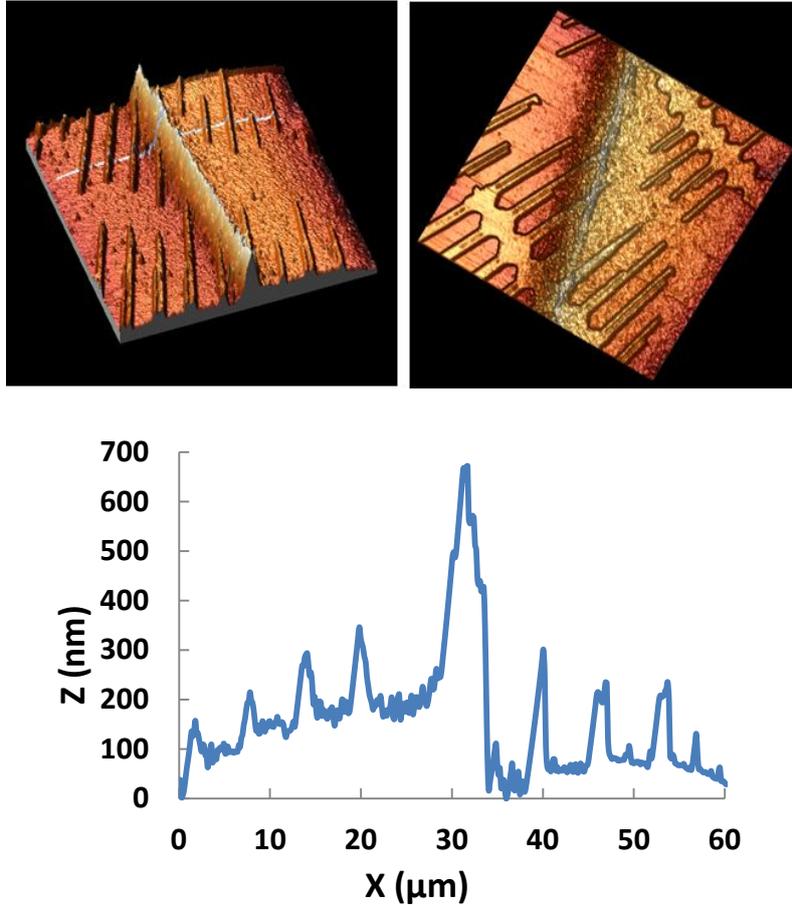


Figure II-36 : Image et profil AFM de structure faite par moulage puis fonctionnalisée

Cet exemple, montre encore une fois que ce système peut être employé pour varier les structures et les fonctionnalisations de surfaces. Appliqué à la nanoimpression UV, cette technique apparaît très intéressante car elle permet de découpler le choix du monomère utilisé pour faire l'impression de celui qui confère les propriétés de surface des structures finales. Le premier monomère peut ainsi être choisi pour optimiser la résolution, les propriétés mécaniques ou le démoulage par une faible adhésion. Le deuxième monomère pourra être choisi pour des propriétés d'énergie de surface, de biocompatibilité, etc... Ceci permet d'ouvrir des possibilités nouvelles basées sur cette technique de micro-nanostructuration.

- **Repolymérisation thermique**

La fonctionnalisation est toujours photochimique dans les exemples montrés jusqu'à présent. Dans la problématique de fonctionnalisation de surfaces microstructurées, il peut être intéressant de pouvoir

procéder à cette étape par voie thermique. Un des cas intéressants est lorsque le monomère #2 n'est pas transparent à 365 nm, ou s'il porte une fonction sensible à une telle longueur d'onde et donc susceptible d'être dégradé. Or, il est connu que les alcoxyamines peuvent aussi générer des radicaux lors de chauffages à des températures supérieures à 120°C. Ainsi, la molécule AA peut amorcer une polymérisation par des procédés photochimiques ou thermiques.

Des structures à base d'E605/AA sont réalisées par lithographie dans les conditions habituelles (irradiation 50 s, 22 mW/cm²) (**figure II-33**). Initialement les épaisseurs des microstructures ont été mesurées par AFM, elles sont d'environ 300 nm. Ensuite le TMPTA est déposé sur ces motifs et l'ensemble est chauffé à 120°C. Comme représenté sur la **figure II-37**, les hauteurs des structures augmentent au bout de 2 min puis elles diminuent. Cette décroissance est due à des « ponts » en polymère qui se forment entre les microstructures, comme observé précédemment.

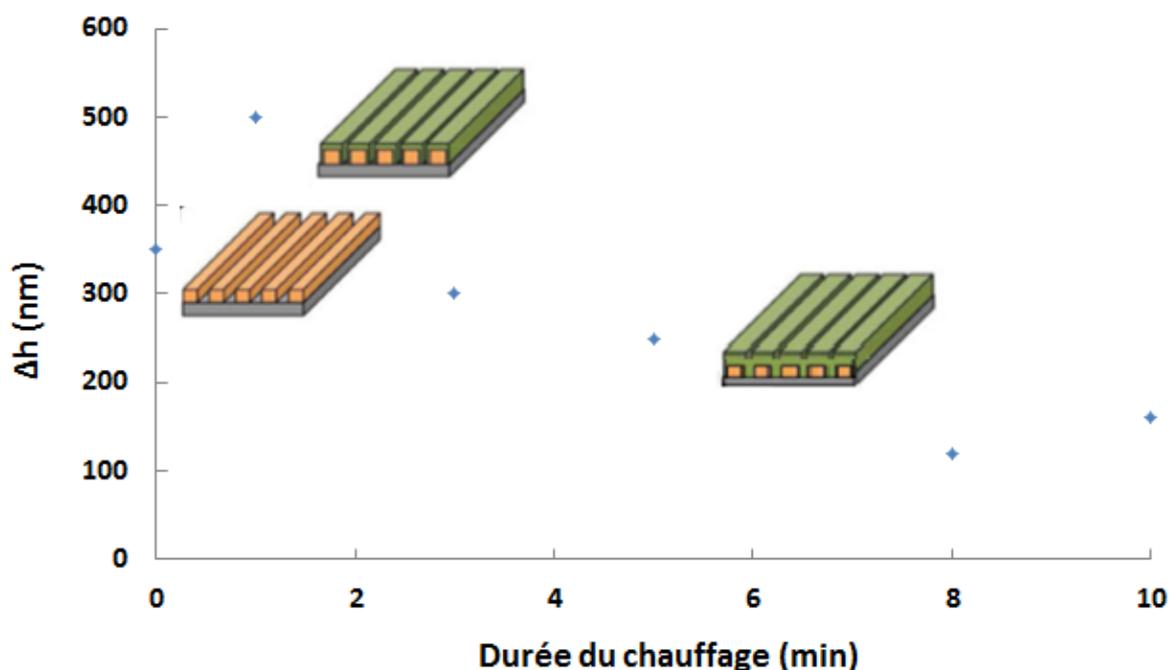


Figure II-37 : Evolution des hauteurs des structures par repolymérisation thermique à 120 °C

La possibilité d'une repolymérisation activée thermiquement est ainsi démontrée. Ces exemples ont pour but de montrer les possibilités ouvertes grâce à l'utilisation de la NMP2.

D. **Conclusion**

Une étude de la microstructuration par NMP2 a été menée. Elle nous a permis de comprendre l'effet des principaux paramètres qui interviennent lors de la réaction de photopolymérisation. Le caractère "vivant" et "contrôlé" de la réaction de repolymérisation amorcée par l'AA, tels que définis dans le chapitre I, ont pu être vérifiés, dans des conditions optimisées.

L'observation de la taille des structures en fonction du temps d'irradiation nous donne des informations sur la chimie du système. À travers les variations de la puissance, du monomère ainsi que de la viscosité, nous avons pu fixer les conditions optimales servant à former des copolymères microstructurés avec des épaisseurs très variables. Ainsi nous avons déterminé les paramètres qui permettent le contrôle spatial et temporel de NMP2 sous forme de film à travers le suivi de Δh en fonction du temps d'irradiation. Les outils mis en place dans cette partie ont permis de comprendre les mécanismes de polymérisation dans un film réticulé.

De plus, nous avons montré la possibilité de former des polymères avec des architectures complexes (par lithographie) ainsi que la fabrication de structures composées de différents monomères. Enfin, la possibilité de réamorcer plusieurs polymérisations successives permet d'aller vers des polymères composés de multi-couches.

Une conclusion importante est qu'il faut privilégier des conditions de polymérisation « douces » pour avoir un bon contrôle de l'épaisseur du polymère. Le dioxygène présent dans le milieu joue un rôle sur le confinement vertical de la repolymérisation mais son impact est limité et ne justifie pas qu'on mette en place un dispositif expérimental pour le supprimer.

Par la suite, nous allons étudier la polymérisation en utilisant une source d'irradiation laser. Dans ce cas, les densités de puissance sont beaucoup plus élevées, ce qui nous conduit en dehors des conditions optimales définies ici.

CHAPITRE III

Structuration par écriture directe par laser

SOMMAIRE

III. Structuration par écriture directe par laser	91
A. Introduction.....	91
B. Configuration expérimentale	92
1. Fabrication.....	92
2. Caractérisation	94
3. Définition des conditions optimales de repolymérisation	94
a) Différence entre irradiation laser et lampe.....	94
b) Preuve de concept.....	95
c) Influence de la puissance	98
4. Paramètres influençant le contrôle des dimensions.....	100
a) Effet de la dilution du monomère	100
b) Rôle du dioxygène	102
C. Vers des structures complexes formées par NMP2	106
1. Structures multi-chimies	106
2. Structures 3D.....	108
a) Par polymérisations successives.....	108
b) Post-fonctionnalisation d'objets à forts facteurs de forme	110
D. Conclusion	117

III. Structuration par écriture directe par laser

A. Introduction

Le chapitre précédent nous a permis de démontrer le concept de microstructuration de surface de polymère par NMP2. La configuration de projection de masque est intéressante car il est possible, par cette technique, de répliquer très rapidement une forme prédéfinie dans le masque. On a vu que des motifs simples, tels que des réseaux de lignes parallèles constituaient des structures intéressantes pour étudier la réponse du système dans différentes conditions expérimentales et ainsi étudier indirectement la réaction de NMP2.

Le principal inconvénient de cette technique est que pour générer une autre structure, il faut disposer d'un autre masque, ces masques pouvant s'avérer coûteux si la taille des structures est petite et/ou si leur surface structurée est importante. Le procédé d'écriture directe par laser (Laser Direct Write - LDW) permet de contourner cette limitation. Dans ce cas, au lieu de générer l'image du masque par une irradiation unique à travers un masque structuré, l'image à projeter est générée par le passage d'un pinceau laser pour reconstruire l'image point par point. Le dispositif étant piloté par un ordinateur, il est possible de générer et de fabriquer facilement toutes sortes de motifs prédéfinis.

Ce chapitre propose de démontrer que le système composé de l'AA peut être utilisé dans cette configuration de LDW. Au-delà du changement de dispositif expérimental pour effectuer l'irradiation, il est important de constater que les conditions photoniques sont extrêmement différentes entre l'utilisation d'une lampe et un faisceau laser ce qui justifie pleinement de reprendre les points clés de l'étude présentée précédemment. En effet, la densité surfacique de puissance sous le faisceau laser focalisé est de l'ordre de 50 fois plus intense. On a vu dans le chapitre précédent que l'intensité de l'irradiation était un facteur qui influençait de façon importante les résultats en NMP2. Une des questions principales sera donc ici de déterminer dans quelle mesure ce facteur impacte les processus photochimiques.

Enfin, une partie de ce chapitre sera consacrée à démontrer comment cette technique de LDW est intéressante pour générer des structures 2D ou pseudo-3D.

B. Configuration expérimentale

1. Fabrication

Le dispositif expérimental utilisé est schématisé sur la **figure III-1**. Il comporte plusieurs composants :

- La source lumineuse est un laser à diode émettant à 375 nm (Coherent CUBE, 15 mW). La longueur d'onde est donc très proche de celle utilisée dans le chapitre précédent (365 nm). Un dispositif de filtre spatial du faisceau a été mis en place en sortie de laser pour circulariser le faisceau et ainsi obtenir un profil gaussien sous l'objectif de microscope, nécessaire pour garantir une bonne qualité de lignes écrites.

- Le système optique est un microscope Zeiss Axio Observer D1. Deux types d'objectifs ont été utilisés pour fabriquer les microstructures : x40 (NA=0.65) et x100 (NA=1.25). L'objectif x40 est un objectif à air, le x100 est un objectif à immersion et une goutte d'huile est ainsi déposée entre l'objectif et l'échantillon. Le faisceau laser est focalisé à la surface de l'échantillon.

- L'échantillon est placé sur une platine de translation piézoélectrique 3 axes qui permet de déplacer l'échantillon sous le faisceau avec une course maximale de 300 μm . Ce système a été assemblé par l'entreprise Teem Photonics.

- Cette platine de translation est commandée par un ordinateur. Les différents logiciels qu'il comporte remplissent plusieurs tâches : un premier logiciel réalise un dessin 2D avec les trajectoires nécessaires pour générer cette forme à la surface du polymère. Un deuxième logiciel gère le contrôle du système piezo et donc le déplacement de l'échantillon sous le laser.

- Les microstructures fabriquées peuvent être visualisées à l'aide d'une caméra montée sur une des sorties du microscope.

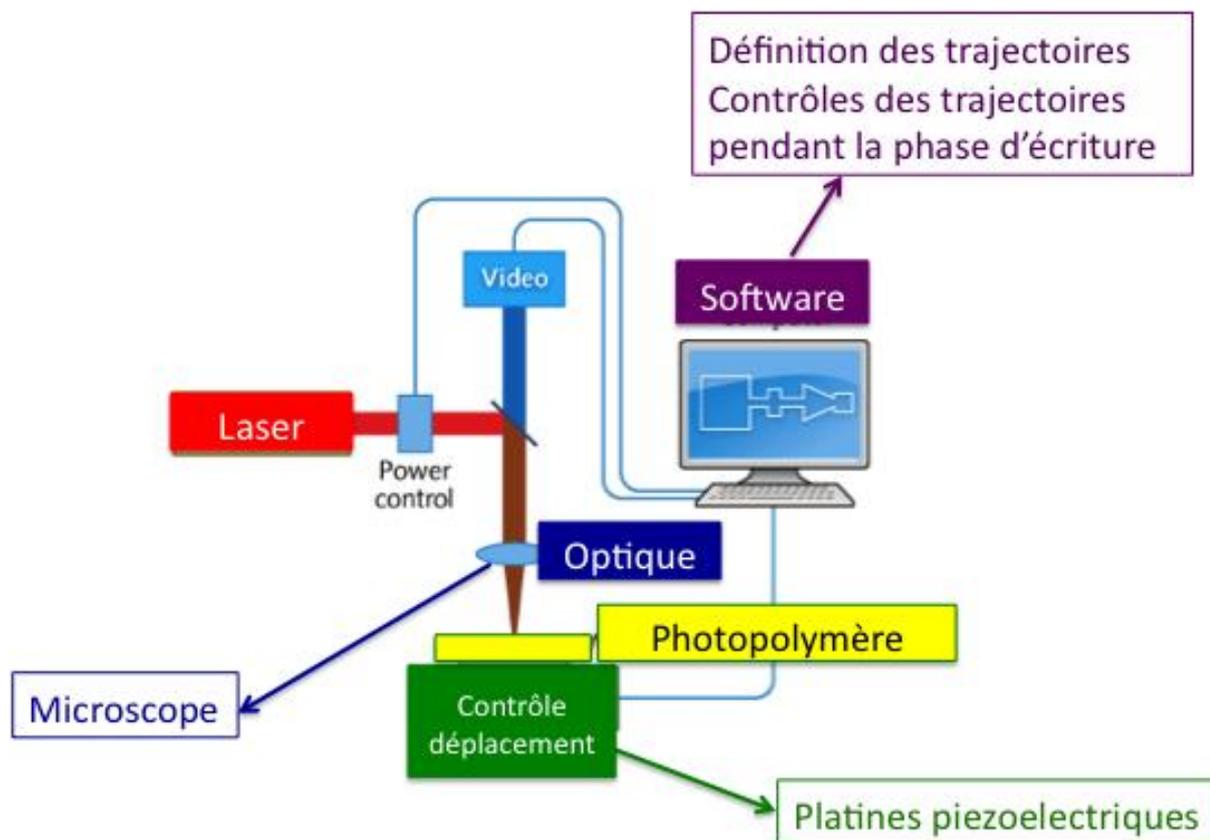


Figure III-1 : Description schématique du montage utilisé pour la polymérisation par écriture directe par laser

Ce dispositif permet ainsi d'élaborer des structures où le contrôle en (x, y) est donné par le faisceau laser et le contrôle en z est obtenu grâce au caractère contrôlé de la réaction de NMP2. Les paramètres ajustables sont la vitesse d'écriture (directement liée au temps d'exposition pour un pixel, minimum 1 ms), la dimension (x et y) des structures et la puissance de l'irradiation.

Préparation des échantillons :

La **figure III-2** montre les étapes nécessaires à la préparation de l'échantillon.

La préparation du premier film de polymère sur le substrat suit la même méthode que dans le chapitre précédent : dans une première étape, une goutte du mélange AA à 1% en masse dans l'Ebecryl 605 (E605/AA) est déposée sur une lamelle de verre. L'échantillon est irradié en laminé sous la même lampe UV que dans le chapitre précédent pendant 50 s à 22 mW/cm^2 (procédure décrite **figure III-2**). Un film de polymère réticulé est ainsi obtenu.

Structuration par écriture directe par laser

Dans une seconde étape, une goutte d'un monomère est déposée à la surface du film. L'échantillon est recouvert d'une lamelle de verre pour garantir des conditions laminées.

L'échantillon est placé sur le porte-échantillon et est irradié par le faisceau laser focalisé. La polymérisation s'effectue par irradiation de l'interface film/monomère avec un faisceau laser UV. Le monomère n'absorbant pas à la longueur d'onde d'irradiation (375 nm), l'intensité avec laquelle est irradié le film polymère est indépendante de l'épaisseur du film de monomère.

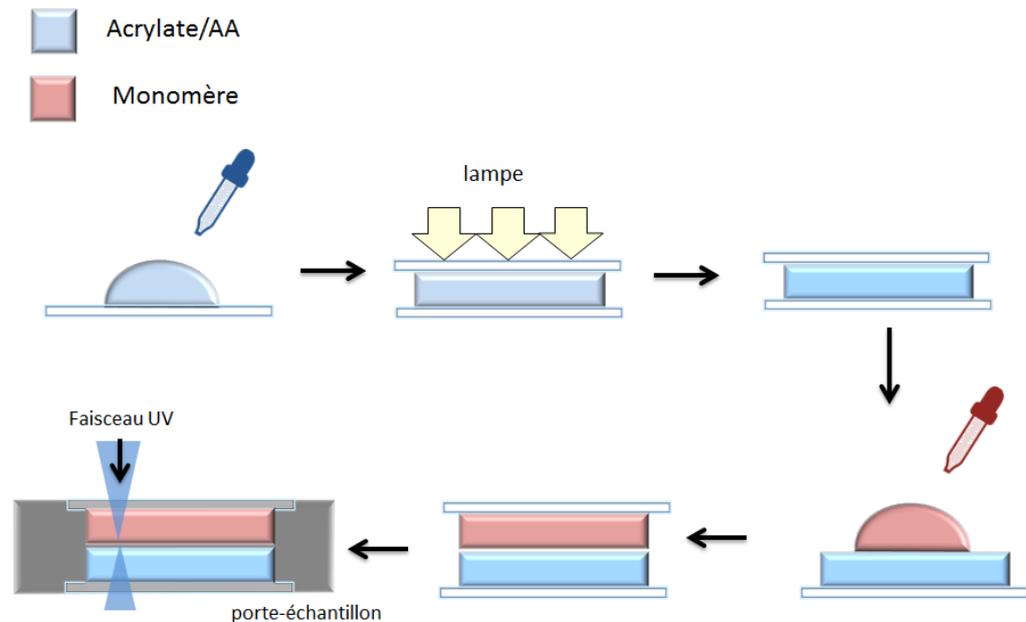


Figure III-2 : Procédé pour l'écriture directe par laser sur un film polymère

2. Caractérisation

Les structures présentes à la surface du film sont repérées par un microscope optique Zeiss Axio Observer D1. Quant aux topologies de surface, elles sont observées par un AFM PicoPlus utilisé en mode contact (constante de force de 0.2 N/m). Dans cette partie, les dimensions des microstructures sont uniquement délivrées par l'AFM.

3. Définition des conditions optimales de repolymérisation

a) Différence entre irradiation laser et lampe

Une des questions principales liées à l'utilisation d'une irradiation laser tient à la densité de puissance largement supérieure dans cette configuration par rapport à celle utilisée lors d'une

irradiation par lampe UV. Le **tableau III-1** compare les densités de puissance dans les deux configurations ainsi que les doses correspondant à des temps caractéristiques d'irradiation.

En supposant que la zone irradiée par le laser soit un disque de diamètre 5 μm , une valeur de 0.235 μW mesurée à la sortie de l'objectif conduit à une densité de puissance de 1200 mW/cm^2 . En comparaison, cette valeur était de 22 mW/cm^2 dans la configuration d'irradiation par lampe UV. On a donc un facteur 60 entre les deux configurations. Compte tenu de la dépendance des résultats en fonction de la puissance montrée dans le chapitre précédent, on peut s'attendre à des mécanismes différents qui justifient cette étude dans le cas d'une irradiation laser.

Si la densité de puissance est beaucoup plus importante avec le laser, les doses typiquement utilisées sont inversées. En effet, les temps d'irradiation pour l'irradiation laser sont autour de 10 ms alors qu'ils sont typiquement de l'ordre de 10 s pour des irradiations par lampe. En se basant sur ces valeurs moyennes, les doses sont respectivement de 220 mJ/cm^2 pour une irradiation avec la lampe et de 12 mJ/cm^2 pour l'irradiation laser, ce qui revient à dire que le rendement de polymérisation est plus favorable avec une irradiation laser.

	Lampe UV (22 mW/cm², 10 s)	Laser (0,235 μW, 10 ms)
Puissance (mW/cm²)	22	1200
Dose (mJ/cm²)	220	12

Tableau III-1 : Comparaison des conditions photoniques entre lampe UV Xe-Hg et laser 375 nm focalisé

Une autre différence fondamentale est que dans le cas d'une irradiation par laser, la zone irradiée est beaucoup plus restreinte, et donc les inhibiteurs (principalement le dioxygène) ne sont consommés que localement et peuvent ainsi facilement diffuser des zones avoisinantes et diminuer l'efficacité de la polymérisation.

b) Preuve de concept

Une première preuve de concept d'écriture par laser sur ces systèmes est apportée en écrivant des motifs en poly(TMPTA) par balayage avec le laser 375 nm sur un film de polymère d'E605/AA

Structuration par écriture directe par laser

réactivable par NMP2 (**figure III-3**). Ce film est obtenu après une irradiation de 50 s avec la lampe UV à 22 mW/cm^2 . Ces conditions ont été définies comme optimisées pour une repolymérisation à travers un masque par lampe UV. Bien que les conditions d'irradiation laser soient très différentes, ces conditions constituent naturellement un bon point de départ.

Une goutte de TMPTA est déposée sur le film de polymère. La surface du film est irradiée par le faisceau laser (375 nm) avec une puissance de $3 \mu\text{W}$ (mesurée à la sortie de l'objectif). Cette valeur a été choisie car elle permet d'avoir un trait d'écriture bien défini. Les microstructures sont formées en utilisant l'objectif de grossissement x100. Les structures réalisées sont des grilles de pas $20 \mu\text{m}$, fabriquées avec des temps d'exposition croissants qui varient de 10 à 80 ms. Ce temps d'exposition correspond au temps d'exposition pour un pixel. Les structures sont observées par microscopie optique et par AFM, elles sont présentées sur la **figure III-3**.

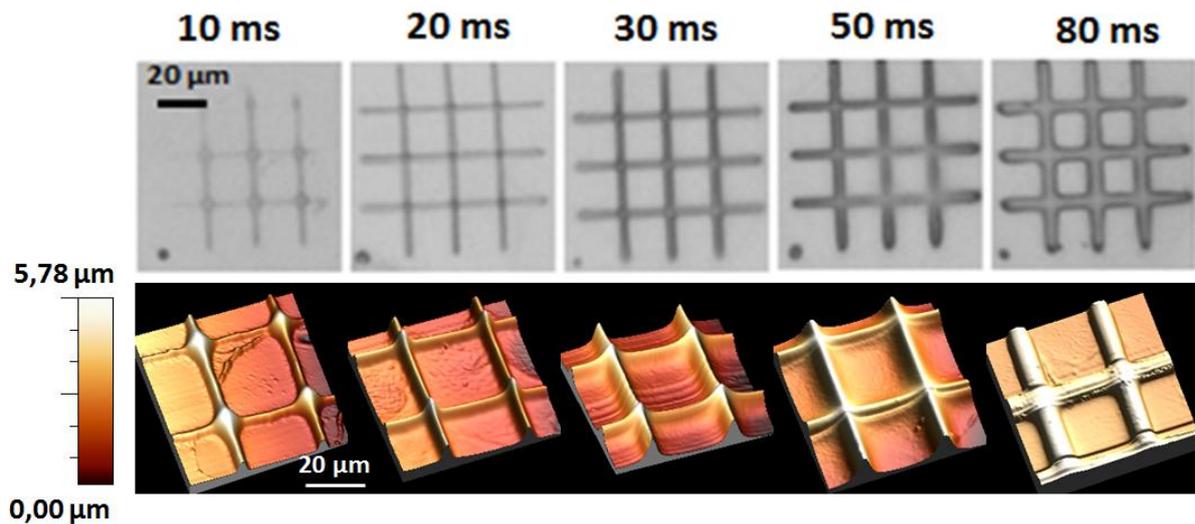


Figure III-3 : Structures en poly(TMPTA) réalisées par laser 375 nm pour différents temps d'écriture de pixel (puissance laser: $3 \mu\text{W}$, objectif x100). La structuration a été faite sur un film d'E605/AA irradié 50 s à 22 mW/cm^2 .

Les images AFM montrent que le dispositif d'écriture par laser peut être utilisé pour reproduire fidèlement des microstructures à la surface de l'échantillon. Pour les temps d'écriture les plus faibles, la largeur des structures est de l'ordre de $3 \mu\text{m}$. Cette valeur est largement plus élevée que la limite de diffraction attendue pour une irradiation à $\lambda=375 \text{ nm}$.

Ce résultat peut s'expliquer par un montage optique d'injection du faisceau UV dans le microscope pas encore optimisé. Il est prévu d'améliorer ce point dans le futur en utilisant une fibre optique

directement connectée à une entrée optique du microscope. Cette résolution est toutefois suffisante pour écrire des structures et cette configuration a donc été utilisée pour cette étude.

L'évolution des hauteurs des lignes est reportée sur la **figure III-4**. Elles sont représentées en fonction du temps d'exposition. Les valeurs de Δh augmentent en fonction du temps d'irradiation, de 400 nm à 2000 nm. Pour les temps de 10, 20, 30 et 50 ms l'augmentation est linéaire, tandis que pour 80 ms la croissance est ralentie. Bien que les échelles de temps d'irradiation soient très différentes, nous retrouvons donc une allure de courbe semblable à celle observée dans la **partie II**, avec un contrôle de l'épaisseur polymérisée avec le temps d'irradiation.

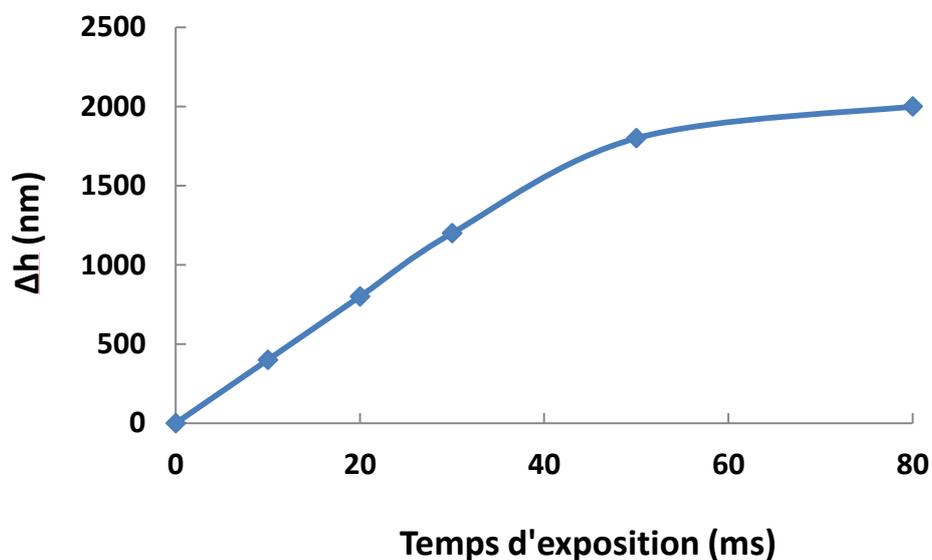


Figure III-4 : Evolution des hauteurs des lignes à base de TMTPA obtenues par écriture directe par laser (375 nm, 3 μ W, objectif x100)

Il est intéressant de constater sur la **figure III-5** que dans les zones de croisement des lignes, l'épaisseur est double de celle des traits uniques pour les faibles temps d'irradiation. En revanche, pour les plus longs temps d'irradiation, le 2^{ème} passage du laser n'a pas augmenté cette épaisseur.

Structuration par écriture directe par laser

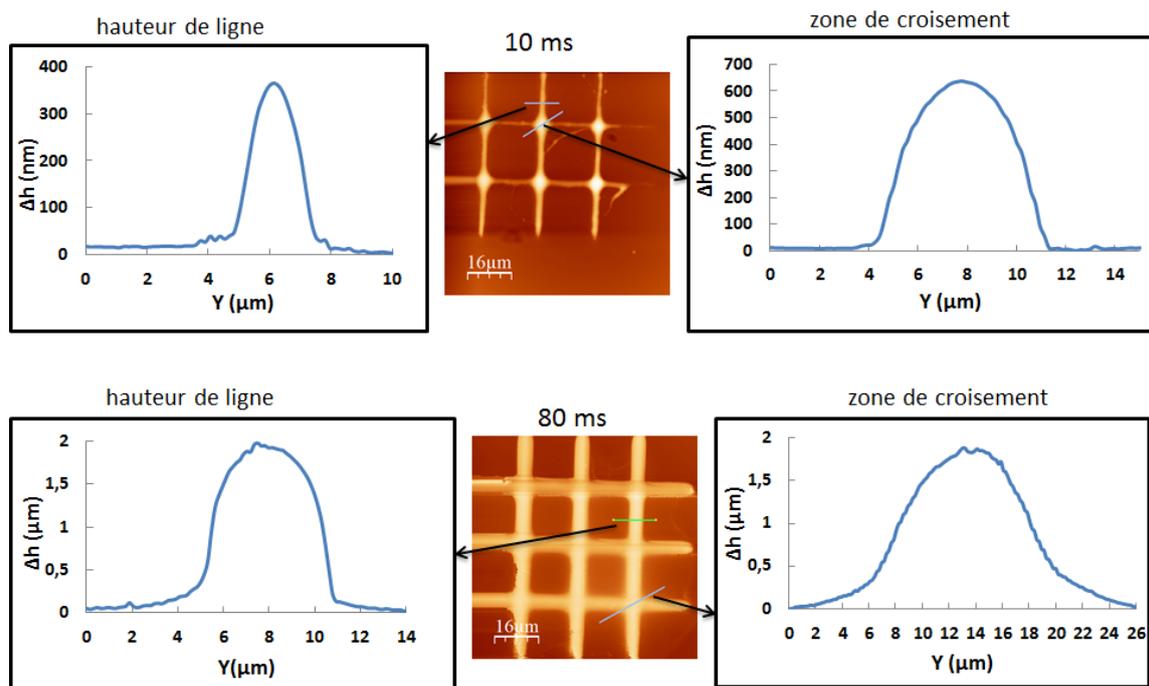


Figure III-5 : Hauteurs des croisements des lignes et hauteurs des lignes, faites à base de TMTPA obtenues par écriture directe par laser 375 nm à 3 μ W, objectif x100 pour 10 ms et 80 ms

Ce résultat est en accord avec une conservation du caractère vivant du polymère pour des temps modérés, ce qui permet d'augmenter d'une valeur identique l'épaisseur polymérisée lors du 2^{ème} passage. En revanche, quand le trait est écrit dans un régime de saturation (80 ms), un deuxième passage n'augmente pas l'épaisseur.

c) Influence de la puissance

On a vu dans le chapitre précédent que la puissance d'irradiation est un paramètre important influant sur le résultat final, en conditionnant la cinétique de production des espèces réactives. Tout comme l'étude menée dans la **partie II**, nous avons donc fait varier la puissance du faisceau laser pour observer son influence sur l'étendue spatiale de la réaction à cette échelle.

Des lignes ont été faites avec le faisceau laser irradiant à 375 nm à trois puissances données : 0,550 ; 0,340 et 0,235 μ W respectivement, 2800, 1750 et 1200 mW/cm² (déterminées pour un faisceau de 5 μ m de diamètre). Cette gamme de puissance est plus resserrée que dans le cas de la première étude. En fait, elle correspond à la gamme maximale de puissance conduisant à des résultats. En effet, aucune structure n'a été observée pour des puissances inférieures à 0,235 μ W.

Pour une puissance donnée, les lignes ont été écrites à différents temps d'exposition (de 5 à 30 ms). La polymérisation a été réalisée sur un film d'E605/AA avec du TMPTA comme monomère. Les évolutions des hauteurs de lignes en poly(TMPTA) sont reportées, sur la **figure III-6**, en fonction de la dose, pour pouvoir comparer les séries entre elles.

Nous observons une augmentation des hauteurs en fonction de la dose. Concernant les puissances de 2800 et de 1750 mW/cm², l'augmentation de Δh est relativement linéaire et correspond à un régime de polymérisation contrôlée.

Pour la puissance la plus faible (1200 mW/cm²), une période d'inhibition est observée. En effet, il n'y a pas de polymérisation pour des doses inférieures à 15 mJ/cm². Les hauteurs des lignes varient de 200 à 1200 nm pour des doses supérieures à 20 mJ/cm². Cette différence est un signe d'une influence importante de l'inhibiteur dont l'effet est d'autant plus important que la puissance est faible. L'effet du dioxygène sera étudié par ailleurs plus loin.

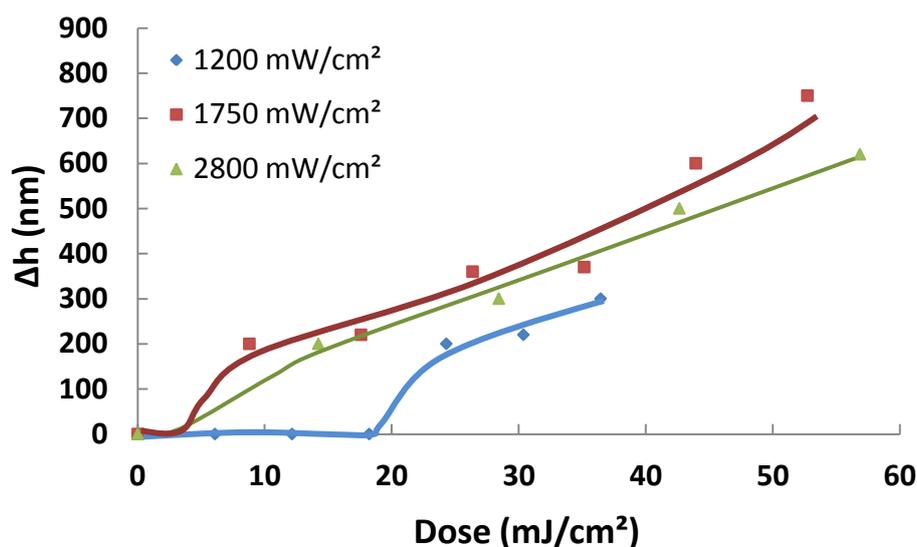


Figure III-6 : Evolution avec la dose des hauteurs de lignes écrites par laser en poly(TMPTA) sur un film d'E065/AA pour 3 puissances différentes (objectif x100).

Ces résultats montrent que le système est contrôlé dans ces conditions car on observe une corrélation entre les hauteurs Δh et les doses dans la gamme de puissances choisie. Par la suite d'autres paramètres vont être modifiés pour déterminer les conditions favorables à un contrôle fin en z de la polymérisation.

4. Paramètres influençant le contrôle des dimensions

a) *Effet de la dilution du monomère*

Les premiers résultats exposés précédemment montrent qu'il est possible de contrôler l'épaisseur polymérisée mais qu'il est difficile d'obtenir des épaisseurs inférieures à 200 nm. Dans la **partie II**, nous avons montré que la viscosité du monomère était un paramètre qui permettait de bien contrôler cette gamme d'épaisseur. L'impact de la dilution du monomère dans un solvant inerte (acétonitrile) a donc été étudié. Ces expériences ont été menées en conservant les mêmes conditions de puissance et de temps d'exposition, seule la viscosité du monomère est modifiée.

Des séries de lignes ont été faites en poly(TMPTA) par la source laser 375 nm sur le film d'E605/AA (irradié 50 s, 22 mW/cm²). La **figure III-7** montre l'évolution des hauteurs dans le cas où la réaction de polymérisation est réamorcée en utilisant le TMPTA pur et le TMPTA dilué à 10 % et 5 % en masse dans l'acétonitrile.

Dans les trois cas, nous avons une augmentation des hauteurs en fonction du temps d'exposition. Les hauteurs sont très variables allant de quelques nanomètres à quelques micromètres.

Nous remarquons, comme attendu, que plus le monomère est dilué et plus Δh est faible, il est alors possible de contrôler très finement l'épaisseur polymérisée. En effet, par exemple pour un temps d'exposition constant de 5 ms, les hauteurs sont de 200 nm pour le TMPTA pur, de 35 nm pour le TMPTA dilué à 10% et de 7 nm pour le TMPTA dilué à 5 %. Ce résultat est similaire à ceux observés pour les temps d'exposition allant jusqu'à 30 ms.

Ces constatations expérimentales peuvent s'interpréter comme précédemment. La dilution du monomère induit deux phénomènes : d'une part, des conditions diluées favorisent la recombinaison des radicaux et d'autre part, il y a moins de monomère disponible pour les réactions de propagation.

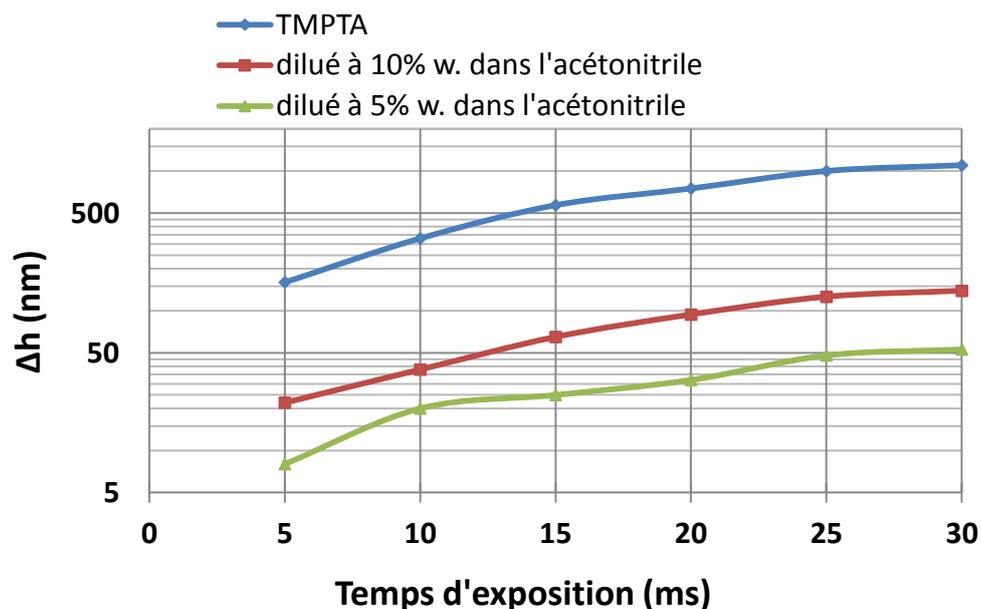


Figure III-7 : Influence de la dilution du monomère sur les hauteurs des lignes polymérisées sur un film d'E605/AA. Laser 375 nm, 0,550 μ W, objectif x100

L'intérêt de contrôler finement l'épaisseur polymérisée est de pouvoir réaliser, par cette technique soit :

- une fonctionnalisation locale chimique de surface, en conduisant une repolymérisation avec un monomère différent du premier film et en garantissant des épaisseurs inférieures à 5 nm (**figure III-8 a**)
- des motifs de topographie de surface, de même chimie (**figure III-8 b**) ou des chimies différentes (**figure III-8 c**) du premier film polymère.

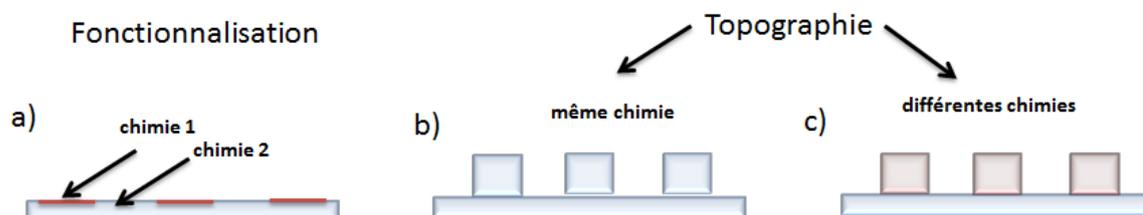


Figure III-8 : Schéma illustrant les possibilités de fonctionnalisation. a) Fonctionnalisation de surface, sans topographie et topographie de surface. b) La même chimie. c) Des chimies différentes

b) Rôle du dioxygène

On a vu dans le chapitre précédent que le dioxygène qui a un rôle d'inhibiteur a une influence sur la réaction de repolymérisation. Les premiers résultats obtenus en polymérisation par laser semblent montrer une influence, ce qui explique que ce paramètre a été analysé de façon indépendante. La question principale sous-jacente consiste à déterminer si le confinement en z de la polymérisation est essentiellement assuré par le mécanisme de NMP2 ou si l'inhibition par le dioxygène joue un rôle important.

Un porte-échantillon a été façonné pour permettre de mener la photostructuration en absence de dioxygène. Un schéma de celui-ci est présenté sur la **figure III-9**. L'échantillon est balayé par un flux de N_2 , ce qui élimine le dioxygène de l'atmosphère autour du film polymère mais aussi dans le monomère. Ce montage est directement placé sur la platine piezo.

Toutefois, le dispositif expérimental est différent par rapport à celui utilisé précédemment. En effet l'échantillon doit être disposé suivant une autre configuration (le film de polymère est placé sur la partie inférieure). Il est important de le noter car le faisceau UV traverse dans ce cas le film E605/AA et donc la puissance disponible à la surface peut être légèrement inférieure du fait de l'absorption dans le film de polymère.

L'échantillon est préparé de la manière suivante : le film E605/AA a été obtenu après irradiation 50 s à 22 mW/cm^2 . Le TMPTA est déposé sur ce film et un flux d'azote sert à retirer le dioxygène du monomère. Des essais préliminaires faits avec ce montage ont montré que le fait de laisser 10 min sous flux d'azote avant la polymérisation est suffisant pour retirer le dioxygène dans le monomère TMPTA.

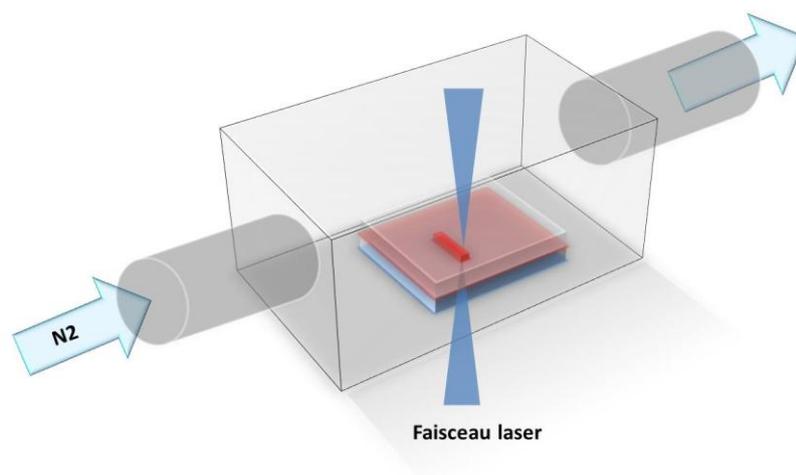


Figure III-9 : Dispositif pour la polymérisation sous N_2

Des lignes ont été réalisées à différents temps d'exposition allant de 1 à 15 ms et à des puissances variables de 0,31 à 0,92 μW (mesurée à la sortie de l'objectif de microscope x100). Après la polymérisation par le faisceau laser, l'échantillon est rincé à l'éthanol. Les lignes sont observées par microscopie optique (**figure III-10**).

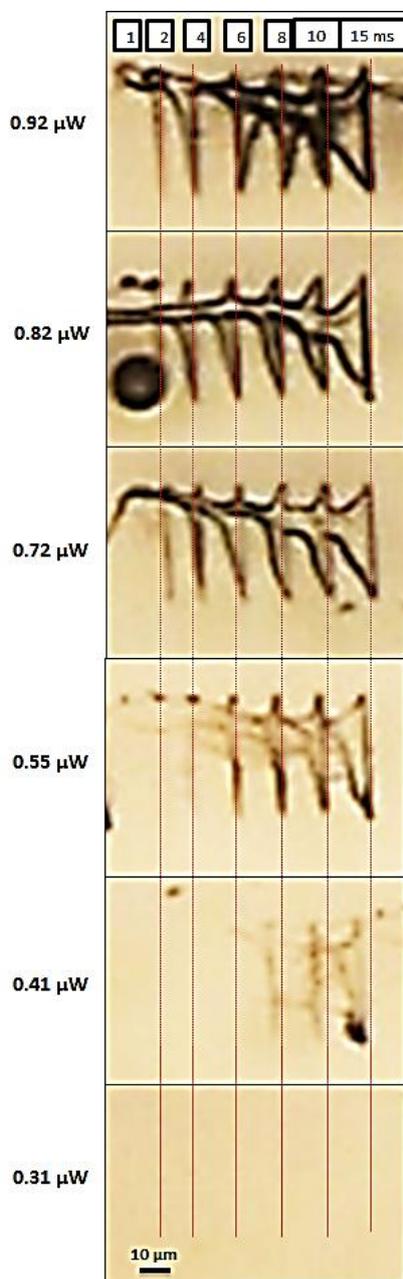


Figure III-10 : Images en microscopie optique de lignes en poly(TMPTA) repolymérisées en absence de dioxygène sur un film d'E605/AA (50 s, 22 mW/cm^2), objectif x100. Différentes puissances et temps d'exposition ont été utilisés.

Structuration par écriture directe par laser

Pour rappel, sous dioxygène, des résultats équivalents sont obtenus pour des temps d'exposition entre 10 et 80 ms et pour une puissance de 3 μW (cf : **figure III-3**). Typiquement, les expériences réalisées sous N_2 montrent que le système est environ 50 fois plus efficace que sous air.

Toutefois, les images de microscopie obtenues après rinçage montrent des structures de lignes renversées. Ce phénomène est accentué lorsque le temps d'exposition du laser est élevé. Nous constatons qu'il n'y a pas de lignes formées pour un temps d'exposition de 1 ms, quelle que soit la puissance utilisée et qu'il n'y a pas de polymérisation à 0.31 μW .

Les structures ont été observées par AFM et les images de quelques lignes sont présentées sur la **figure III-11**. Les images montrent différentes allures de lignes.

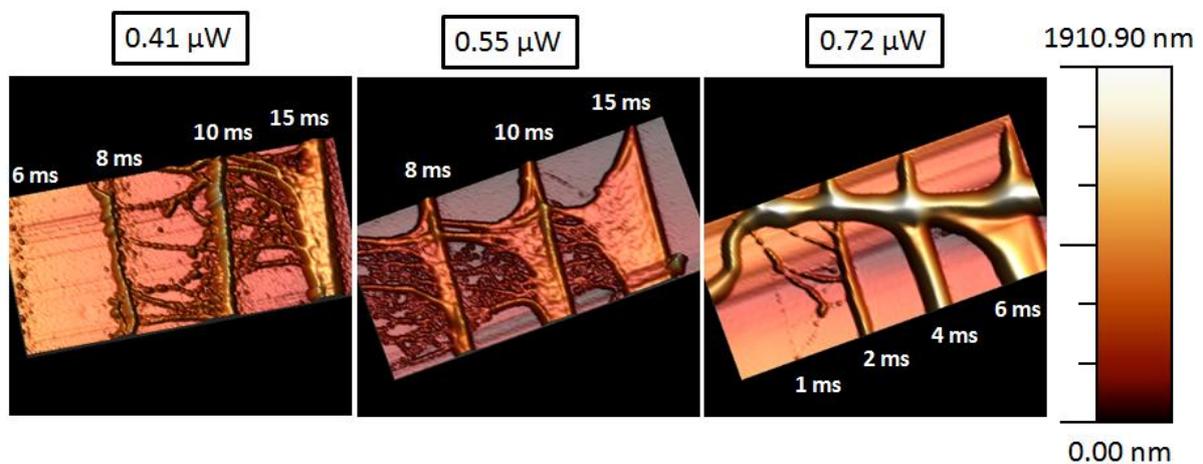


Figure III-11 : Images 3D AFM de lignes en poly(TMPTA) faites sur un film d'E605/AA en utilisant un laser 375 nm sous N_2 , objectif X100

A une puissance de 0,41 μW , les lignes n'ont pas une apparence régulière, il y a la présence de « filaments » de polymère entre celles-ci. La quantité de ces filaments semble accroître en fonction du temps d'exposition. En effet, il y en a plus pour les lignes réalisées à des temps d'exposition de 10 et de 15 ms.

Les lignes semblent être « tombées » suivant une direction privilégiée. Ce phénomène est certainement causé par le rinçage (**figure III-12**). En effet, les observations faites par microscopie ont montré que les lignes étaient encore bien définies avant l'étape de rinçage. Cette observation permet de supposer que les lignes se sont renversées à ce moment.

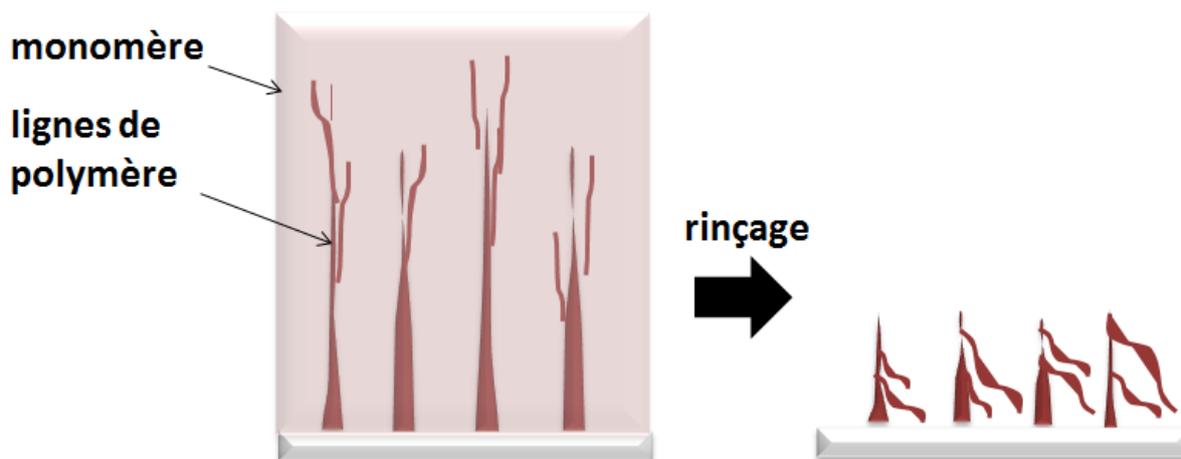


Figure III-12 : Schéma proposant une explication pour les structures observées en AFM Et microscopie optique lors de l'irradiation sous N_2

Cette structuration est reproductible et n'est observée que quand les expériences sont réalisées en absence de dioxygène. Cette structure filamentaire semble donc bien être liée à l'absence d'inhibiteur dans le milieu. Elle pourrait donc s'expliquer par un mauvais contrôle de la réaction de polymérisation dans de telles conditions. Cela signifie donc que le contrôle spatial de la réaction de polymérisation est autant assuré, dans les conditions d'irradiation laser, par le dioxygène que par le mécanisme de NMP2.

Ce comportement singulier est cohérent avec le régime très spécifique de l'irradiation laser. Une forte densité de puissance est utilisée ce qui implique une forte concentration d'espèces réactives photoinduites. L'autre point déjà évoqué est lié à l'irradiation d'une zone très limitée spatialement qui exalte le rôle de l'inhibiteur qui peut diffuser des zones adjacentes.

Au final, cette série d'expériences montre le rôle ambivalent du dioxygène : son rôle négatif sur le processus de polymérisation radicalaire se transforme en rôle positif dans le contexte de microstructuration du fait du confinement qui est réalisé. On a donc tout intérêt à travailler en présence de dioxygène dans cette configuration d'écriture par laser.

C. Vers des structures complexes formées par NMP2

1. Structures multi-chimies

L'intérêt de l'écriture par laser est de pouvoir générer très aisément des structures arbitraires à volonté, par simple modification des trajectoires du laser à la surface de l'échantillon. L'autre possibilité illustrée dans ce paragraphe consiste à superposer des structures correspondantes à différents monomères.

Une structure combinant différentes chimies est illustrée sur la **figure III-13**. Les deux monomères choisis dans cette étude sont l'HEA et le TMPTA. Dans la **partie II-4**, nous avons montré la différence des chimies de ces deux espèces à travers les analyses d'angle de contact (TMPTA : 70°, HEA : 55°).

La polymérisation se fait en deux étapes ; tout d'abord un premier monomère (le TMPTA) est déposé sur un film d'E605/AA. Le laser est utilisé pour amorcer une réaction de polymérisation. Des lignes parallèles sont ainsi faites et l'échantillon est rincé à l'éthanol puis il est séché. Ensuite, un deuxième monomère (l'HEA) est déposé sur le film d'E605/AA et le laser amorce une autre réaction de polymérisation. Des lignes sont produites, elles sont perpendiculaires à celles faites précédemment. Enfin l'échantillon est rincé à l'éthanol. Nous avons travaillé avec un objectif X40.

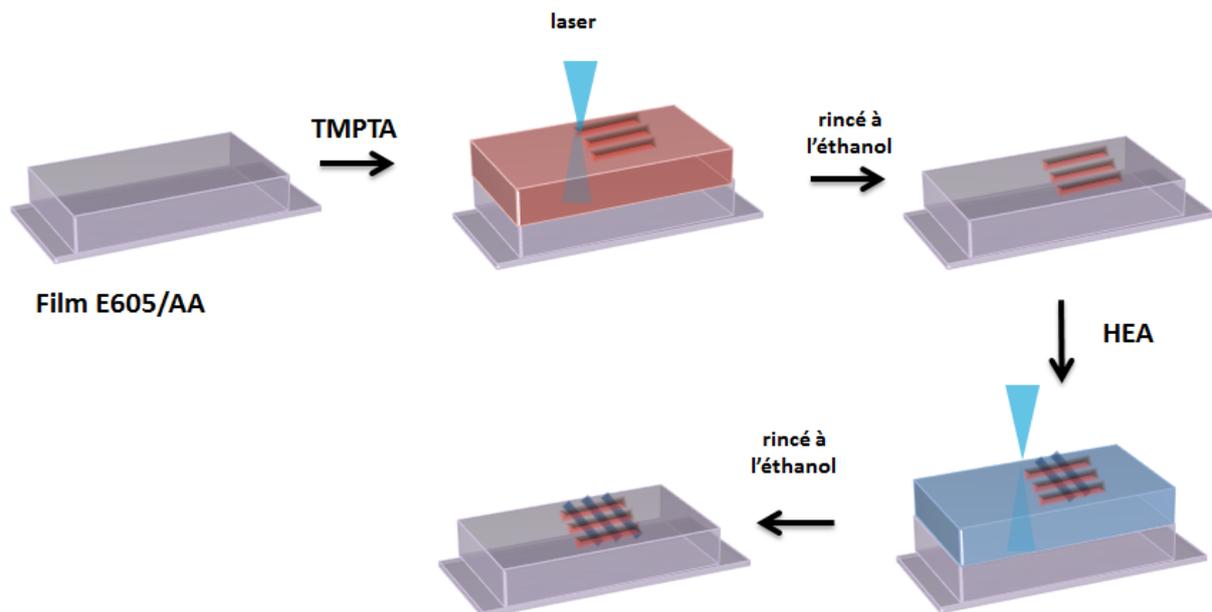
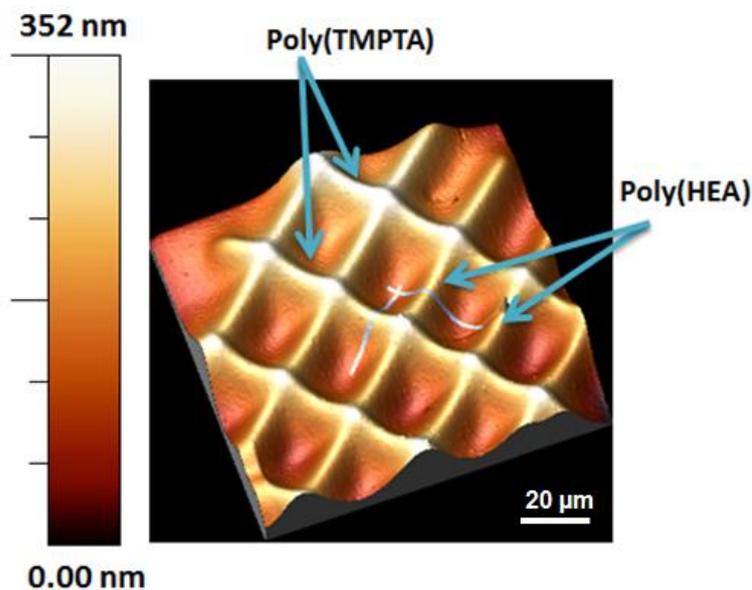


Figure III-13 : Schéma de principe pour la polymérisation sur film avec deux monomères différents

L'image AFM de la structure est présentée sur la **figure III-14**. La puissance du faisceau laser 375 nm a été fixée à 2.9 μ W avec un temps d'exposition de 10 ms pour les deux polymérisations.

a)



b)

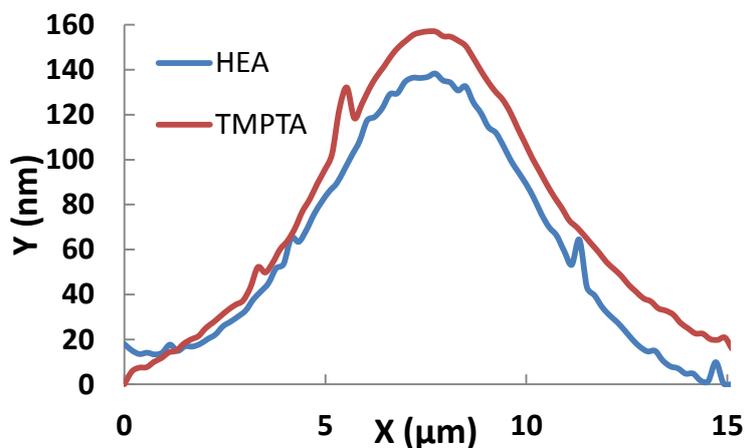


Figure III-14 : Lignes en poly(TMPTA) et en poly(HEA) faites sur un film d'E605/AA par un faisceau laser 375 nm, objectif X40, puissance de 2.9 μ W, temps d'exposition de 10 ms. a) Image AFM. b) Coupes transversales

A une puissance donnée de 2.9 μ W et un temps d'exposition de 10 ms, les hauteurs des lignes formées en poly(HEA) sont les mêmes que celles formées en poly(TMPTA) comme présentées sur la **figure III-14 b**. Ceci nous montre bien qu'il est tout à fait réalisable d'élaborer des structures qui combinent différents types de monomères par cette technique.

2. Structures 3D

a) Par polymérisations successives

Les structures 3D sont difficilement accessibles par les techniques de photolithographie classiques. On peut proposer un procédé basé sur la NMP2 et l'écriture par laser pour préparer des structures 3D par une séquence de polymérisation. Outre la démonstration des possibilités offertes par cette réaction, c'est aussi une méthode intéressante pour étudier le caractère vivant de la polymérisation.

Sur un film d'E605/AA irradié 50 s à 22 mW/cm^2 , nous avons fait des carrés empilés de polymères. La polymérisation est réamorcée avec du TMPTA, les dimensions des carrés sont de 50, 30 et 15 μm et elles diminuent lors de chaque polymérisation.

Dans ce premier exemple, la structure a été réalisée en conservant une puissance de $1,2 \mu\text{W}$ et un temps d'exposition constant de 1 ms lors de chaque polymérisation. La **figure III-15 a** montre l'image AFM de la structure qui a été obtenue.

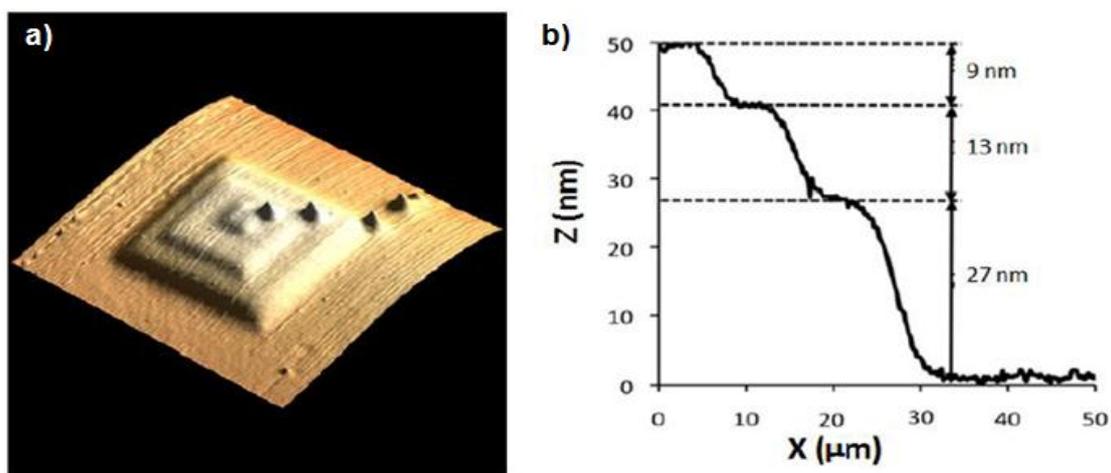


Figure III-15 : Structure 3D de poly(TMPTA) écrites par laser ($1,2 \mu\text{W}$, 1 ms sur un film d'E605/AA irradié 50 s à 22 mW/cm^2 , objectif X40). a) Image AFM. b) Coupe transversale

A travers cet exemple, nous avons réalisé trois polymérisations successives avec du TMPTA sur le film réactivable. La coupe transversale de la structure est montrée sur la **figure III-15 b**, le premier carré a une hauteur de 27 nm, le deuxième de 13 nm et enfin le dernier de 9 nm. Les hauteurs obtenues à ces conditions de puissance et de temps d'irradiation sont très faibles et le contrôle en z très fin.

Toutefois, la diminution des hauteurs des carrés lors de chaque polymérisation montre que le système perd en efficacité. Ce résultat s'explique par une perte partielle d'espèces réamorçables à chaque étape, principalement due à des réactions avec le dioxygène.

Cependant, cette perte d'efficacité peut être compensée en ajustant des paramètres tels que la puissance ou le temps d'exposition. Sur la **figure III-16 a** est montré un exemple de structure réalisée en ajustant le temps d'écriture.

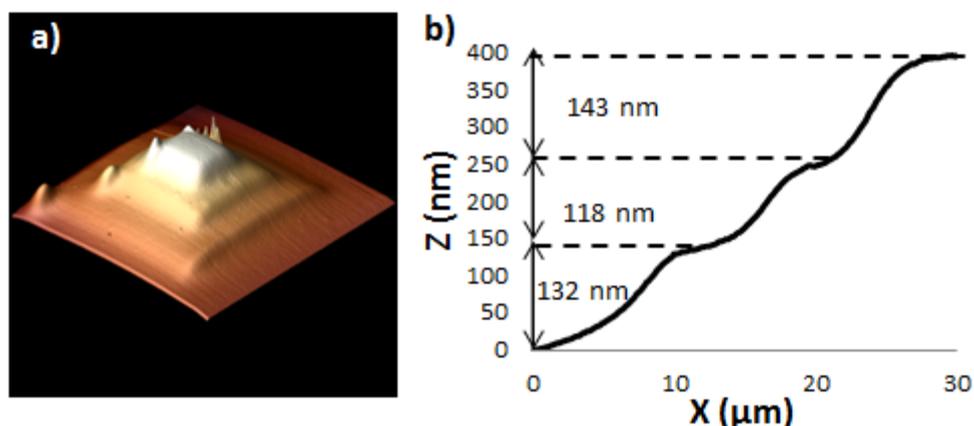


Figure III-16 : Structure 3D de poly(TMPTA) écrites par laser (2.5 μW, chaque polymérisation faite avec un temps d'exposition de 1 ms, 4 ms et 20 ms sur un film d'E605/AA irradié 50 s à 22 mW/cm², objectif X40). a) Image AFM. b) Coupe transversale

La structure a été faite sur un film d'E605/AA (irradié 50 s, 22 mW/cm²) en utilisant du TMPTA comme monomère. Tout comme précédemment, trois carrés avec des dimensions de 50, 30 et 15 μm de largeur ont été réalisés à la surface du film. A chaque étage, le temps d'exposition laser a été augmenté. La **figure III-16 b**, montre que pour une puissance fixée et que pour des temps d'expositions variables de 1 ms, 4 ms et de 20 ms, les épaisseurs polymérisées sont de même ordre de grandeur. En effet, les hauteurs sont de 132 nm, 118 nm et 143 nm. Les paramètres du deuxième et du troisième carré sont à ajuster suivant les conditions employées pour former la première polymérisation.

b) Post-fonctionnalisation d'objets à forts facteurs de forme

Introduction

L'autre configuration intéressante pour laquelle le recours à des AA permet de lever un verrou technologique important consiste à fabriquer un objet 3D puis à le post-fonctionnaliser en surface. En effet, cette approche permet de découpler le choix du monomère pour fabriquer d'une part, la structure de l'objet, celui qui va fixer ses propriétés mécaniques (dureté, élasticité...), et d'autre part, le choix du monomère fonctionnel présent à la surface, celui qui va influencer son interaction avec l'environnement (propriétés d'adhésion, biocompatibilité, reconnaissance moléculaire...).

Dans ce paragraphe, la première structure est fabriquée par irradiation laser et l'objet est fonctionnalisé photochimiquement par une seconde irradiation.

Micropointes en extrémité de fibre optique

Différentes techniques de microstructuration existent comme décrit dans le **chapitre I**. Nous nous sommes focalisés sur une technique originale utilisée au laboratoire depuis quelques années pour fabriquer des microlentilles en extrémité de fibre optique.^{125,129} Ce procédé a permis de développer des applications intéressantes dans le domaine des capteurs à fibre optique,^{130,131,132} et dans la micro-optique.¹³³

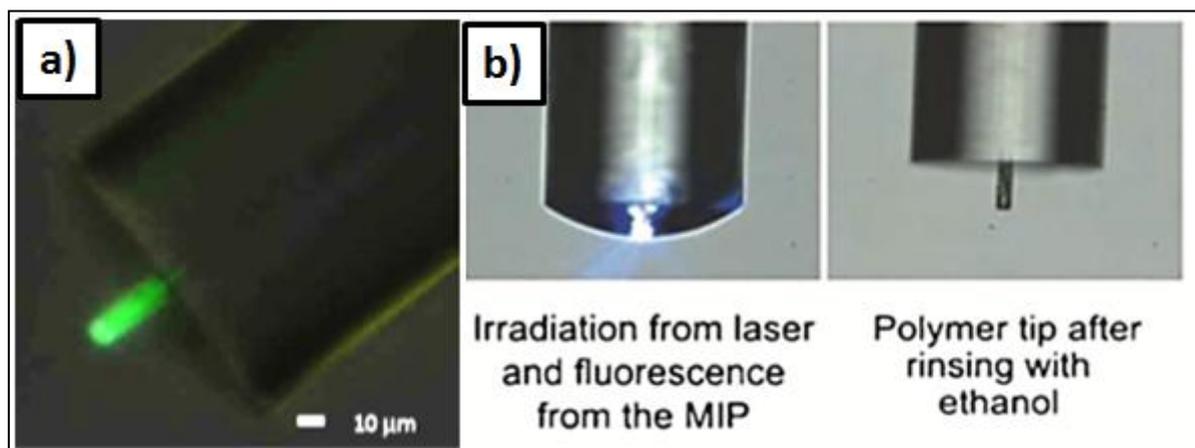


Figure III-17 : Images de micropointes en extrémité de fibre optique pour des applications capteurs chimiques. a) Micropointe polymère dopée avec des quantum dots (CdSe/ZnS) et un complexe de Ru(bpy).¹³¹ b) Micropointe à base de polymère à empreintes moléculaires¹³⁰

Dans la problématique capteur, il est très important de pouvoir fonctionnaliser ces micropointes par une couche de polymère fonctionnel. Ce polymère peut être un polymère fluorescent, dopé avec des chromophores ou des quantum dots¹³¹ ou un polymère à empreintes moléculaires¹³⁰ (**figure III-17**). Dans tous les cas, les critères nécessaires sont une bonne accroche du polymère fonctionnel sur la surface de la pointe et une épaisseur contrôlée, en générale fine pour garantir une grande surface par unité de volume.

Procédé de fabrication

La micropointe en polymère est préparée de la manière suivante : à l'extrémité d'une fibre optique de 125 μm de diamètre (**figure III-18 a**), une goutte de solution polymérisable y est déposée (**figure III-18 b**). La source laser irradie cette goutte et seules les parties exposées (le diamètre du cœur de la fibre est de 3 μm) au faisceau UV polymérisent (**figure III-18 c**). Après avoir rincé l'extrémité de la fibre optique à l'éthanol, une micropointe en polymère est obtenue (**figure III-18 d**).

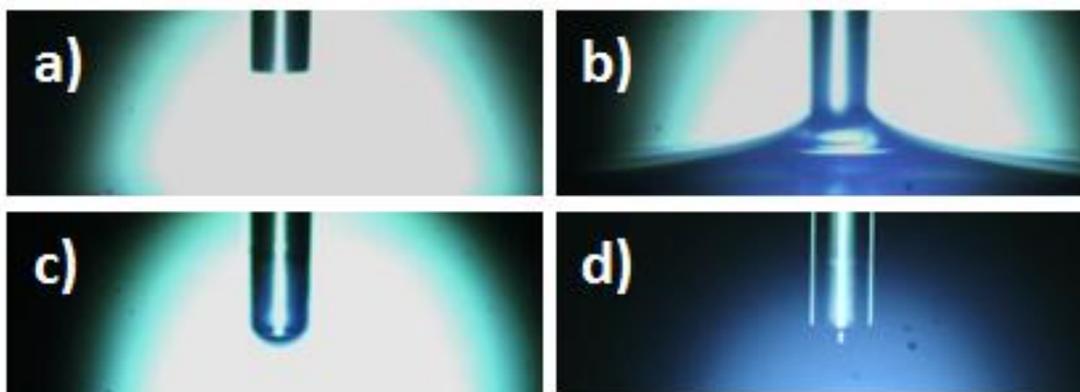


Figure III-18 : Etapes de fabrication de la micropointe en extrémité d'une fibre optique

Les micropointes en polymère sont élaborées à partir du dispositif présenté sur la **figure III-19**. Le principe repose sur une polymérisation réalisée à l'extrémité d'une fibre optique avec une source laser 375 nm.^{129,134}

Trois composantes sont présentes sur ce montage : le système de couplage, l'ultrazoom et le lieu où sont fabriquées les micropointes.

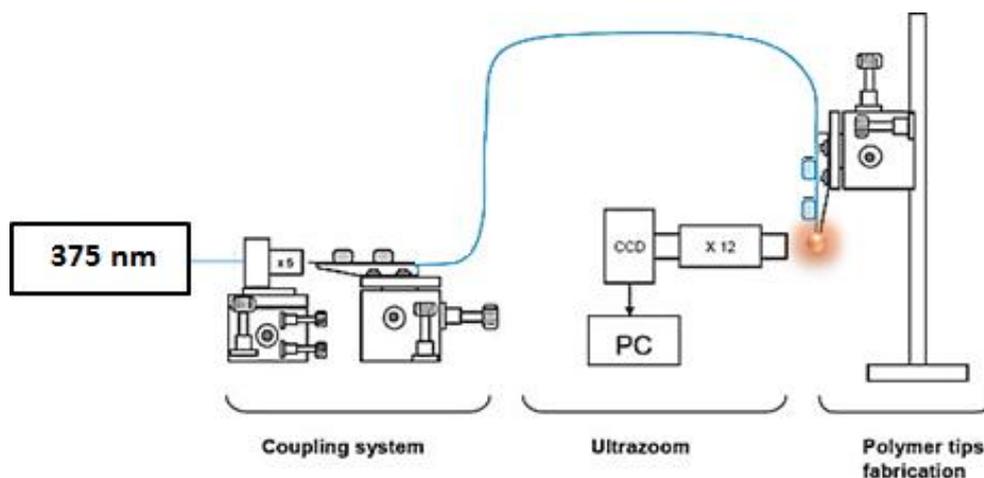


Figure III-19 : Dispositif de fabrication des micropointes

- Le système de couplage est composé d'un objectif de microscope et d'un support de fibre optique (bleu).
- L'ultrazoom est un dispositif composé d'un microscope optique. Ce dernier est relié à l'ordinateur et permet l'observation de la micropointe.
- Un système optomécanique de précision pour aligner l'extrémité de la fibre optique avec le microscope et de réaliser les déplacements nécessaires dans les différentes étapes.

D'un point de vue physico-chimique, la construction de la micropointe repose sur un processus d'auto-guidage de la polymérisation dans le polymère. Sous l'action de la polymérisation, l'indice de réfraction augmente et construit un guide optique qui confine la lumière. De proche en proche, le guide est formé sur des distances qui peuvent aller jusqu'à plusieurs centaines de microns. Par ailleurs, il a également été montré que des paramètres tels que le filtre interne dans le photopolymère et l'effet inhibiteur du dioxygène permettaient de contrôler au final la géométrie de l'objet fabriqué.¹²⁵

Intérêt de l'approche : greffage d'un monomère luminescent

Ce dispositif est mis à profit pour fabriquer des micropointes de polymères à base d'E605/AA par NMP2. L'intérêt est de pouvoir former une 1^{ère} micropointe qui sera ensuite refunctionalisée avec un autre monomère, il s'agit d'un monomère de Ruthénium luminescent (**figure III-20**). L'intérêt ici est que ce monomère a une luminescence qui varie en fonction du taux de dioxygène. Ce monomère a été synthétisé par l'équipe de Jean-Luc Fillaut, à l'université de Rennes.¹³⁵

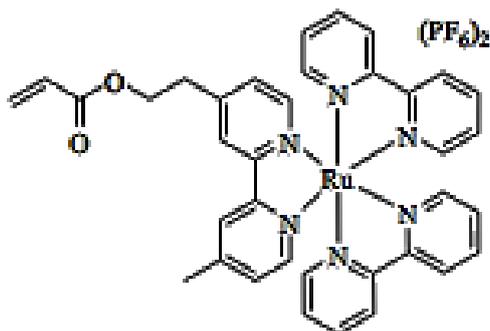


Figure III-20 : Structure moléculaire du complexe de Ruthénium acrylate

La réalisation d'une micropointe fonctionnalisée par un tel monomère a pour but la fabrication d'un capteur à dioxygène, dont le principe est présenté sur la **figure III-21**. Le laser permet l'irradiation et le spectrophotomètre sert à analyser la luminescence du système.

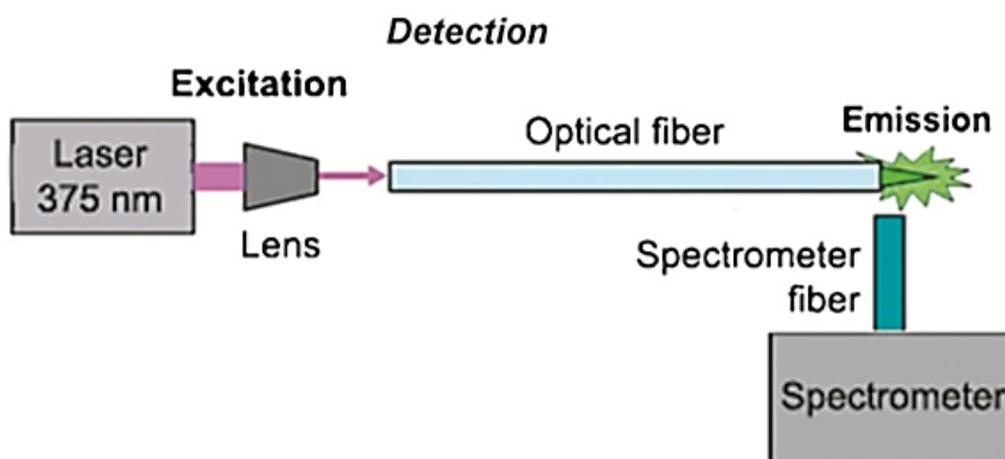


Figure III-21 : Luminescence de la micropointe captée par le spectrophotomètre durant l'irradiation laser à 375 nm¹³⁰

Ce complexe de Ruthénium a été caractérisé en solution dans l'acétonitrile (**figure III-22**). Ce complexe absorbe dans une gamme spectrale allant de 350 à 500 nm avec un maximum d'absorption à 450 nm. Des spectres d'émission ont été récoltés en présence et en absence de dioxygène. Sur la **figure III-22**, nous pouvons voir que le signal de phosphorescence de ce complexe de Ruthénium est fortement influencé par la présence de dioxygène dans le milieu.

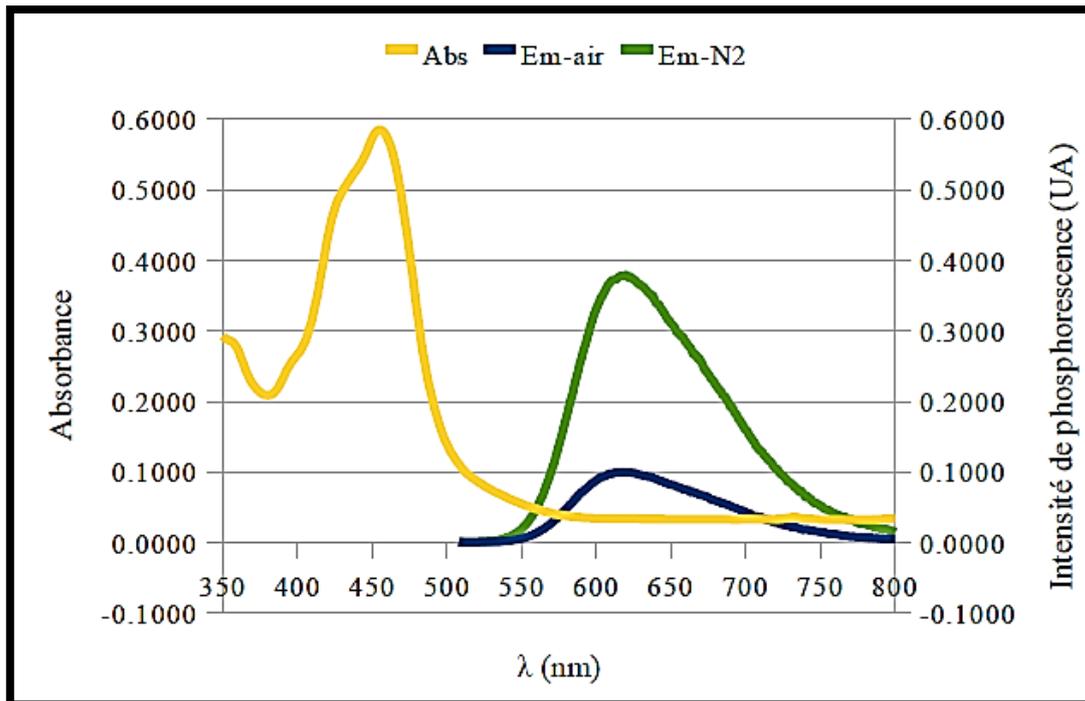


Figure III-22: Spectre d'absorption et d'émission du complexe de Ruthénium dans l'acétonitrile sous air et sous N₂, $\lambda_{exc}=480 \text{ nm}^{135}$

Fabrication de pointes avec l'alcoxyamine

Sur la **figure III-23**, sont présentées des micropointes d'E605/AA (1% en masse d'alcoxyamine) faites à dose et à intensité variables. Cette expérience permet d'observer les différentes allures des micropointes et de déterminer la dose seuil de polymérisation. Il s'agit de la dose à partir de laquelle il y a une micropointe formée.

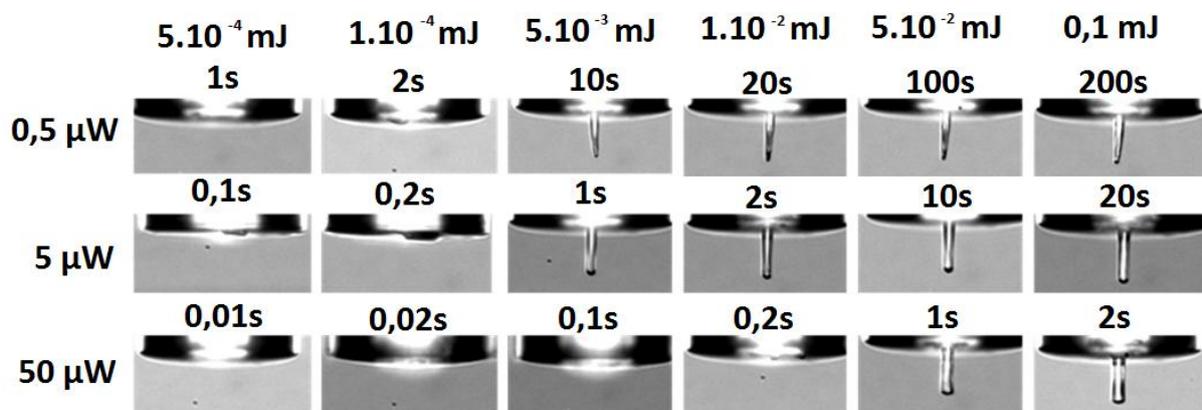


Figure III-23 : Micropointes faites à base d'alcoxyamine AA à 1% en masse dans l'E605 à intensités et doses variables

On montre donc ici que le photopolymère E605/AA peut être utilisé efficacement pour fabriquer des micropointes. Ces micropointes ont des diamètres caractéristiques de 10 μm et des longueurs de 40 μm . L'important facteur de forme montre que le système AA peut induire une réticulation efficace du monomère acrylate utilisé.

De façon plus détaillée, on retrouve le comportement habituellement observé en polymérisation dans cette configuration :

Les faibles puissances (0,5 μW) conduisent à des pointes fines avec une extrémité pointue. La forte influence de l'inhibition par le dioxygène à la surface de la goutte de polymère explique une telle géométrie. On remarque sur la pointe faite à 0,5 μW et 2 s, une pointe recourbée sur la surface de la fibre. Cette pointe correspond à un polymère trop faiblement réticulé pour garantir une rigidité suffisante de l'objet.

Pour des puissances de 5 et 50 μW , les pointes ont une forme cylindrique avec une extrémité à fort rayon de courbure ou plate. Ces conditions correspondent à une polymérisation efficace. On constate que pour les temps d'irradiation les plus courts, à ces deux puissances, les pointes ont en fait été fabriquées mais elles ont cassé à l'interface pointe-fibre. Ce comportement est observé quand le polymère est rigide mais que l'adhésion de la pointe sur la surface de la fibre n'est pas optimale.

Sur la base de ces observations, une puissance de 2 μW et un temps optimal de polymérisation de 50s ont été utilisés. Ces conditions permettent d'obtenir une pointe suffisamment rigide mais pas trop cassante pour pouvoir être fonctionnalisée facilement. Par ailleurs, la puissance modérée permet de penser que la dégradation de l'AA observée en polymérisation laser est limitée, ce qui doit permettre un bon greffage.

Fonctionnalisation

La fonctionnalisation de la micropointe par le monomère de Ruthénium est présentée sur la **figure III-24** :

Nous avons formé une micropointe à base d'E605/AA irradiée à 2 μW durant 50 s. Ces conditions ont permis de fabriquer une micropointe fine avec une bonne tenue mécanique. Cette micropointe a ensuite été immergée dans une solution contenant le complexe de Ruthénium/acétonitrile (1/15 volumique). La micropointe a ensuite été irradiée 30 s à 2 μW , 375 nm puis elle a été rincée à l'éthanol.

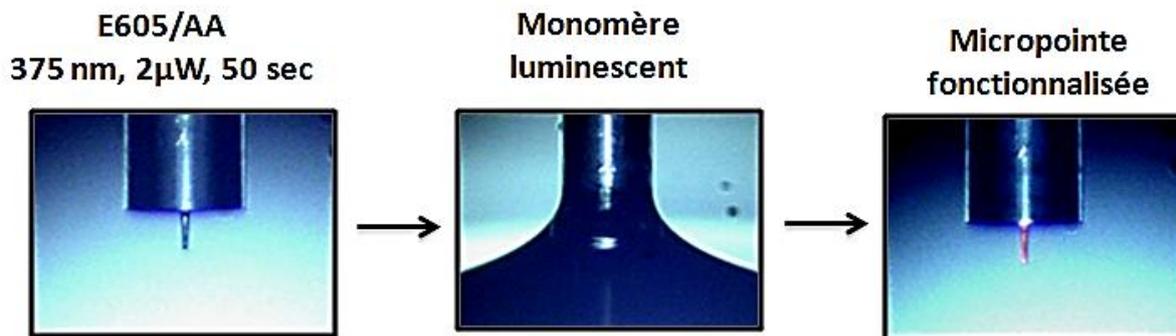


Figure III-24: Fonctionnalisation d'une micropointe E605/AA par le complexe de Ruthénium à 375 nm

Des spectres de luminescence de la micropointe ont été pris à trois reprises en faisant des cycles O_2/N_2 :

- Sous dioxygène durant 5 s (oxygène 1)
- Sous diazote, pour cela, la micropointe a été enfermée dans une cuve. Cette dernière permet de travailler sous de N_2 . La mesure a été prise durant 5 s.
- Sous dioxygène à nouveau. La luminescence a été analysée durant 5 s (oxygène 2)

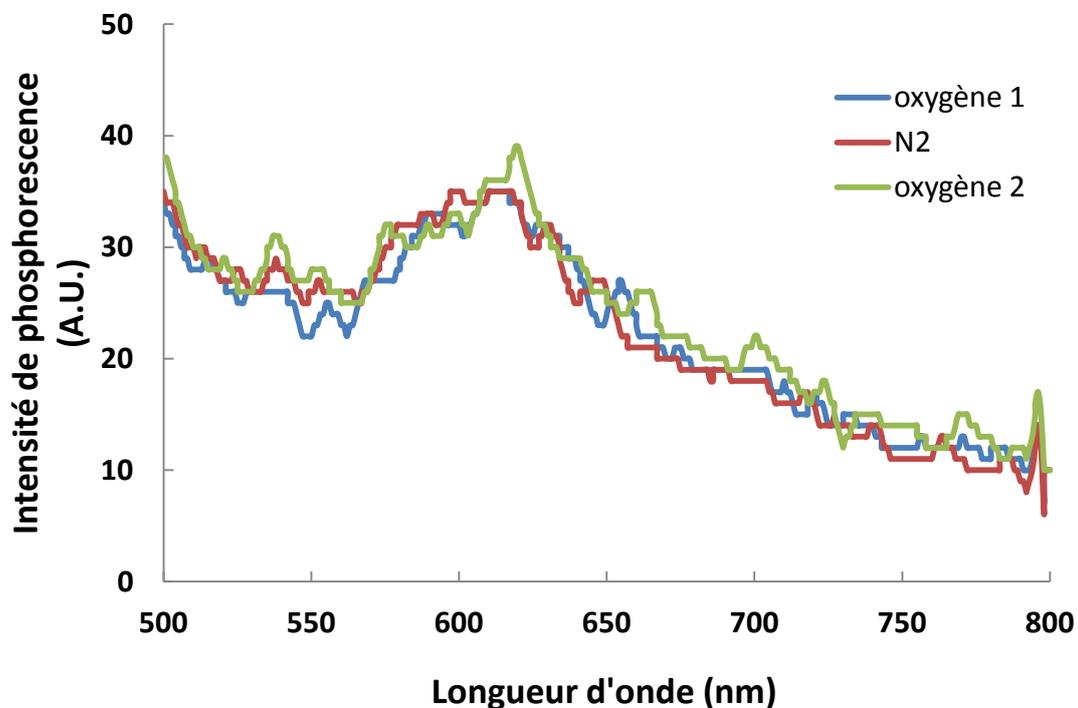


Figure III-25 : Luminescence en absence et présence de dioxygène d'une micropointe réalisée à base d'E605/AA irradiée 50 s à 2 μW puis refonctionnalisée avec un monomère de Ruthénium à 2 μW durant 30 s

Les résultats présentés sur la **figure III-25** montrent un signal de phosphorescence à 620 nm qui correspond au spectre d'émission attendu du chromophore (**figure III-22**). Le greffage du complexe de Ruthénium par cette méthode est donc réalisé. Une bonne stabilité du signal de luminescence à l'air a été observée, ce qui prouve que le système est robuste par rapport au photoblanchiment.

Toutefois, à ce stade, il n'a pas été possible de mettre en évidence des différences sur l'intensité de phosphorescence en absence et en présence de dioxygène. Les expériences réalisées en solutions ayant clairement montré l'impact du dioxygène sur le signal, on envisage que l'épaisseur de polymère de Ruthénium est trop importante pour garantir une bonne diffusion du dioxygène dans le polymère. Les essais pour diminuer l'épaisseur n'ont pas été concluants car dans ce cas, le signal de luminescence était trop faible pour être enregistré. Nous envisageons d'acquérir un spectromètre plus sensible pour pallier ce problème. A cette condition, il devrait être possible de fabriquer un capteur à dioxygène sur fibre optique par un procédé très simple.

D. Conclusion

La structuration par écriture directe par laser a permis de réaliser des polymères avec des architectures variables. Le faisceau laser a été employé sous différentes configurations. On a montré que l'irradiation laser peut être utilisée pour fabriquer des microstructures sur un film polymère ou fabriquer directement des structures par laser qui peuvent être fonctionnalisées par NMP2.

Des conditions permettant le contrôle de l'épaisseur polymérisée ont pu être définies. Bien que les densités de puissance soient beaucoup plus fortes que dans le cas de l'irradiation par lampe UV, des épaisseurs aussi fines que quelques dizaines de nanomètres peuvent être obtenues de façon reproductible, en utilisant des monomères dilués dans un solvant et des puissances peu élevées. Le confinement est aussi directement lié à l'effet inhibiteur du dioxygène, de façon très marquée. Bien que la présence du dioxygène dans le milieu de polymérisation soit un facteur négatif pour la sensibilité du système (le système est 50 fois moins réactif sous air que sous diazote), cette présence est indispensable pour obtenir des structures bien définies.

Ces conditions ont permis de faire des microstructures complexes multi-couches avec un contrôle fin en z. Il a aussi été montré la possibilité de combiner différentes chimies dans une même structure. Ces résultats peuvent donner lieu à différentes applications dans le domaine des biomatériaux ou des capteurs.

CHAPITRE IV

**Synthèse et photostructuration d'une alcoxyamine
polystyrène**

SOMMAIRE

IV. Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène	121
A. Introduction.....	121
B. Synthèse des macroalcoxyamines polystyrène (MAPS).....	122
1. Réaction de polymérisation thermique.....	122
2. Caractérisation des macroalcoxyamines.....	125
a) Caractérisation SEC.....	125
b) Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	126
c) Spectre d'absorption UV-visible.....	128
d) Résonance paramagnétique électronique.....	130
C. Copolymère polystyrène-polyacrylate sur film.....	132
1. Dépôt des macroalcoxyamines sous forme de film mince.....	132
2. Mise en évidence de la copolymérisation sur film.....	134
a) Spectroscopie RT-FTIR.....	134
b) Analyses XPS.....	139
c) Analyses d'angle de contact.....	141
3. Structuration du copolymère.....	142
a) Mise en évidence d'une repolymérisation par Microscope à force atomique.....	142
b) Suivi de la repolymérisation du poly(HEA) sur les films de MAPS.....	142
c) Microstructures polystyrène-polyacrylate.....	143
D. Conclusion.....	147

IV. Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

A. Introduction

Les chapitres précédents ont permis de démontrer la possibilité d'induire une repolymérisation contrôlée de microstructures sur un film polymère. Différents monomères acryliques ont été utilisés pour démontrer les nombreuses possibilités ouvertes quant à la chimie des microstructures. Toutefois, les exemples se sont limités à des monomères de type acrylate.

Nous montrons dans ce chapitre qu'il est possible d'étendre l'utilisation des alcoxyamines photoactivables à d'autres chimies. L'objectif est ici de fabriquer des copolymères à blocs polystyrène-poly(acrylates).⁸⁶ Le polystyrène est un polymère largement employé pour ses propriétés (rigide, facile à mettre en œuvre, transparent, etc.). Des structures polyacrylates sur du polystyrène permettent de générer un contraste chimique important (notamment un fort contraste hydrophile/hydrophobe), intéressant pour de nombreuses applications.

Comme il n'est pas possible d'utiliser le monomère styrène comme un monomère acrylate pour préparer le premier film par photopolymérisation, une approche différente a été proposée : le premier film est préparé par voie thermique puis le polymère est déposé par spin-coating sous forme de film mince avant d'être structuré par repolymérisation.

Le procédé, schématisé sur la **figure IV-1**, repose sur la préparation par polymérisation thermique d'une macroalcoxyamine sur une chaîne polystyrène (PS). Dans ce chapitre, nous décrivons la préparation et la caractérisation de deux macroalcoxyamines puis leurs utilisations pour la microstructuration est étudiée. La structuration est réalisée par irradiation UV à travers des masques ou par écriture directe par laser.

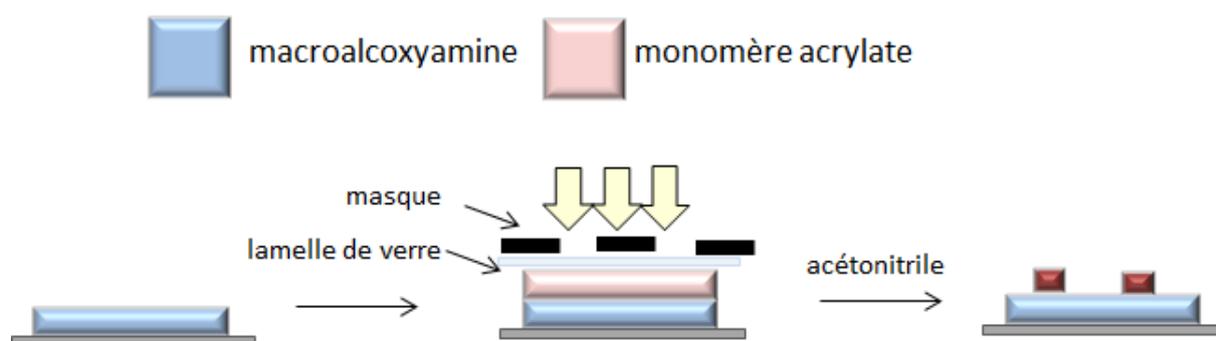


Figure IV-1 : Procédé de fabrication d'un copolymère à bloc PS-poly(acrylate) microstructuré en film mince

B. Synthèse des macroalcoxyamines polystyrène (MAPS)

1. Réaction de polymérisation thermique

Nous allons décrire les étapes de synthèse des macroalcoxyamines polystyrènes (MAPS). Dans la littérature, il existe plusieurs possibilités pour obtenir un tel produit en employant des composés nitroso, des amines, des hydroxylamines, etc.¹³⁶ Toutefois, dans cette étude, nous avons choisi de former une MAPS à partir d'une nitronne pyrène. La synthèse des nitrones est très étudiée en chimie organique,^{137,138} et la synthèse d'alcoxyamines est bien décrite dans la littérature en utilisant ces composés.

L'objectif de cette partie consiste à former un polymère avec une fonction alcoxyamine nommée macroalcoxyamine qui doit être réactivable sous irradiation. Dans la littérature, il existe principalement deux techniques permettant de former une MAPS à partir d'une nitronne pyrène.¹³⁹ Les deux méthodes ont été testées :

- Par réaction de polymérisation radicalaire *in situ* : méthode A

Cette méthode a été proposée par Nesvabda et *al.*¹⁴⁰ Cette réaction se fait en deux étapes, la première consiste à former l'alcoxyamine par une addition-1,3, en faisant réagir la nitronne et un amorceur (**figure IV-2**), les radicaux s'additionnent sur l'atome de carbone C et l'oxygène O de la nitronne.

La seconde étape est la réaction de NMP thermique de polymérisation du monomère styrène amorcée par l'alcoxyamine.

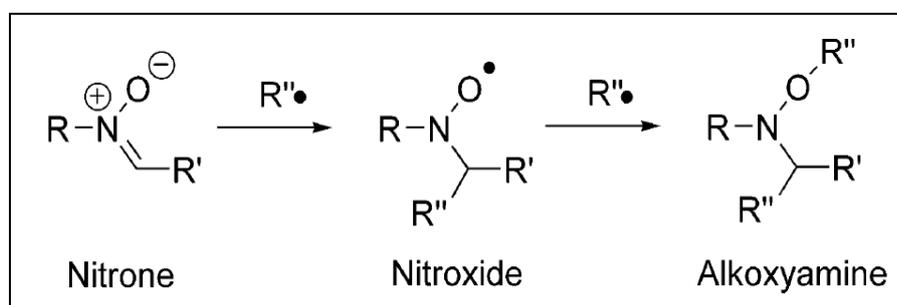


Figure IV-2 : Formation d'une alcoxyamine par une nitronne¹³⁶

La synthèse est schématisée sur la **figure IV-3**

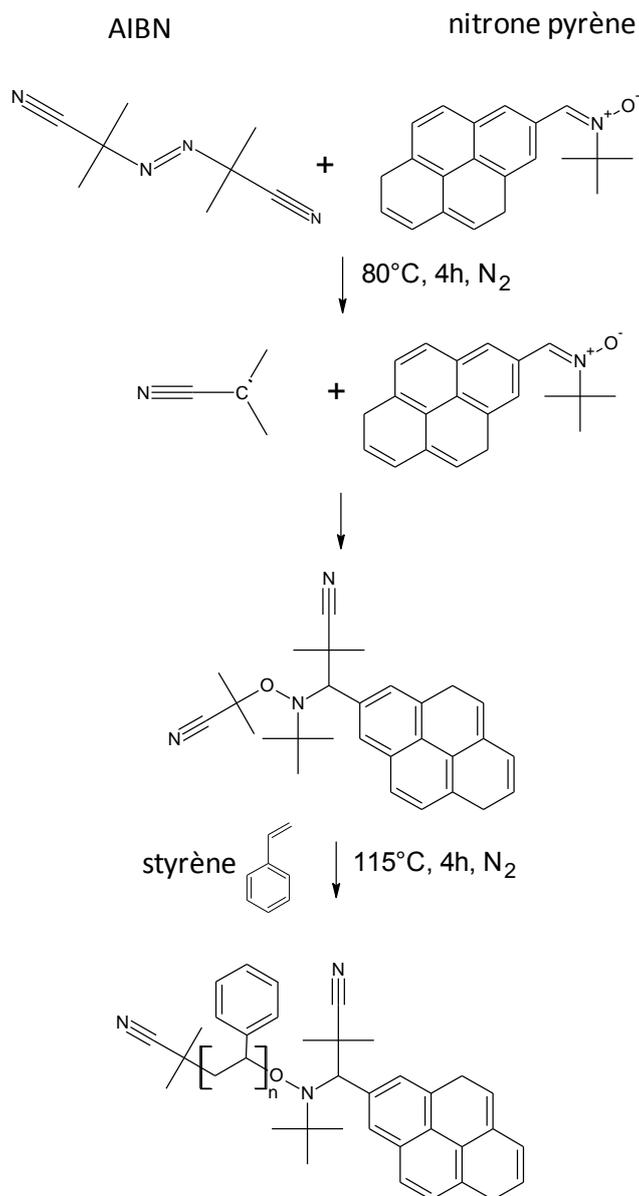


Figure IV-3 : Schéma réactionnel de synthèse de la MAPS A

- Par réaction d'ESCP (*Enhanced spin capturing polymerization*) : méthode B

Cette méthode a été proposée par Barner-Kowollik et *al.*¹⁴¹ Cette synthèse se fait en une seule étape, par chauffage de tous les réactifs. La nitroène s'additionne sur une chaîne en croissance pour former un macronitroxyde. Ce macroradical va ensuite réagir de manière irréversible avec une autre chaîne en croissance pour former une macroalcoxyamine. Le mode opératoire de la synthèse de cette macroalcoxyamine nous a été proposé par l'équipe du Dr. Yohann Guillaneuf de Marseille.

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

Ces deux réactions ont été testées pour observer leurs efficacités. Cependant, les différences entre ces deux méthodes sont les suivantes¹⁴² :

- La polymérisation *in situ* nécessite une température de chauffage très élevée et une étape de pré-réaction. Toutefois, la réaction est généralement rapide.

- La réaction par ESCP¹⁴³ est très lente suivant les proportions des réactifs mais les températures sont basses et cette synthèse ne nécessite pas de pré-réaction.

Cette seconde synthèse est décrite dans la **figure IV-4**.

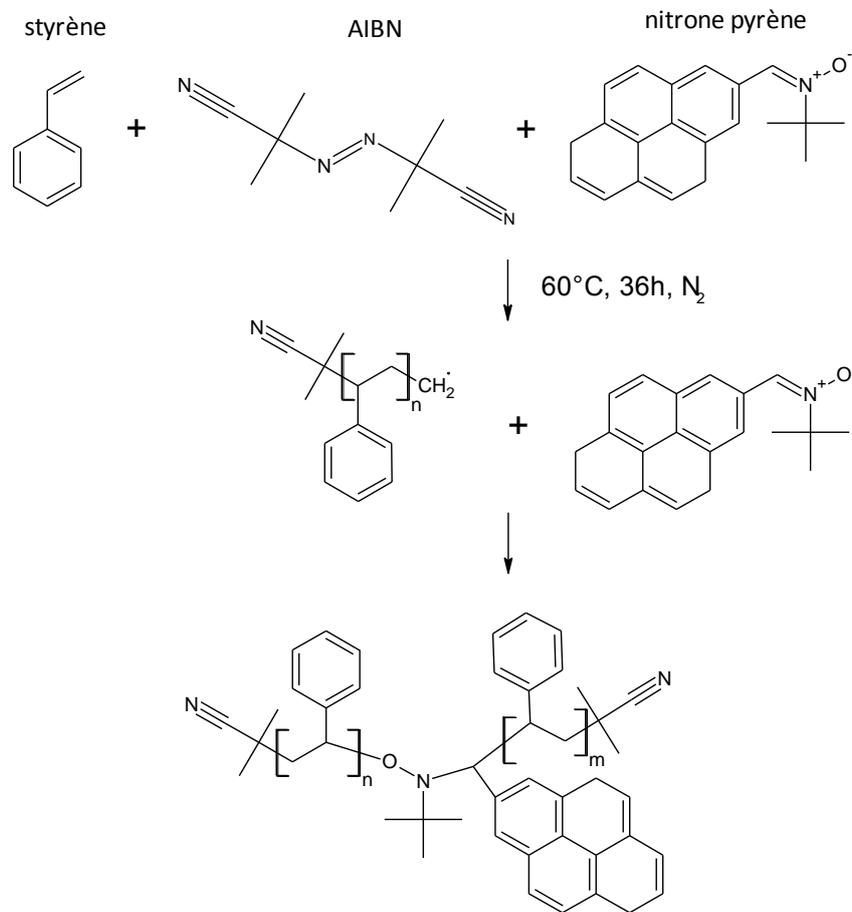


Figure IV-4 : Schéma réactionnel de synthèse de la MAPS B

Dans les deux cas, les réactifs sont :

- le styrène comme monomère,
- l'AIBN (*azobisisobutyronitrile*) comme amorceur. Il est couramment employé pour des réactions de polymérisation radicalaire thermique,

- la nitrone pyrène : sa structure moléculaire régit celle de la macroalcoxyamine. Elle contient un chromophore de type pyrène, lui permettant ainsi d'absorber la lumière.

Les conditions expérimentales sont les suivantes comme décrit dans la littérature :^{144,136,145}

Réactifs		AIBN	Nitron	Toluène	Temps (h)	Température (°C)
Masse molaire (g/mol)		164,21	301,38	92,14		
Concentration (M)	Réaction A	$4 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	5 mL	8	80
	Réaction B	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	---	40	60

Tableau IV-1 : Quantité des réactifs

Toutefois, il n'est pas exclu qu'il y ait d'autres espèces formées au cours de la polymérisation. En effet, il se peut qu'il reste encore de l'AIBN pas totalement décomposé, des radicaux non recombines, des macroradicaux non recombines, etc. Les conditions de réactions limitent la présence de ces espèces.

2. Caractérisation des macroalcoxyamines

a) Caractérisation SEC

Les MAPS ont été caractérisées par SEC (*chromatographie d'exclusion stérique*), série 1260 Infinity multi-detector, Agilent Technologies. Il s'agit d'un appareil qui permet de déterminer les masses molaires moyennes en masse et en nombre d'un polymère. Contrairement aux autres techniques de chromatographie, son principe ne repose pas sur les affinités chimiques entre la colonne et les composés mais sur une séparation des composés suivant leurs volumes hydrodynamiques. Le polymère à analyser est dilué dans le THF à une concentration connue avec précision de l'ordre de 5 mg/mL. L'échantillon est injecté en utilisant un passeur automatique. La solution est analysée par plusieurs détecteurs : réfractomètre différentiel, UV, diffusion statique de la lumière et viscosimètre. Les chromatogrammes sont présentés sur la **figure IV-5**.

Les masses molaires obtenues sont les suivantes :

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

- Synthèse A : $M_n = 16\ 000$ g/mol, polydispersité : 1,45 ; $M_{n\text{théorique}} = 7\ 500$ g/mol.
- Synthèse B : $M_n = 63\ 500$ g/mol, polydispersité : 1,37 ; $M_{n\text{théorique}} = 38\ 000$ g/mol

Dans la littérature il est mentionné que les masses molaires des réactions *in situ* sont plus élevées que les valeurs théoriques lorsque des nitrones sont utilisées.¹⁴² C'est le cas ici avec des valeurs plus élevées que celles attendues et des polydispersités étroites. Ces résultats sont peut-être provoqués par la qualité des réactifs utilisés.

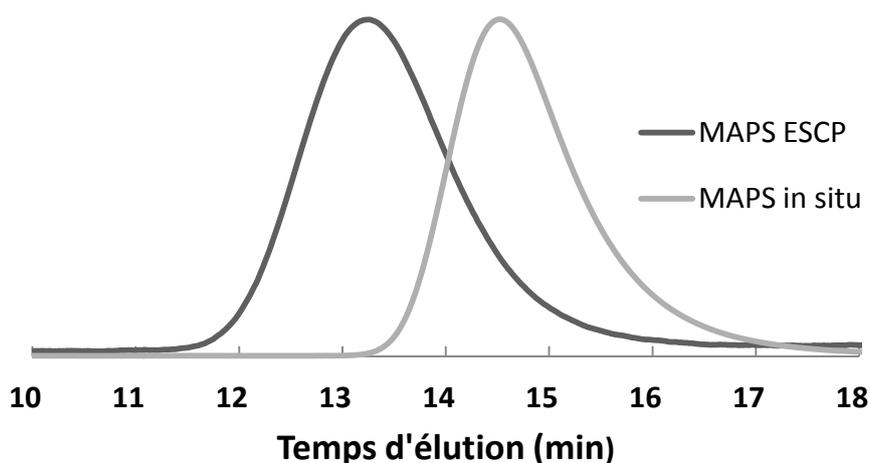


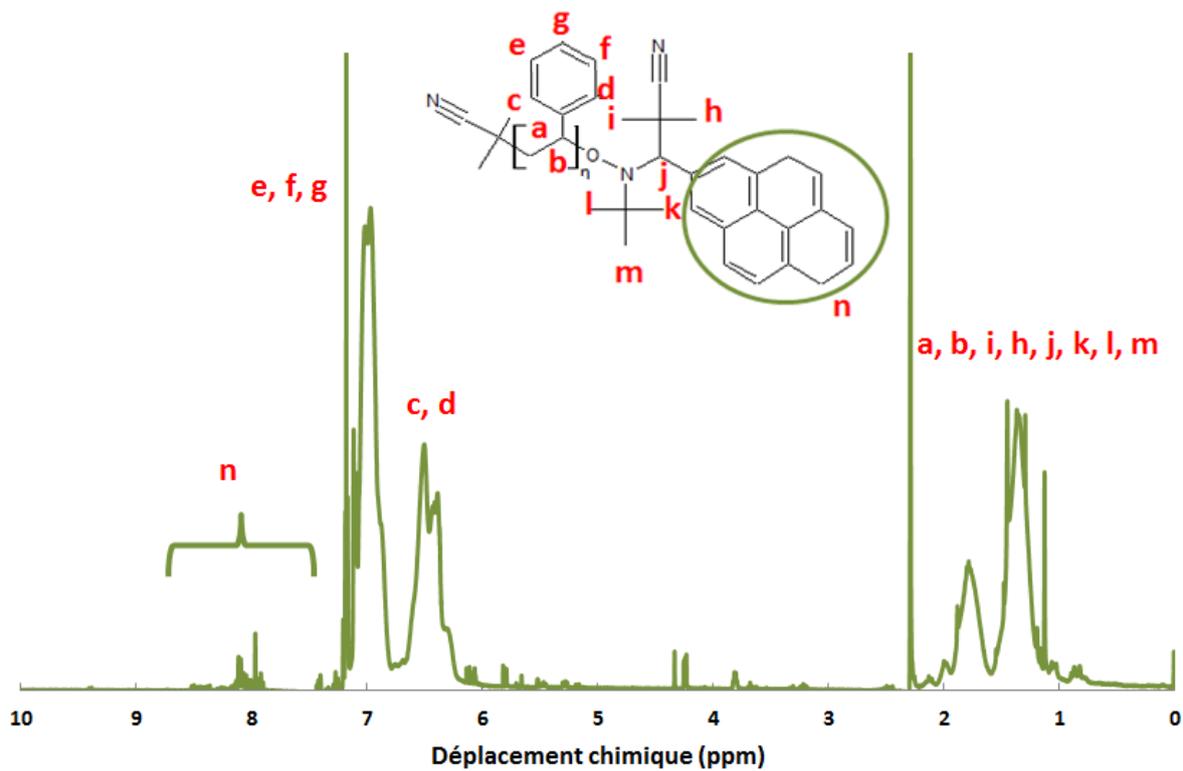
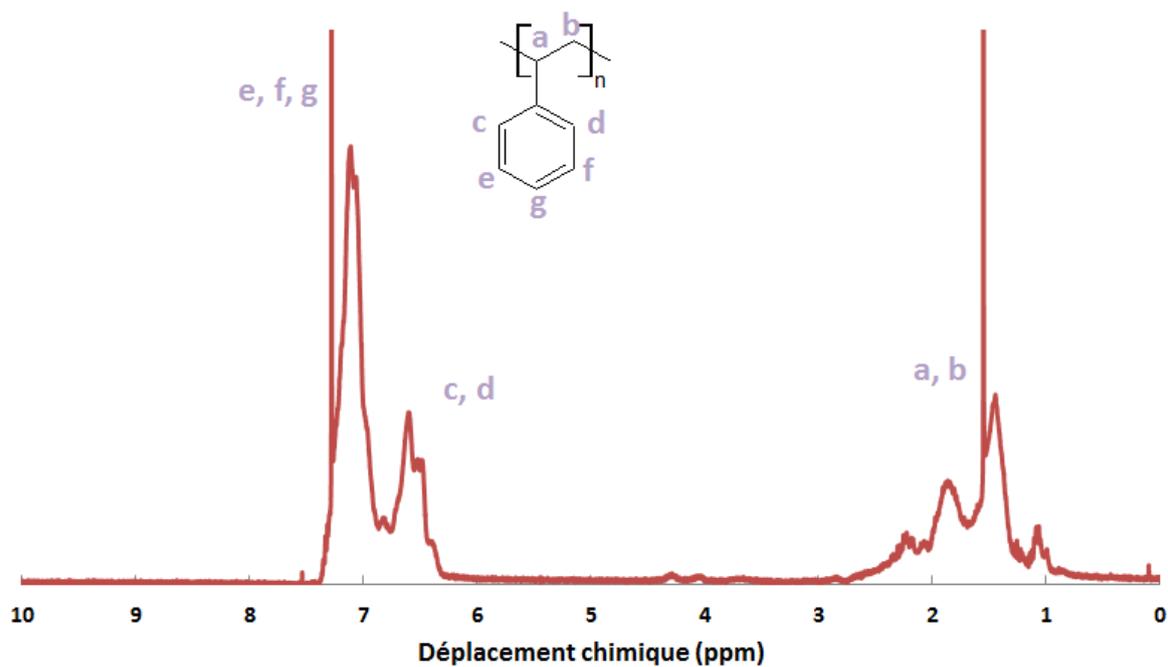
Figure IV-5 : Chromatogrammes SEC des MAPS synthétisés par ESCP et polymérisation *in situ*, analyses dans le THF

b) Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les deux polymères ont été analysés par RMN. Le spectre RMN du proton de la nitrone, d'un polystyrène standard (35 000 g/mol) ainsi que celui de la MAPS A sont présentés sur la **figure IV-6**. Le spectre RMN du polystyrène et celui de la MAPS A sont très similaires. Nous observons les pics caractéristiques des CH, CH₂ et des protons aromatiques styréniques.¹⁴⁶

L'analyse précise du spectre RMN de la MAPS A est difficile. Les protons de la fonction pyrène de la nitrone étant très dilués, ils sont difficilement observables. Sur la **figure IV-6**, le massif n autour de 8 ppm peut être attribué au pyrène qui serait greffé sur le PS. Mais la présence de nombreux autres pics sur l'ensemble du spectre ne permet pas de conclure de façon ferme.

Le spectre RMN pour la MAPS B est identique avec la présence d'autres pics non attribués, ainsi, il n'est pas exclu qu'il y ait d'autres espèces formées au cours de la polymérisation.



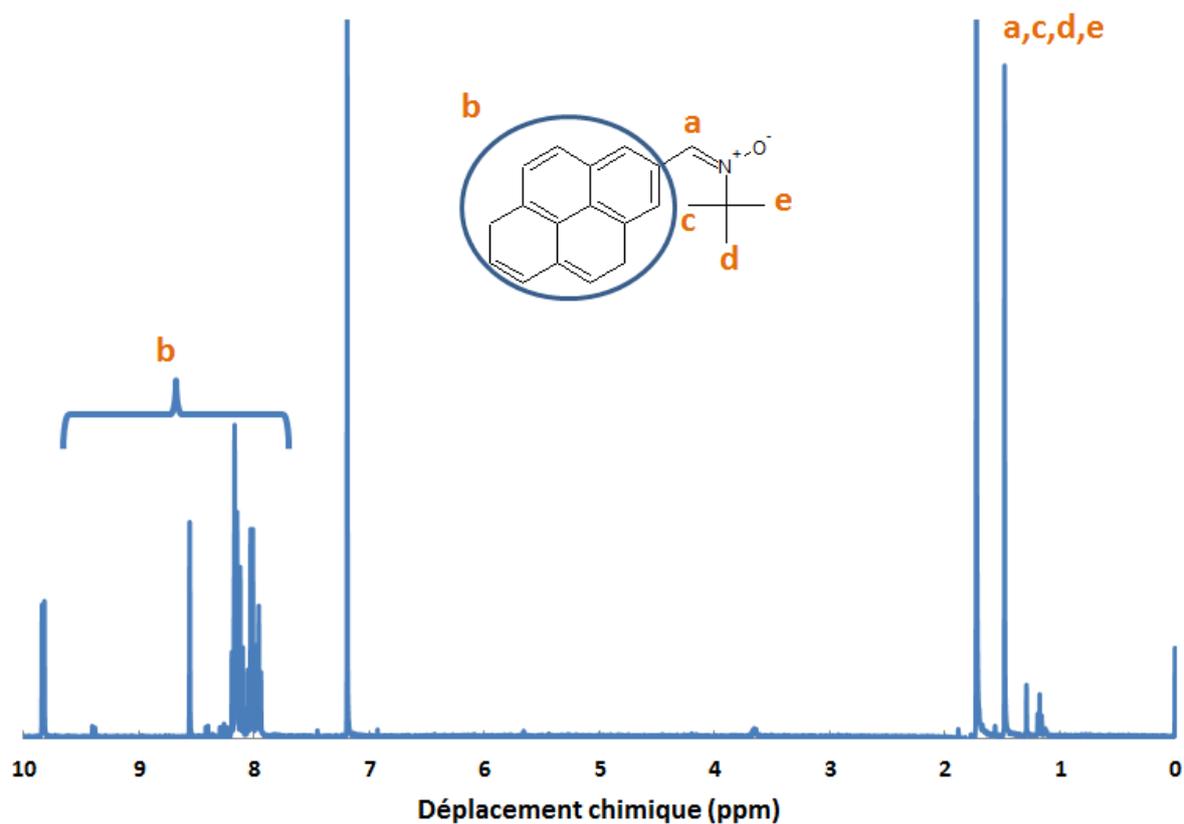


Figure IV-6 : Spectre RMN d'un PS standard, de la MAPS A et de la nitron de départ

Les protons présents en extrémité de chaîne de la macromolécule ne peuvent pas être repérés. Cette analyse prouve uniquement qu'il s'agit bien d'un polystyrène.

c) *Spectre d'absorption UV-visible*

Les deux polymères ont été caractérisés par spectroscopie d'absorption UV-visible. Le but est de vérifier la présence du chromophore pyrene nécessaire pour assurer le réamorçage photochimique de la polymérisation. Les deux MAPS ont été dissoutes dans le toluène et leurs spectres sont exposés sur la **figure IV-7**.

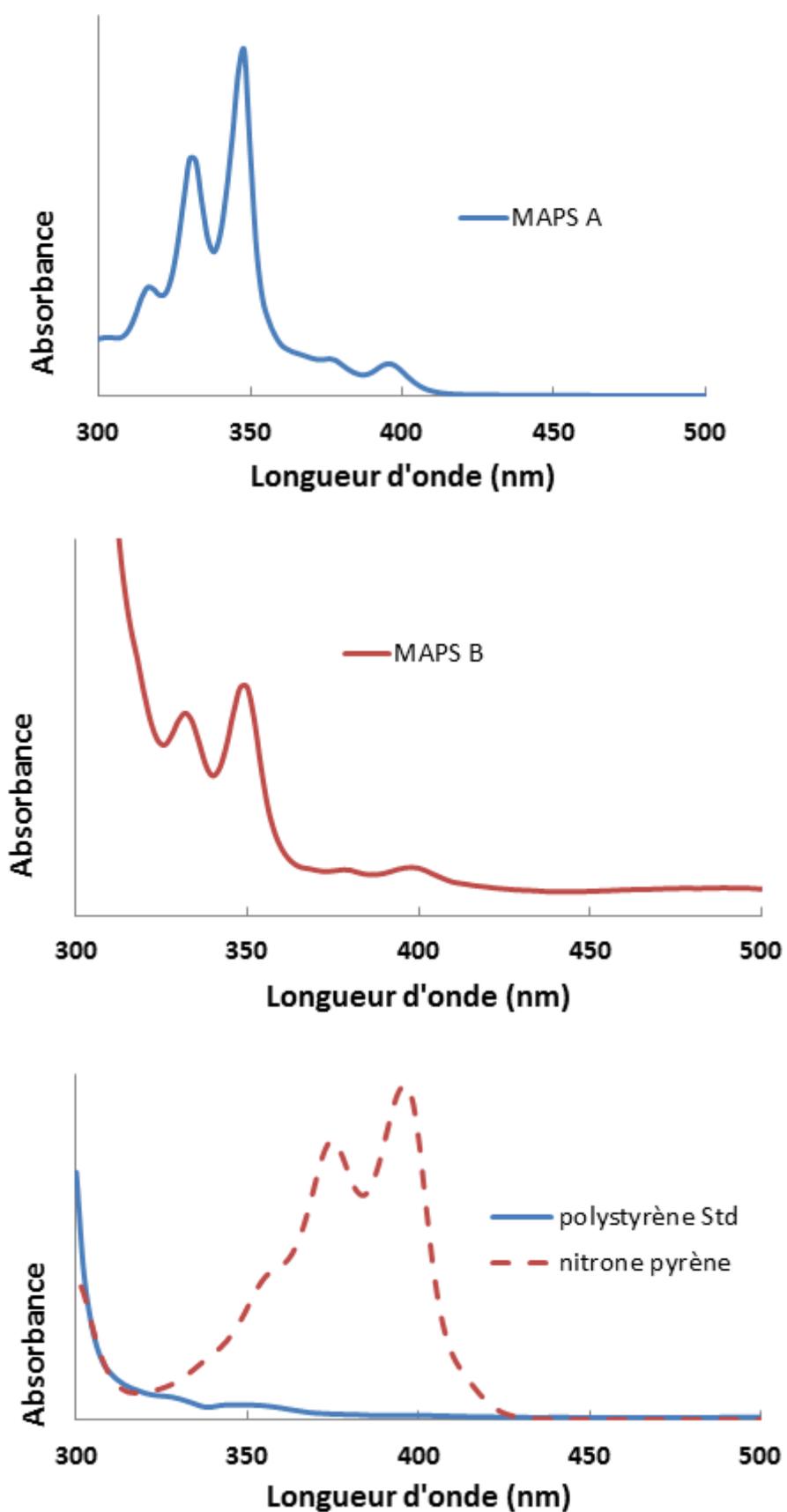


Figure IV-7 : Spectres d'absorptions UV-visibles de la MAPS A, la MAPS B, du polystyrène standard et la nitrone pyrène dans le toluène

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

On remarque que les deux MAPS absorbent à des longueurs d'ondes allant de 300 à 400 nm avec une valeur maximale d'environ 350 nm, la transition observée est de type $\pi \rightarrow \pi^*$.^{147,148} En comparant ces résultats avec la nitroène de départ (**figure IV-7**), on remarque un décalage des maxima d'absorbance. Une étude faite par Studer et *al.*¹⁴³ sur cette nitroène pyrène a prouvé que durant la polymérisation les bandes d'absorption de la nitroène (374 et 396 nm) disparaissaient progressivement. En parallèle d'autres bandes apparaissaient (env. 334 et 350 nm), qui correspondent à l'alcoxyamine. La disparition quasi-complète des pics à 374 et 396 nm montre qu'il n'y a plus de nitroène libre dans le produit final (elle a réagi ou elle a été éliminée).

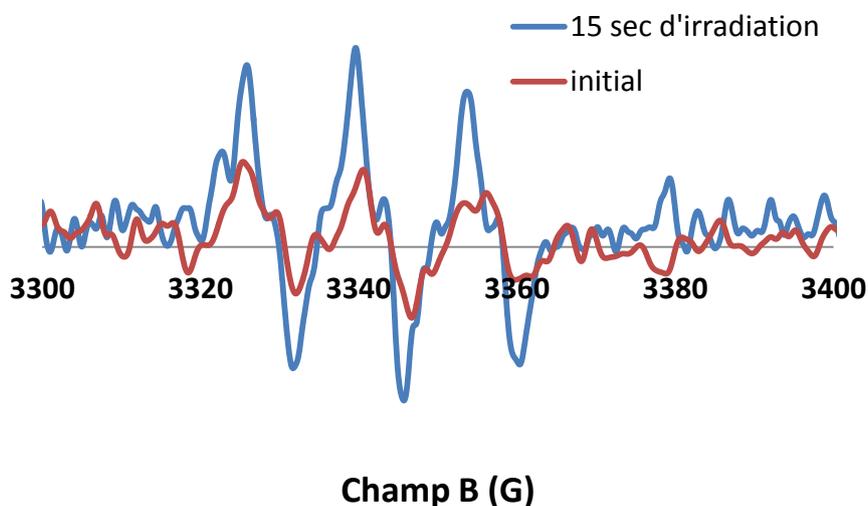
Ensuite, les absorbances de deux MAPS ont été comparées à celle d'un PS standard ($M_n=35\ 000$ g/mol). Ce dernier absorbe à des longueurs d'ondes inférieures à 370 nm (**figure IV-7**). Les deux MAPS absorbent à ces longueurs d'ondes, cependant la MAPS A absorbe faiblement à cette longueur d'onde. Ce résultat peut provenir de la différence au niveau de leurs masses molaires.

Les bandes structurées sur les MAPS sont attribuées aux groupes du pyrène et on a donc la confirmation du greffage de ce groupe sur la macroalcoxyamine. On peut donc attendre une activité photochimique.

d) Résonance paramagnétique électronique

La formation de radicaux nitroxydes par irradiation des macroalcoxyamines peut être mise en évidence par RPE. Les deux produits ont chacun été dissous dans le *tert*-butylbenzène et les irradiations sont faites *in situ* à 365 nm à 56 mW/cm².

a)



b)

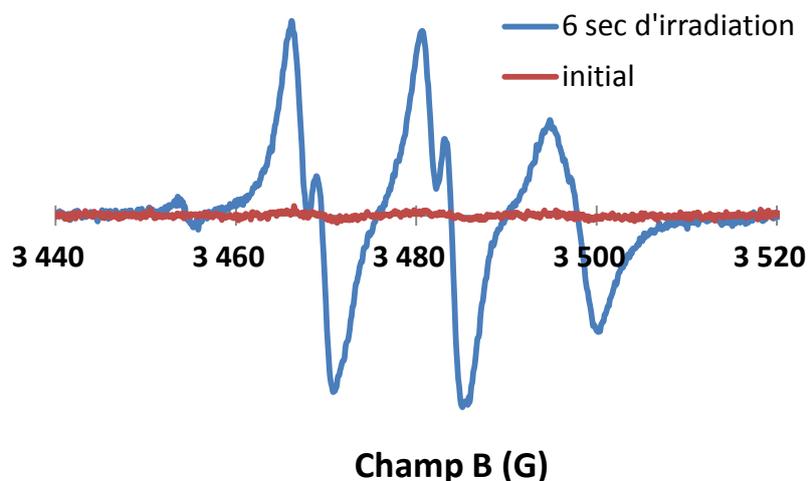


Figure IV-8 : Spectres RPE des MAPS A et B dans le *tert*-butylbenzène (irradiation à 365 nm, P=56 mW/cm²)

La **figure IV-8**, montre l'allure des spectres RPE avant et après irradiation UV. Après irradiation, les deux macroalcoxyamines présentent des spectres de structures semblables. Les spectres sont composés de trois pics dont les deux premiers sont de même hauteur alors que le troisième est plus bas. Cette différence entre les 3 contributions au spectre peut s'expliquer dans le cas présent par les contraintes induites par l'inclusion des espèces radicalaires dans les chaînes polymères. Les radicaux sont en effet très sensibles à leur environnement. Cette constatation est un nouvel élément pour confirmer que les fonctions alcoxyamines se trouvent bien greffées sur les chaînes polymères.

On remarque que dans le cas de la macromolécule A, la RPE met en évidence la présence de radicaux avant l'irradiation, ce qui n'est pas le cas pour le produit B. Le spectre RPE montre clairement la présence d'espèces radicalaires « secondaires » formées lors de la synthèse. Typiquement, il s'agit de macronitroxydes non recombines dont les structures moléculaires sont semblables à celles présentées sur la **figure IV-9**.

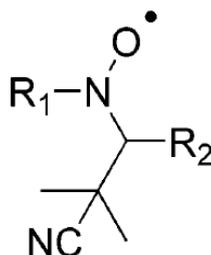


Figure IV-9 : Structure moléculaire des macronitroxydes

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

A travers cette expérience, nous avons vérifié la présence de radicaux nitroxydes sous irradiation UV et donc a priori, la possibilité d'enclencher une polymérisation à partir du film de MAPS. Par la suite, nous allons nous intéresser à la réactivité des radicaux formés pour, en particulier, montrer la possibilité d'induire la polymérisation de monomères acrylates.

C. Copolymère polystyrène-polyacrylate sur film

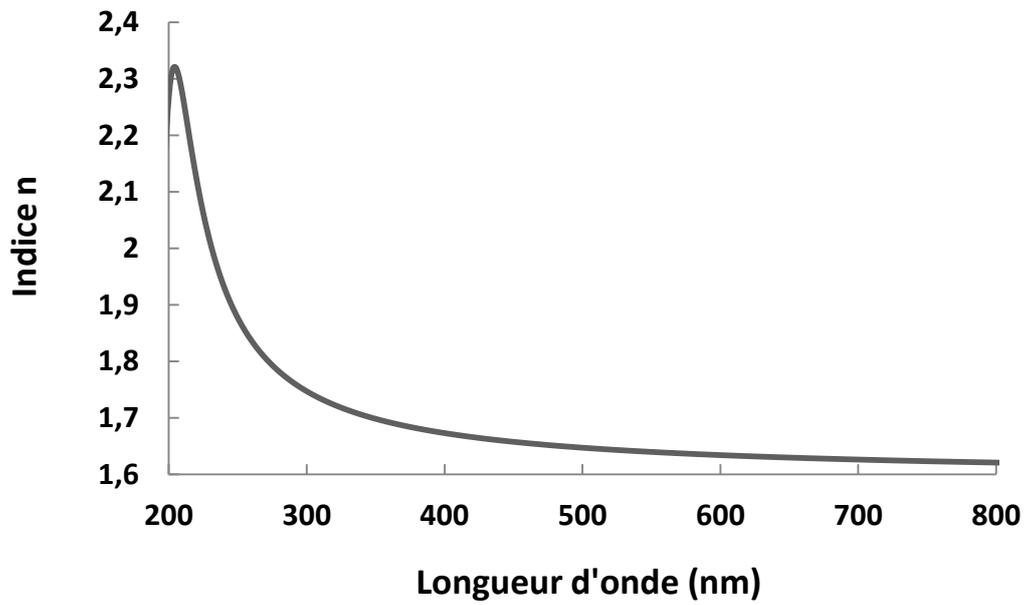
1. Dépôt des macroalcoxyamines sous forme de film mince

Les films ont été préparés par spin-coating, méthode simple et efficace pour obtenir des films à la surface parfaitement plane à partir de solutions de polymères.

Une solution contenant 0,3 g de MAPS dans 3 mL de toluène est déposée sur un wafer de silicium avec une vitesse de rotation fixée à 1000 tours/min. Un film de polymère est ainsi formé dont l'épaisseur de la couche a été déterminée par deux méthodes :

- AFM : une entaille a été faite allant de la surface du film jusqu'au substrat. La **figure IV-10 b** montre la différence de hauteur observée par AFM. L'échantillon a été analysé en mode contact avec une pointe possédant une constante de force de 0,2 N/m. La valeur de l'épaisseur mesurée est d'environ 690 nm.
- Ellipsométrie : cette technique consiste à déterminer l'indice ainsi que l'épaisseur d'un matériau plan en se basant sur l'étude de la réflexion d'une lumière polarisée. L'appareil utilisé est un ellipsomètre spectroscopique horiba UVISEL. La hauteur mesurée est d'environ 650 nm et l'indice de réfraction à 633 nm a été évalué à 1,63 (**figure IV-10 a**). Cette valeur de l'indice est cohérente avec la valeur attendue.

a)



b)

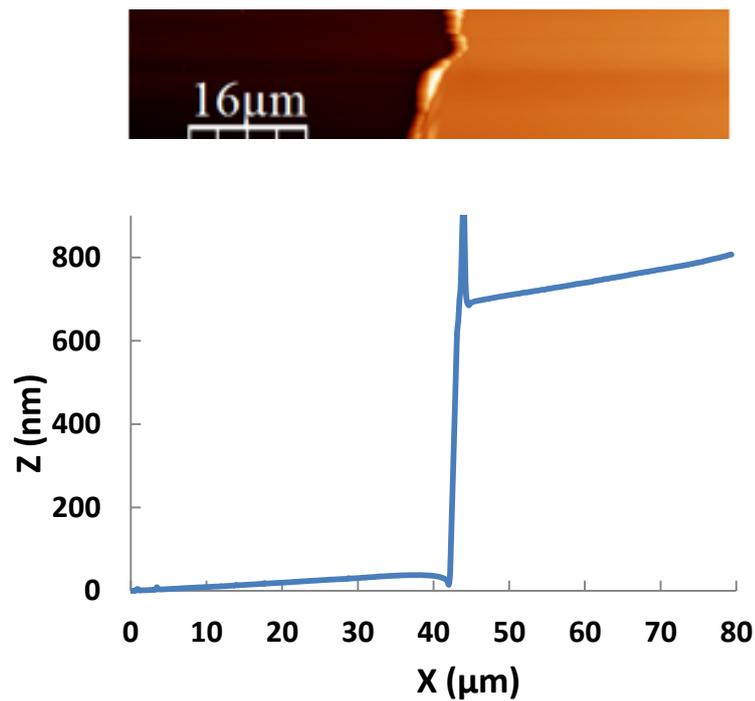


Figure IV-10 : a) Indice n du film de la MAPS B mesuré par ellipsométrie en fonction de la longueur d'onde. b) Profil AFM d'une entaille effectuée sur le film de MAPS B allant jusqu'au wafer de silicium

2. Mise en évidence de la copolymérisation sur film

a) Spectroscopie RT-FTIR

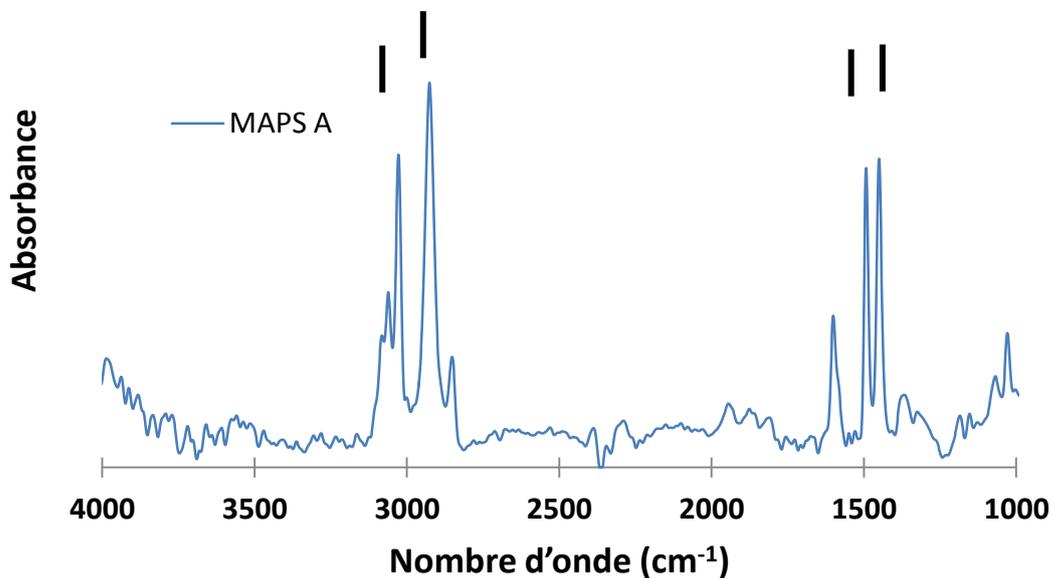
- Spectres des MAPS A et B :

Les deux MAPS ont été caractérisées par spectroscopie RT-FTIR. Pour cela, les deux polymères ont été dissous dans du toluène avant d'être déposés par spin-coating sur un wafer de silicium. Les spectres sont représentés sur la **figure IV-11**.

Les deux spectres ont des allures similaires qui mettent en évidence, comme attendu, la présence des bandes caractéristiques des fonctions styrènes et pyrènes à savoir :

- les bandes vibrationnelles de la liaison -C=C aromatique : $1452, 1493 \text{ cm}^{-1}$
- la bande vibrationnelle de la liaison =C-H : 3026 cm^{-1}
- la bande vibrationnelle de la liaison -CH_2 : 2926 cm^{-1}

La bande vibrationnelle de la liaison N-O n'est pas visible sur les spectres. Leur contribution est probablement négligeable par rapport à celle du styrène.



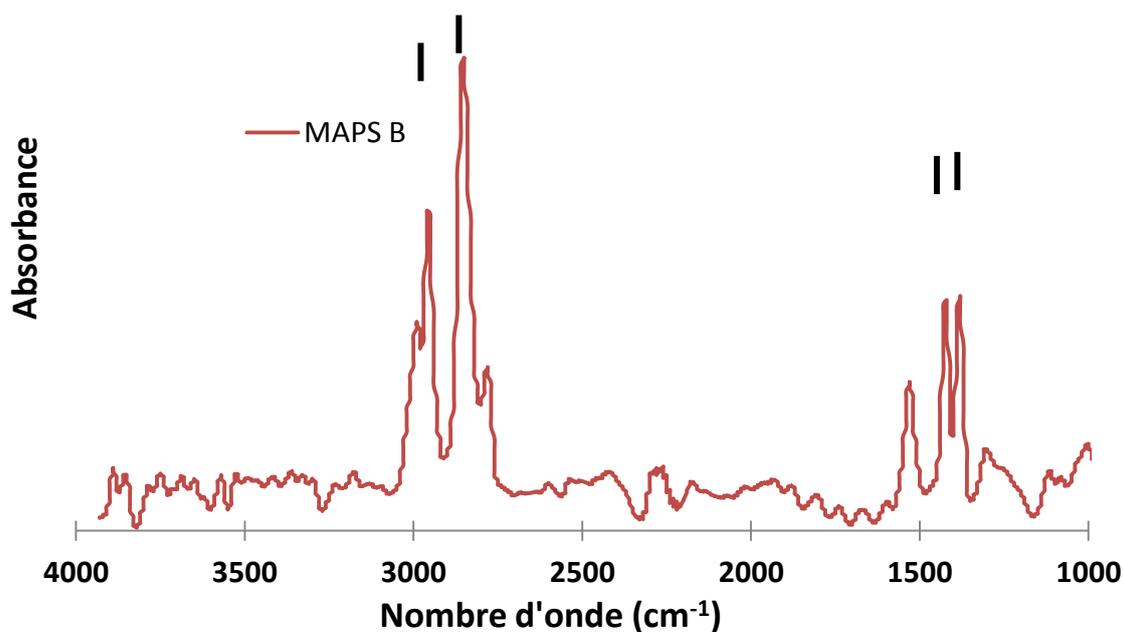


Figure IV-11 : Spectres FTIR d'un film de MAPS A et de MAPS B

- Suivi *in-situ* de la copolymérisation sur film

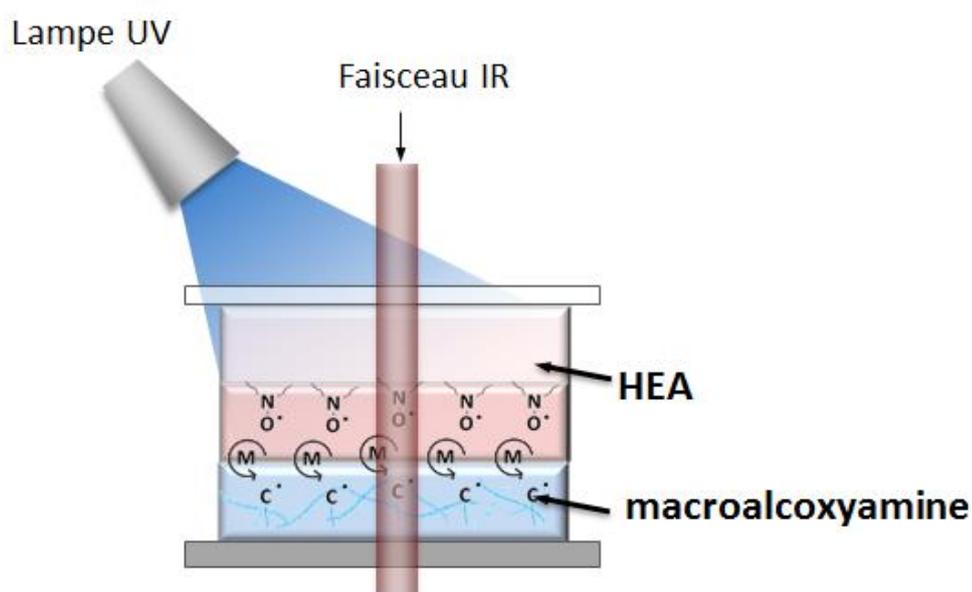


Figure IV-12 : Suivi *in situ* par RT-FTIR de la copolymérisation

La **figure IV-12** montre le dispositif utilisé pour le suivi de la cinétique de copolymérisation *in situ* par spectroscopie RT-FTIR. Un film de MAPS a d'abord été préparé, ensuite un autre monomère, l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) est déposé par-dessus ce film. L'épaisseur de monomère est de

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

quelques micromètres, elle est limitée par la présence d'un film de polypropylène à la surface de l'échantillon. La procédure de polymérisation est identique à celle décrite dans la **partie II**.

La **figure IV-13** montre l'évolution des bandes en fonction du temps d'irradiation pour la MAPS B à une puissance de 56 mW/cm^2 . La bande C=C de la fonction acrylate située à 1635 cm^{-1} a été suivie. Nous observons sa diminution en fonction du temps d'exposition. Le monomère acrylate est donc consommé.

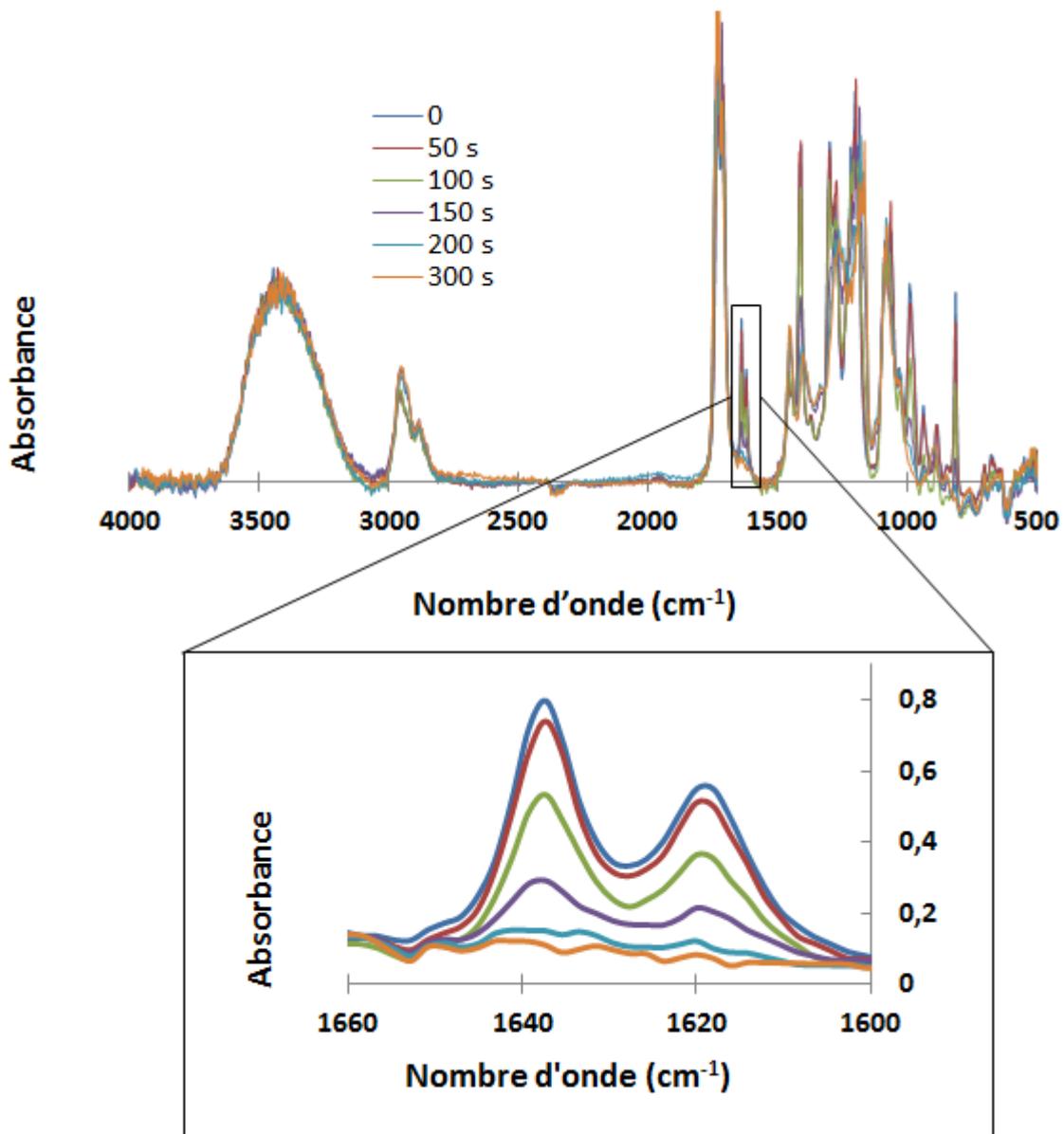


Figure IV-13 : Evolution du spectre FTIR du système bicouche MAPS B / HEA sous irradiation UV (365 nm, 56 mW/cm²)

La cinétique de copolymérisation est représentée sur la **figure IV-14** en fonction du temps d'irradiation. Elle correspond à la disparition progressive de la bande située à 1635 cm^{-1} qui est caractéristique des monomères acrylates C=C.

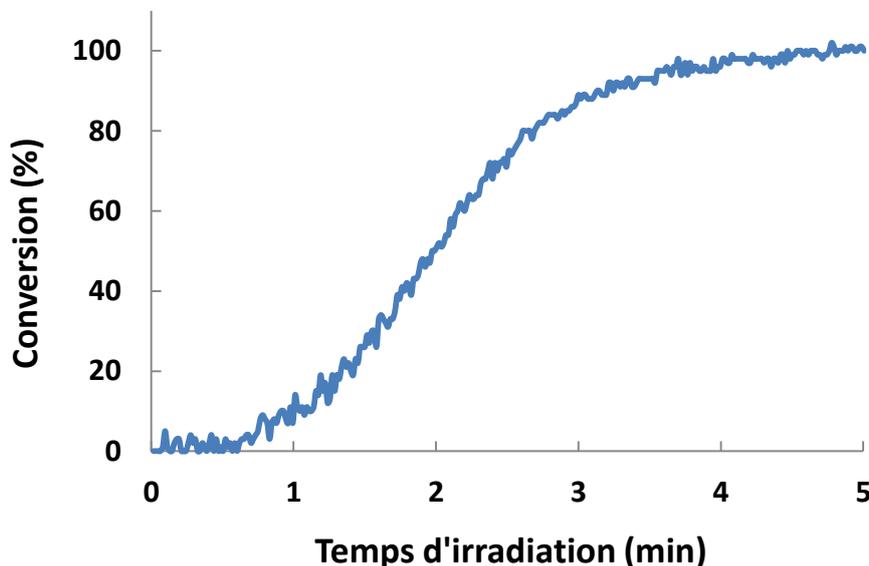


Figure IV-14 : Suivi cinétique de la copolymérisation de l'HEA sur MAPS B (365 nm , 56 mW/cm^2)

Sur la courbe, on remarque une période inhibition de 40 s qui correspond probablement au temps nécessaire pour consommer le dioxygène et l'inhibiteur contenus dans le monomère. La conversion finale est très bonne puisqu'une conversion de 100% est atteinte au bout de 300 s d'irradiation à 56 mW/cm^2 .

La macroalcoxyamine est donc très efficace pour amorcer la polymérisation du monomère acrylate choisi. A noter que nous avons vérifié que l'HEA seul ne polymérise pas dans les conditions d'irradiation choisies, ce qui permet, comme attendu, d'exclure une polymérisation de l'acrylate par ouverture directe des doubles liaisons. Nous avons vérifié qu'un film de polystyrène standard ne peut pas amorcer une réaction de polymérisation avec l'HEA. Ceci exclut la fabrication de radicaux par irradiation du PS et confirme le mécanisme attendu de NMP2.

- **Caractérisation de la copolymérisation après rinçage**

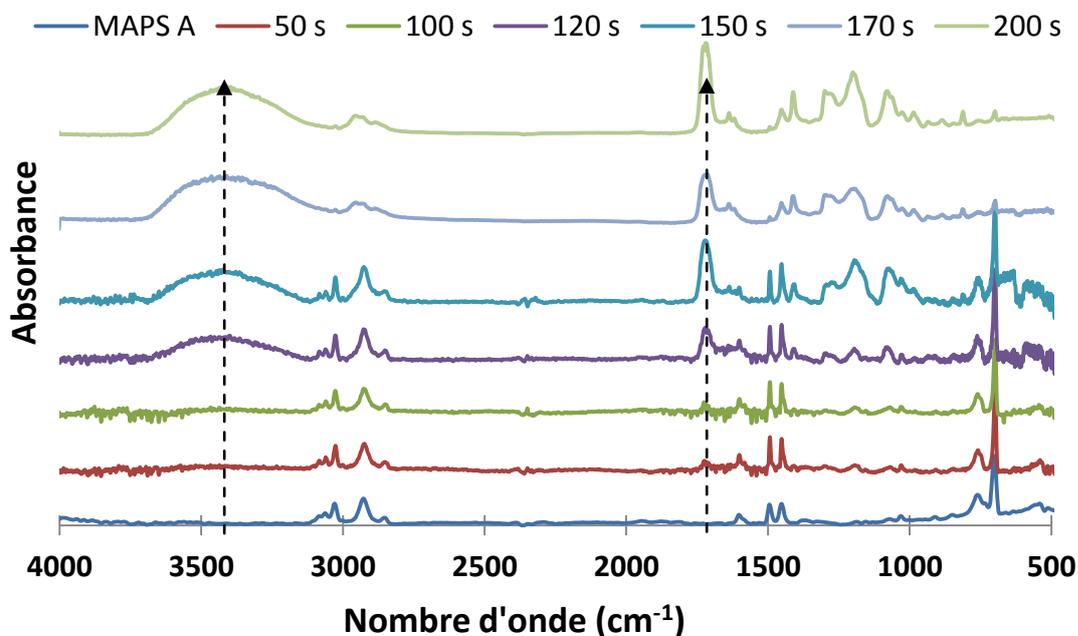
L'étude FTIR précédente a été complétée par une deuxième étude pour laquelle après irradiation le film est rincé par un solvant afin d'éliminer le monomère résiduel.

Une goutte de HEA est déposée sur le film de MAPS et après avoir ajouté un film de polypropylène, l'ensemble est irradié avec des temps différents. Des essais faits préalablement ont montré que seul l'acétonitrile permettait de retirer le monomère résiduel sans solubiliser le film. Cette expérience a

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

été réalisée avec les deux MAPS, leurs spectres sont présentés sur la **figure IV-15**. Par rapport à l'expérience précédente, cette méthodologie permet de vérifier le greffage covalent du polyacrylate sur le PS et donne accès à une évaluation qualitative de l'épaisseur polymérisée (via l'absorbance d'une bande caractéristique du polyacrylate).

a)



b)

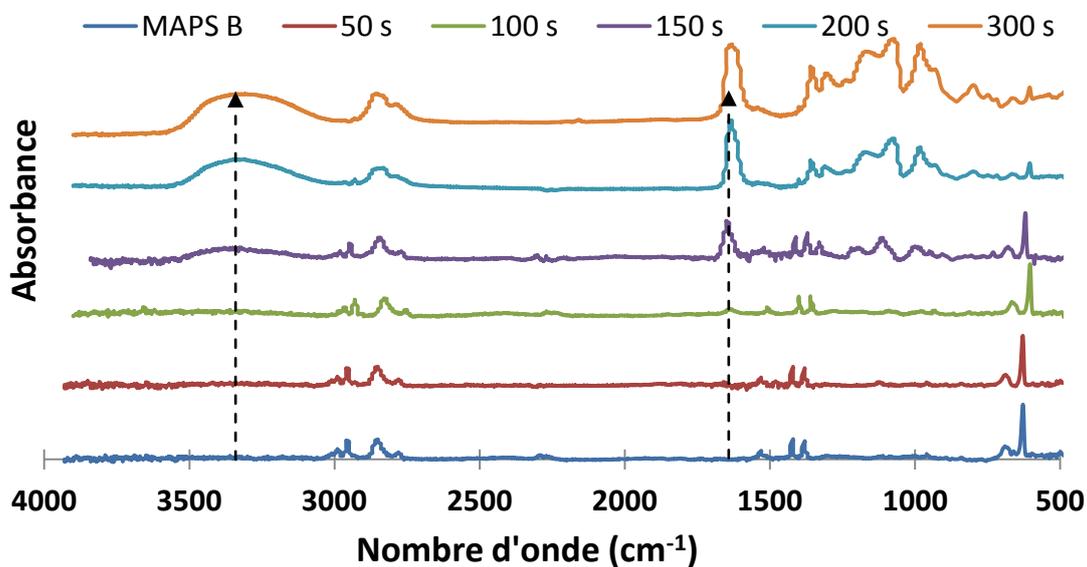


Figure IV-15 : Evolution des spectres FTIR du copolymère MAPS/poly(HEA) en fonction du temps d'irradiation à (56 mW/cm^2) pour a) la MAPS A, b) la MAPS B. Dans ce cas, l'échantillon est rincé avec de l'acétonitrile pour éliminer le HEA qui n'a pas polymérisé.

Initialement, les deux films présentent les bandes vibrationnelles des C=C aromatiques. Après les irradiations, nous observons une augmentation progressive des bandes caractéristiques du poly(HEA), à savoir :

- la bande vibrationnelle de la liaison C=O : 1720 cm^{-1}
- la bande vibrationnelle de la liaison O-H : 3396 cm^{-1}

L'apparition et l'augmentation progressive de ces bandes montre que le film polymérisé sur le film PS contient bien des fonctions du monomère HEA, et donc que la copolymérisation est effective. Ceci est observé à partir de 100 s d'irradiation. L'arrivée progressive des bandes est semblable pour les deux MAPS. Ces analyses confirment la présence de greffages covalents entre les deux polymères.

b) Analyses XPS

La copolymérisation a été confirmée par des analyses XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry).¹²⁸ Les échantillons ont été préparés de la même façon que précédemment sous forme de film par spin coating sur un wafer de silicium. Les films de MAPS A et MAPS B ainsi que ces mêmes films fonctionnalisés par l'HEA ont été analysés. L'irradiation a été faite à 56 W/cm^2 durant 200 s. Les spectres sont représentés sur la **figure IV-16**.

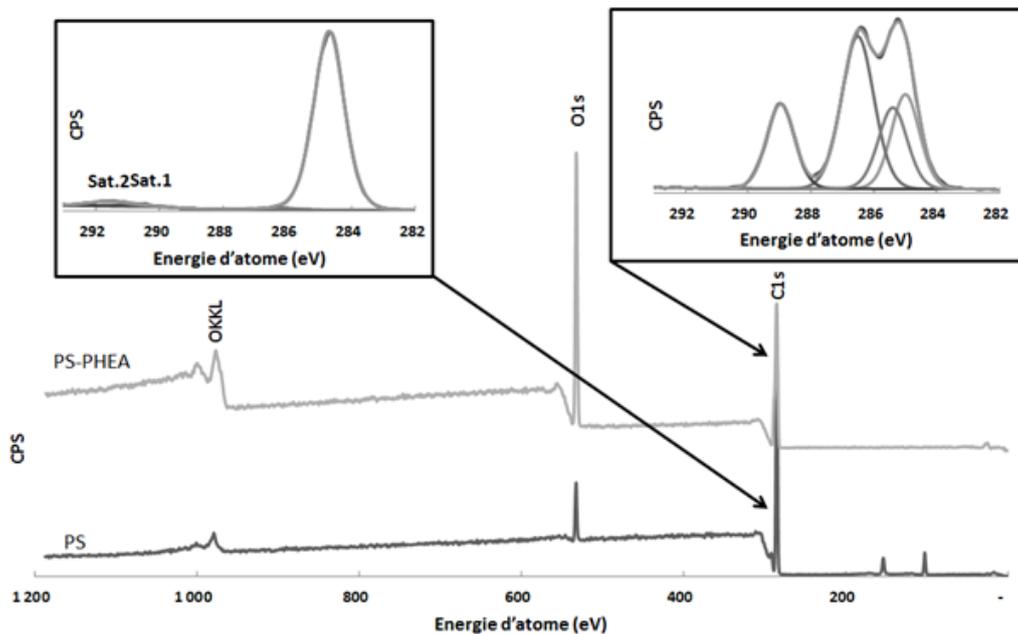
On note la présence des valeurs suivantes pour l'atome de carbone :

- Energie des atomes C-C : 284.70 eV
- Energie des atomes C-OR : 286.30 eV
- Bande satellite 1 : 290.76 eV
- Bande satellite 2 : 291.62 eV

La présence des satellites 1 et 2 prouvent que le système contient des aromatiques.

Des analyses XPS ont aussi été menées sur ces échantillons après copolymérisation avec de l'HEA à 56 mW/cm^2 . Encore une fois, les résultats des analyses pour les deux produits sont identiques.

a)



b)

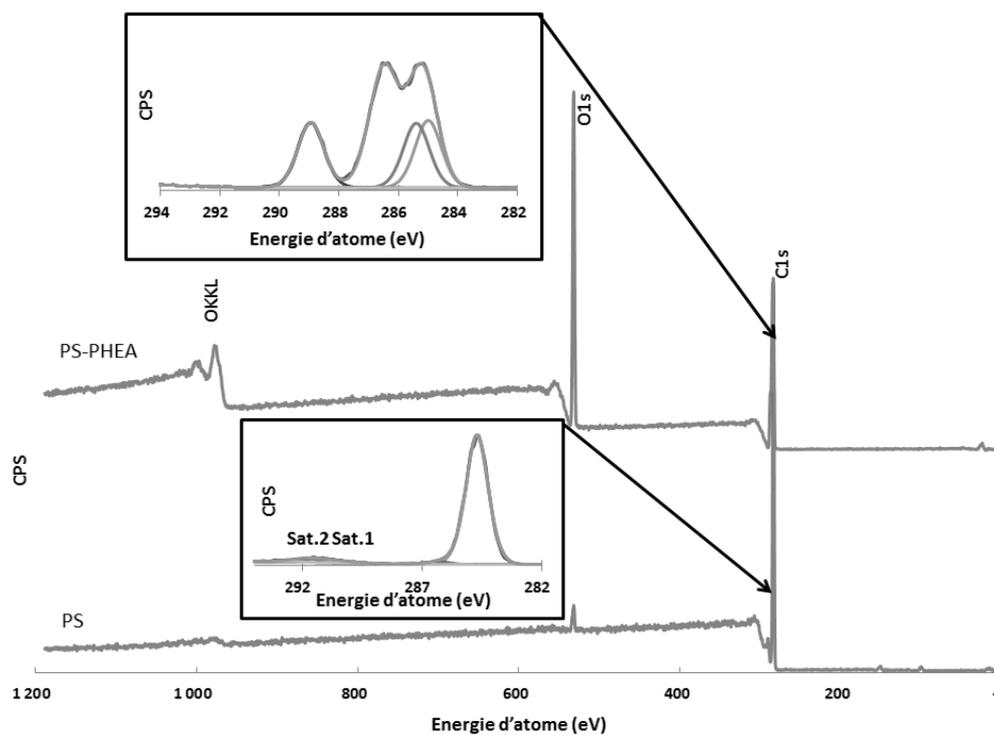


Figure IV-16 : Analyses XPS des films, spectres haute résolution du carbone. a) MAPS A et MAPS A/poly(HEA). b) MAPS B et MAPS B/poly(HEA)

Les énergies suivantes de l'atome de carbone ont été observées pour les deux copolymères :

- Energie d'atome C-C : 284.70 eV
- Energie d'atome C-OR : 286.03 eV
- Energie d'atome C-OOR : 288.50 eV
- Energie d'atome O=C-O : 531.68 eV
- Energie d'atome O-C=O : 533.08 eV
- Energie d'atome R-O-C : 532.21 eV

Ces analyses montrent le greffage covalent entre le poly(HEA) et le film de PS ce qui prouve que la chimie de surface du matériau est modifiée par d'autres fonctions.

c) *Analyses d'angle de contact*

La modification de la chimie de surface peut être également validée par une mesure d'angle de contact θ avec l'eau. La **figure IV-17**, montre l'angle de contact formé sur le film de MAPS et sur le film MAPS-Poly(HEA). La surface initialement hydrophobe ($\theta > 90^\circ$) pour la MAPS A et la MAPS B devient hydrophile après la copolymérisation de celles-ci avec le TMPTA et l'HEA. Pour la MAPS A la repolymérisation a été faite en utilisant le TMPTA et pour la MAPS B, nous avons utilisé l'HEA.

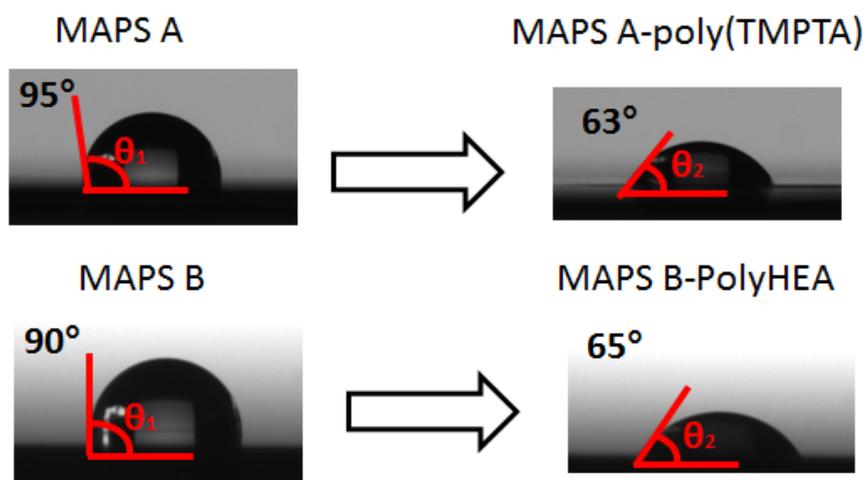


Figure IV-17 : Analyse d'angle de contact d'une goutte d'eau avant et après la copolymérisation

3. Structuration du copolymère

a) *Mise en évidence d'une repolymérisation par microscope à force atomique*

L'irradiation homogène est remplacée par une irradiation partielle de l'échantillon. La partie non-irradiée est éliminée par rinçage à l'acétonitrile, ce qui fait apparaître une marche de polymère dont la hauteur peut être évaluée par AFM.

Une image typique est présentée sur la **figure IV-18**, montrant une zone copolymérisée par-dessus le film de PS. Le monomère utilisé pour l'étude est l'HEA qui a été irradié à 56 mW/cm^2 .

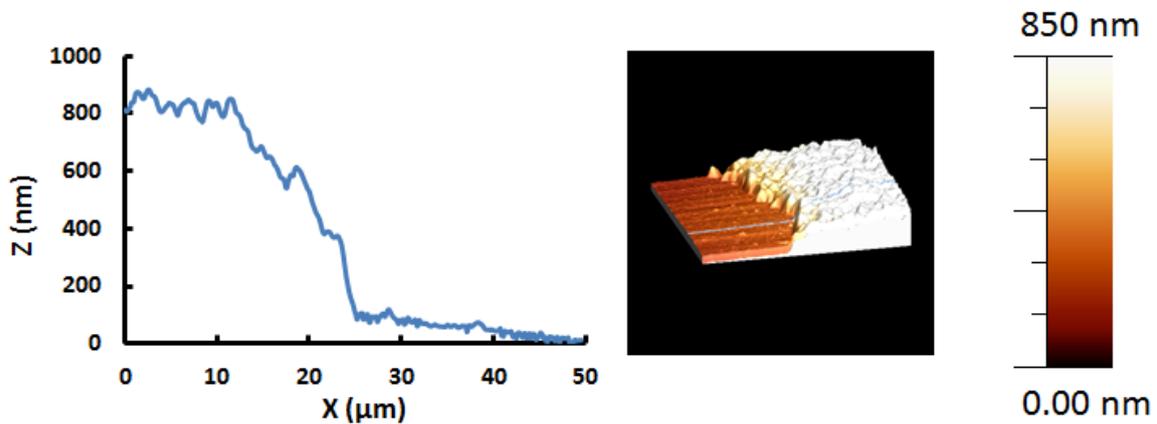


Figure IV-18 : Image AFM d'une marche de polymère utilisée pour déterminer les hauteurs de polymères repolymérisés

Dans cette étude, nous avons choisi de conserver un monomère monofonctionnel. Les marches formées après l'irradiation ont dans le cas de l'HEA, une surface rugueuse. La rugosité moyenne de la surface a été évaluée à environ 47 nm. Malgré tout, il est possible de déterminer l'épaisseur du poly(HEA) formée.

b) *Suivi de la repolymérisation du poly(HEA) sur les films de MAPS*

Les hauteurs de poly(HEA), mesurées par la méthode exposée, sont reportées en fonction du temps d'irradiation sur la **figure IV-19**. Cette étude a été réalisée avec les deux MAPS.

Dans les deux cas, les hauteurs augmentent en fonction du temps d'irradiation. Pour la MAPS A, l'AFM n'a pas permis d'observer de marches pour des temps d'irradiation inférieurs à 120 s. Pour la MAPS B, les structures apparaissent à partir de 100 s d'irradiation.

Ces résultats sont cohérents avec ceux exposés sur la **figure IV-15**, qui montrent les spectres FTIR après rinçage. En effet, dans cette configuration, aucun polymère n'est détecté pour des temps de polymérisation inférieurs à 100 s.

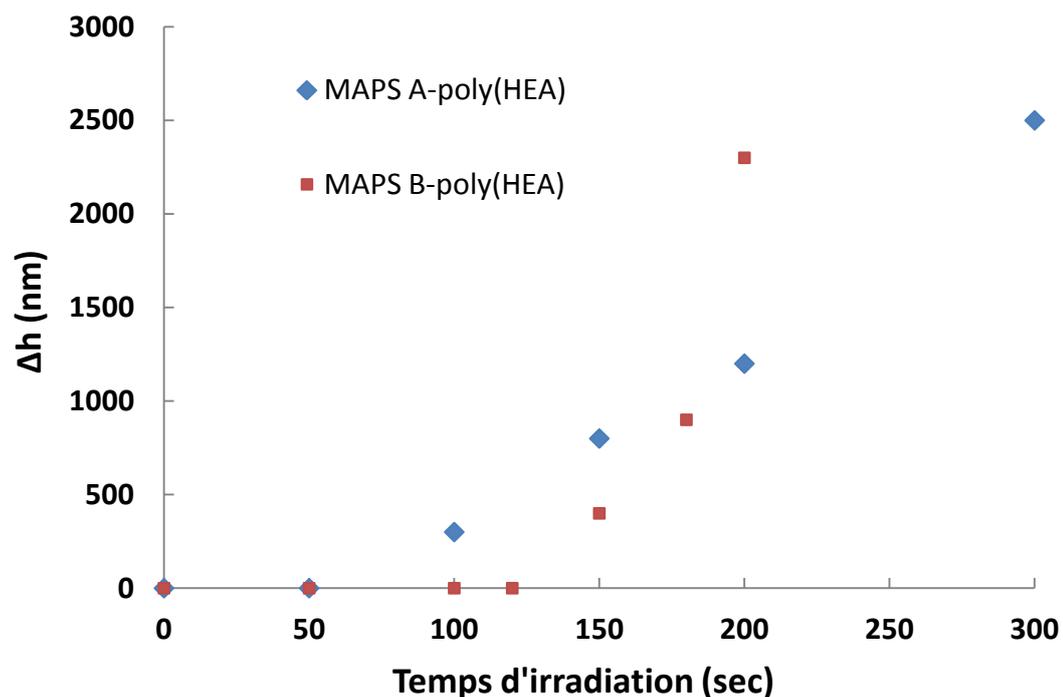


Figure IV-19 : Evolution de l'épaisseur de poly(TMPTA) formée par-dessus les films de PS en fonction du temps d'irradiation (365 nm, 56 mW/cm²)

A travers toutes ces expériences, nous avons pu montrer qu'il était possible de faire directement un film de copolymère polystyrène-poly(acrylates) par activation UV du film de MAPS. L'épaisseur du film polyacrylate sur le film de PS est directement reliée au temps d'irradiation. Par la suite, nous aborderons les aspects de microstructuration latérale.

c) *Microstructures polystyrène-polyacrylate*

Dans cette partie, la possibilité de former des microstructures polystyrène-poly(acrylate) est menée à l'aide de la polymérisation à travers un masque et par l'écriture directe par laser.

- **Microstructures par irradiation à travers un masque**

Des microstructures de polymères acrylates sont formées sur un film plan de PS : pour cela, sur le film de MAPS B est déposée une goutte de monomère. Par-dessus cet échantillon est posé un masque de chrome (motif de 20 μm) permettant d'irradier seulement les parties exposées, comme présenté dans le **chapitre II**. Après irradiation, la surface de l'échantillon est rincée à l'acétonitrile pour éliminer le monomère non polymérisé.

Le monomère HEA a été choisi pour cet exemple. D'autres monomères peuvent aussi être employés.

La **figure IV-20**, montre les microstructures formées après polymérisation à travers un masque. On observe qu'il est possible de contrôler les dimensions en x et y de cette polymérisation. Néanmoins, le contrôle de la résolution latérale de polymérisation n'est pas aussi bon que pour les systèmes présentés précédemment. L'allure de la surface montre que celle-ci n'est pas homogène. Elle présente une forte rugosité équivalente à celle montrée sur la **figure IV-18**. Ce résultat vient probablement du fait que le monomère utilisé pour la copolymérisation est monofonctionnel. De ce fait, il n'y a pas de réticulation, seules des chaînes linéaires sont produites (d'après le mécanisme réactionnel).

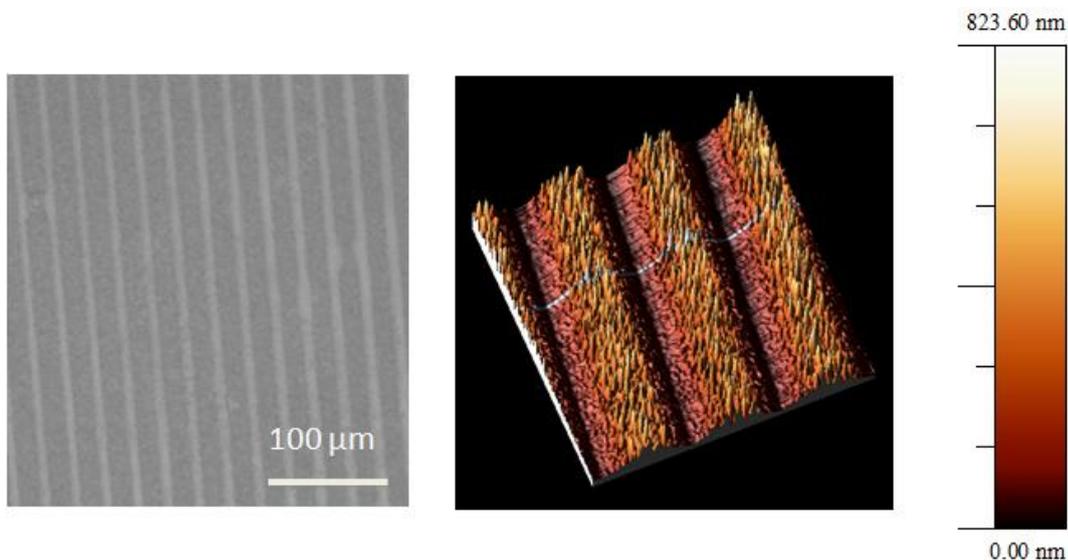


Figure IV-20 : Caractérisation par microscopie optique et AFM de microstructures de poly(HEA) formées à la surface d'un film MAPS B sous irradiation (56 mW/cm²)

- **Vers un système multi-couche**

Si le contrôle spatial de la polymérisation n'est pas très bon, en revanche, le caractère vivant est démontré. Il est même possible de mener des polymérisations successives sur le film de MAPS B (**figure IV-21**).

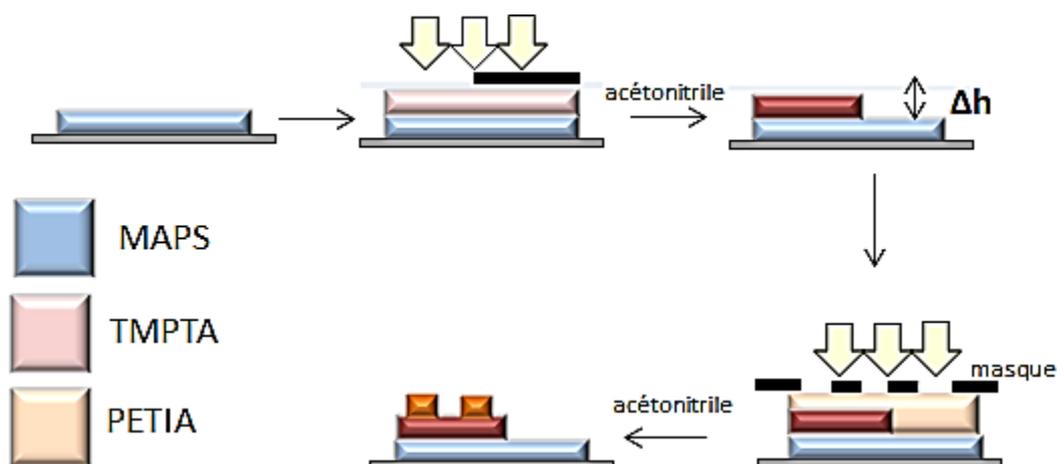


Figure IV-21 : Polymérisations successives de poly(TMPTA) et de poly(PETIA) faites sur le film de MAPS B

Un monomère acrylate trifonctionnel, le TMPTA est posé sur le film de MAPS avant d'être irradié 200s à 56 mW/cm^2 . Une première marche est formée pour connaître l'épaisseur polymérisée (figure IV-22). L'échantillon est rincé à l'acétonitrile.

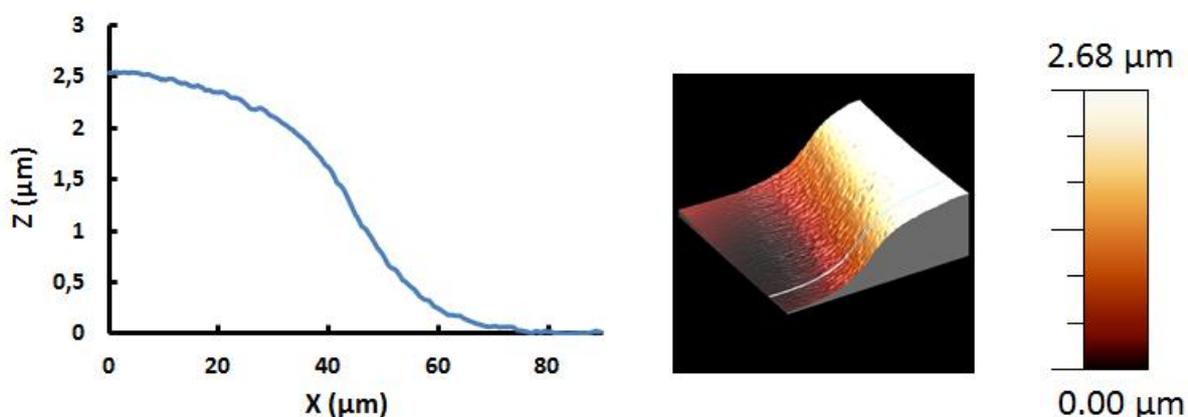


Figure IV-22 : Caractérisation par AFM d'une marche TMPTA sur MAPS B (365 nm, 56 mW/cm^2 , 200s)

Les alcoxyamines encore présentes à la surface de l'échantillon vont servir à réamorcer une nouvelle réaction. Pour cela, un autre monomère acrylate trifonctionnel (le PETIA) est déposé sur la partie déjà polymérisée. L'irradiation a lieu durant 300 s à 56 mW/cm^2 à travers un masque de chrome

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

possédant un motif de 20 μm . Enfin, l'échantillon est rincé à l'acétonitrile. Les profils obtenus sont représentés sur la **figure IV-23**.

Cette expérience montre le caractère réactivable à plusieurs reprises de ce film. Une première polymérisation donne lieu à une marche d'environ 2600 nm. Par-dessus cette marche sont formées des microstructures d'environ 300 nm de hauteur. Malgré l'épaisseur de la première marche, une autre polymérisation a pu être enclenchée. Toutefois, l'efficacité de cette dernière dépend de plusieurs paramètres tels que les monomères employés, la hauteur de la première marche, les temps d'irradiation, etc.

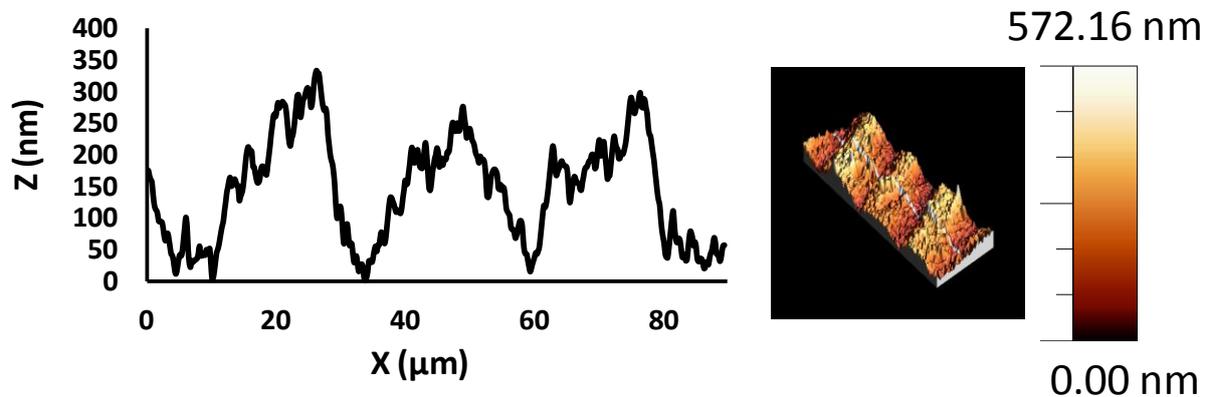


Figure IV-23 : Structures en poly(PETIA) réalisées par irradiation par projection de masque à 56 mW/cm^2 à la surface d'un film PS/Poly(TMPTA)

Cet exemple, montre que ce système peut aussi être employé pour former des polymères multicouches.

- Microstructuration par écriture laser

Enfin, le dernier exemple consiste à employer l'écriture directe par laser pour varier les structures des polymères. Le même montage que précédemment est utilisé.

La **figure IV-24**, montre des microstructures faites en poly(TMPTA) produites par le laser sur un film de polystyrène. Différentes formes ont été testées pour mettre en évidence le contrôle spatial de la réaction (**figure IV-24 a**). Cet exemple illustre bien que la réaction photochimique est localisée.

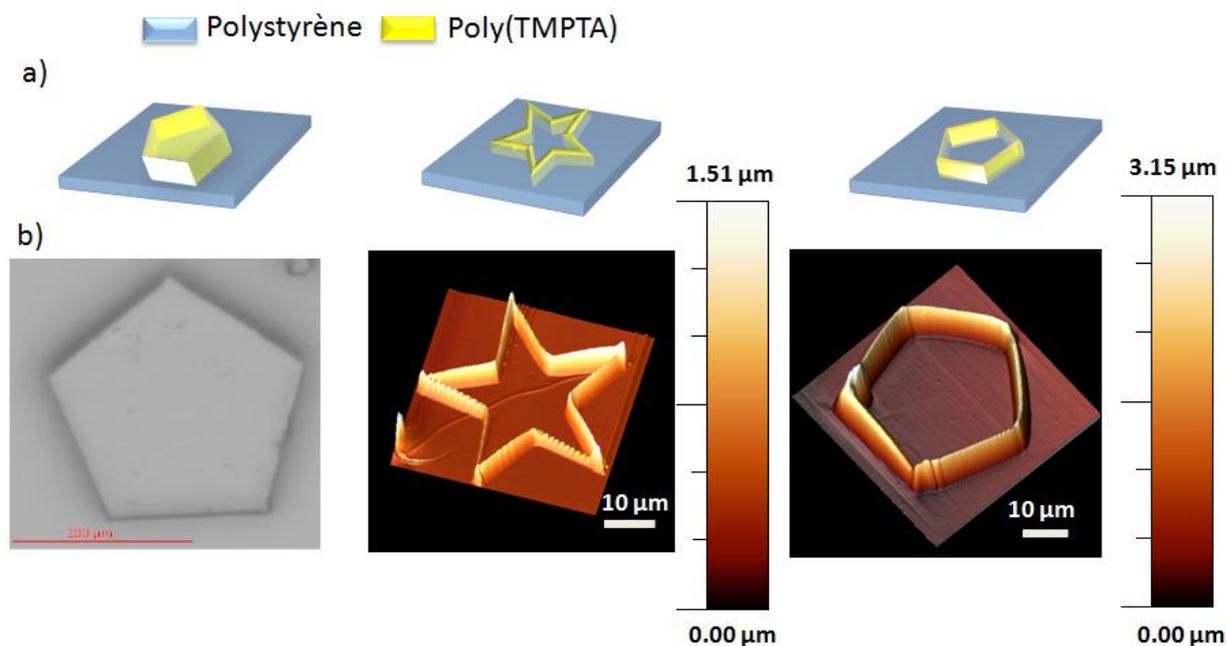


Figure IV-24 : a) Modèles de structures. b) Microstructures de poly(TMPTA) sur un film de polystyrène, image microscopie optique d'un pentagone et images AFM d'une étoile faite à 91 μW , 5ms et d'un pentagone 59 μW , 5 ms

Les puissances utilisées sont très élevées (de 60 à 90 μW). En dessous de ces valeurs, la polymérisation n'était pas possible. Cela montre qu'il y a globalement beaucoup moins de fonctions réactivables que dans un film E605/AA présenté dans le chapitre précédent. La structure du film de PS, très rigide, est peut-être également un frein à la dissociation de l'alcoxyamine et limite la réactivité. Les structures réalisées par ce procédé ont au final une architecture bien définie (**figure IV-24 b**). La résolution latérale obtenue dans ce cas est de 4 microns.

D. Conclusion

Nous avons montré dans cette partie qu'il est possible d'étendre le concept de microstructuration par polymérisation radicalaire contrôlée à des copolymères PS-poly(acrylates). Pour y parvenir, une approche basée sur la synthèse d'une macroalcoxyamine a été proposée. Cette méthode est aussi une illustration qu'on peut obtenir les polymères structurés en débutant par une polymérisation thermique en solution du premier monomère.

Deux macroalcoxyamines ont été préparées et caractérisées. Les résultats sont très proches pour chacune de ces deux molécules.

Synthèse et photostructuration d'une macroalcoxyamine polystyrène

Le système sous forme de film mince peut être réactivé de façon homogène et localement, avec lampe UV ou par laser UV. Toutefois, la sensibilité est moindre que celle d'un système acrylate/alcoxyamine. La résolution latérale est aussi bien moins bonne dans le cas d'une irradiation par lampe et les films présentent en général une rugosité importante.

Les microstructures les mieux définies ont été obtenues par écriture laser. L'utilisation d'une source lumineuse confinée et puissance apparaît comme bénéfique pour ce système.

CHAPITRE V

Micro-nanostructuration dans le visible

SOMMAIRE

V. Micro/nanostructuration dans le visible	151
A. Polymérisation vivante dans le visible	152
1. Etat de l'art	152
2. Modification du complexe d'iridium	153
a) Choix et caractérisations des complexes d'iridium	153
B. Structuration dans le visible	156
1. Contrôle de l'épaisseur en fonction de la puissance.....	157
2. Structures dans le visible par écriture laser directe.....	1579
C. Applications à la fonctionnalisation anisotrope de nanoparticules.....	160
1. Objectifs.....	160
2. Réalisation expérimentale.....	164
a) Dépôt des nanoparticules métalliques.....	164
b) Préparation et caractérisation du photopolymère	165
c) Photopolymérisation et caractérisation par AFM	165
d) Caractérisation par TEM - nouvelle procédure expérimentale.....	167
3. Résultats	169
a) Polymère de référence	169
b) Fabrication de lobes par photoATRP.....	174
D. Conclusion	177
Référence	183

V. Micro/nanostructuration dans le visible

Le procédé de NMP2 est basé sur des alcoxyamines qui absorbent les longueurs d'onde UV. Ainsi, nous avons pu montrer l'utilité de ce procédé pour former des copolymères acrylates ou des copolymères PS/poly(acrylates) microstructurés avec des dimensions contrôlées en x, y et z mais toujours par des irradiations UV.

Un des objectifs initiaux de ce projet était de proposer des solutions pour étendre le concept de microstructuration par photopolymérisation à la gamme du visible. Les motivations pour transposer les photopolymérisations UV vers la gamme du visible sont en général liées à l'utilisation de sources lumineuses moins chères et moins coûteuses en énergie (LED par exemple). Les rayonnements UV peuvent être aussi problématiques pour la photodégradation des matériaux.

Dans notre cas, la motivation principale a été de disposer d'un système photoamorceur permettant de réamorcer une polymérisation à partir d'une surface polymère pour une longueur d'onde d'excitation de 532 nm.

Le choix de cette longueur d'onde est lié à l'application finale visée qui est de combiner le concept de polymérisation vivante avec celui de photopolymérisation assistée par plasmon. La polymérisation assistée par plasmon est étudiée par l'équipe PHOTON à l'IS2M depuis une dizaine d'années.¹⁴⁹ Elle permet, entre autres, de fabriquer des nanoparticules hybrides (métal-polymère) anisotropes par un processus très simple.¹⁵⁰ Afin d'utiliser ce concept pour des applications en nanophotonique ou pour des capteurs, il est utile de pouvoir disposer de techniques pour intégrer des polymères fonctionnels et la polymérisation vivante s'avère être, dans ce contexte, très pertinente.

La transposition du concept de la NMP2 à une telle longueur d'onde étant délicate, un autre système a été utilisé. En effet, les alcoxyamines sont des molécules difficiles à synthétiser et à ce jour, il n'y a pas de structures qui possèdent un chromophore absorbant dans le visible. De surcroît, il faudrait que celle-ci ait une rupture homolytique de la liaison C-O sous lumière visible ce qui est difficile à contrôler. Pour y remédier, nous allons utiliser des complexes d'iridium pour amorcer la réaction de polymérisation par un processus de photoATRP. Des systèmes moléculaires originaux mis au point par le Pr. J. Lalevée (Université de Haute-Alsace) et le Dr. F. Dumur (Université Marseille) seront utilisés ici. Ces systèmes ont été élaborés sur la base de travaux de C. Hawker (Université de Californie).

A. Polymérisation vivante dans le visible

1. Etat de l'art

C. Hawker et *al.*^{151,152} ont montré la possibilité d'amorcer une réaction de PRC dans le visible en faisant intervenir un complexe d'iridium, l' $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$. Le mécanisme réactionnel de polymérisation de type ATRP est présenté sur la **figure V-1**. Celui-ci fait intervenir un cycle catalytique dans lequel le complexe d'iridium est régénéré :

- Tout d'abord, le complexe d'iridium Ir^{III} absorbe de la lumière pour passer dans un état excité $\text{Ir}^{\text{III}*}$.
- Ensuite, il réagit avec un bromure d'alkyle par une réaction redox pour former un $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}$ et un radical alkyle.
- Ce radical va servir à amorcer la réaction de polymérisation en réagissant avec un monomère.
- A la fin de la réaction, $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Br}$ va être réduit en Ir^{III} et la chaîne propagatrice $\text{P}_n\bullet$ va réagir avec le radical $\text{Br}\bullet$. Le complexe d'iridium est ainsi régénéré.

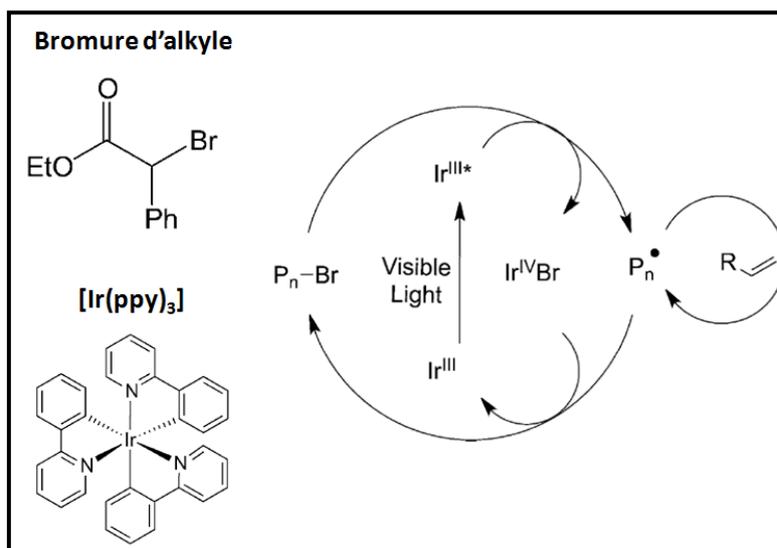


Figure V-1 : Mécanisme de polymérisation dans le visible pour le système comprenant le complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ¹⁵²

La longueur d'onde pour la photopolymérisation est donc la longueur d'onde d'absorption du complexe d'iridium. Suivant la nature des ligands sur le centre Ir, il est possible de moduler la position du maximum d'absorption et en particulier, il est possible de déclencher ce processus en lumière visible. Ce procédé innovant a ensuite été repris par d'autres équipes de recherches.¹⁵³ Un

des inconvénients majeurs de ce système est la présence d'un complexe métallique qui peut être problématique pour certaines applications (électronique, biologie...). Très récemment d'autres systèmes ont été développés faisant intervenir des catalyseurs organiques,^{154,155} cependant la longueur d'absorption est de 460 nm et comme évoqué précédemment, notre motivation consiste à utiliser un système photo-amorceur à 532 nm.

Dans l'équipe de C. Hawker,¹⁵¹ le complexe $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ a été utilisé pour former des surfaces microstructurées dans le visible. Le contrôle spatial de la polymérisation est obtenu par une pré-structuration de la surface par lithographie. En greffant des molécules de bromure d'alkyle sur un substrat préalablement structuré, ils sont parvenus à former des microstructures de polymère. La photoATRP n'avait donc pas été utilisée pour réamorcer une réaction de photopolymérisation pour obtenir des microstructures, ce qui est l'objectif ici. Le complexe d'iridium proposé par Hawker n'absorbant pas à 532 nm, il a été nécessaire d'utiliser d'autres complexes d'iridium.

2. Modification du complexe d'iridium

L' $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ ne peut pas être employé dans cette étude car celui-ci n'absorbe pas au-delà de 500 nm¹⁵⁶ alors que nous envisageons, pour des raisons exposées plus loin, une irradiation à 532 nm. Les complexes : $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{tmd})]$ déjà décrit dans la littérature¹⁵⁶ et le nlr, un nouveau complexe d'iridium, synthétisé par le Dr. Frédéric Dumur de l'institut de chimie radicalaire de Marseille, vont être employés pour ces études. L'utilisation du composé nlr en microstructuration est montrée dans la suite.

a) Choix et caractérisations des complexes d'iridium

Les deux complexes d'iridium choisis pour cette étude sont :

- $[\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{tmd})]$ déjà décrit est caractérisé dans la littérature par l'équipe du Pr. J. Lalevée. Sa structure et son spectre d'absorption sont présentés sur la **figure V-2**. Pour comparaison, le spectre de $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ est donné. On constate que la modification du complexe permet bien d'étendre la gamme d'absorption au-delà de 500 nm. Une irradiation à 532 nm devient alors possible.

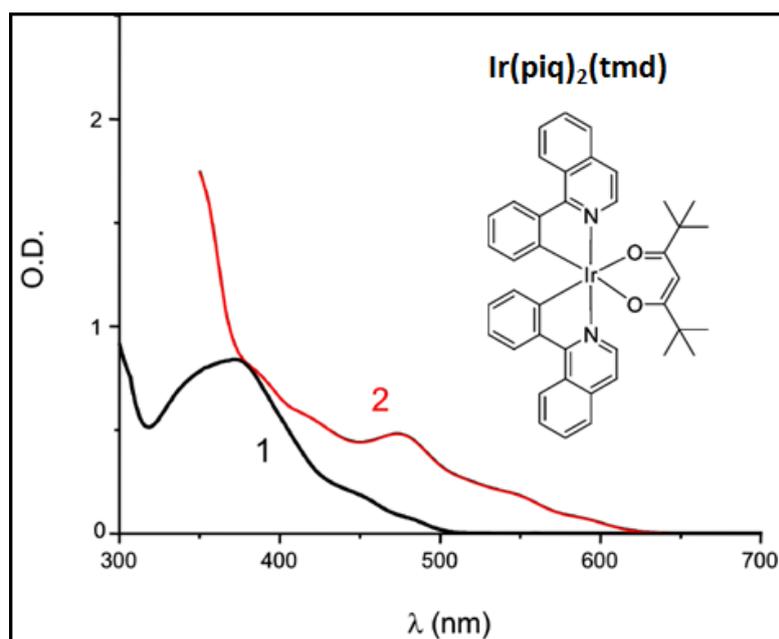
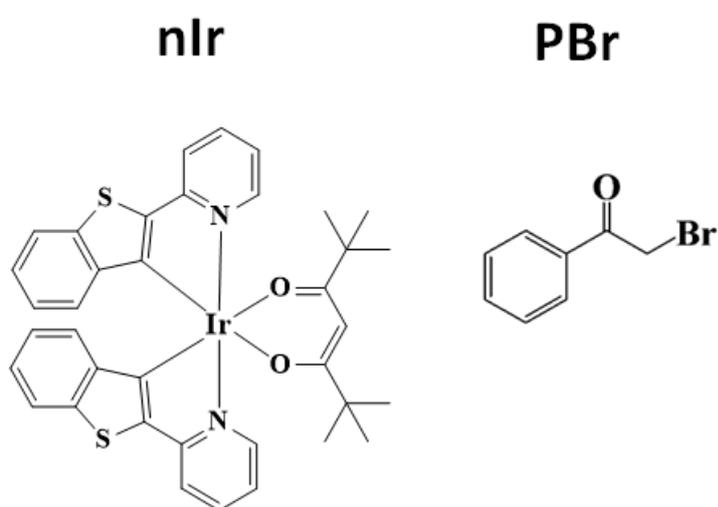


Figure V-2 : Spectre d'absorption de (1) l' $[\text{Ir}(\text{ppy})_3]$ et de (2) l'iridium $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{tmd})$ dans l'acétonitrile¹⁵⁶

- Le nIr dont la structure moléculaire ainsi que le spectre d'absorption sont présentés sur la **figure V-3** avec le bromure de phénacyle (PBr), a aussi une absorption décalée dans le visible ce qui permet également d'envisager une polymérisation à 532 nm, sous réserve que la réactivité de l'état excité avec le dérivé halogéné soit maintenue.



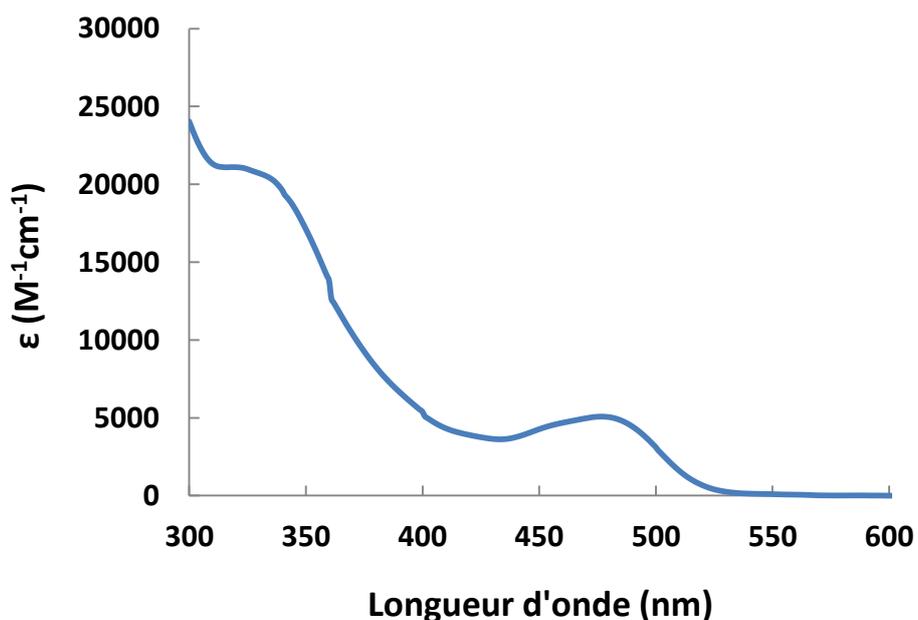


Figure V-3 : Spectre d'absorption du complexe d'iridium nIr dans l'acétonitrile et les structures moléculaires de nIr et du bromure de phénacyle (PBr)

Nous nous sommes basés sur les caractérisations de ce système menées par le Pr. J. Lalevée à l'IS2M.

Le mélange nIr/PBr a été mis en solution dans le *tert*-butylbenzène en présence de phenyl-*N-tert*-butylnitron (PBN) sous N_2 , comme décrit dans la littérature.¹⁵⁷ Sur la **figure V-4**, le spectre RPE du complexe d'iridium nIr suppose la présence de radicaux phényles.^{158,159,160,161,162}

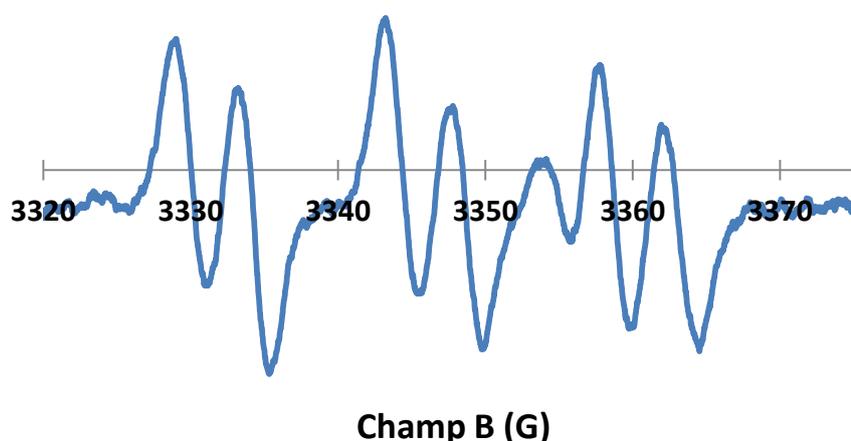


Figure V-4 : Spectre RPE du complexe d'iridium nIr dissous dans le *tert*-butylbenzène avec le a-phenyl-*N-tert*-butyl nitron, irradié à 457 nm (100 mW/cm^2)¹⁶³

La cinétique de polymérisation a été suivie *in situ* en l'absence de dioxygène par RT-FTIR. Elle est représentée sur la **figure V-5**. La formulation est à base de nlr à 0.5% en masse, de PBr à 3% en masse et de MDEA à 5% en masse.

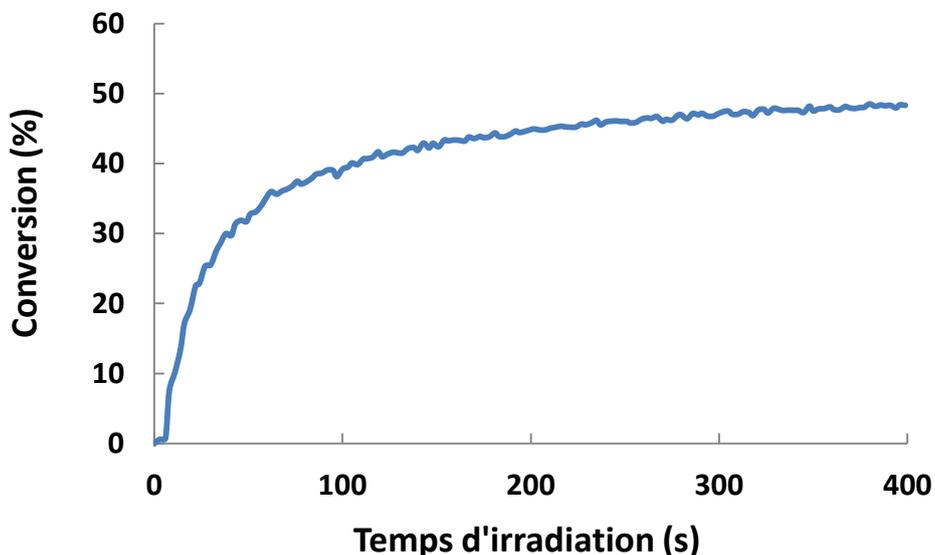


Figure V-5 : Cinétique de polymérisation du TMPTA amorcée par le mélange nlr 0.5%/PBr 3%/MDEA 5% (en masse) (irradiation à 457 nm, 100 mW/cm²). Cinétique basée sur la décroissance de la bande à 1635 cm⁻¹ de l'acrylate¹⁶³

Le système polymérise bien et atteint une conversion maximale de 45% au bout de 300 s d'irradiation sous une lampe halogène.

B. Structuration dans le visible

Les études de microstructuration à 532 nm ont été menées à deux périodes différentes durant cette thèse. En fonction de la période, nous avons eu accès à l'un ou l'autre des deux complexes d'iridium. C'est ce qui explique que le nlr a été employé pour la structuration par laser 532 nm, et indépendamment, le complexe Ir(piq)₂(tmd) a été utilisé pour faire des particules hybrides.

1. Contrôle de l'épaisseur en fonction de la puissance

Nous évaluons maintenant la possibilité d'utiliser ce système pour induire une ré-initiation de la polymérisation à 532 nm ainsi que la possibilité d'induire une microstructuration contrôlée spatialement à cette longueur d'onde. Compte tenu du spectre d'absorption du complexe d'iridium nIr et des caractérisations RPE et FTIR montrées précédemment, on peut attendre une photosensibilité à 532 nm.

Dans cette partie, un film de polymère à base d'une formulation contenant du nIr à 0.5% en masse, 3% en masse de PBr et 5% en masse de MDEA est formé dans le TMPTA. Le mélange a été irradié en laminaire durant 120 s avec une lampe halogène à température ambiante. Le film formé après irradiation possédait une bonne tenue mécanique.

Sur ce film réticulé, une goutte de TMPTA est déposée. L'irradiation de la surface du film a été faite en utilisant un faisceau laser pulsé (0.6 ns) Nd:Yag doublé à 532 nm. L'objectif X40 a été employé pour cette expérience. Des lignes ont été faites à puissance variable sur le film réticulé, avec un temps d'exposition constant de 5 ms. L'échantillon a été rincé à l'éthanol.

La **figure V-6**, montre l'évolution des hauteurs des lignes en fonction de la puissance du laser. La gamme de puissance utilisée est de 25 à 1030 μW , ce qui correspond à des densités de puissance comprises entre $1,3 \cdot 10^2$ et $5,2 \cdot 10^3 \text{ W/cm}^2$. La gamme de puissance est donc plus élevée que celle utilisée pour la structuration par laser UV.

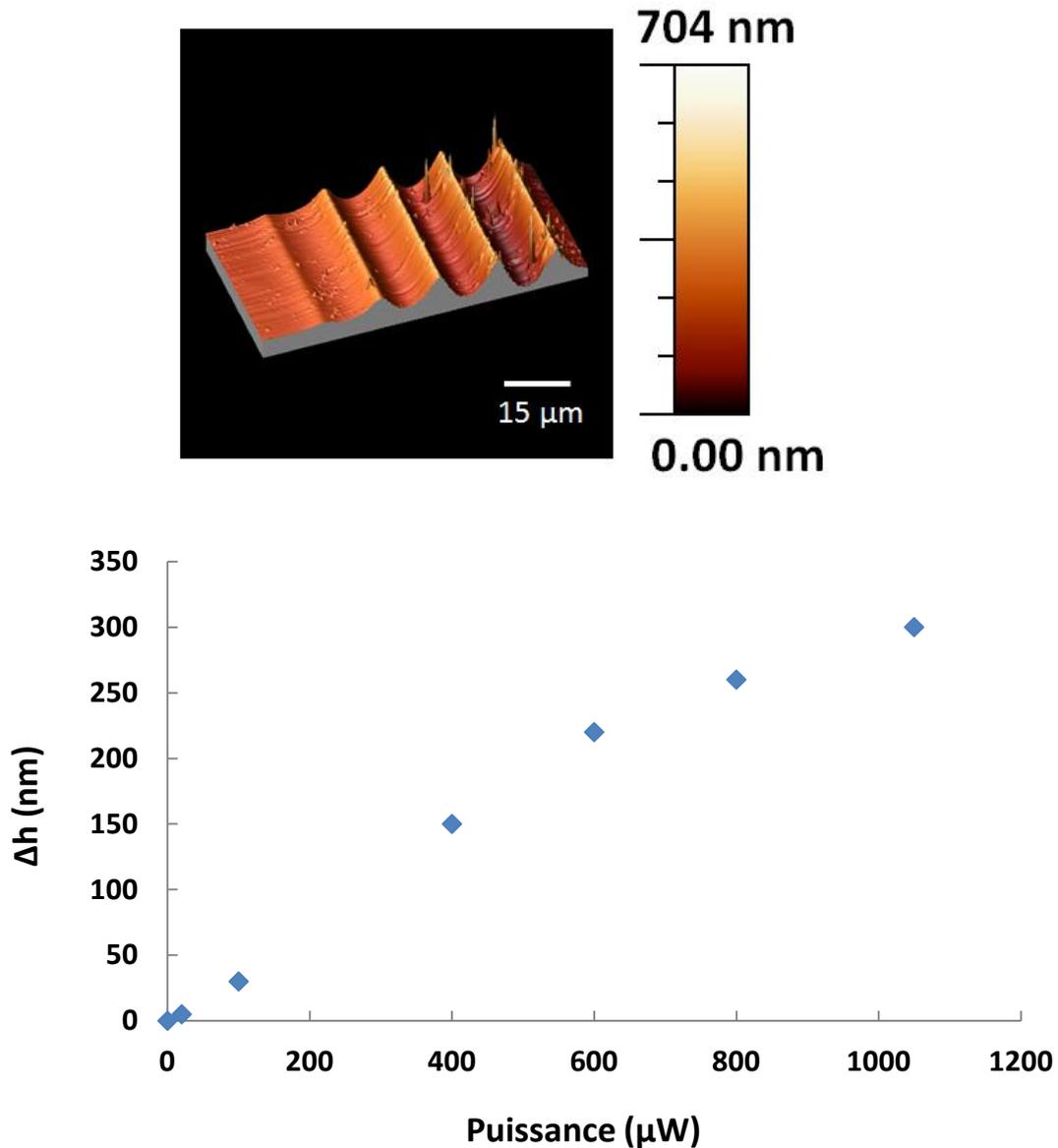


Figure V-6 : Image AFM de lignes de poly(TMPTA) écrites sur un film de polymère pour différentes puissances, pour un temps d'exposition constant (5 ms). En bas, évolution de la hauteur des lignes mesurées par AFM (objectif X40, $\lambda=532$ nm)

On distingue aisément sur la **figure V-6** les lignes écrites avec le laser dont les hauteurs augmentent progressivement en fonction de la puissance. Celles-ci varient de quelques nanomètres à environ 320 nm. La repolymérisation par la surface du polymère et le contrôle spatial de la réaction sont donc vérifiés pour une irradiation à 532 nm.

2. Structures dans le visible par écriture laser directe

Comme présenté précédemment, l'intérêt de l'écriture laser directe est sa versatilité qui autorise l'écriture des structures 2D arbitraires à volonté. Différentes structures ont été réalisées avec le laser 532 nm pour montrer la diversité des architectures réalisables. Sur la **figure V-7**, sont présentées différentes structures écrites en poly(TMPTA) sur le film de polymère. Les structures ont été faites en utilisant un objectif X40.

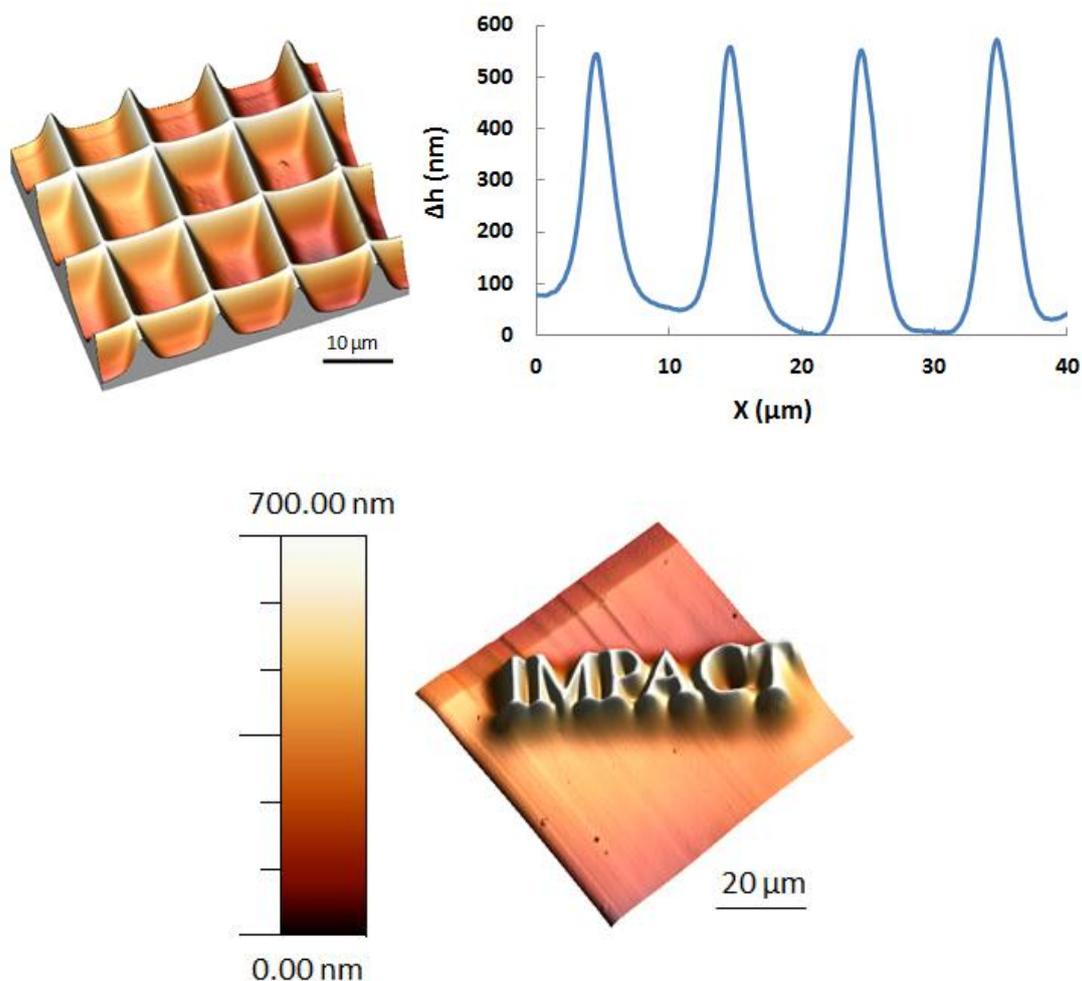


Figure V-7 : Images AFM de structures en poly(TMPTA) réalisées sur le film de polymère. La grille est fabriquée à 800 μW à 5 ms et le logo IMPACT est fait à 130 μW à 10 ms. Laser 532 nm, objectif X40

A travers ces exemples d'architectures réalisables à la lumière visible nous avons pu prouver que les complexes d'iridium étaient des molécules prometteuses pour la structuration de polymères. Toutefois, on observe une résolution latérale de quelques microns dans le meilleur des cas. Ce

résultat montre que le confinement de la réaction est meilleur en z (perpendiculaire à la surface du film) qu'en (x,y) (dans le plan du film). La différence principale entre ces deux directions est que la concentration en espèces réactives est plus importante proche de la surface. L'efficacité d'initiation décroît alors vite quand on s'éloigne de la surface et la compétition avec l'inhibiteur qui est moins efficace se traduit par un arrêt plus franc du front de polymérisation. Toutefois, il est à noter que pour ce système physico-chimique, nous n'avons pas pu mener une étude paramétrique plus poussée qui permettrait d'améliorer ce paramètre.

C. Applications à la fonctionnalisation anisotrope de nanoparticules

1. Objectifs

Comme présenté dans l'introduction, la motivation principale de ce travail était la possibilité de démontrer que l'on pouvait combiner deux outils de pointe utilisés par l'équipe : la polymérisation en champ proche optique assistée par plasmon et la polymérisation radicalaire vivante.

Les difficultés récentes pour pousser plus en avant les dernières générations de photolithographie amènent à proposer des méthodes alternatives de nanofabrication en rupture avec celles proposées par la microélectronique. C'est ainsi que le recours au champ proche optique apparaît comme extrêmement pertinent. Une première façon de générer un tel champ consiste par exemple à générer des ondes évanescentes par réflexion totale à une interface.¹⁶⁴

Une autre configuration encore plus intéressante consiste à exciter des nanoparticules métalliques dans leur bande de résonance plasmonique.^{165,166} L'oscillation collective des électrons de la nanoparticule métallique crée des effets électromagnétiques très particuliers dont une des conséquences est la création d'une onde confinée à proximité des nanoparticules et une intensité plus importante que l'onde incidente (phénomène d'exaltation).

Dans ces deux cas, l'idée est d'utiliser cette onde extrêmement confinée comme source d'énergie pour déclencher une réaction de photopolymérisation.

L'intérêt de cette approche pour la nanofabrication réside dans le fait que le confinement spatial de ces ondes n'est pas limité par la diffraction, ce qui permet d'espérer des résolutions inédites.

Les premiers travaux dans ce domaine ont été réalisés par Ecoffet et al.¹⁶⁷ : Dans ce cas, une onde évanescente créée par réflexion interne totale a été utilisée pour induire la photopolymérisation d'un film de polymère extrêmement mince (entre quelques nm et 1 micron).

Plus récemment, en collaboration avec l'équipe de Renaud Bachelot (LNIO, UTT, Troyes), nous avons démontré qu'il était possible d'utiliser le champ proche au voisinage de nanoparticules métalliques pour induire une photopolymérisation restreinte spatialement à quelques nanomètres, donc avec une résolution équivalente à $\lambda/100$ puisque la longueur d'onde utilisée ici est dans le visible. Le procédé est illustré sur la **figure V-8**.

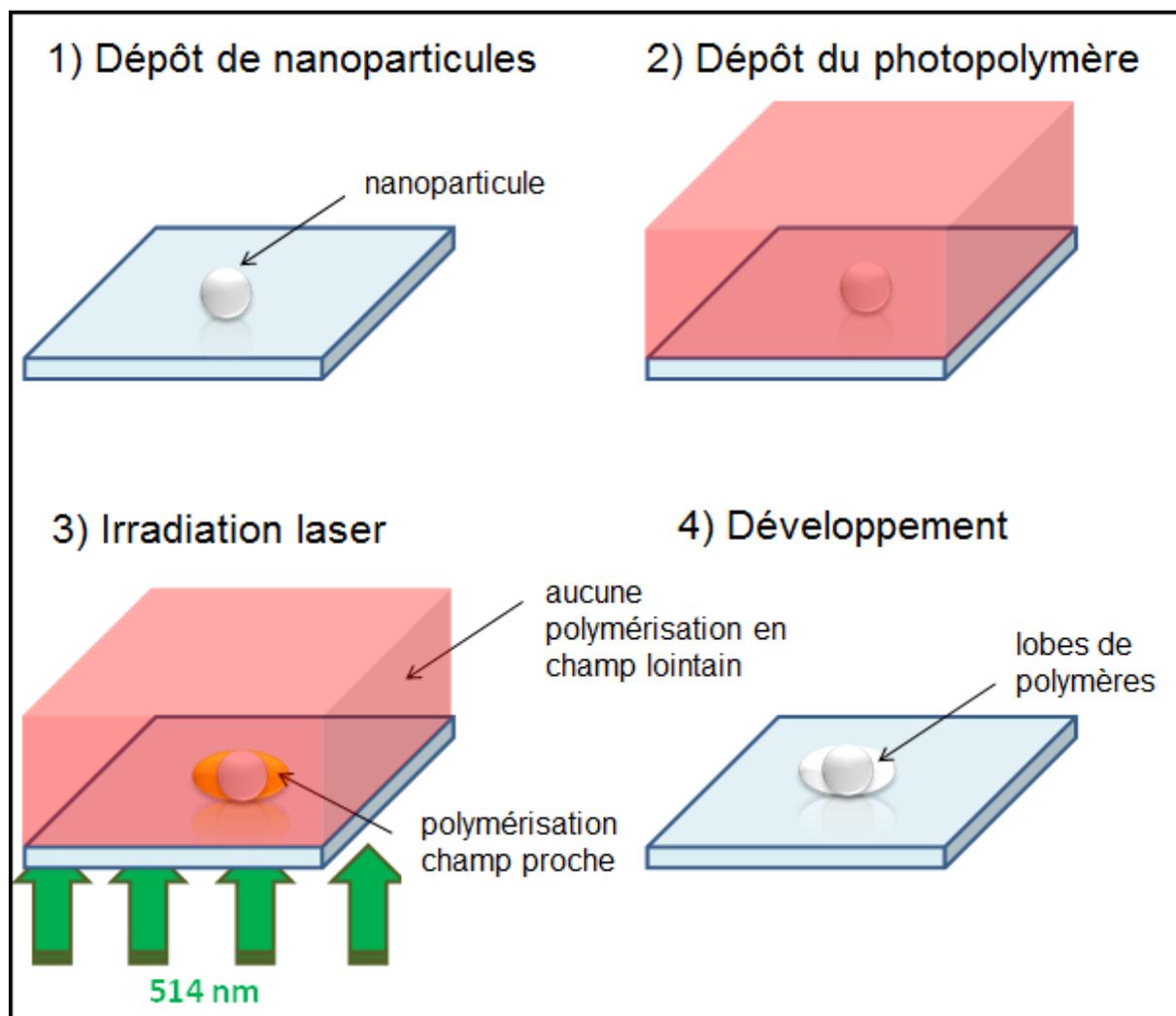


Figure V-8 : Description schématique du procédé de nanolithographie en champ proche optique mettant à profit la réponse dipolaire de nanoparticules métalliques irradiées par une onde polarisée de longueur d'onde comprise dans la bande d'absorption plasmonique des nanoparticules¹⁶⁸

La première étape est une fixation de nanoparticules d'argent ou d'or préparées en général par voie colloïdale sur un substrat de verre. Un photopolymère dont la longueur d'onde de polymérisation correspond à la résonance plasmonique des nanoparticules métalliques (532 nm dans le cas de l'or)

est déposé sur la nanoparticule. Le photopolymère est alors irradié avec des conditions photoniques telles que la polymérisation en champ lointain n'est pas possible (dose inférieure à la dose seuil déterminée par ailleurs). L'exaltation du champ électromagnétique au voisinage des nanoparticules métalliques permet de dépasser localement le seuil de polymérisation, uniquement dans la zone prévue par la théorie (cf **figure V-8**). Comme montré sur la **figure V-9**, la modélisation prévoit une exaltation directionnelle pour une onde incidente polarisée.

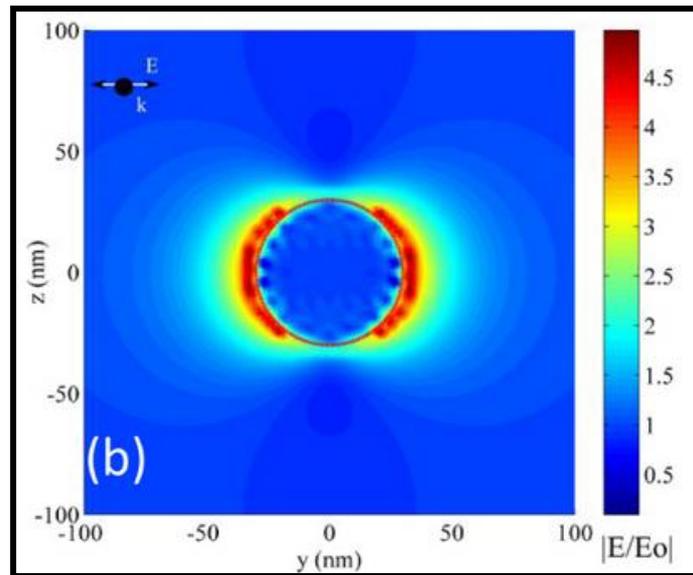


Figure V-9 : Simulation numérique de la répartition de l'intensité du champ électromagnétique à proximité d'une nanoparticule d'or irradiée à 532 nm¹⁶⁹

Cette méthode permet de préparer des nanoparticules hybrides dont la symétrie a été brisée par l'adjonction de lobes de polymères, comme montré dans la **figure V-10**.

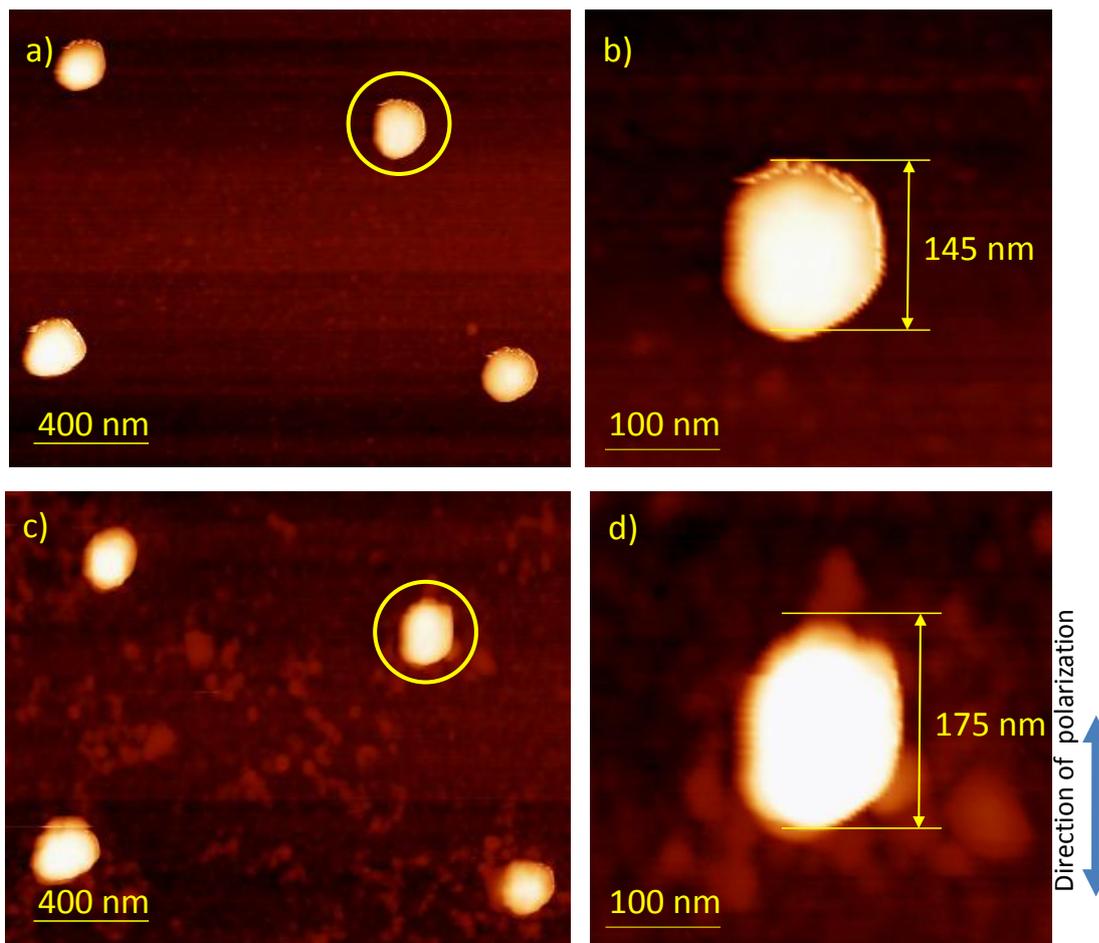


Figure V-10 : Photopolymérisation en champ proche optique à proximité de nanoparticules d'argent. a) Image AFM de nanoparticules. b) Un zoom sur la particule dans le cercle jaune. c) Image des mêmes particules après avoir appliqué le procédé décrit sur la figure 4. Sur le zoom en d), on observe l'élongation de la nanoparticule selon le sens de la direction de polarisation de la lumière incidente, ce que prévoit la théorie¹⁶⁸

Le spectre d'absorption des nanoparticules hybrides est alors dépendant de la direction de polarisation.¹⁴⁹ Un des objectifs actuels est de proposer une méthode pour greffer du polymère fonctionnel sur les nanoparticules métalliques à la place d'un simple acrylate. Cet objectif correspond à un des objectifs du projet ANR HAPPLE, mené avec le LNIO (R. Bachelot, Troyes) et le CEA Saclay (F. Charra, C. Fiorini, S. Marguet). Un des enjeux est de pouvoir inclure dans les lobes de polymères des fluorophores pouvant entrer en résonance avec la nanostructure métallique. Ce résultat peut bien entendu être obtenu en dopant le photopolymère par un fluorophore mais dans ce cas il n'est pas possible de contrôler la distance entre la particule et le polymère fluorescent. Or suivant cette distance, il a été montré qu'une exaltation ou une désexcitation de la fluorescence pouvait être

observée.^{170,171} Le photoblanchiment pendant la polymérisation ainsi qu'une interaction entre le fluorophore et le système photoamorceur peuvent être d'autres problèmes.

En utilisant le photopolymère décrit précédemment, nous envisageons de montrer la possibilité de greffer en champ proche, un polymère pouvant être réactivé photochimiquement pour obtenir un copolymère à bloc sur la nanoparticule métallique, comme décrit sur la **figure V-11**.

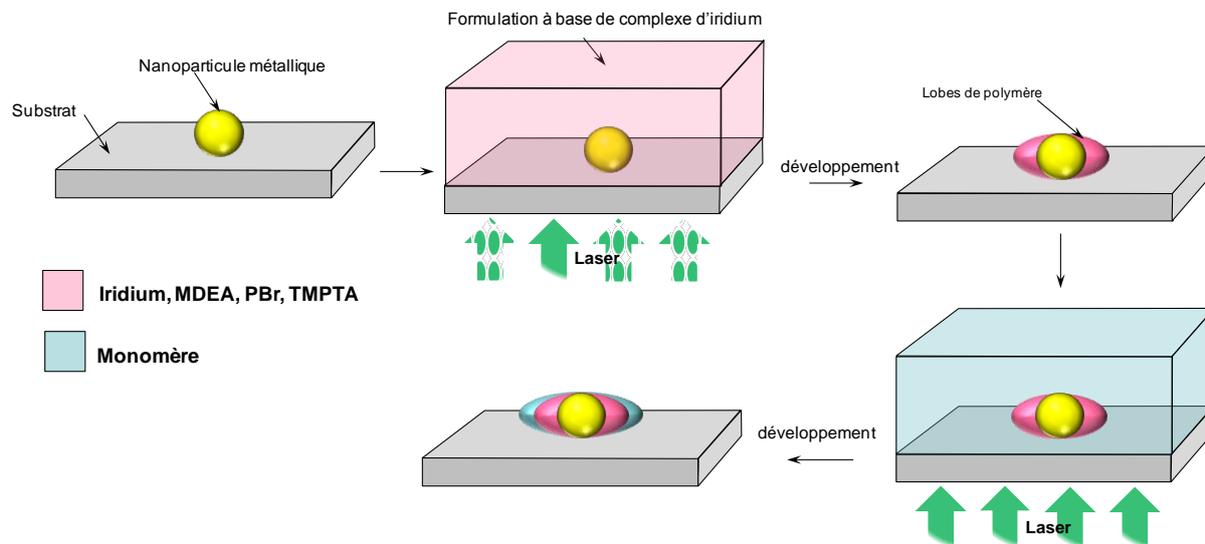


Figure V-11 : Principe de la fonctionnalisation de nanoparticules d'or en champ proche en utilisant un complexe d'iridium pour former des lobes de polymères « réactivables »

2. Réalisation expérimentale

a) Dépôt des nanoparticules métalliques

La procédure de dépôt des nanoparticules a été adaptée. Dans un premier temps, des nanoparticules d'or de 54 nm de diamètre ont été synthétisées par le Dr. Sylvie Marguet du CEA de Saclay. Les nanoparticules sont mises en solution dans l'eau avec du surfactant, le CTAB pour éviter l'agrégation des nanoparticules. Avant le dépôt des nanoparticules sur un substrat, celles-ci subissent des étapes de centrifugation et de dilution afin de retirer le CTAB. La solution de nanoparticule est ensuite déposée sur une lamelle de verre préalablement traitée. La goutte d'eau/nanoparticules est laissée en contact 3h avec la surface, ensuite la lamelle de verre est posée sur une plaque chauffante (60°C) jusqu'à évaporation totale de la goutte. Enfin, l'échantillon est rincé.

D'autres nanoparticules en argent de 60 nm fournies par BBI Solutions ont aussi été utilisées, elles sont commerciales et ne contiennent pas de surfactant. Ainsi, il suffit simplement de les déposer sur une lamelle de verre fonctionnalisée.

Les nanoparticules d'or ou d'argent sont déposées sur des lamelles de verre fonctionnalisées par une procédure classique de greffage de silane.

Les lamelles de verre sont préalablement rincées dans trois bains (eau, éthanol, acétone), elles sont ensuite séchées et passées 30 min à l'UV ozone. Après cela, les lamelles sont mises en contact 4h avec une solution contenant 69,2 μL de silane (APTES : 3-aminopropyltriéthoxysilane à 97%) dans 10 mL de toluène. Elles sont ensuite plongées dans 8 mL de toluène (2 min dans un bain ultrason), puis elles sont rincées avec de l'éthanol.

b) Préparation et caractérisation du photopolymère

Dans cette partie, nous allons utiliser le complexe d'iridium $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{tmd})$ pour former des lobes de polymères réactivables sous irradiation.

La formulation a la composition suivante : TMPTA, iridium ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{tmd})$) 1% / R-Br 3% / MDEA 4% en masse.

Une caractérisation importante consiste à déterminer la dose seuil du photopolymère définie comme la dose lumineuse nécessaire pour former les premiers morceaux de polymère à la surface de l'échantillon en champ lointain. Cette dose est déterminée en déposant une goutte de la formulation sur une lamelle de verre (sans nanoparticules), puis elle est irradiée et le substrat est observé après rinçage à l'éthanol.

c) Photopolymérisation et caractérisation par AFM

Procédure de polymérisation des nanoparticules :

La lamelle de verre fonctionnalisée avec les nanoparticules est ensuite analysée par AFM en mode tapping. Il faut s'assurer que la surface n'est pas polluée et que les nanoparticules sont bien greffées. Après cela, une ou plusieurs nanoparticules de 54 nm de diamètre sont repérées par cartographies successives de la surface à plusieurs échelles (de 40 μm au départ à 2 μm à la fin, **figure V-13**). Lorsqu'une nanoparticule est choisie et analysée par AFM (ie : largeur, hauteur, etc.), l'échantillon est mis à polymériser.

Le dispositif expérimental nécessaire à l'élaboration de nanoparticules hybrides est présenté sur la **figure V-12**.

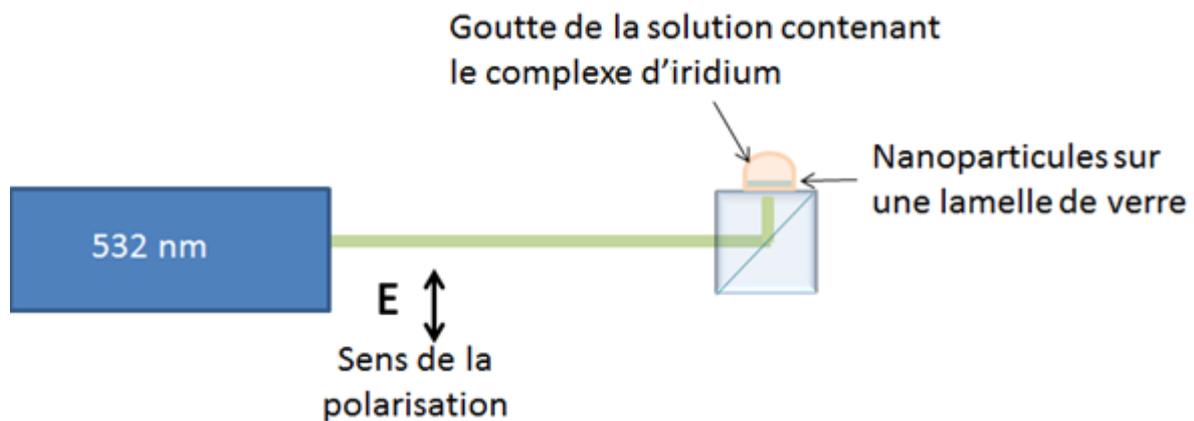


Figure V-12 : Dispositif expérimental pour élaborer des nanoparticules hybrides

Un faisceau laser 532 nm polarisé (E) illumine la partie inférieure de la lamelle de verre sur laquelle est déposée une solution photopolymérisable. La mise au point du dispositif expérimental et de la procédure ont été validés avec un système de référence : éosine Y (0.5% en masse), MDEA (4% en masse) et PETIA.

L'irradiation a été faite à 70% de la dose seuil. Après cette étape, la lamelle de verre est rincée 10 min dans l'éthanol, puis 5 min dans l'isopropanol afin de retirer le monomère résiduel. Après cela, l'échantillon est de nouveau analysé par AFM pour repérer les mêmes nanoparticules (**figure V-13**). La nanoparticule hybride possède des lobes de polymères dans la direction du champ appliqué. Ainsi, pour mettre en évidence la polymérisation, les images d'une nanoparticule avant et après polymérisation sont traitées avec le logiciel Image J (**figure V-13**). Il est possible d'observer les lobes de polymères par différence des images.

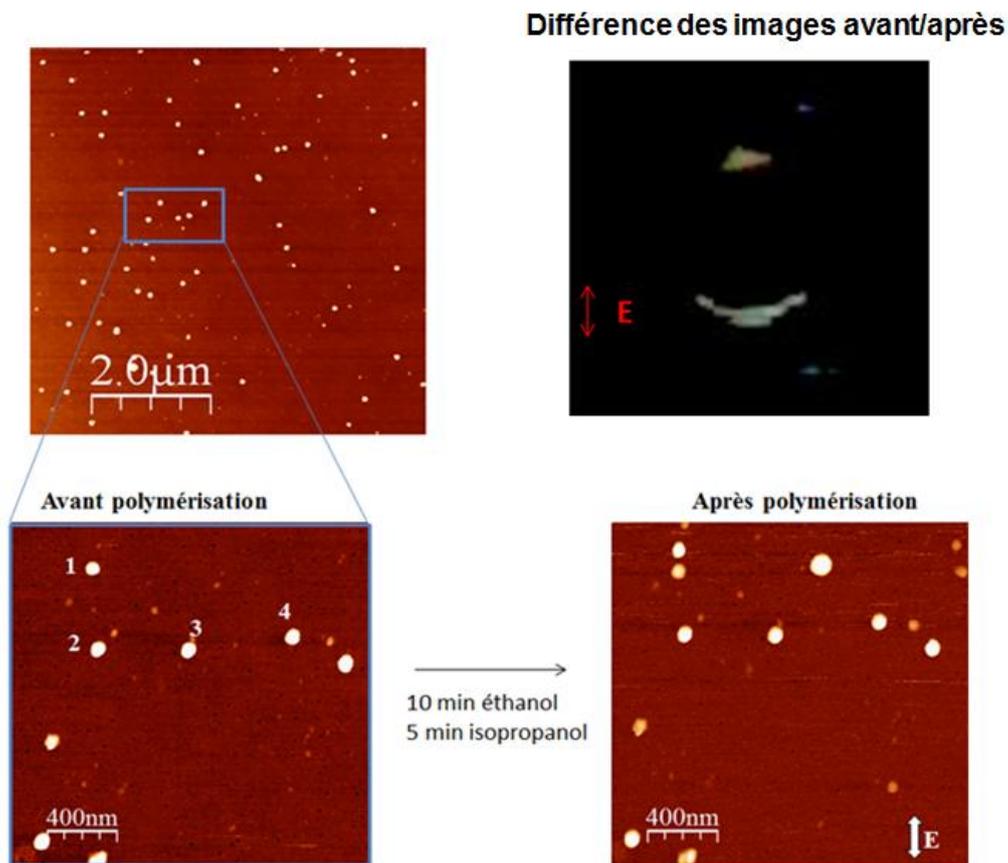


Figure V-13: Images AFM de nanoparticules greffées sur une lamelle de verre avant et après polymérisation (eosine Y, MDEA, PETIA), 70% de la dose seuil, mode tapping. En haut à droite, image différence des particules avant et après polymérisation

d) Caractérisation par TEM - nouvelle procédure expérimentale

La procédure de caractérisation des nanoparticules par AFM est très délicate pour observer des nanoparticules hybrides. En plus d'être extrêmement lente, il ne faut pas que :

- l'échantillon soit pollué,
- que la pointe AFM soit changée,
- que la nanoparticule se soit déplacée.

Ces contraintes nous ont incités à développer une nouvelle approche basée sur l'utilisation de grilles MET (microscope électronique à transmission).

Micro-nanostructuration dans le visible

Dans cette approche, les nanoparticules d'or sont déposées sur une grille de microscope électronique à transmission (MET) préalablement fonctionnalisée. Cette fonctionnalisation a été faite par polymérisation plasma par le Pr. Vincent Roucoules de l'IS2M (**figure V-14 a**). Cette fonctionnalisation se fait en trois étapes, la polymérisation plasma de l'anhydride maléique, une réaction d'amynolyse avec de la propylamine et un chauffage à 120 °C. Sur la **figure V-14 b**, nous pouvons voir une nanoparticule d'or de 54 nm fixée sur une grille MET.

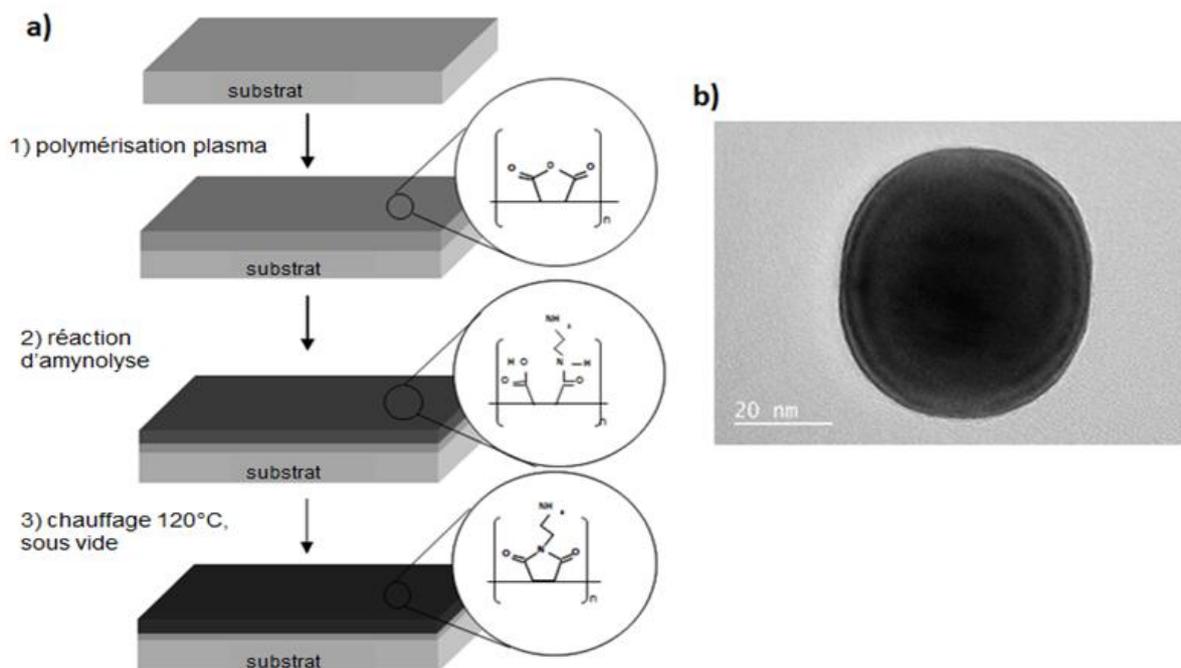


Figure V-14 : a) Procédure de fonctionnalisation par plasma. b) Image MET d'une nanoparticule d'or fonctionnalisée sur une grille¹⁷²

La procédure de dépôt est presque identique à celle utilisée avec les lamelles de verres. Cette nouvelle procédure nous permet d'observer directement le polymère sur la nanoparticule.

Procédure de polymérisation :

Ici, la polymérisation se déroule directement sur des grilles TEM. La détermination de la dose seuil se fait sur une grille TEM non fonctionnalisée. La **figure V-15** montre une grille avant (**figure V-15 a**) et après l'irradiation à la dose seuil (**figure V-15 b**).

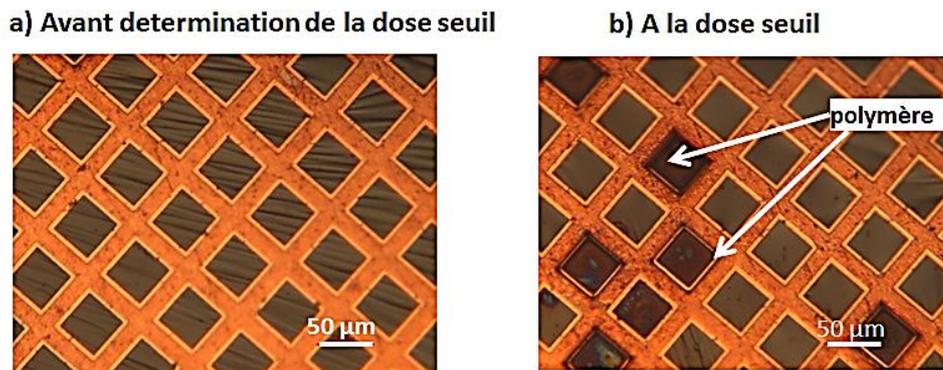


Figure V-15 : Images par microscopie optique. a) La grille MET fonctionnalisée par plasma. b) La même grille après dépôt du photopolymère et irradiation dans les conditions de dose de l'énergie seuil ($4,9 \text{ mW/cm}^2$, 5 s)

3. Résultats

a) Polymère de référence

Dans un premier temps, la procédure expérimentale sur grilles TEM a été validée à l'aide du photopolymère de référence (PETIA, éosine Y, MDEA).

- Greffage des nanoparticules

La fonctionnalisation des nanoparticules sur des grilles TEM a été vérifiée. Le point le plus important consistait à s'assurer que les nanoparticules déposées sur les grilles résistaient au lavage. En effet, lors de la fabrication de particules hybrides, les grilles fonctionnalisées subissent une série de lavages. Ainsi, nous avons d'une part vérifié par TEM qu'après un lavage de 15 min à l'éthanol, les nanoparticules étaient bien greffées sur les grilles. D'autre part, nous avons repéré une nanoparticule, par zooms successifs. Les images sont présentées sur la **figure V-16**.

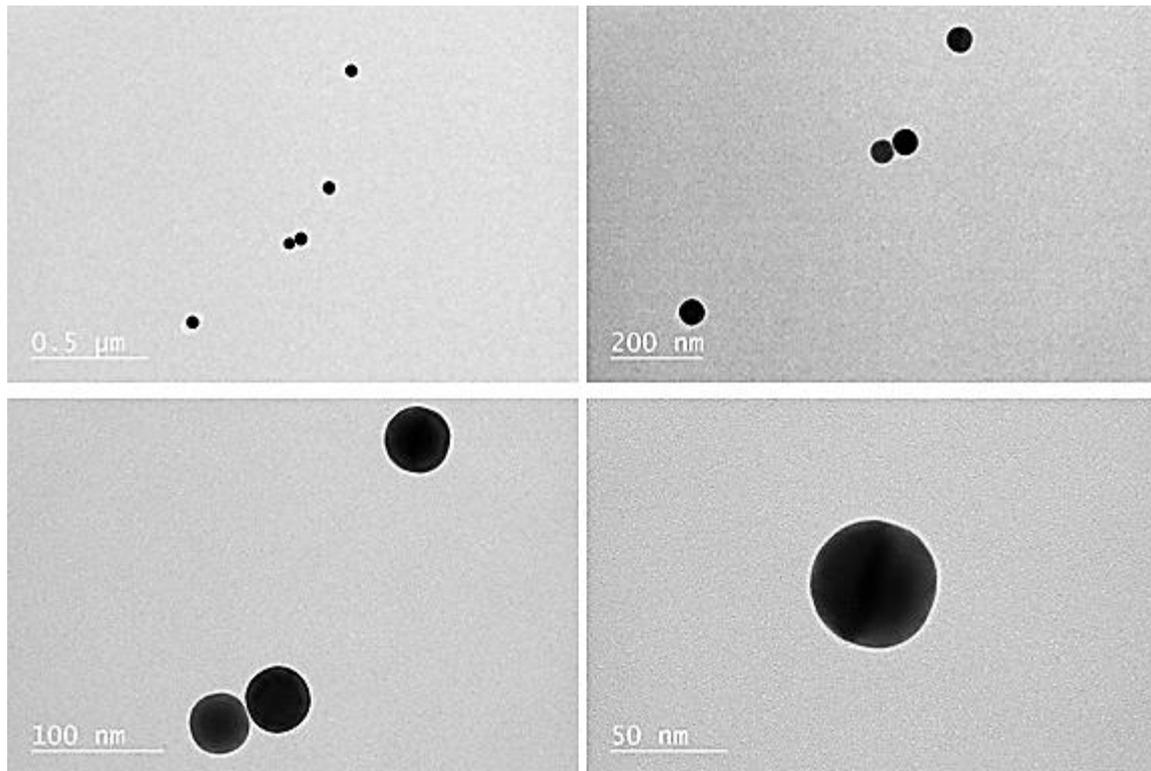
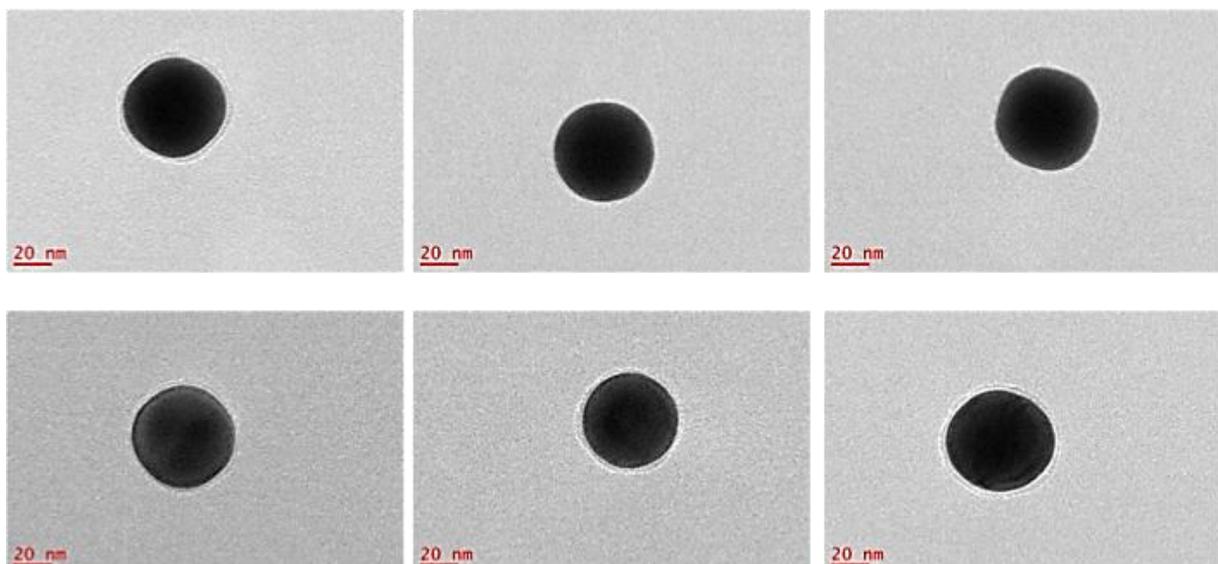


Figure V-16 : Nanoparticules d'or fonctionnalisées sur grille TEM après lavage à l'éthanol à différents zooms

On a pu constater en particulier que les nanoparticules sont débarrassées de leur couche de surfactant (qu'elles ont en solution) grâce au traitement préalable au dépôt.

Pour valider la procédure de greffage des nanoparticules, une autre vérification a été menée. Elle consiste à observer les nanoparticules après avoir déposé puis lavé le photopolymère de référence sur les nanoparticules, sans irradiation. Les images MET de particules choisies aléatoirement sont présentées sur le **figure V-17**.



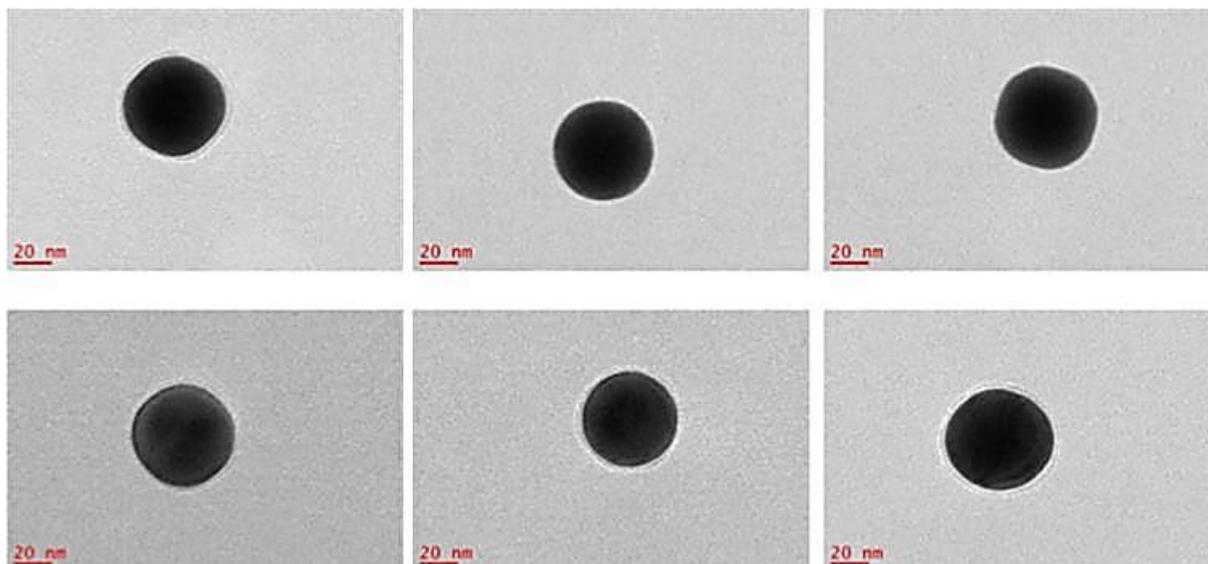


Figure V-17 : Images TEM de nanoparticules d'or greffées sur la grille TEM et recouvertes par le photopolymère. Le photopolymère est ensuite éliminé, sans irradiation, pour valider que les nanoparticules non-irradiées ne sont pas modifiées.

On constate sur certaines particules une collerette qui doit être du monomère qui n'a pas été éliminé par les lavages successifs. Toutefois, la couche de monomère résiduel est très limitée spatialement, et on verra que sur les particules polymérisées, on peut faire la différence sans ambiguïté avec le polymère.

- Particules hybrides - Comparaison 80, 90 et 100 % de la dose seuil

Les particules fonctionnalisées à 80%, 90% et 100% de la dose seuil sont présentées sur la **figure V-18**. A noter que l'expérience à 100% de la dose seuil revient à observer les nanoparticules dans une zone dans laquelle la polymérisation en champ lointain n'a pas eu lieu, ce qui est toujours possible à l'échelle de l'échantillon car l'intensité de la lumière de polymérisation n'est pas parfaitement homogène.

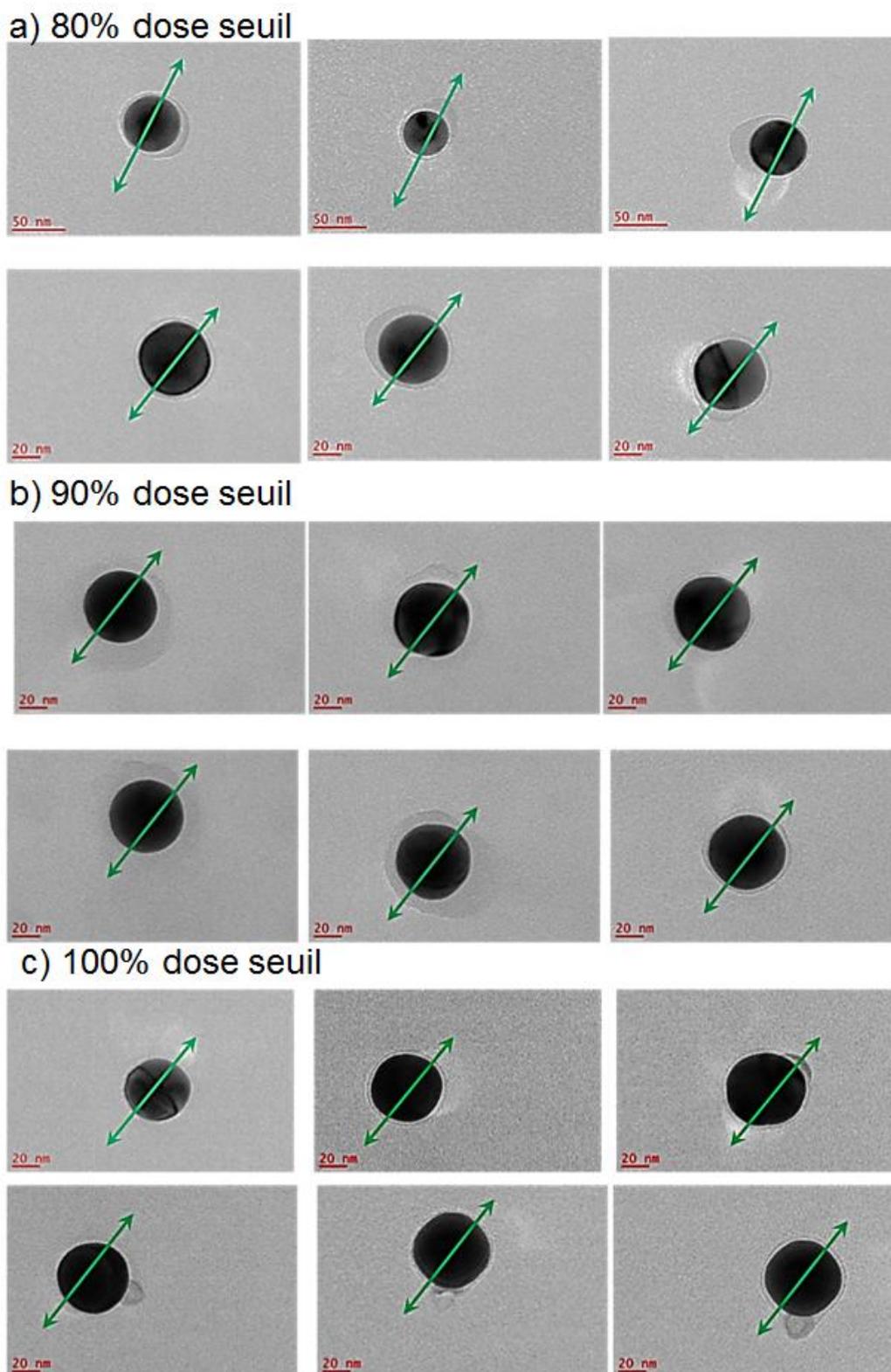


Figure V-18 : Images MET de nanoparticules d'or après photopolymérisation en champ proche pour des doses respectivement de a) 80%, b) 90% et c) 100% de la dose seuil. La flèche verte correspond à la direction de polarisation de E

Les nanoparticules qui ont été choisies sont représentatives de nanoparticules observées au hasard sur le substrat. Pour chaque échantillon, une moyenne de 30 nanoparticules a été observée et les échantillons ont été reproduits.

On constate la présence de polymère sur l'ensemble des nanoparticules. Sur quelques nanoparticules, la couche de polymère est très faible et il n'est alors pas possible d'affirmer que l'on n'a pas à faire à une couche de monomère résiduel.

A 80% de la dose seuil, les lobes de polymères mesurent jusqu'à 20 nm environ. De façon très surprenante, les lobes ne sont pas obtenus dans le sens de la polarisation. De même, on observe que les lobes ne peuvent être présents que d'un côté de la nanoparticule. On montre donc que la polymérisation sur la nanoparticule est plus complexe que les modèles présentés dans les études précédentes qui étaient basées uniquement sur des caractérisations AFM ne permettant pas de distinguer le cœur métallique des lobes polymères. Ainsi, une extension directionnelle était toujours interprétée comme témoin de la présence de deux lobes symétriques. On voit ici qu'on n'a obtenu que très peu de nanoparticules symétriques. Une des raisons est que dans la zone d'exaltation (quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres au voisinage de la nanoparticule), le nombre de molécules de photoamorceurs est très limité.¹⁵⁰ Ainsi, la probabilité d'induire une polymérisation efficace dans les deux lobes est très faible. Il sera intéressant d'observer l'effet d'une puissance différente à dose constante pour observer si les résultats dépendent de ce paramètre.

Pour 90% de la dose seuil, on constate que la zone polymérisée est plus large, ce qui est cohérent. En revanche, on perd le caractère directionnel quasiment systématiquement.

Enfin, à 100% de la dose, on observe de façon régulière des excroissances de polymères sphériques qui s'accrochent à la nanoparticule. Ces lobes sont en général dans le sens de polarisation donc ils paraissent formés par le couplage avec le plasmon de surface.

Ces résultats devront être confortés dans la suite de cette thèse. On montre toutefois de façon claire et pour la première fois avec des caractérisations MET la possibilité de fabriquer les nanoparticules hybrides par photopolymérisation en champ proche.

- Particules hybrides - Comparaison nanoparticules d'or et d'argent

Nous avons fonctionnalisé les grilles avec deux sortes de nanoparticules, or (CEA) et argent (commerciales). Les nanoparticules d'argent ont l'avantage de posséder un fort coefficient d'exaltation comparé aux nanoparticules d'or. Dans cette approche, nous avons utilisé un

Micro-nanostructuration dans le visible

photopolymère classique composé d'éosine Y (à 0.5% en masse), de MDEA (2% en masse) et de PETIA et nous avons travaillé à des conditions d'irradiation similaires pour observer des différences entre les nanoparticules. Les nanoparticules hybrides à base d'argent ont été préparées à 80% de la dose seuil (**figure V-19**).

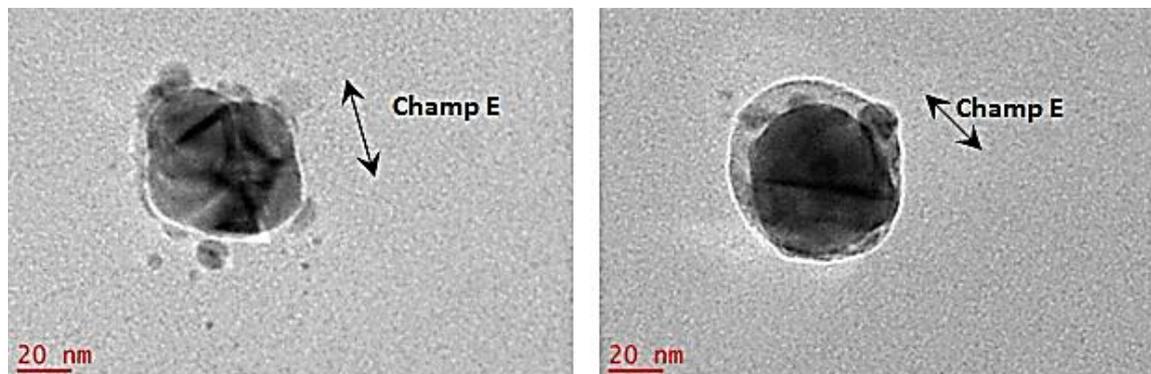


Figure V-19 : Images TEM de nanoparticules hybrides faites à 532 nm à base de photopolymères éosine Y, MDEA, PETIA et nanoparticules d'argent, 60 nm. Irradiation à 80% de la dose seuil

Comme présenté sur la **figure V-18**, les nanoparticules d'or sont plus sphériques que les nanoparticules d'argent (**figure V-19**). Ainsi, le microscope électronique à transmission nous permet d'observer cette différence difficilement détectable par AFM. On remarque aussi dans le cas des nanoparticules d'argent des petites particules sphériques qui correspondent à priori aux germes de nanoparticules qui n'ont pas été éliminées de cette solution commerciale.

L'imagerie MET révèle des lobes de polymères sur les particules d'argent. Ces lobes sont globalement dans la direction de polarisation. On n'a pas observé de différence notable de taille de lobes entre les nanoparticules d'argent et d'or. Ce résultat signifie qu'on n'est pas sensible dans cette gamme de paramètres à la différence de facteur d'exaltation entre les deux métaux.

Au final, il semble plus intéressant de travailler avec des nanoparticules d'or, compte tenu de leurs meilleures qualités de formes et tailles.

b) Fabrication de lobes par photoATRP

Sur la base de ces résultats, il a été possible de démontrer le principe de structuration en champ proche du photopolymère réamorçable et du greffage dans une deuxième étape. Dans ce cas, la première étape est faite avec la formulation contenant le complexe d'iridium ($\text{Ir}(\text{pic})_2(\text{tmd})$) sur les

nanoparticules d'or de 54 nm et dans une seconde étape, la particule hybride est mise en contact avec un second monomère et on observe si la taille des lobes de polymère augmente. Le confinement de la réaction est donc lié à la polymérisation en champ proche lors de la première étape et à la polymérisation contrôlée lors de la deuxième.

Une première polymérisation a été faite en utilisant la formulation contenant le complexe $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{tmd})$. L'irradiation a été faite à 532 nm à 90 % de la dose seuil. La **figure V-20**, montre la nanoparticule fonctionnalisée avec le polymère. La nanoparticule contient du polymère à sa surface. Les lobes sont dans ce cas plus limités spatialement pour le système de référence mais on a pu vérifier qu'il n'y avait pas de monomère résiduel sur les nanoparticules (expérience de vérification à 0% de la dose seuil).

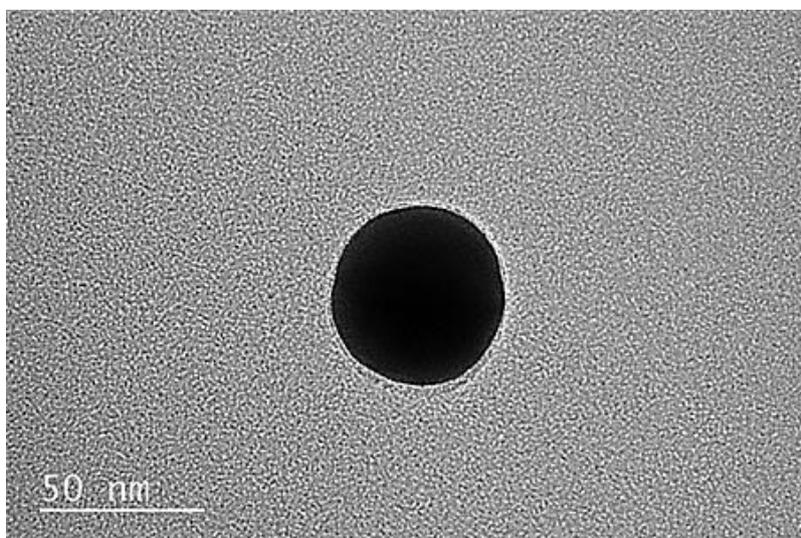


Figure V-20 : Nanoparticule d'or de 54 nm contenant du polymère à sa surface, irradiation à 532 nm, à 90 % de la dose seuil (5 s à 4,4 mW/cm²)

Après l'analyse par MET, une goutte de PETIA (seule, sans photoamorceur) est déposée sur l'échantillon. Ce dernier est ensuite irradié à 532 nm à des doses supérieures à la dose seuil. La **figure V-21** montre des images représentatives des nanoparticules présentes sur cet échantillon.

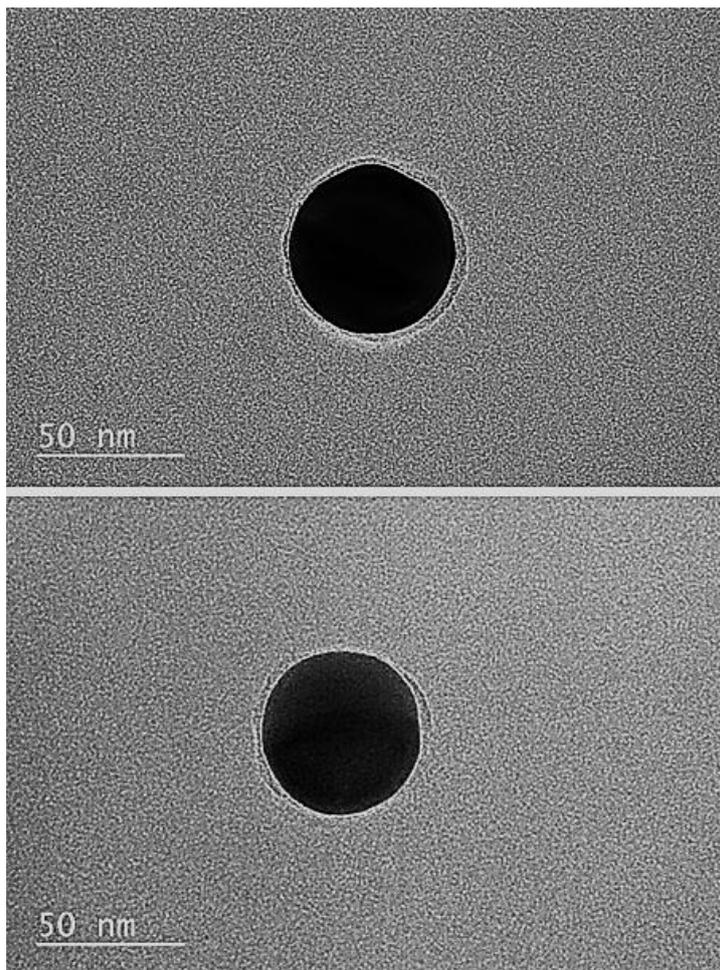


Figure V-21 : Nanoparticule d'or hybride de 54 nm refunctionalisée à 532 nm avec du PETIA, 200 s à 5,2 mW/cm²

La nanoparticule possède des lobes bien plus grands que ceux obtenus lors de la première irradiation. Ainsi, nous pouvons supposer que la fonctionnalisation de la nanoparticule hybride par le PETIA a fonctionné et que la croissance des lobes est le résultat du réamorçage par le polymère en surface.

Ces images constituent des résultats préliminaires qui démontrent la faisabilité de cette approche. Il sera toutefois nécessaire dans la suite de vérifier cette expérience en validant que la direction de croissance des lobes est bien celle de polarisation.

D. Conclusion

L'extension du concept de photopolymérisation radicalaire contrôlée à des longueurs d'ondes visibles a été présentée comme un prolongement naturel du travail mené d'abord dans l'UV. L'absence d'alcoxyamine sensible dans le visible a obligé à utiliser une autre voie, la photoATRP, basée sur des complexes d'iridium. Dans le cadre de la collaboration avec J. Lalevée et F. Dumur, il a été possible de bénéficier de complexes d'iridium sensibles à 532 nm.

Ces complexes ont montré leur intérêt pour la microstructuration laser dans un procédé équivalent à ce qui a été proposé précédemment dans l'UV. Un bon contrôle de la zone polymérisée est obtenu et des structures 2D arbitraires ont permis d'illustrer l'intérêt de l'écriture directe par laser.

Enfin, il semblait intéressant de combiner ce concept à celui de la photopolymérisation assistée par plasmon. Après avoir développé une procédure originale pour conduire ce procédé sur grilles MET, il a été possible de proposer un résultat préliminaire qui montre que le concept est possible. Des travaux complémentaires seront bien entendu nécessaires pour compléter cette étude mais on a ouvert une voie pour permettre la fabrication de nanoparticules hybrides (métal/polymère) dans lesquelles le polymère peut avoir une structure de copolymère à bloc complexe. Ces aspects seront étudiés plus en profondeur par Wajdi Heni, post-doctorant dans l'équipe Photon, dans le cadre du projet ANR HAPPLE.

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce manuscrit montre le potentiel de la NMP2 pour obtenir des films polymères à surfaces micro-nanostructurées. L'intérêt de cette approche réside essentiellement dans sa grande flexibilité. Nous avons en effet pu montrer que le système physico-chimique utilisé était compatible avec :

- la génération découplée de motifs topographiques ou chimiques sur l'échantillon. Les motifs topographiques peuvent être obtenus dans une large gamme de hauteurs, de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns, par un simple ajustement de paramètres photoniques (temps d'irradiation) ou chimiques (viscosité) ;
- Un grand nombre de monomères acryliques permettant de générer des chimies de surfaces très variées ;
- Différents dispositifs d'irradiation (lampes avec masques, lasers) permettant de générer une large gamme de motifs ;
- Plusieurs réamorçages. Ainsi, en changeant la nature du monomère entre chaque irradiation, il est possible de générer des systèmes multicouches et multi-chimies, les couches étant liées les unes avec les autres de façon covalente.

Différents dispositifs de microfabrication ont aussi été utilisés pour étudier et optimiser les paramètres chimiques et photoniques du système. En particulier, il a été montré que des conditions d'irradiation douces sont favorables au contrôle de la repolymérisation. A un instant donné, la concentration en radicaux doit rester limitée pour garantir une polymérisation se propageant à partir de la surface. La réaction est aussi très sensible à la viscosité du milieu, ce paramètre jouant un rôle dans le mécanisme de NMP2.

Conclusion générale

Les conditions nécessaires pour réussir à confiner la polymérisation ont été définies. Il apparaît que, comme attendu, le confinement est lié à un contrôle spatial de l'irradiation et donc à une production localisée d'espèces réactives. L'augmentation progressive et contrôlée de l'épaisseur polymérisée en fonction du temps d'irradiation montre que le mécanisme de NMP2 permet de confiner verticalement la propagation de la polymérisation. On a montré aussi que le dioxygène dissous dans le milieu jouait un rôle important dans le mécanisme de confinement. Si on le supprime du milieu, il est possible de gérer l'extension spatiale de la polymérisation dans des conditions d'irradiation "douces" (irradiation par lampe, intensité faible), ce qui signifie que le confinement est essentiellement géré par le mécanisme de NMP2. En revanche, dans des conditions photochimiques plus "brutales" (irradiation par faisceau laser focalisé), sa présence est indispensable pour contrôler l'extension spatiale de la photopolymérisation. Le dioxygène a donc un rôle globalement positif dans ce contexte de microstructuration même s'il est bien entendu à l'origine d'une perte partielle du caractère réamorçable du système.

Il a aussi été montré que l'on peut combiner à volonté étapes thermiques et photochimiques en fonction des types de structures que l'on souhaite réaliser. Cette possibilité renforce le caractère flexible du procédé. Il est par exemple possible de conduire une première polymérisation thermique pour fabriquer des structures par voie photochimique, ce qui ouvre d'autres perspectives telles que les structures PS-poly(acrylate) montrées dans le chapitre IV.

Enfin, l'extension du procédé vers des longueurs d'ondes visibles a été rendue possible grâce à l'utilisation de complexes d'iridium utilisés dans des réactions de photoATRP. Des microstructures ont pu ainsi être fabriquées par réamorçage par laser à 532 nm. Ce photopolymère ouvre des perspectives extrêmement intéressantes dans le contexte de fabrication par voie photochimique de nanoparticules hybrides métal/polymère. En développant une procédure de fabrication de telles nanoparticules hybrides pour une analyse aisée en TEM, il a été possible de montrer que le réamorçage pouvait être effectué sur les nanoparticules métalliques en couplant avec une polymérisation en champ proche assistée par plasmon. Ces résultats restent toutefois très préliminaires et pourront être développés plus en avant dans le cadre du projet ANR HAPPLE initié par l'équipe.

Les autres perspectives de ce travail consisteront à utiliser d'autres systèmes d'alcoxyamines. Un des critères qui pourrait être amélioré est la stabilité de l'alcoxyamine, en particulier dans les formulations.

Sur un plan plus fondamental, il semble intéressant de poursuivre une étude qui n'a pas abouti. Elle consistait à comparer les structures de copolymères à blocs synthétisés en solution par un procédé

classique au copolymère équivalent préparé par réamorçage sur une surface. Le système de macroalcoxyamine PS présenté dans le chapitre IV se prête à priori très bien à une telle étude puisqu'il est possible de redissoudre le copolymère fabriqué par voie photochimique sous forme de film mince et de l'analyser par chromatographie. Il sera intéressant de comparer les masses molaires et les indices de polydispersité correspondant aux deux techniques afin de valider de façon plus quantitative le contrôle de la polymérisation.

Au final, le recours à la polymérisation radicalaire contrôlée dans ce contexte de micro-nanostructuration ouvre des perspectives très intéressantes. Des applications dans des domaines très divers tels que la photonique, la biologie, les capteurs sont attendus sur la base de ces travaux en amont.

Conclusion générale

Références

1. Robert, W. P., Applications of Photopolymer Technology. In *Photopolymerization*, American Chemical Society: 1997; Vol. 673, pp 1-14.
2. a) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., Controlled/" living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (20), 5614-5615. b) Kato, M., Kamigaito, M., Sawamoto, M., & 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*(5), 1721-1723.
3. a) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., New polymer synthesis by nitroxide mediated living radical polymerizations. *Chemical Reviews* **2001**, *101* (12), 3661-3688. b) Nicolas, J., Guillauneuf, Y., Lefay, C., Bertin, D., Gimes, D., & Charleux, B. Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science*, **2013**, *38*(1), 63-235.
4. Chiefari, J., Chong, Y. K., Ercole, F., Krstina, J., Jeffery, J., Le, T. P., ... & Thang, S. H. Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process. *Macromolecules*, **1998**, *31*(16), 5559-5562.
5. Dadashi-Silab, S.; Atilla Tasdelen, M.; Yagci, Y., Photoinitiated atom transfer radical polymerization: Current status and future perspectives. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2014**, *52* (20), 2878-2888.
6. Guillauneuf, Y.; Bertin, D.; Gimes, D.; Versace, D.-L.; Lalevee, J.; Fouassier, J.-P., Toward nitroxide-mediated photopolymerization. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2204-2212.
7. Guillauneuf, Y.; Versace, D. L.; Bertin, D.; Lalevé, J.; Gimes, D.; Fouassier, J. P., Importance of the position of the chromophore group on the dissociation process of light sensitive alkoxyamines. *Macromolecular rapid communications* **2010**, *31* (21), 1909-1913.
8. Versace, D. L.; Lalevé, J.; Fouassier, J. P.; Guillauneuf, Y.; Bertin, D.; Gimes, D., Photodissociation rate constants of new light sensitive alkoxyamines. *Macromolecular rapid communications* **2010**, *31* (15), 1383-1388.
9. Singh, J., Nanomaterials and Nanotechnology. *Asian Journal of Chemistry* **2006**, *18* (5), 3271.
10. Nalwa, H. S., *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology, Five-Volume Set*. Academic Press: 1999; Vol. 3.
11. Colvin, V. L., The potential environmental impact of engineered nanomaterials. *Nature biotechnology* **2003**, *21* (10), 1166-1170.
12. Beh, W. S.; Kim, I. T.; Qin, D.; Xia, Y.; Whitesides, G. M., Formation of patterned microstructures of conducting polymers by soft lithography, and applications in microelectronic device fabrication. *Advanced Materials* **1999**, *11* (12), 1038-1041.
13. Aymonier, A.; Papon, E., Influence de la morphologie de matériaux macromoléculaires sur l'organisation de leur surface. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **2003**, *28* (3), 81-90.
14. Darque-Ceretti, E.; Felder, E.; Haudin, J.-M., Introduction à l'étude et à l'analyse des surfaces et interfaces de polymères. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **2003**, *28* (3), 1-14.
15. Hasan, J.; Crawford, R. J.; Ivanova, E. P., Antibacterial surfaces: the quest for a new generation of biomaterials. *Trends in biotechnology* **2013**, *31* (5), 295-304.
16. Vukusic, P.; Sambles, J. R., Photonic structures in biology. *Nature* **2003**, *424* (6950), 852-855.
17. Liu, K.; Jiang, L., Bio-inspired design of multiscale structures for function integration. *Nano Today* **2011**, *6* (2), 155-175.
18. Ragesh, P.; Anand Ganesh, V.; Nair, S. V.; Nair, A. S., A review on 'self-cleaning and multifunctional materials'. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2* (36), 14773-14797.
19. Dastjerdi, R.; Montazer, M., A review on the application of inorganic nano-structured materials in the modification of textiles: focus on anti-microbial properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2010**, *79* (1), 5-18.

Références

20. Ahuja, T.; Kumar, D., Recent progress in the development of nano-structured conducting polymers/nanocomposites for sensor applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *136* (1), 275-286.
21. Stuart, M. A. C.; Huck, W. T.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M., Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. *Nature materials* **2010**, *9* (2), 101-113.
22. Balasundaram, G.; Webster, T. J., An Overview of Nano-Polymers for Orthopedic Applications. *Macromolecular bioscience* **2007**, *7* (5), 635-642.
23. Baquey, C.; Marmey, P.; Guillemot, F.; Porte-Durrieu, M.-C., Des matériaux aux biomatériaux : une conversion qui passe par des modes d'élaboration et de traitement de surface appropriés. *Annales de Chimie Science des Matériaux* **2003**, *28* (3), 109-121.
24. Ross, A. M.; Lahann, J., Surface engineering the cellular microenvironment via patterning and gradients. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, *51* (10), 775-794.
25. Folch, A.; Toner, M., Microengineering of cellular interactions. *Annual review of biomedical engineering* **2000**, *2* (1), 227-256.
26. Davidson, P. M.; Özçelik, H.; Hasirci, V.; Reiter, G.; Anselme, K., Microstructured Surfaces Cause Severe but Non-Detrimental Deformation of the Cell Nucleus. *Advanced Materials* **2009**, *21* (35), 3586-3590.
27. Banerjee, I.; Pangule, R. C.; Kane, R. S., Antifouling coatings: recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms. *Advanced Materials* **2011**, *23* (6), 690-718.
28. Pogodin, S.; Hasan, J.; Baulin, V. A.; Webb, H. K.; Truong, V. K.; Nguyen, T. H. P.; Boshkovikj, V.; Fluke, C. J.; Watson, G. S.; Watson, J. A., Biophysical model of bacterial cell interactions with nanopatterned cicada wing surfaces. *Biophysical journal* **2013**, *104* (4), 835-840.
29. Ball, P., Engineering shark skin and other solutions. *Nature* **1999**, *400* (6744), 507-509.
30. Stratakis, E.; Ranella, A.; Fotakis, C., Biomimetic micro/nanostructured functional surfaces for microfluidic and tissue engineering applications. *Biomicrofluidics* **2011**, *5* (1), 013411.
31. Roszek, B.; Geertsma, R., Nanotechnology in medical applications: state-of-the-art in materials and devices. **2005**.
32. Freitas, R. A., What is nanomedicine? *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* **2005**, *1* (1), 2-9.
33. Beebe, D. J.; Moore, J. S.; Yu, Q.; Liu, R. H.; Kraft, M. L.; Jo, B.-H.; Devadoss, C., Microfluidic tectonics: a comprehensive construction platform for microfluidic systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2000**, *97* (25), 13488-13493.
34. Fan, R.; Vermesh, O.; Srivastava, A.; Yen, B. K.; Qin, L.; Ahmad, H.; Kwong, G. A.; Liu, C.-C.; Gould, J.; Hood, L., Integrated barcode chips for rapid, multiplexed analysis of proteins in microliter quantities of blood. *Nature biotechnology* **2008**, *26* (12), 1373-1378.
35. Yang, S.; Ündar, A.; Zahn, J. D., A microfluidic device for continuous, real time blood plasma separation. *Lab on a Chip* **2006**, *6* (7), 871-880.
36. Nagrath, S.; Sequist, L. V.; Maheswaran, S.; Bell, D. W.; Irimia, D.; Ulkus, L.; Smith, M. R.; Kwak, E. L.; Digumarthy, S.; Muzikansky, A., Isolation of rare circulating tumour cells in cancer patients by microchip technology. *Nature* **2007**, *450* (7173), 1235-1239.
37. Dimov, I. K.; Basabe-Desmonts, L.; Garcia-Cordero, J. L.; Ross, B. M.; Ricco, A. J.; Lee, L. P., Stand-alone self-powered integrated microfluidic blood analysis system (SIMBAS). *Lab on a Chip* **2011**, *11* (5), 845-850.
38. Chu, K.-H.; Xiao, R.; Wang, E. N., Uni-directional liquid spreading on asymmetric nanostructured surfaces. *Nature materials* **2010**, *9* (5), 413-417.
39. Dettre, R. H.; Johnson Jr, R. E., Contact Angle Hysteresis. IV. Contact Angle Measurements on Heterogeneous Surfaces¹. *The journal of physical chemistry* **1965**, *69* (5), 1507-1515.
40. Shahsavan, H.; Arunbabu, D.; Zhao, B., Biomimetic Modification of Polymeric Surfaces: A Promising Pathway for Tuning of Wetting and Adhesion. *Macromolecular Materials and Engineering* **2012**, *297* (8), 743-760.

41. Nishimoto, S.; Bhushan, B., Bioinspired self-cleaning surfaces with superhydrophobicity, superoleophobicity, and superhydrophilicity. *Rsc Advances* **2013**, 3 (3), 671-690.
42. Bhushan, B.; Jung, Y. C.; Koch, K., Micro-, nano-and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2009**, 367 (1894), 1631-1672.
43. Photolithography, <http://www.ece.gatech.edu/research/labs/vc/theory/photolith.html>.
44. Zhang, X.; Jiang, X.; Sun, C., Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sensors and Actuators A: Physical* **1999**, 77 (2), 149-156.
45. Schmidt, V.; Kuna, L.; Satzinger, V.; Jakopic, G.; Leising, G., Two-photon 3D lithography: A Versatile Fabrication Method for Com-plex 3D Shapes and Optical Interconnects within the Scope of Innovative Industrial Applications. **2007**.
46. Obata, K.; El-Tamer, A.; Koch, L.; Hinze, U.; Chichkov, B. N., High-aspect 3D two-photon polymerization structuring with widened objective working range (WOW-2PP). *Light: Science & Applications* **2013**, 2 (12), e116.
47. Jipa, F.; Zamfirescu, M.; Velea, A.; Popescu, M.; Dabu, R., Femtosecond Laser Lithography in Organic and Non-Organic Materials. **2013**.
48. Ovsianikov, A.; Chichkov, B. N., Two-Photon Polymerization—High Resolution 3D Laser Technology and Its Applications. In *Nanoelectronics and Photonics*, Springer: 2008; pp 427-446.
49. Pham, T. A.; Kim, D. P.; Lim, T. W.; Park, S. H.; Yang, D. Y.; Lee, K. S., Three-Dimensional SiCN Ceramic Microstructures via Nano-Stereolithography of Inorganic Polymer Photoresists. *Advanced Functional Materials* **2006**, 16 (9), 1235-1241.
50. Kawata, S.; Sun, H.-B.; Tanaka, T.; Takada, K., Finer features for functional microdevices. *Nature* **2001**, 412 (6848), 697-698.
51. Kufelt, O.; El-Tamer, A.; Sehring, C.; Schlie-Wolter, S.; Chichkov, B. N., Hyaluronic acid based materials for scaffolding via two-photon polymerization. *Biomacromolecules* **2014**, 15 (2), 650-659.
52. Zeng, H.; Martella, D.; Wasylczyk, P.; Cerretti, G.; Lavocat, J. C. G.; Ho, C. H.; Parmeggiani, C.; Wiersma, D. S., High-resolution 3D direct laser writing for liquid-crystalline elastomer microstructures. *Advanced Materials* **2014**, 26 (15), 2319-2322.
53. Chan, B. P.; Ma, J. N.; Xu, J. Y.; Li, C. W.; Cheng, J. P.; Cheng, S. H., Femto-Second Laser-Based Free Writing of 3D Protein Microstructures and Micropatterns with Sub-Micrometer Features: A Study on Voxels, Porosity, and Cytocompatibility. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24 (3), 277-294.
54. Melchels, F. P.; Feijen, J.; Grijpma, D. W., A review on stereolithography and its applications in biomedical engineering. *Biomaterials* **2010**, 31 (24), 6121-6130.
55. Stratakis, E.; Ranella, A.; Farsari, M.; Fotakis, C., Laser-based micro/nanoengineering for biological applications. *Progress in Quantum Electronics* **2009**, 33 (5), 127-163.
56. Danilevicius, P.; Rekstyte, S.; Balciunas, E.; Kraniauskas, A.; Jarasiene, R.; Sirmenis, R.; Baltriukiene, D.; Bukelskiene, V.; Gadonas, R.; Malinauskas, M., Micro-structured polymer scaffolds fabricated by direct laser writing for tissue engineering. *Journal of biomedical optics* **2012**, 17 (8), 0814051-0814057.
57. Klein, F.; Richter, B.; Striebel, T.; Franz, C. M.; Freymann, G. v.; Wegener, M.; Bastmeyer, M., Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture. *Advanced materials* **2011**, 23 (11), 1341-1345.
58. Gwyn, C. W.; Stulen, R.; Sweeney, D.; Attwood, D., Extreme ultraviolet lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **1998**, 16 (6), 3142-3149.
59. Okazaki, S., High resolution optical lithography or high throughput electron beam lithography: The technical struggle from the micro to the nano-fabrication evolution. *Microelectronic Engineering* **2015**, 133, 23-35.
60. Schnakenberg, U.; Benecke, W.; Wallendszus, V.; Müller, K.; Heuberger, A.; Lischke, B., Multi electron beam lithography: fabrication of a control unit. *Microelectronic Engineering* **1989**, 9 (1), 205-208.
61. Chang, T.; Mankos, M.; Lee, K. Y.; Muray, L. P., Multiple electron-beam lithography. *Microelectronic Engineering* **2001**, 57, 117-135.

Références

62. Chen, F., Micro-and submicrometric waveguiding structures in optical crystals produced by ion beams for photonic applications. *Laser & Photonics Reviews* **2012**, *6* (5), 622-640.
63. Brown, W. L.; Venkatesan, T.; Wagner, A., Ion beam lithography. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research* **1981**, *191* (1), 157-168.
64. Stengl, G.; Glavish, H. F., Ion beam lithography. Google Patents: 1991.
65. Watt, F.; Bettiol, A.; Van Kan, J.; Teo, E.; Breese, M., Ion beam lithography and nanofabrication: a review. *International Journal of Nanoscience* **2005**, *4* (03), 269-286.
66. Sun, H.-B.; Kawata, S., Two-photon photopolymerization and 3D lithographic microfabrication. In *NMR • 3D Analysis • Photopolymerization*, Springer: 2006; pp 169-273.
67. Baglin, J., Ion beam nanoscale fabrication and lithography—a review. *Applied Surface Science* **2012**, *258* (9), 4103-4111.
68. Li, J.; Stein, D.; McMullan, C.; Branton, D.; Aziz, M. J.; Golovchenko, J. A., Ion-beam sculpting at nanometre length scales. *Nature* **2001**, *412* (6843), 166-169.
69. Duan, H.; Winston, D.; Yang, J. K.; Cord, B. M.; Manfrinato, V. R.; Berggren, K. K., Sub-10-nm half-pitch electron-beam lithography by using poly (methyl methacrylate) as a negative resist. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2010**, *28* (6), C6C58-C6C62.
70. Weibel, D. B.; DiLuzio, W. R.; Whitesides, G. M., Microfabrication meets microbiology. *Nature Reviews Microbiology* **2007**, *5* (3), 209-218.
71. COSTA, P., Nanomatériaux. Structure et élaboration. *Techniques de l'ingénieur. Matériaux métalliques* **2001**, (M4026), M4026. 1-M4026. 11.
72. Lyutakov, O.; Huttel, I.; Siegel, J.; Tuma, J.; Švorčík, V., *Nonconventional Method of Polymer Patterning*. INTECH Open Access Publisher: 2013.
73. Kim, E.; Xia, Y.; Whitesides, G. M., Micromolding in capillaries: applications in materials science. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (24), 5722-5731.
74. Zhao, X. M.; Xia, Y.; Whitesides, G. M., Fabrication of three-dimensional micro-structures: Microtransfer molding. *Advanced Materials* **1996**, *8* (10), 837-840.
75. Lee, J. H.; Kim, C. H.; Ho, K. M.; Constant, K., Two-Polymer Microtransfer Molding for Highly Layered Microstructures. *Advanced Materials* **2005**, *17* (20), 2481-2485.
76. Quake, S. R.; Scherer, A., From micro-to nanofabrication with soft materials. *Science* **2000**, *290* (5496), 1536-1540.
77. Piner, R. D.; Zhu, J.; Xu, F.; Hong, S.; Mirkin, C. A., " Dip-pen" nanolithography. *science* **1999**, *283* (5402), 661-663.
78. Ginger, D. S.; Zhang, H.; Mirkin, C. A., The Evolution of Dip-Pen Nanolithography. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (1), 30-45.
79. Knoll, A. W.; Pires, D.; Coulembier, O.; Dubois, P.; Hedrick, J. L.; Frommer, J.; Duerig, U., Probe-Based 3-D Nanolithography Using Self-Amplified Depolymerization Polymers. *Advanced Materials* **2010**, *22* (31), 3361-3365.
80. Murayama, S.; Kuroda, S.-i.; Osawa, Z., Hydrophobic and hydrophilic interpenetrating polymer networks (IPNs) composed of polystyrene and poly (2-hydroxyethyl methacrylate): 2. Gradient composition in the IPNs synthesized by photopolymerization. *Polymer* **1993**, *34* (18), 3893-3898.
81. Marencic, A. P.; Register, R. A., Controlling order in block copolymer thin films for nanopatterning applications. *Annual review of chemical and biomolecular engineering* **2010**, *1*, 277-297.
82. Schacher, F. H.; Rugar, P. A.; Manners, I., Functional block copolymers: nanostructured materials with emerging applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (32), 7898-7921.
83. Darling, S. B., Block copolymers for photovoltaics. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2* (12), 1266-1273.
84. Register, R. A., Materials science: On the straight and narrow. *Nature* **2003**, *424* (6947), 378-379.
85. Liu, G.; Thomas, C. S.; Craig, G. S.; Nealey, P. F., Integration of Density Multiplication in the Formation of Device-Oriented Structures by Directed Assembly of Block Copolymer–Homopolymer Blends. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (8), 1251-1257.
86. Hadjichristidis, N.; Pispas, S.; Floudas, G., *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications*. John Wiley & Sons: 2003.

87. Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F., Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates. *Nature* **2003**, *424* (6947), 411-414.
88. Park, J.-W.; Kim, H.; Han, M., Polymeric self-assembled monolayers derived from surface-active copolymers: a modular approach to functionalized surfaces. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (8), 2935-2947.
89. Park, J.-W.; Thomas, E. L., A surface-reactive rod-coil diblock copolymer: Nano- and micropatterned polymer brushes. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (4), 514-515.
90. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H., Synthesis of block copolymers. In *Block Copolymers I*, Springer: 2005; pp 1-124.
91. Matyjaszewski, K.; Tsarevsky, N. V., Nanostructured functional materials prepared by atom transfer radical polymerization. *Nature chemistry* **2009**, *1* (4), 276-288.
92. Atwater, H., Micro/Nano Lithography.
93. Onses, M. S.; Song, C.; Williamson, L.; Sutanto, E.; Ferreira, P. M.; Alleyne, A. G.; Nealey, P. F.; Ahn, H.; Rogers, J. A., Hierarchical patterns of three-dimensional block-copolymer films formed by electrohydrodynamic jet printing and self-assembly. *Nature nanotechnology* **2013**, *8* (9), 667-675.
94. Jeong, S.-J.; Moon, H.-S.; Kim, B. H.; Kim, J. Y.; Yu, J.; Lee, S.; Lee, M. G.; Choi, H.; Kim, S. O., Ultralarge-Area Block Copolymer Lithography Enabled by Disposable Photoresist Pre patterning. *ACS Nano* **2010**, *4* (9), 5181-5186.
95. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H., *Controlled and living polymerizations: from mechanisms to applications*. John Wiley & Sons: 2009.
96. Szwarc, M., *Living polymers and mechanisms of anionic polymerization*. Springer: 1983.
97. Szwarc, M., Living polymers. Their discovery, characterization, and properties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36* (1), IX-XV.
98. Otsu, T.; Yoshida, M., Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, *3* (2), 127-132.
99. Otsu, T., Iniferter concept and living radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (12), 2121-2136.
100. Lalevee, J.; El-Roz, M.; Allonas, X.; Fouassier, J.-P., Controlled photopolymerization reactions: The reactivity of new photoiniferters. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45* (12), 2436-2442.
101. Mruk, R.; Schmitz, F.; Roskamp, R. F.; Hermann, A.; Zentel, R. W., Graft copolymer. Google Patents: 2011.
102. McKenzie, T. G.; Fu, Q.; Wong, E. H. H.; Dunstan, D. E.; Qiao, G. G., Visible Light Mediated Controlled Radical Polymerization in the Absence of Exogenous Radical Sources or Catalysts. *Macromolecules* **2015**, *48* (12), 3864-3872.
103. Eckenhoff, W. T.; Pintauer, T., Copper catalyzed atom transfer radical addition (ATRA) and cyclization (ATRC) reactions in the presence of reducing agents. *Catalysis Reviews* **2010**, *52* (1), 1-59.
104. Ribelli, T. G.; Konkolewicz, D.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K., How are radicals (re) generated in photochemical ATRP? *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (38), 13303-13312.
105. Konkolewicz, D.; Schröder, K.; Buback, J.; Bernhard, S.; Matyjaszewski, K., Visible light and sunlight photoinduced ATRP with ppm of Cu catalyst. *ACS Macro Letters* **2012**, *1* (10), 1219-1223.
106. Anastasaki, A.; Nikolaou, V.; Zhang, Q.; Burns, J.; Samanta, S. R.; Waldron, C.; Haddleton, A. J.; McHale, R.; Fox, D.; Percec, V., Copper (II)/tertiary amine synergy in photoinduced living radical polymerization: Accelerated synthesis of ω -functional and α, ω -heterofunctional poly (acrylates). *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (3), 1141-1149.
107. Cismesia, M. A.; Yoon, T. P., Characterizing chain processes in visible light photoredox catalysis. *Chemical Science* **2015**.
108. Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y., Acyclic β -phosphonylated nitroxides: a new series of counter-radicals for "living"/controlled free radical polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (4), 1141-1147.

Références

109. Liu, X.; Guo, S.; Mirkin, C. A., Surface and Site-Specific Ring-Opening Metathesis Polymerization Initiated by Dip-Pen Nanolithography. *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42* (39), 4785-4789.
110. Azzaroni, O., Polymer brushes here, there, and everywhere: Recent advances in their practical applications and emerging opportunities in multiple research fields. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (16), 3225-3258.
111. Yom, J.; Lane, S. M.; Vaia, R. A., Multi-component hierarchically structured polymer brushes. *Soft Matter* **2012**, *8* (48), 12009-12016.
112. Zhou, X.; Wang, X.; Shen, Y.; Xie, Z.; Zheng, Z., Fabrication of Arbitrary Three-Dimensional Polymer Structures by Rational Control of the Spacing between Nanobrushes. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (29), 6506-6510.
113. De Boer, B.; Simon, H.; Werts, M.; Van der Vegte, E.; Hadziioannou, G., "Living" free radical photopolymerization initiated from surface-grafted iniferter monolayers. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 349-356.
114. Fors, B. P.; Hawker, C. J., Control of a living radical polymerization of methacrylates by light. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (35), 8850-8853.
115. Poelma, J. E.; Fors, B. P.; Meyers, G. F.; Kramer, J. W.; Hawker, C. J., Fabrication of Complex Three-Dimensional Polymer Brush Nanostructures through Light-Mediated Living Radical Polymerization. *Angewandte Chemie* **2013**, *125* (27), 6982-6986.
116. Sebra, R. P.; Anseth, K. S.; Bowman, C. N., Integrated surface modification of fully polymeric microfluidic devices using living radical photopolymerization chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (4), 1404-1413.
117. Ward, J. H.; Bashir, R.; Peppas, N. A., Micropatterning of biomedical polymer surfaces by novel UV polymerization techniques. *Journal of biomedical materials research* **2001**, *56* (3), 351-360.
118. Huix-Rotllant, M.; Ferré, N., Theoretical Study of the Photochemical Initiation in Nitroxide-Mediated Photopolymerization. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, *118* (25), 4464-4470.
119. Weinberger, M.; Wagenknecht, H.-A., Synthesis of a BenzophenoneC-Nucleoside as Potential Triplet Energy and Charge Donor in NucleicAcids. *Synthesis* **2012**, *2012* (04), 648-652.
120. Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J., Development of a universal alkoxyamine for "living" free radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (16), 3904-3920.
121. NIST, N. I. o. S. a. T., <http://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser.html>. **2011**.
122. Kaim, W.; Schwederski, B.; Fischer, H., *Magnetic properties of free radicals*. Springer: 2006.
123. Tordo, P., Spin-trapping: recent developments and applications. *Electron paramagnetic resonance* **1998**, *16*, 116-144.
124. Gryn'ova, G.; Lin, C. Y.; Coote, M. L., Which side-reactions compromise nitroxide mediated polymerization? *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (13), 3744-3754.
125. Soppera, O.; Jradi, S.; Loughnot, D. J., Photopolymerization with microscale resolution: Influence of the physico-chemical and photonic parameters. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (11), 3783-3794.
126. Ogilby, P. R., Singlet oxygen: there is indeed something new under the sun. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39* (8), 3181-3209.
127. Tuft, B. W.; Zhang, L.; Xu, L.; Hangartner, A.; Leigh, B.; Hansen, M. R.; Guymon, C. A., Material Stiffness Effects on Neurite Alignment to Photopolymerized Micropatterns. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (10), 3717-3727.
128. Hantsche, H., High resolution XPS of organic polymers, the scienta ESCA300 database. By G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester 1992, 295 pp., hardcover, £ 65.00, ISBN 0-471-93592-1. *Advanced Materials* **1993**, *5* (10), 778-778.
129. Soppera, O.; Turck, C.; Loughnot, D. J., Fabrication of micro-optical devices by self-guiding photopolymerization in the near IR. *Optics letters* **2009**, *34* (4), 461-463.

130. Ton, X. A.; Tse Sum Bui, B.; Resmini, M.; Bonomi, P.; Dika, I.; Soppera, O.; Haupt, K., A Versatile Fiber-Optic Fluorescence Sensor Based on Molecularly Imprinted Microstructures Polymerized in Situ. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (32), 8317-8321.
131. Jorge, P.; Maule, C.; Soppera, O.; Marques, P., Rapid fabrication of dual analyte luminescent optrodes by self-guiding photo-polymerization. *Photonics Technology Letters, IEEE* **2011**, *23* (8), 492-494.
132. Frazão, O.; Caldas, P.; Santos, J.; Marques, P.; Turck, C.; Lougnot, D.; Soppera, O., Fabry-Perot refractometer based on an end-of-fiber polymer tip. *Optics letters* **2009**, *34* (16), 2474-2476.
133. Bardinal, V.; Reig, B.; Camps, T.; Daran, E.; Doucet, J.-B.; Turck, C.; Malval, J.; Lougnot, D.; Soppera, O., A microtip self-written on a vertical-cavity surface-emitting laser by photopolymerization. *Applied Physics Letters* **2010**, *96* (5), 051114.
134. Ribeiro, R. S. R.; Queirós, R.; Soppera, O.; Guerreiro, A.; Jorge, P. A. In *Optical Fiber Tweezers Fabricated by Guided Wave Photo-Polymerization*, Photonics, Multidisciplinary Digital Publishing Institute: 2015; pp 634-645.
135. Godfroy, M., Stage Master 2 Chimie Moléculaire, Université de Rennes 1. **2012-2013**.
136. Detrembleur, C.; Sciannamea, V.; Koulic, C.; Claes, M.; Hoebeke, M.; Jérôme, R., Controlled nitroxide-mediated radical polymerization of styrene, styrene/acrylonitrile mixtures, and dienes using a nitron. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7214-7223.
137. Wong, E. H. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C., Nitrones in synthetic polymer chemistry. *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (5), 1008-1017.
138. Balasubramanian, N., Recent synthetic applications of nitrones. a review. *Organic Preparations and Procedures International* **1985**, *17* (1), 23-47.
139. Wong, E. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C., Nitrones in synthetic polymer chemistry. *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (5), 1008-1017.
140. Zink, M.-O.; Kramer, A.; Nesvadba, P., New Alkoxyamines from the Addition of Free Radicals to Nitrones or Nitroso Compounds as Initiators for Living Free Radical Polymerization 1. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 8106-8108.
141. Wong, E. H.; Junkers, T.; Barner-Kowollik, C., Enhanced spin capturing polymerization: an efficient and versatile protocol for controlling molecular weight distributions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46* (21), 7273-7279.
142. Sciannamea, V.; Jérôme, R.; Detrembleur, C., In-situ nitroxide-mediated radical polymerization (NMP) processes: their understanding and optimization. *Chemical reviews* **2008**, *108* (3), 1104-1126.
143. Husmann, R.; Wertz, S.; Daniliuc, C. G.; Schäfer, S. W.; McArdle, C. n. B.; Studer, A., UV-Vis Monitoring of Radical Polymerizations by Spin Trapping with Chromophoric Nitrones. *Macromolecules* **2014**, *47* (3), 993-1000.
144. Detrembleur, C.; Clément, J. L.; Sciannaméa, V.; Jérôme, C.; Catala, J. M.; Gignes, D.; Autissier, L.; Botek, E.; Zarycz, N.; Champagne, B., In situ nitroxide-mediated polymerization of styrene promoted by the N-tert-butyl- α -isopropyl nitron/bpo pair: ESR investigations. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51* (8), 1786-1795.
145. Denisov, E. T.; Denisova, T. G.; Pokidova, T. S., *Handbook of free radical initiators*. John Wiley & Sons: 2005.
146. Sharma, N.; Kasi, R. M., Synthesis and characterization of diblock copolymers of styrene and N-tert-butylacrylamide and gelation evidenced by rheology. *Soft Matter* **2009**, *5* (7), 1483-1488.
147. Baheti, A.; Lee, C.-P.; Thomas, K. R. J.; Ho, K.-C., Pyrene-based organic dyes with thiophene containing [small pi]-linkers for dye-sensitized solar cells: optical, electrochemical and theoretical investigations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (38), 17210-17221.
148. Ziessel, R.; Goze, C.; Ulrich, G.; Césarío, M.; Retailleau, P.; Harriman, A.; Rostron, J. P., Intramolecular energy transfer in pyrene-BODIPY molecular dyads and triads. *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11* (24), 7366-7378.
149. El Ahrach, H. I.; Bachelot, R.; Vial, A.; Léronnel, G.; Plain, J.; Royer, P.; Soppera, O., Spectral degeneracy breaking of the plasmon resonance of single metal nanoparticles by nanoscale near-field photopolymerization. *Physical review letters* **2007**, *98* (10), 107402.

Références

150. Deeb, C.; Bachelot, R.; Plain, J. m.; Baudrion, A.-L.; Jradi, S.; Bouhelier, A.; Soppera, O.; Jain, P. K.; Huang, L.; Ecoffet, C., Quantitative analysis of localized surface plasmons based on molecular probing. *ACS nano* **2010**, *4* (8), 4579-4586.
151. Poelma, J. E.; Fors, B. P.; Meyers, G. F.; Kramer, J. W.; Hawker, C. J., Fabrication of Complex Three-Dimensional Polymer Brush Nanostructures through Light-Mediated Living Radical Polymerization. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (27), 6844-6848.
152. Fors, B. P.; Poelma, J. E.; Menyó, M. S.; Robb, M. J.; Spokoyny, D. M.; Kramer, J. W.; Waite, J. H.; Hawker, C. J., Fabrication of unique chemical patterns and concentration gradients with visible light. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (38), 14106-14109.
153. Xu, J.; Jung, K.; Atme, A.; Shanmugam, S.; Boyer, C., A Robust and Versatile Photoinduced Living Polymerization of Conjugated and Unconjugated Monomers and Its Oxygen Tolerance. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (14), 5508-5519.
154. Chen, M.; MacLeod, M. J.; Johnson, J. A., Visible-Light-Controlled Living Radical Polymerization from a Trithiocarbonate Iniferter Mediated by an Organic Photoredox Catalyst. *ACS Macro Letters* **2015**, *4* (5), 566-569.
155. Xu, J.; Shanmugam, S.; Duong, H. T.; Boyer, C., Organo-photocatalysts for photoinduced electron transfer-reversible addition-fragmentation chain transfer (PET-RAFT) polymerization. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (31), 5615-5624.
156. Lalevée, J.; Telitel, S.; Xiao, P.; Lepeltier, M.; Dumur, F.; Morlet-Savary, F.; Gignes, D.; Fouassier, J.-P., Metal and metal-free photocatalysts: mechanistic approach and application as photoinitiators of photopolymerization. *Beilstein journal of organic chemistry* **2014**, *10* (1), 863-876.
157. Voll, D.; Barner-Kowollik, C., Photoinitiators for Polymer Synthesis. Scope, Reactivity, and Efficiency. By Jean-Pierre Fouassier and Jacques Lalavée. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (12), 3312-3312.
158. Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M.-A.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P., Green bulb light source induced epoxy cationic polymerization under air using tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) and silyl radicals. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10191-10195.
159. Lalevée, J.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Peter, M.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P., A novel photopolymerization initiating system based on an iridium complex photocatalyst. *Macromolecular rapid communications* **2011**, *32* (12), 917-920.
160. Lalevée, J.; Peter, M.; Dumur, F.; Gignes, D.; Blanchard, N.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P., Subtle ligand effects in oxidative photocatalysis with iridium complexes: application to photopolymerization. *Chemistry-A European Journal* **2011**, *17* (52), 15027-15031.
161. Lalevée, J.; Dumur, F. d. r.; Mayer, C. d. R.; Gignes, D.; Nasr, G.; Tehfe, M.-A.; Telitel, S.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J. P., Photopolymerization of N-vinylcarbazole using visible-light harvesting iridium complexes as photoinitiators. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4134-4141.
162. Lalevée, J.; Tehfe, M.-A.; Dumur, F. d. r.; Gignes, D.; Blanchard, N.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P., Iridium photocatalysts in free radical photopolymerization under visible lights. *ACS Macro Letters* **2012**, *1* (2), 286-290.
163. Telitel, S.; Dumur, F.; Telitel, S.; Soppera, O.; Lepeltier, M.; Guillauneuf, Y.; Poly, J.; Morlet-Savary, F.; Fioux, P.; Fouassier, J.-P., Photoredox catalysis using a new iridium complex as an efficient toolbox for radical, cationic and controlled polymerizations under soft blue to green lights. *Polymer Chemistry* **2015**, *6* (4), 613-624.
164. Harrick, N.; Beckmann, K., Internal reflection spectroscopy. In *Characterization of Solid Surfaces*, Springer: 1974; pp 215-245.
165. Maier, S. A., *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media: 2007.
166. Zayats, A. V.; Smolyaninov, I. I., Near-field photonics: surface plasmon polaritons and localized surface plasmons. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics* **2003**, *5* (4), S16.
167. Ecoffet, C.; Espanet, A.; Lougnot, D. J., Photopolymerization by evanescent waves: a new method to obtain nanoparticles. *Advanced Materials* **1998**, *10* (5), 411-414.

168. Deeb, C.; Ecoffet, C.; Bachelot, R.; Plain, J.; Bouhelier, A.; Soppera, O., Plasmon-based free-radical photopolymerization: effect of diffusion on nanolithography processes. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (27), 10535-10542.
169. Zhang, X.; Chen, Y. L.; Liu, R.-S.; Tsai, D. P., Plasmonic photocatalysis. *Reports on Progress in Physics* **2013**, *76* (4), 046401.
170. Chhabra, R.; Sharma, J.; Wang, H.; Zou, S.; Lin, S.; Yan, H.; Lindsay, S.; Liu, Y., Distance-dependent interactions between gold nanoparticles and fluorescent molecules with DNA as tunable spacers. *Nanotechnology* **2009**, *20* (48), 485201.
171. Dulkeith, E.; Morteani, A.; Niedereichholz, T.; Klar, T.; Feldmann, J.; Levi, S.; Van Veggel, F.; Reinhoudt, D.; Möller, M.; Gittins, D., Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: radiative and nonradiative effects. *Physical review letters* **2002**, *89* (20), 203002.
172. Soppera, O.; Dirani, A.; Ponche, A.; Roucoules, V., Nanopatterning of plasma polymer reactive surfaces by DUV interferometry. *Nanotechnology* **2008**, *19* (39), 395304.