



HAL
open science

Dépôt de films minces de poly(méthacrylates) par iCVD : des mécanismes de croissance à la Polymérisation Radicalaire Contrôlée

Manon Van-Straaten

► **To cite this version:**

Manon Van-Straaten. Dépôt de films minces de poly(méthacrylates) par iCVD : des mécanismes de croissance à la Polymérisation Radicalaire Contrôlée. Polymères. Université de Lyon, 2019. Français. NNT : 2019LYSE1154 . tel-02486442

HAL Id: tel-02486442

<https://theses.hal.science/tel-02486442v1>

Submitted on 21 Feb 2020

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.



N°d'ordre NNT : 2019LYSE1154

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de

l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale de Chimie (ED 206)

Spécialité de doctorat : Chimie

Discipline : Chimie des polymères

Soutenue publiquement le 20/09/2019, par :

Manon VAN-STRAATEN

Dépôt de films minces de poly(méthacrylates) par iCVD: des mécanismes de croissance à la Polymérisation Radicalaire Contrôlée

Devant le jury composé de :

Mme Eliane ESPUCHE, Professeure des Universités, Université Lyon 1

Présidente

M. Patrick CHOQUET, Chercheur, Luxembourg Institute of
Science and Technology

Rapporteur

M. Didier GIGMES, Directeur de recherche CNRS, Université de Marseille

Rapporteur

Mme Brigitte CAUSSAT, Professeure des Universités, Université de Toulouse

Examinatrice

M. Franck D'AGOSTO, Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon 1

**Directeur de
thèse**

M. Vincent JOUSSEAUME, Directeur de Recherche, CEA Grenoble

Co-directeur de thèse

Remerciements

Voici venu le temps d'écrire les dernières lignes de ce manuscrit afin de pouvoir remercier toutes les personnes qui m'ont permise d'aller au bout de cette thèse. Cette dernière a été une belle aventure dont je garderai des souvenirs formidables.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ces travaux de thèse. Je remercie Eliane Espuche, Professeure à l'Université de Lyon 1 d'avoir accepté de présider mon jury. Merci également à Didier Gigmes, Directeur de recherche du CNRS à l'Université de Marseille et Patrick Choquet, Chercheur au sein du LIST au Luxembourg, d'avoir accepté de lire et de juger mes travaux en tant que rapporteurs. Merci aussi à Brigitte Causat pour sa participation en tant qu'examinatrice de ce jury.

J'aimerais maintenant remercier les deux personnes qui m'ont suivie et ont encadré mon travail tout au long de ces trois années : Vincent Jousseau et Franck D'Agosto.

Vincent, je tiens à t'exprimer ma profonde gratitude pour ton implication et ton soutien au cours de ces années. Merci de m'avoir fait découvrir le monde de la microélectronique et d'avoir été là au quotidien pour faire avancer ce projet même quand l'iCVD était bien capricieuse ! En effet, je ne compte plus mes nombreuses visites dans ton bureau pour parler d'un problème de machines ou de mes interrogations sur les résultats obtenus. Merci aussi d'avoir fait de ce projet, une aventure riche aussi bien scientifique qu'humaine grâce à de nombreuses discussions sur le sujet ou autres comme les pauses café dans ton bureau.

Franck, merci pour ton implication en tant que directeur de thèse sur ce projet. Je te remercie pour tous tes conseils, ton suivi même à distance de mes avancées. Merci d'avoir essayé de me trouver un bureau, du temps pour me voir et des personnes pour m'aider à chacune de mes visites à Lyon (et pour le bureau, avouons le, ce n'était pas toujours évident 😊). Je te remercie également pour m'avoir fait partager ta rigueur scientifique et tes connaissances dans le domaine des polymères. Je garderai un excellent souvenir de nos discussions.

Et surtout merci à vous deux de m'avoir fait confiance pour me confier et aller au bout de ce projet de thèse !

Ces travaux de thèse ont été réalisés en collaboration entre le service dépôt (SDEP) du CEA et le C2P2 (Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés) de l'Université de Lyon 1. Je remercie Cécile Moulin, Laurent Vandroux et Bernard André, ainsi que Timothy McKenna pour leur accueil dans leur équipe respective.

De plus, je tiens à remercier l'équipe de TEL, Jacques, Bruce et Kazuya sans lesquels ce sujet n'aurait pas existé. Merci particulièrement à Kazuya qui a passé plus d'un an sur le site pour s'occuper de l'iCVD.

Je n'aurais pas pu aller au bout de ce projet sans l'aide de nombreuses personnes ayant participées à l'obtention des résultats. Je remercie en premier lieu l'équipe iCVD qui a participé au « bon » fonctionnement de l'équipement pendant 3 ans. Christophe, même si tu n'as pas pu être tout le temps présent, je te remercie pour m'avoir formée en partie sur l'équipement et d'avoir aidé à l'obtention de résultats jusqu'au bout. Je retiendrais de toi principalement ta bonne humeur et nos discussions en salle blanche mais surtout tes mails ! En effet, je crois que les deux phrases « good luck with google trad » et « OPTIMIST : et vogue la galère » resteront dans ma mémoire. Mélanie, ma partenaire de galère, j'ai adoré travailler avec toi lors de ton passage au CEA. Merci pour ta présence rassurante et tes précieux conseils sur la thèse. Je te remercie aussi pour la réalisation de certains dépôts et ton soutien lors des moments difficiles de l'équipement (comment ça il faisait chaud et c'était bruyant dans le doigt gris^^). Je te souhaite bonne chance pour la suite de tes aventures. Benjamin, j'ai une chose très importante à dire : MERCI. Pour ta bonne humeur, ta gentillesse, ton investissement et tes idées pour maintenir l'iCVD en vie. Je pense vraiment que sans tes (trop ?) nombreuses interventions cette thèse n'aurait jamais été au bout et que moins de la moitié des résultats auraient pu être obtenus.

Je tiens également à remercier de manière générale toutes les personnes du 41 pour leur accueil et leur aide lors de mes séjours en salle blanche. Merci en particulier à Damien pour son aide sur le FTIR QS3000, à André pour son aide sur les divers ellipsomètres et notamment la création de différentes recettes de mesure en 49 points. Je remercie également Raphy pour m'avoir formée sur le microscope et aussi pour sa bienveillance et son enthousiasme. Et pour finir, merci à toi Aurélien pour ton investissement pour les procédés de gravures sur les coupons de SiOCH, ça a été un réel plaisir de travailler avec toi.

Bien qu'ayant passé la majorité de mon temps dans la salle blanche j'ai aussi eu la chance de fréquenter la plateforme de caractérisation. Je remercie toutes les personnes qui ont pu m'aider dans mes analyses durant ces dernières années : Eugénie, Nicolas, Amal, Marc, Christophe,

Névine. Névine, je te remercie pour m'avoir formée sur le MIR et m'avoir aidée lorsque le montage de celui-ci s'avérait capricieux. Christophe, merci pour les nombreuses fois où je t'ai dérangé pour de l'azote pour le MIR mais aussi pour ton aide précieuse pour l'EP. Et enfin Marc, merci pour les analyses en ToF-SIMS mais surtout merci pour tes encouragements et ton écoute. C'est toujours un plaisir de parler avec toi et j'espère avoir encore la chance de discuter lors de futures sorties resto!

Et comme on est dans les remerciements des adultes responsables présents au CEA, je crois que le moment est venu que je parle de toi Paul-Henry. Je pense pouvoir dire que ce séjour au CEA n'aurait pas été le même sans toi ! Ton humour, certes particulier, mais il semble que j'y sois compatible, ta bonne humeur, tes encouragements et tes conseils ont vraiment aidé pendant ma thèse ! Alors merci de m'avoir plus d'une fois redonnée le sourire quand rien ne marchait, de m'avoir écoutée et soutenue ! Merci aussi de m'avoir ouvert les portes de la fameuse zone WEA et d'avoir aidé pour le bricolage de mes montages. Et enfin merci d'avoir accepté de relire ce manuscrit, ta rigueur en français en a clairement amélioré le résultat.

Et le trio ne serait pas complet sans toi Pierre. Merci d'avoir participé à la bonne ambiance qui régnait dans les bureaux. En tous cas, je pense que le 2^{ème} étage du BCC ne serait pas le même sans vous trois (Vincent, Paul-Henry et Pierre) et aussi sûrement un peu plus calme.

Comme évoqué précédemment, une partie de ces travaux a été effectués au sein du C2P2 à Lyon. Je tiens à remercier toute l'équipe pour leur accueil. J'ai une pensée particulière pour toi Manel, merci d'avoir toujours répondu présente pour m'aider avec la SEC, lors de mes séjours à Lyon. Merci aussi à Olivier, pour tes conseils et ta gentillesse à toute épreuve. Je remercie aussi Mathieu, Lucie, Astrid, Juliette pour m'avoir aidée lors de mes visites et d'avoir partagé un bout de paillasse (surtout toi Mathieu).

Je vais maintenant parler de la bande de joyeux lurons ayant partagé mes trois années au CEA et sans lesquels rien n'aurait été pareil. J'ai d'abord une pensée pour mes partenaires de bureau et plus particulièrement Nicolas et Sylvain. Avoir commencé ma thèse quasiment en même temps que vous et partagé un bureau pendant ces trois ans a été génial ! Nicolas, ta joie de vivre et ton énergie débordante ont été vraiment agréables et le bureau en face de moi faisait bien vide quand tu es parti. Sylvain, je te remercie pour les discussions qu'on a pu avoir, le soutien quand ça n'allait pas et d'avoir grandement participé à rendre notre bureau convivial (vive les posters de coloriage géant !). J'espère vraiment que tu t'épanouiras de l'autre côté de l'Atlantique ! Je remercie aussi les stagiaires ayant fait un tour dans ce bureau, Bruno pour son côté zen sans

pareil, Virginie (même si tu ne compte plus comme stagiaire vu que tu es revenue découvrir la vie incroyable de thésard^^) avec ton peps et ta bonne humeur sans pareil, Tanguy mon second partenaire de café le matin (et aussi la personne grâce à qui je n'ouvrais plus toujours le bureau en premier le matin). Damien et Maxime j'ai moins eu l'occasion de vous connaître mais ça a été un plaisir de partager un bureau avec vous.

Je n'oublie pas non plus les étudiants des autres bureaux. Philippe, tu as été le premier d'entre nous à partir (il y a un an). Merci pour l'accueil que tu m'as fait il y a plus de 3 ans. Merci pour toutes les sorties bières, les jeux et délires (le golf dans un bureau est un sport dangereux^^) qu'on a pu partager. JB, mon partenaire des pauses café ou thé le matin. Je te remercie d'avoir supporté mes problèmes d'iCVD (au vue de son taux de fonctionnement autant dire que j'avais plus souvent envie de râler que de sauter de joie^^), ma bêtise et ma présence. Je garde un souvenir génial de tous les délires et les idées plus ou moins intelligentes que nous avons eu (les roses dans les bureaux en sont la preuve). Ton entrain naturel et ton enthousiasme ont égayé mon séjour. Merci encore pour tout, je n'aurai qu'un regret : on n'a pas pu faire la dernière farce qu'on avait en tête ! Julien, que dire pour résumer les souvenirs que j'ai avec toi, ah oui, je suis contente que tu te sois aussi souvent perdu dans notre bâtiment ;) ! Tu as été un conseiller pour moi jeune padaouanette ! Merci beaucoup pour les discussions nombreuses sur tous les sujets possibles et imaginables et pour ton écoute. Philippe, JB et Julien je vous remercie aussi pour tous les supers moments passés en dehors du CEA et qui sait peut être un jour vous réussirez à me mettre sur des skis ! Merci encore à tous les autres qui sont toujours au CEA en train de finir ou à ceux déjà partis : Rebecca (bon courage pour la fin de ta thèse), Matthias (bientôt la fin), Clémence, Hélène, Laura, Leila, Victor, Geoffrey, Anne, Vincent, Vincent, Walter.

Pour finir ces remerciements, je voudrais m'adresser à ma famille. Ma première pensée va à mes grands-parents. Papy, Mamie merci de m'avoir accueillie à Lyon à chacun de mes séjours dans les labos et de m'avoir soutenue tout au long de ma thèse. Un énorme merci à mes parents sans qui je n'en serai pas là aujourd'hui. Merci pour votre confiance en mes capacités même quand moi je n'y croyais plus. Greg merci pour ton soutien et d'être venu malgré les conditions à ma soutenance ça m'a beaucoup touchée. Et pour finir, Julien, mon chéri, mille fois merci. Tu m'as toujours poussée à donner le meilleur de moi-même, alors merci pour avoir cru en moi, m'avoir supportée tout au long de la thèse et surtout pendant la rédaction et d'avoir relu ce long manuscrit (même plusieurs fois pour certains chapitres).

Ceci est la fin d'une superbe expérience et je remercie encore toutes les personnes qui ont permis de la réaliser.

Table des matières

Remerciements	1
Introduction	7
Chapitre 1 : Une nouvelle méthode de dépôt de couches minces de polymères : l'initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD)	11
1.1 Introduction.....	13
1.2 Les différentes méthodes de croissance des films minces.....	13
1.3 Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD).....	22
1.4 Les mécanismes de croissance des films minces de polymères	34
1.5 Les limites de la polymérisation radicalaire conventionnelle.....	47
1.6 Objectifs de la thèse.....	49
1.7 Bibliographie	51
Chapitre 2 : Le mécanisme de croissance par iCVD des poly(méthacrylates)	55
2.1 Introduction.....	57
2.2 L'équipement TEL-iCVD	57
2.3 La cinétique de croissance des films minces de poly(méthacrylates)	62
2.4 Modèle de croissance sur le silicium.....	85
2.5 La croissance polymères sur polymères.....	92
2.6 Comparaison avec le mécanisme de croissance	104
2.7 Bibliographie	107
Chapitre 3 : La croissance de polymères déposés par iCVD sur des substrats poreux	109
3.1 Introduction.....	110
3.2 Cinétique de croissance sur les organosiliciés	110
3.3 Mécanismes de remplissage des pores.....	122
3.4 Application dans l'intégration des low-k	133
3.5 Bibliographie	138

Chapitre 4 : La polymérisation RAFT sur surface	139
4.1 Introduction : Contexte et objectifs	140
4.2 La polymérisation radicalaire contrôlée.....	141
4.3 Les différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée	145
4.4 La polymérisation RAFT sur surface.....	155
4.5 Conclusion	162
4.6 Bibliographie	164
Chapitre 5: Polymérisation RAFT par iCVD	169
5.1 Introduction.....	170
5.2 Synthèse des échantillons fonctionnalisés	170
5.3 Extensions des chaînes en solution.....	185
5.4 Croissance des polymères en iCVD.....	190
5.5 Conclusion et perspectives.....	201
5.6 Bibliographie	204
Conclusion et Perspectives	207
Annexes	213
Annexe 1 : l'ellipsométrie spectroscopique.....	214
Annexe 2 : la spectroscopie infrarouge	215
Annexe 3 : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	217
Annexe 4 : Ellipsométrie porosimétrie.....	217
Annexe 5 : La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	219
Annexe 6 : La réflectométrie des Rayons X (XRR)	219
Annexe 7 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	220
Annexe 8 : La résonance magnétique nucléaire (RMN)	220
Annexe 9 : Comparaison des deux recettes de dépôt de P(npMA).....	221
Annexe 10 : Diagrammes de Clapeyron du npMA et de l'ibMA.....	223
Bibliographie.....	224

Introduction

Au cours des dernières décennies, les travaux portant sur l'étude des polymères n'ont cessé d'augmenter et les polymères sont devenus indispensables à la vie de tous les jours. En effet, leur utilité se retrouve aussi bien dans les usages du quotidien (bouteille d'eau, colle, ...) que dans des applications beaucoup plus spécialisées (matériaux hybrides pour l'automobile, revêtements antimicrobiens).

Les polymères sont fabriqués à l'échelle industrielle et peuvent être synthétisés à l'aide de différents procédés comme les polymérisations en masse, en solution, en émulsion ou encore en phase vapeur. Les propriétés des polymères synthétisés dépendent des conditions de polymérisation mais aussi de leur mise en forme (possibilité d'ajouter des charges pour modifier leurs propriétés) et peuvent donc être adaptées, dans une certaine mesure, aux applications envisagées. Toutefois, pour certains besoins très ciblés, le développement de nouvelles technologies est nécessaire comme pour la synthèse de films minces de polymères.

Depuis les années 1970, les études scientifiques se sont de plus en plus intéressées aux objets de dimensions micro et nanométriques. Cet intérêt est principalement motivé par les nombreuses avancées technologiques dans les domaines de la microélectronique ou de la biologie. Le progrès des applications nanométriques se fait notamment au travers de la réalisation de couches minces de nouveaux matériaux. Afin d'utiliser les propriétés des polymères à ces échelles, des procédés comme la polymérisation en phase vapeur pour synthétiser des films minces de polyéthylène ou le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma (PECVD) ont été développés. Ces techniques ont permis l'obtention de procédés rapides et reproductibles capables de former des couches minces de polymères de quelques nanomètres. En contrepartie, ces méthodes permettent soit la synthèse de polymères bien spécifiques soit la synthèse de « polymères plasmas » qui sont réticulés.

En parallèle, l'évolution des besoins dans le domaine de la microélectronique, du biomédical ou de la microfluidique a nécessité l'emploi de couches minces de polymères aux propriétés spécifiques : des fonctions chimiques précises, des polymères non réticulés, des dépôts conformes ou encore des caractéristiques précises comme des constantes diélectriques faibles. Pour répondre à ces attentes de nouvelles méthodes de dépôts ont été développées. Récemment une nouvelle technique de synthèse de films minces de polymère permettant de contourner ces difficultés a été développée : l'initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD).

L'iCVD ou dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ*, est une méthode de dépôt reposant sur une réaction de polymérisation radicalaire. La réaction de polymérisation se déroule directement sur la surface où croît la couche mince de polymère. Le principe de fonctionnement de l'iCVD a permis la synthèse d'un grand nombre de polymères non réticulés et la conservation de leurs groupements fonctionnels. Son usage a facilité le développement de certaines applications comme la fonctionnalisation de substrats délicats comme les membranes où la synthèse de certains revêtements pour le domaine du biomédical.

Le CEA Grenoble (plus précisément le Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information (Leti)) a récemment développé une thématique portant sur le développement des couches minces de polymère par iCVD et leurs possibles applications dans le domaine de la microélectronique et des nanotechnologies. Le CEA travaille en collaboration avec le laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) de Lyon qui est notamment spécialisé dans la synthèse et la caractérisation de polymères. Ces travaux de thèses ont donc pu être effectués en couplant les compétences des différents protagonistes.

L'un des objectifs du projet dont fait partie cette thèse, consiste à l'industrialisation du procédé de dépôt par iCVD. Or, pour permettre l'industrialisation d'un procédé, ce dernier doit être bien maîtrisé et les mécanismes de croissance compris ce qui n'est actuellement que partiellement le cas en iCVD. L'un des enjeux fondamentaux de cette thèse a donc été d'améliorer la compréhension des mécanismes de croissance des couches minces synthétisées par iCVD. Pour cela l'impact de différents paramètres propres à l'iCVD (conditions opératoires) ou extérieurs (travaux réalisés sur différents substrats) a été appréhendé dans ces travaux. Ce manuscrit porte principalement sur l'étude de la croissance de poly(méthacrylates) par iCVD et peut être divisé en deux grands axes :

- Le premier axe s'intéresse à la compréhension des mécanismes mis en jeu dans la croissance des films minces par iCVD. L'objectif est de proposer un modèle de croissance généralisable à la croissance de films minces de poly(méthacrylates) non réticulés et applicables sur différentes surfaces.
- Le deuxième axe porte sur l'application d'une technique de polymérisation radicalaire contrôlée par iCVD. L'objectif de cette partie est de proposer une solution permettant de contourner des limites de la méthode de dépôt par iCVD en s'appuyant sur les procédés de contrôle des architectures macromoléculaires mis au point pour les polymérisations en solution notamment.

Le premier chapitre de ce manuscrit s'intéresse aux différentes méthodes de synthèse de couches minces de polymère. Un intérêt particulier est porté sur les méthodes de croissance en

phase vapeur. Parmi celles-ci, l'iCVD est décrite plus en détails. Une attention spécifique a été portée aux études liées à la cinétique de croissance des couches par iCVD notamment pour mieux appréhender les objectifs de cette thèse.

Le deuxième chapitre est consacré dans un premier temps à la description de l'équipement et des procédés employés dans ce manuscrit. Une fois les conditions expérimentales détaillées, les analyses des cinétiques de croissance de deux poly(méthacrylates) sont présentées et un modèle de croissance proposé. La croissance sur des sous-couches de polymère est aussi abordée.

Le troisième chapitre s'intéresse à l'influence de la porosité du substrat sur lequel a lieu la croissance. Des sous-couches denses et poreuses de matériaux organosiliciés ont été utilisées pour cette étude. Après avoir proposé un nouveau mécanisme pour la croissance sur un matériau poreux, l'impact de plusieurs paramètres comme l'épaisseur ou le taux de porosité est étudié.

Le quatrième chapitre permet d'introduire la deuxième partie de cette thèse sur la mise en place d'une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) par iCVD. Ce chapitre présente le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée et les techniques de PRC les plus connues. Il permet de sélectionner la méthode de PRC la plus adaptée pour envisager des applications pour la croissance de polymères sur des substrats.

Le cinquième et dernier chapitre de ce manuscrit se consacre à la mise en place d'une méthode de PRC, la polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) en iCVD. La synthèse des agents RAFT (ici macro-RAFT) est détaillée ainsi que l'ancrage de ces molécules sur les échantillons de silicium. Enfin, des échantillons fonctionnalisés ont été utilisés pour faire croître des chaînes de polymères aussi bien en solution que dans l'iCVD. Les résultats obtenus sont comparés.

Chapitre 1 : Une nouvelle méthode de dépôt de couches minces de polymères : l'initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD)

Table des matières

1.1	Introduction.....	13
1.2	Les différentes méthodes de croissance des films minces.....	13
1.2.1	La CVD du parylène.....	15
1.2.2	La polymérisation en phase vapeur (VDP).....	16
1.2.3	Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition).....	17
1.2.4	Le dépôt en phase vapeur oxydante ou oCVD (Oxidative CVD).....	18
1.2.5	Le dépôt par couche moléculaire ou MLD (Molecular Layer Deposition).....	20
1.2.6	La CVD assistée par filaments chauds ou HWCVD (Hot-Wire CVD).....	21
1.3	Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD).....	22
1.3.1	Réacteur et principe de fonctionnement de l'iCVD.....	22
1.3.2	Les caractéristiques de l'iCVD.....	24
1.3.3	Exemples d'applications.....	27
1.3.3.1	Le domaine du biomédical.....	28
1.3.3.2	Membranes et surfaces poreuses.....	28
1.3.3.3	Les couches sacrificielles.....	30
1.3.3.4	La lithographie et la gravure(ou patterning).....	31
1.3.4	Les nouveaux enjeux en iCVD.....	33
1.4	Les mécanismes de croissance des films minces de polymères.....	34
1.4.1	La vitesse de dépôt.....	34
1.4.2	Les paramètres clés sur la croissance.....	34
1.4.2.1	Le ratio P_m/P_{sat} (pression partielle en monomère / pression de vapeur saturante du monomère).....	35
1.4.2.2	La température des filaments.....	39
1.4.2.3	Le choix de l'amorceur.....	41

1.4.3	Influence des conditions de dépôt sur les propriétés des polymères	42
1.4.3.1	Impact des conditions de croissance sur les masses molaires	42
1.4.3.2	Impact de la croissance sur la conformité des dépôts.....	45
1.4.4	Un premier mécanisme de croissance à approfondir.....	46
1.5	Les limites de la polymérisation radicalaire conventionnelle.....	47
1.5.1	Un contrôle très limité de la masse molaire des chaînes	47
1.5.2	Des architectures peu ou pas contrôlées.....	48
1.5.3	Une possible solution : la polymérisation radicalaire contrôlée	49
1.6	Objectifs de la thèse.....	49
1.7	Bibliographie	51

1.1 Introduction

Lors de ces dernières décennies, un intérêt croissant a été porté sur les polymères et plus précisément sur leur application en couche mince. Les films minces de polymères permettant d'obtenir des propriétés intéressantes dans de nombreux domaines comme le biomédical, la microélectronique, les adhésifs, différentes méthodes de dépôt chimique en phase vapeur ou CVD (Chemical Vapor Deposition ou dépôt chimique en phase vapeur) ont été développées. Ce chapitre présentera dans un premier temps les méthodes de CVD les plus utilisées dans la synthèse de film mince de polymères. Parmi elles, l'initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD), employée dans ces travaux de thèse, sera étudiée plus en détails. Une fois le principe de cette dernière expliqué, nous nous intéresserons plus précisément à la compréhension des mécanismes de croissance des films obtenus. Pour terminer, nous évoquerons les limites du procédé liées à la polymérisation radicalaire conventionnelle et quelques pistes pour s'en affranchir.

1.2 Les différentes méthodes de croissance des films minces

Les couches minces de matériaux englobent les films dont l'épaisseur est comprise entre une couche atomique et plusieurs microns. Cette définition s'applique pour tous les types de matériaux qu'ils soient inorganiques (oxydes métalliques) ou organiques (polymères). Pour la synthèse de couches minces de polymères, deux grandes approches sont envisageables : les dépôts en solutions et les dépôts par CVD. [1]

Les dépôts en solution

Les deux méthodes principales de dépôt en solution de polymères en couche mince, le *spin-coating* et le *dip coating*, reposent sur l'utilisation de polymères synthétisés préalablement. Dans les deux cas, ces techniques nécessitent l'usage d'un solvant. Elles ne peuvent donc pas être utilisées pour les polymères insolubles (type fluorés) et réticulés. En effet, les polymères déjà synthétisés sont dissouts dans le solvant choisi afin d'obtenir un mélange avec la concentration désirée. De plus, les substrats doivent être compatibles avec l'utilisation du solvant.[2]

Le *dip-coating* consiste à plonger le substrat dans la solution (polymère dissout dans un solvant) et le retirer en laissant s'évaporer le solvant. L'évaporation du solvant permet la formation d'un film de polymère sur la surface. Cette technique fonctionne correctement pour les substrats plats mais il est difficile d'obtenir une couche homogène sur des surfaces texturées.

Lors de la réalisation d'un film par spin coating, la solution est déposée au centre d'un substrat placé sur une tournette (ou spin coater). Au moment du dépôt, l'appareil est le plus

souvent immobile ou alors fonctionne à une vitesse de rotation très faible. La tournette est ensuite mise en rotation à une vitesse élevée (généralement autour de 3000 rpm). La force centrifuge engendre un amincissement de la couche, le rejet de l'excès de solution et le retrait rapide du solvant. Après évaporation du solvant, un film mince homogène de polymère est obtenu (**Figure 1**). Grâce au contrôle de la viscosité de la solution, la vitesse de rotation, l'accélération, l'extraction de la vapeur ainsi que le temps de rotation de la tournette, l'épaisseur déposée peut ainsi être définie avec précision.^[2]

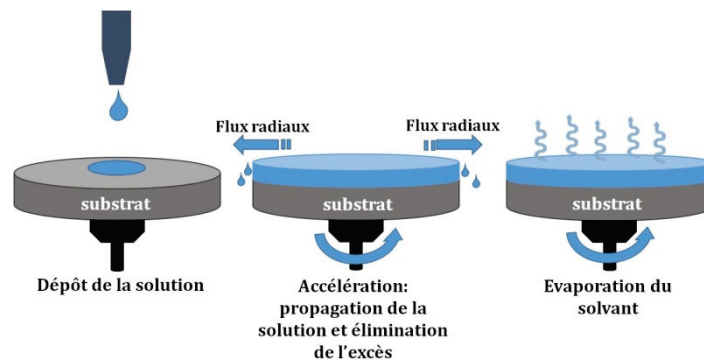


Figure 1: Procédé de dépôt d'une couche mince de polymère par spin-coating

Une dernière méthode de croissance de couches minces en solution consiste à greffer de manière covalente des chaînes macromoléculaires sur une surface. Le greffage de chaînes de polymère est décrit plus en détail dans le chapitre 4.

Les dépôts par CVD

Avec cette méthode de dépôt, une réaction de « polymérisation » prend place directement sur le substrat et permet la synthèse de la couche mince du polymère associé au précurseur utilisé. De manière générale, le procédé repose sur l'utilisation d'un flux de précurseurs non réactifs à l'intérieur du réacteur. Ces espèces sont ensuite activées avant d'aller s'adsorber sur le substrat pour réagir entre elles. Une fois l'étape de croissance du film terminée, les espèces volatiles (produits secondaires ou espèces non activées) sont désorbées de la couche mince.

L'une des principales différences de la CVD avec les méthodes en solution, est l'absence de solvant. Cette caractéristique a permis l'obtention de films polymères difficilement réalisables par spin coating (insolubilité du polymère dans les solvants)^[3] comme par exemple les polymères fluorés.^[4] De plus, l'absence de solvant permet d'éviter certaines étapes de purification (évaporation) et d'obtenir plus facilement un film sans trace de contamination organique.^[5] Par ailleurs, éviter l'usage d'un solvant permet de travailler sur des substrats fragiles et une meilleure conformité peut être obtenue. En effet, les problématiques de tensions de surface rencontrées lors des dépôts en solution n'ont pas lieu en phase gazeuse.^[6]

L'intérêt de combiner les avantages des dépôts en phase vapeur et des polymères (faible coût, nombreux groupements chimiques, ...) a engendré le développement de nombreuses techniques de CVD appliquées aux polymères. Les principales méthodes sont décrites ci-après.

1.2.1 La CVD du parylène

Le premier film mince de polymère a été synthétisé par Szwarc en 1947.^[7] Il s'agit d'un film de poly(*p*-xylylène) ou parylène. Le matériau réticulé a été obtenu par une pyrolyse à très haute température (1100°C) du *p*-xylène sous vide (2 Torr) avec un rendement très faible. Il faudra attendre 1966 pour que Gorham propose un procédé beaucoup plus efficace.^[8] Ce dernier fait appel à la pyrolyse sous vide du di-*p*-xylylène et est encore employé aujourd'hui pour déposer des films de parylène. Lors de la première étape du procédé, le di-*p*-xylylène est sublimé à une température comprise entre 150-200°C pour ensuite être pyrolysé autour 550-700°C (**Figure 2**). La rupture de la liaison C-C engendre la formation du monomère *p*-xylène. Ce dernier est ensuite condensé sur un substrat maintenu à faible température (25°C pour le *p*-xylylène et pouvant aller jusqu'à 130°C pour le dichloro-*p*-xylylène) puis réagit pour conduire au film mince de parylène.

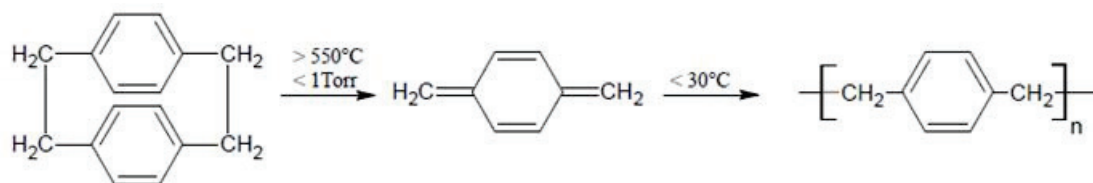


Figure 2: Procédé de synthèse de films de *p*-xylylène^[8]

Le mécanisme de polymérisation repose sur la formation d'un bi-radical intermédiaire obtenu suite à la condensation de deux monomères sur le substrat (structure représentée dans la **Figure 3**). Une polymérisation en chaîne a ensuite lieu.^[8]

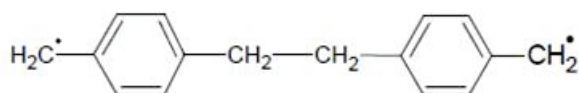


Figure 3: Intermédiaire réactionnel intervenant lors de la synthèse du parylène^[8]

Ce procédé a servi à polymériser de nombreux types de parylène (parylène N, D, C, F, dont un ou plusieurs hydrogènes ont été substitués par du chlore ou du fluor^[8]) ainsi que ses dérivés comme par exemple le poly(éthyl-*p*-xylylène).^[9] Toutefois, cette méthode ne peut s'appliquer

qu'à cette famille de polymères. Afin de pouvoir synthétiser de nouveaux polymères, d'autres procédés de dépôt ont été développés.

1.2.2 La polymérisation en phase vapeur (VDP)

Développée dans les années 80, la polymérisation en phase vapeur ou VDP (Vapor Deposition Polymerization) permet la synthèse de couches minces de polymères grâce à une réaction de polymérisation par étapes et ne nécessite pas d'activation énergétique extérieure. Elle repose sur l'utilisation en phase gazeuse de deux monomères qui réagissent entre eux lors de leur condensation sur une surface à faible température.^[10]

Des films de polyimides,^[10,11,12] de polyamides^[13] ou encore de polyazométhine^[14] ont été synthétisés par cette voie. La synthèse d'un polyimide réalisée par Iijima et Takahashi^[12] est décrite sur la **Figure 4**. Lors du procédé, les deux monomères, le di-anhydride pyromellitique (PMDA) et la 4,4'-oxydianiline (ODA) sont évaporés respectivement à des températures de 180°C et 160°C. Ils sont ensuite condensés sur un substrat froid (25°C) avant de former le poly(acide amique) par polyaddition. Une étape d'élimination d'eau (étape (2) dans la **Figure 4**) est ensuite nécessaire pour obtenir le polyimide désiré.

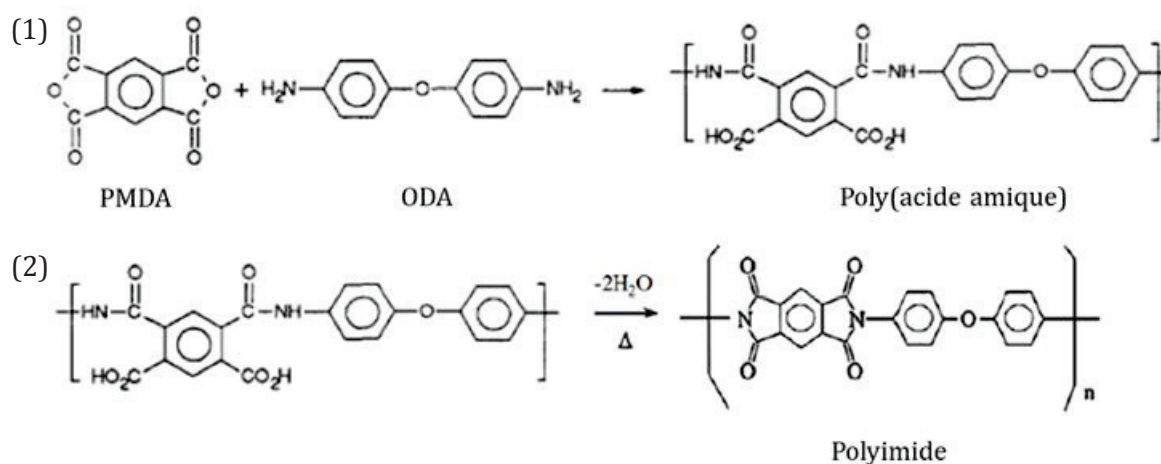


Figure 4: Synthèse d'un film de polyimide par VDP en deux étapes (1) synthèse d'un poly(acide amique) par réaction de polyaddition suivie (2) d'une élimination de l'eau dans le polymère^[12]

Les polymères ainsi déposés possèdent de bonnes propriétés électriques, mécaniques et thermiques. Néanmoins, le principal défaut de cette technique de dépôt est intrinsèque à la polymérisation par étapes. En effet, cette voie de polymérisation nécessite des réactifs en quantités parfaitement stœchiométriques, ce qui, lors de l'injection des monomères en phase vapeur, est très difficile à maîtriser.^[10]

1.2.3 Le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma ou PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition)

La PECVD est la méthode de dépôt de couches minces la plus répandue dans le domaine de la microélectronique. Elle permet de déposer aussi bien des matériaux inorganiques qu'organiques et permet l'obtention de dépôts de polymères dits « polymères plasma ».

En effet, lors du procédé de PECVD, les précurseurs (mélange de monomères et de gaz porteurs) sont injectés dans une chambre sous vide dans laquelle se situe un substrat maintenu à faible température (par exemple 25°C).^[6] Les précurseurs passent à travers un plasma obtenu grâce à une différence de tension. Dans ce dernier, une grande variété d'espèces chimiques coexiste : des ions (positifs et négatifs), des radicaux, des électrons, des espèces neutres (atomes et molécules), comme illustré sur la **Figure 5**.

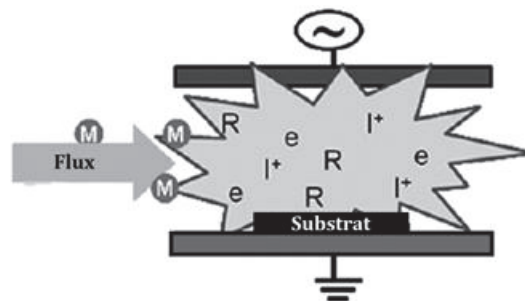


Figure 5: Schéma d'un réacteur de PECVD avec les espèces suivantes : électrons (e), ions (I^+), monomères (M) et radicaux (R) ^[15]

Au cours du dépôt d'une couche mince de polymères, les monomères sont rompus de manière homolytique en radicaux qui permettent de démarrer la réaction de polymérisation. Différents polymères plasmas ont pu être synthétisés avec de nombreuses familles de monomères : les méthacrylates, les monomères fluorés, ou encore l'aniline.^[16,17] La fragmentation du monomère permet même l'utilisation d'hydrocarbures qui ne possèdent pas de fonctions classiquement polymérisables.^[18] Les couches minces ainsi obtenues sont utilisées dans de nombreux domaines comme le biomédical,^[19] le photovoltaïque^[20] ou la microélectronique.^[21]

Cependant, cette fragmentation du monomère va engendrer des polymères ramifiés ou hautement réticulés. De plus, contrairement aux polymères standards, un « polymère plasma » ne présente pas de répétitions de l'unité monomère (c'est-à-dire une suite bien définie d'unités chimiques présentant toutes les mêmes groupements fonctionnels). Afin de minimiser cet inconvénient, des méthodes aux conditions opératoires plus douces ont été développées. Parmi elles, on trouve la PECVD pulsée (PPECVD ou pulsed PECVD) qui repose sur l'utilisation d'un champ électrique en créneaux. Ce paramètre permet d'alterner les phases avec et sans plasma de

sorte à conserver une partie des monomères intacts. Malgré cette précaution, les couches demeurent partiellement réticulées. [16,17,19]

La principale limitation de la PECVD est due à la fragmentation du monomère. Cette dernière, nécessaire à la polymérisation, empêche l'obtention de polymères linéaires même si le développement de la PPECVD a amélioré la conservation des unités monomères. Par ailleurs, la préservation des fonctions chimiques présentes sur le monomère est rendue particulièrement difficile en raison de la fragmentation. Pour pallier cet inconvénient et permettre la synthèse de polymères avec des fonctions chimiques bien définies, de nouvelles techniques de dépôts ont vu le jour dans les années 2000.

1.2.4 Le dépôt en phase vapeur oxydante ou oCVD (Oxidative CVD)

L'oCVD a été développée pour synthétiser des films minces de poly (3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) sans utiliser de solvant.[22] Le PEDOT est un polymère conducteur particulièrement répandu dans le domaine de l'électronique organique (notamment pour la fabrication d'OLEDs, diodes électroluminescentes organiques[23]). Il présente une bonne stabilité et des propriétés de conductivité remarquables. Le PEDOT peut aussi être déposé par polymérisation en phase vapeur, mais la première étape du dépôt de l'oxydant doit être réalisée en solution.[24] Pour pallier cet inconvénient, le procédé d'oCVD repose sur l'utilisation d'un creuset chauffé disposé dans la chambre et contenant l'agent oxydant. Le substrat est positionné au-dessus de ce creuset, tandis que les monomères sont injectés en phase gazeuse dans la chambre (**Figure 6**).

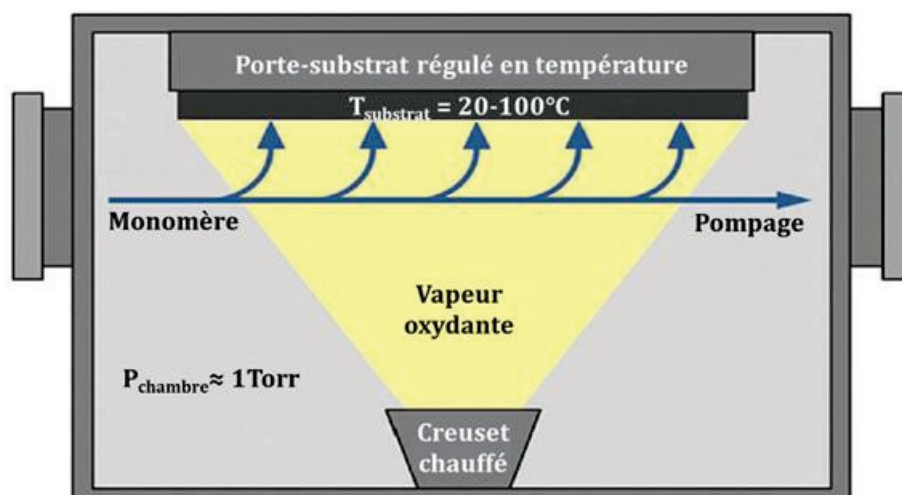


Figure 6: Schéma d'un réacteur d'oCVD[3]

Le mécanisme de formation du polymère est dû à la réaction à la surface du substrat entre l'agent oxydant vaporisé et le monomère, comme illustré avec le PEDOT sur la **Figure 7**. [22] Des

radicaux-cations sont ainsi créés avant de former un dimère qui subit ensuite une déprotonation. Ce dimère neutre va à son tour réagir avec un agent oxydant et permettre la croissance du polymère.

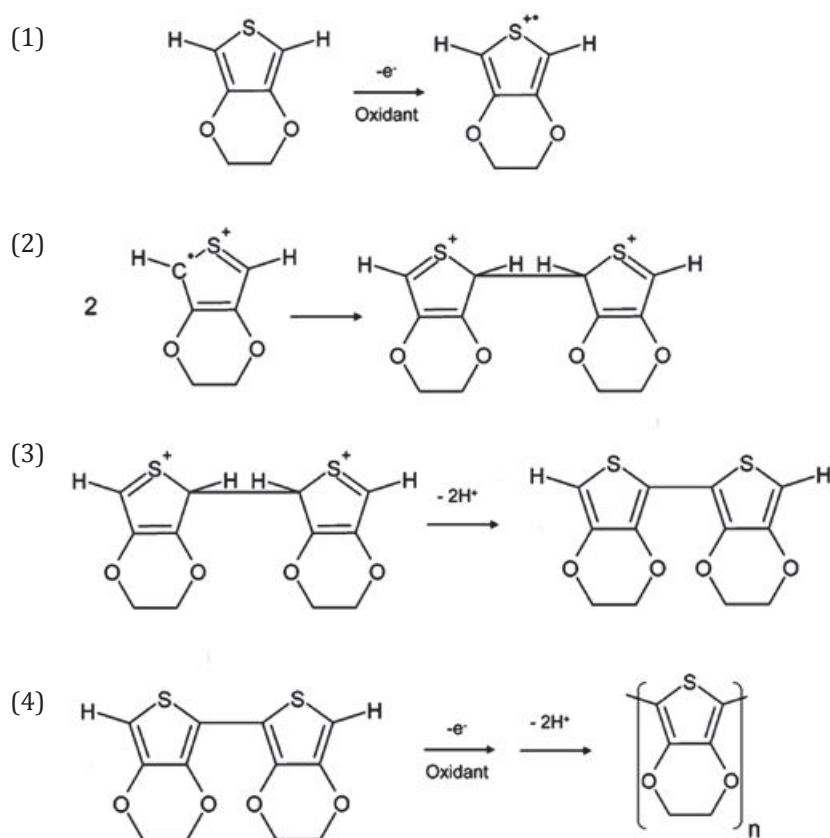


Figure 7: Mécanisme de formation du PEDOT par oCVD (1) oxydation du monomère pour former un radical-cation (2) dimérisation de deux radical-cations (3) déprotonation et formation d'un dimère neutre et (4) croissance de la chaîne par répétition des étapes (1) à (3)^[22]

L'oCVD a permis la synthèse de plusieurs (co-)polymères conjugués comme par exemple le polythiophène avec du FeCl_3 comme agent oxydant,^[25] le polyisothianaphtène^[26] ou le poly(pyrrole-co-acide 3-thiopheneacétique).^[27] Ces polymères peuvent être utilisés comme semi-conducteurs.^[25,26] Il est aussi possible de modifier leur conductivité grâce à l'emploi d'un agent oxydant et de les utiliser par exemple pour fonctionnaliser des surfaces avec un groupement chimique précis (fixer de façon covalente des particules d'argent par exemple^[27]).

L'oCVD est une méthode de dépôt particulièrement adaptée à la croissance de polymères conjugués. Sa mise en œuvre reste cependant plus complexe que celle d'autres procédés de CVD en raison de l'évaporation d'un agent très corrosif. L'oCVD est actuellement utilisée seulement pour des polymères très spécifiques comme ceux évoqués précédemment.

1.2.5 Le dépôt par couche moléculaire ou MLD (Molecular Layer Deposition)

Dérivée de la technique de dépôt par couches atomiques ou ALD (Atomic Layer Deposition), la MLD a été développée pour la première fois en 1991^[28] et a été beaucoup étudiée depuis les années 2000. Tout comme l'ALD, il s'agit d'une méthode de croissance couche par couche, mais elle est utilisée pour l'obtention de matériaux organiques et hybrides. La MLD repose sur un procédé séquentiel et limité par les réactions en surface (**Figure 8**).^[29] Un premier monomère bi-fonctionnel est envoyé en phase vapeur dans la chambre et réagit avec les groupements chimiques présents en surface du substrat. Après la réaction, une étape de purge est effectuée afin d'enlever tous les résidus de précurseur superflus. Le second monomère est ensuite injecté et réagit avec le monomère précédent présent sur le substrat. Le cycle est répété jusqu'à l'obtention de l'épaisseur désirée.

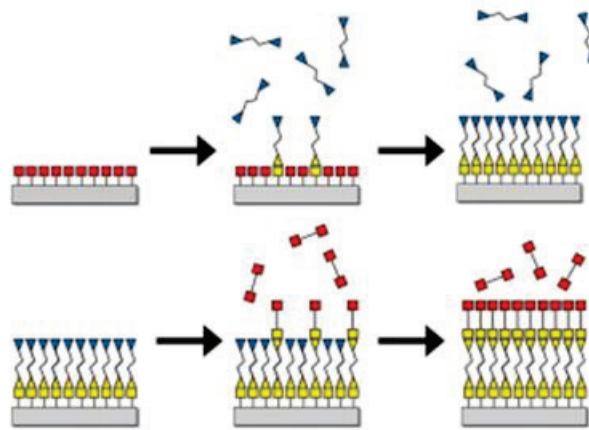
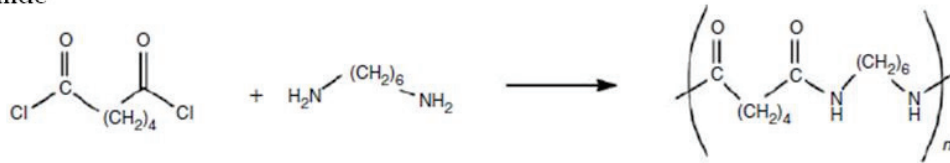


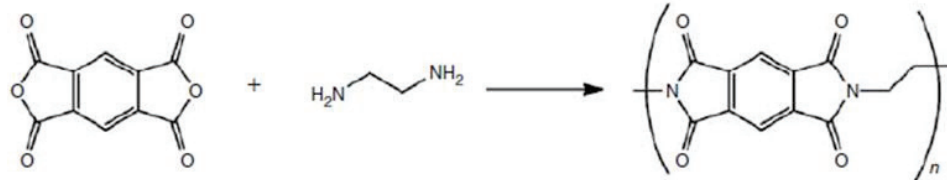
Figure 8 : Schéma de la croissance d'une couche mince par MLD^[29]

La MLD repose sur les mêmes réactions de polyadditions que la VDP (polymérisation en phase vapeur) et pourrait être assimilée à une sorte de VDP alternée. Elle permet toutefois, de contourner la difficulté opérationnelle de cette dernière (envoi simultané des deux monomères en quantités stœchiométriques) grâce à l'injection séquentielle de ses précurseurs. Plusieurs familles de polymères ont pu être obtenues, par exemple des polyamides,^[30] des polyimides^[31] ou encore des polyurées^[32] comme indiqué dans la **Figure 9**.^[33]

(1) polyamide



(2) polyimide



(3) polyuréée

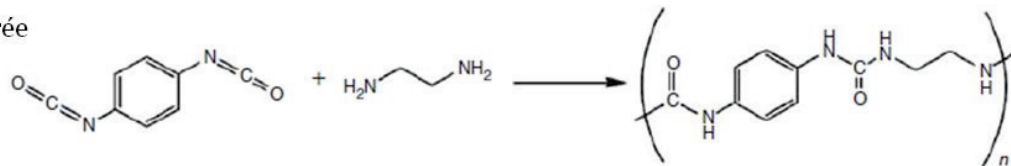


Figure 9 : Exemples de réactions de dépôts MLD pour (1) un polyamide, (2) un polyimide et (3) un polyuréée [33]

En raison de son procédé séquentiel, la MLD est une méthode de choix pour obtenir des dépôts très conformes même sur des structures à haut facteur de forme (rapport hauteur/largeur). Elle permet également de placer un groupement fonctionnel donné au sommet du film mince ou encore de réaliser des dépôts dont la composition en profondeur est homogène.[33] La limite principale de cette technique est le temps de croissance nécessaire à l'obtention d'un film « épais » (> 100 nm). Par ailleurs, elle ne s'applique qu'aux monomères bi-fonctionnels pouvant réagir par polyaddition.

1.2.6 La CVD assistée par filaments chauds ou HWCVD (Hot-Wire CVD)

La CVD assistée par filaments chauffés est une technique de dépôt reposant sur la pyrolyse du monomère. Ce dernier, est introduit en phase vapeur dans la chambre et passe à travers d'un réseau de filaments chauffés à très haute température (>500°C). La réaction de pyrolyse qui s'en suit produit des radicaux qui s'adsorbent sur un substrat froid (25°C) pour réagir et former le polymère désiré. Les principaux polymères obtenus par cette méthode sont le poly(tetrafluoroéthylène) PTFE et un polymère organosilicié obtenu à partir de l'octaméthylcyclotetrasiloxane (aussi appelé D4).[34] Cette méthode a permis l'obtention de couches PTFE beaucoup moins réticulées que celles synthétisées en PECVD. Néanmoins, la température des filaments peut engendrer des fragmentations supplémentaires des monomères.

Les méthodes décrites précédemment ont permis la synthèse de nombreux films de polymères. Les familles obtenues s'étendent des polymères « plasma » aux polymères conjugués. Malgré la large gamme de procédés décrits, aucun d'entre eux ne permet l'utilisation de monomères vinyliques avec une conservation des groupements fonctionnels.

En 2004, Mao et Gleason vont utiliser l'HWCVD dans des conditions beaucoup plus douces (température du filament < 250°C) en ajoutant un amorceur au système, le peroxyde de tert-butyle (TBPO).^[35] Ce dernier est décomposé en radicaux grâce aux filaments tandis que le monomère reste intact. Un poly(méthacrylate de glycidyle) a ainsi pu être synthétisé. Cette méthode a été plus tard présentée, par Chan et Gleason, comme une variante de l'HWCVD sous le nom d'initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD) ou dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ*.^[36]

1.3 Initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD)

1.3.1 Réacteur et principe de fonctionnement de l'iCVD

Le réacteur d'iCVD est constitué d'une chambre sous vide dont les murs sont chauffés (**Figure 10**). Dans le bas de la chambre se situe un substrat maintenu à faible température (0°C-50°C) sur lequel aura lieu la croissance du polymère. Au-dessus de ce dernier se trouvent les filaments chauffés qui occupent toute la surface du réacteur.^[37] Le ou les monomère(s) et l'amorceur sont injectés en phase vapeur dans la partie supérieure de la chambre généralement dans un flux parallèle au substrat.

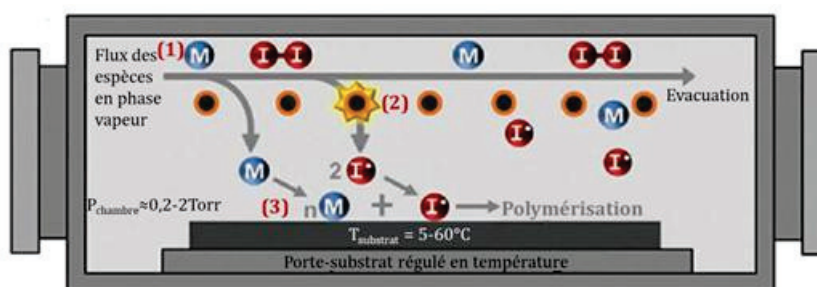


Figure 10 : Schéma d'un réacteur d'iCVD avec l'injection du monomère (M) et de l'amorceur (I)^[3]

Comme évoqué précédemment, le principe de fonctionnement de l'iCVD est basé sur une réaction de polymérisation radicalaire. Ce processus repose sur la formation, lors d'une étape d'amorçage, de radicaux organiques. Après l'étape d'amorçage, les espèces réactives permettent la croissance de chaînes macromoléculaires lors d'une phase de propagation. La grande réactivité des radicaux entraîne l'existence de réactions de terminaison irréversible. D'après Chan *et al.* la polymérisation radicalaire ayant lieu dans le réacteur d'iCVD suit les mêmes étapes

que le mécanisme réactionnel en solution donné en **Figure 11**(1).^[36] La seule différence est que l'amorçage de la polymérisation est séparé en deux étapes distinctes. En effet, ces dernières ne se déroulent pas dans la même phase. La décomposition de l'amorceur se fait au passage entre les filaments dans la phase gaz alors que la formation du premier macro-radical se produit à la surface du substrat (**Figure 11**, schéma (2)).

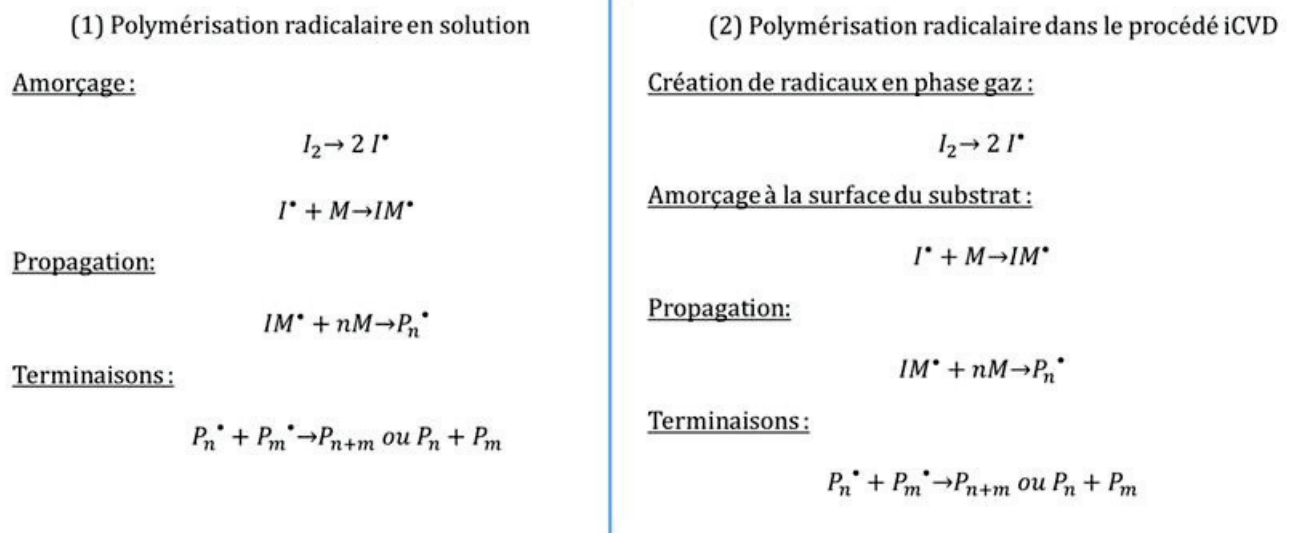


Figure 11 : Mécanisme de polymérisation radicalaire (1) en solution, (2) en iCVD avec : I_2 l'amorceur, I^* les radicaux, M le monomère et P_n^* les chaînes en croissance, P_{n+m} et P_n les chaînes « mortes »

Le déroulé du procédé de croissance de couches minces de polymères par iCVD, représenté dans la **Figure 10**, peut donc être décrit par les étapes suivantes :^[37]

- 1) Les précurseurs utilisés, un ou plusieurs monomères et un amorceur thermosensible, sont injectés dans la partie supérieure de la chambre (flux parallèle au substrat) en phase vapeur.
- 2) Les espèces passent à travers un réseau de filaments chauffés. Le passage de l'amorceur à proximité de ceux-ci permet son activation thermique et la formation de radicaux. Le monomère, lui, ne subit aucun changement. Pour ce faire, la température des filaments doit être bien choisie, suffisante pour permettre la décomposition de l'amorceur mais pas trop élevée afin d'éviter toute fragmentation du monomère. D'après la littérature cette température est souvent comprise entre 180 et 300°C.^[37,36]
- 3) Les monomères vont ensuite s'adsorber sur la surface froide du substrat. Les murs de la chambre sont maintenus à une température supérieure à celle du substrat afin d'éviter l'adsorption non désirée sur les parois du réacteur. Les radicaux réagissent avec les monomères pour commencer la polymérisation sur la surface du substrat et permettre la croissance d'un film mince de polymère *in-situ*.

Les détails des mécanismes de croissance des films minces de polymères synthétisés en iCVD et les propriétés seront décrits plus en détails dans la suite de ce chapitre. En raison de l'amorçage *in situ* de la polymérisation radicalaire et de ses conditions de dépôts l'iCVD est une voie de croissance présentant des caractéristiques avantageuses.

1.3.2 Les caractéristiques de l'iCVD

La réaction impliquée dans le procédé d'iCVD est une polymérisation radicalaire. Cette dernière fait de l'iCVD une méthode particulièrement versatile qui a permis la polymérisation de nombreuses familles de monomères : les méthacrylates,^[36,38,39] les acrylates,^[37] la vinylpyrrolidone^[40] ou des dérivés du styrène.^[41] De plus, le dépôt peut être obtenu dans des conditions particulièrement douces.

Les conditions opératoires

L'iCVD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur fonctionnant avec un substrat froid, en général entre 0-50°C.^[37] Cette caractéristique permet la croissance sur une large gamme de surfaces allant des substrats classiques de la microélectronique (silicium, verre) à des substrats beaucoup plus sensibles. Parmi ces derniers, on trouve notamment des membranes,^[42,43] les tissus^[44] ou encore le papier.^[45] L'iCVD a même été utilisée sur des liquides non volatiles comme par exemple les liquides ioniques.^[46] Dans ce cas, le polymère peut soit encapsuler le liquide (système de libération médicamenteuse) soit flotter en surface. En plus de fonctionner avec des substrats sensibles, en raison de la faible température des filaments (180°C-300°C), l'iCVD est compatible avec de nombreux monomères sans les dégrader et permet donc la conservation des groupements fonctionnels de ces derniers.

Conservation des groupements fonctionnels

Contrairement à la PECVD où les radicaux nécessaires à la polymérisation sont créés par fragmentation du monomère, ce qui entraîne une destruction de certaines fonctions chimiques, en iCVD seul l'amorceur subit une fragmentation en traversant le réseau de filaments. Le monomère quant à lui reste intact et de nombreux travaux ont montré la conservation de ses groupements fonctionnels en iCVD. Le premier polymère dont la conservation des groupements fonctionnels en iCVD a été mise en évidence est le poly(méthacrylate de glycidyle).^[35] Pour ce faire, la signature infrarouge du polymère synthétisé en iCVD a été comparée à celle du polymère obtenu par polymérisation en masse et aussi à celle du polymère plasma. Le monomère possède un groupement époxyde qui présente des bandes caractéristiques visibles en infrarouge à 907, 848 et 760 cm^{-1} . Les spectres infrarouges reproduits sur la **Figure 12**, mettent en évidence cette

même signature pour le polymère obtenu en masse et celui élaboré par iCVD. Le polymère plasma ne possède pas cette même signature. Cette observation montre bien la capacité de l'iCVD à conserver les groupements fonctionnels.^[35]

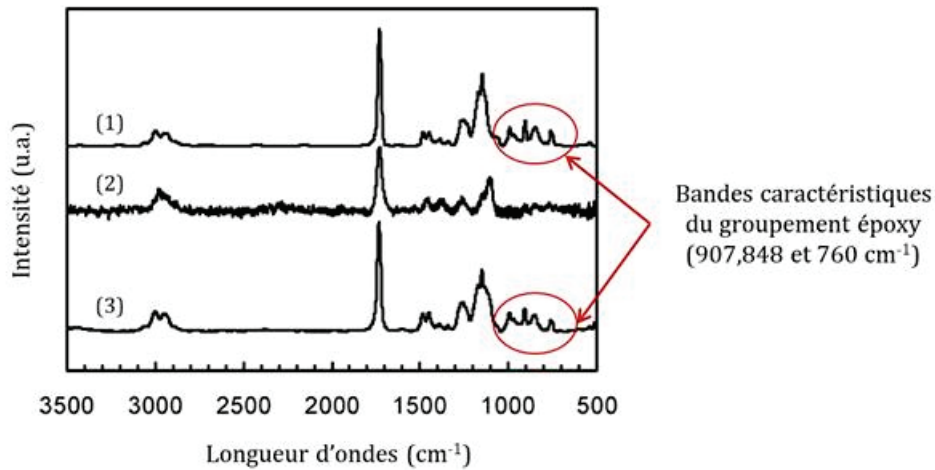


Figure 12: Spectre infrarouge du poly(méthacrylate de glycidyle) obtenu (1) en iCVD, (2) en PECVD et (3) par polymérisation en masse^[35]

Une autre façon de confirmer la conservation de fonctions chimiques est la synthèse d'une couche de polymère par iCVD réactive pour l'ancrage d'une autre molécule suite à une réaction. Pour réussir cela, le groupement fonctionnel porté par le monomère initial doit être parfaitement conservé. L'exemple de l'étude de Chen *et al.* illustre ceci. Ils ont fait croître un film de poly(méthacrylate de furfuryle) avant de le modifier à l'aide de la 4-phényl-1,2,3-triazolin-3,5-dione (N-PTD) lors d'une réaction de Diels Alder illustrée dans la **Figure 13**.^[47]

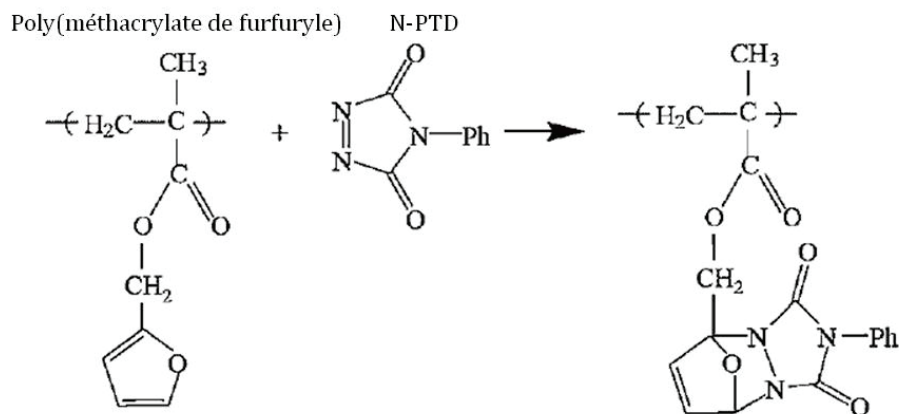


Figure 13: Réaction de Diels-Alder entre une couche mince du poly(méthacrylate de furfuryle) et le 4-phényl-1,2,3-triazoline-3,5-dione (N-PTD)^[47]

Im *et al.* ont déposé du poly(méthacrylate de propargyle) par iCVD. La conservation du groupement alcène a été montrée par analyse infrarouge en comparant les signatures du

monomère, du polymère synthétisé en iCVD et du polymère plasma. Par la suite, le dépôt a été modifié avec l'azoture de 7-méthoxycoumarin-3-carbonyl, par une réaction de cycloaddition 1,3-dipolaire (voir **Figure 14**).^[48]

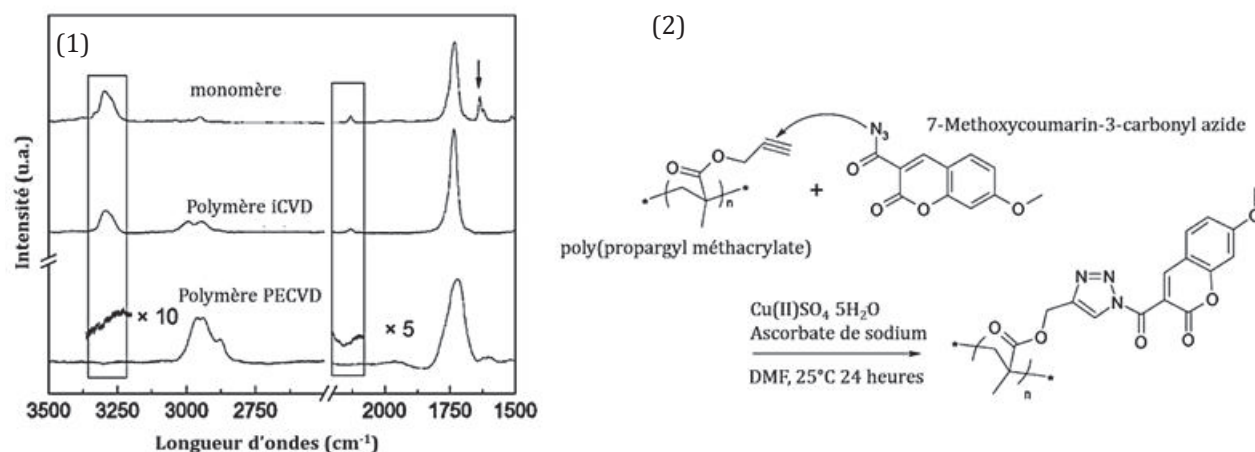


Figure 14: (1) Comparaison des spectres infrarouges du poly(méthacrylate de propargyle) synthétisé par différentes méthodes et (2) Réaction du film de poly(méthacrylate de propargyle) avec l'azoture de 7-méthoxycoumarin-3-carbonyl par cycloaddition 1,3-dipolaire^[48]

Conformité des dépôts

L'iCVD, en raison de ses conditions opératoires douces, permet de faire croître des couches minces de polymères sur de nombreux types de substrats. Les substrats utilisés en iCVD ne sont pas nécessairement plans, ils peuvent présenter des géométries complexes avec des facteurs de forme plus ou moins importants. Lors de l'emploi de ce type de surface, l'utilisateur souhaite obtenir un dépôt conforme, c'est-à-dire d'égale épaisseur en tous points, à l'intérieur comme à l'extérieur des motifs gravés sur la surface. Plusieurs études dans la littérature ont mis en évidence l'obtention de dépôts conformes avec l'iCVD. Elle a par exemple servi à déposer du poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (P(HEMA)) sur des électrodes de TiO₂ en gardant intact l'aspect poreux de ces dernières (**Figure 15(1)**).^[49] Un dépôt conforme de poly(méthacrylate de cyclohexyle) (P(CHMA)) dans une tranchée d'un substrat de silicium a aussi été réalisé comme le montre l'image SEM donnée dans la **Figure 15(2)**.^[50]

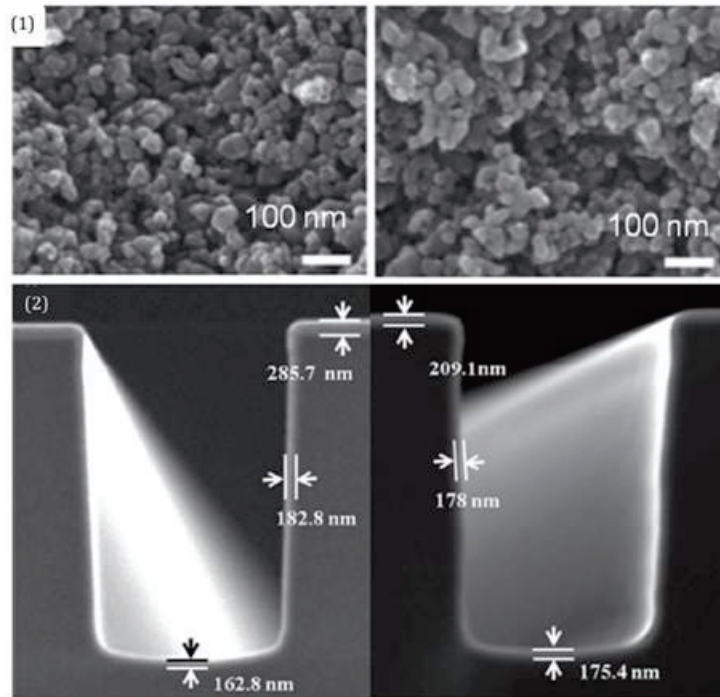


Figure 15 : (1) Images MEB d'une électrode de TiO₂ (4 μm d'épaisseur) avant (à gauche) et après (à droite) le dépôt de P(HEMA) par iCVD qui permet la conservation de la morphologie poreuse^[49] et (2) images MEB d'un dépôt de P(CHMA) déposé par iCVD dans la tranchée d'un substrat de Si^[50]

L'iCVD est donc une méthode versatile qui permet la mise en œuvre de conditions opératoires douces. Grâce à ses dernières, les groupements fonctionnels des polymères déposés sont conservés et peuvent servir à des post-modifications des films. La conformité des dépôts obtenus en iCVD rend l'usage d'une multitude de substrats envisageables quelle que soit leur morphologie.

1.3.3 Exemples d'applications

Pour toutes ces raisons, l'iCVD a été utilisée avec succès depuis le milieu des années 2000 pour de nombreuses applications dans des domaines très variés. Cette technique a été utilisée, entre autres, pour la fonctionnalisation de surface, le développement de surface texturée, le développement de dispositifs électroniques, le biomédical, la fonctionnalisation de membranes et de surfaces poreuses ou encore la micro fluidique. Dans la suite de ce manuscrit, seront discutés des travaux portant sur la polymérisation sur des substrats poreux, l'emploi des dépôts de poly(méthacrylates) comme couche sacrificielle ou encore la réalisation de dépôts avec des polymères aux fonctions chimiques spécifiques. Certains exemples proches de ces domaines, déjà réalisés dans la littérature, sont décrits dans ce paragraphe.

1.3.3.1 Le domaine du biomédical

Les conditions opératoires douces, la conformité des dépôts, l'absence de solvant et surtout la conservation des groupements fonctionnels font de l'iCVD une méthode de choix pour le développement de matériaux dans le domaine du biomédical. L'encapsulation de principes actifs médicamenteux a été réalisée avec succès en iCVD. Des polymères sensibles au pH comme le poly(acide méthacrylique-co-acrylate d'éthyle) (P(MAA-co-EA)) ont été déposés autour de particules d'ibuprofène^[51] afin de contrôler le relargage de ce principe actif dans le corps humain. En effet, le gonflement du copolymère varie grandement en fonction du pH et celui-ci agit comme une barrière étanche jusqu'à l'atteinte d'un milieu présentant un pH qui provoque le gonflement du polymère. Dans une approche similaire, le médicament a été inséré dans une matrice de Si poreux qui a été scellée avec le même copolymère. Cette barrière permet de retarder la diffusion du médicament jusqu'à ce que les conditions de pH désirées soient atteintes (Figure 16).^[52]

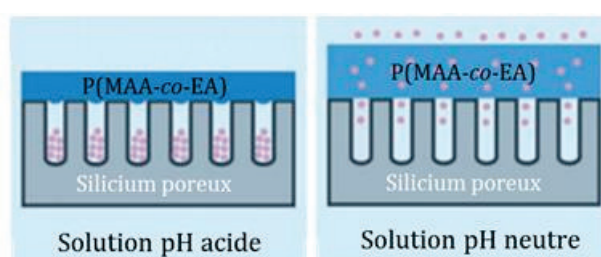


Figure 16 : Schéma du fonctionnement du copolymère déposé sur le silicium poreux^[52]

Par ailleurs, un revêtement possédant un groupement chimique bien défini peut être utilisée pour reconnaître des biomolécules. Ainsi le poly(méthacrylate de pentafluorophényle) sert à l'immobilisation d'une amine primaire^[53] tandis que le groupement époxyde du poly(méthacrylate de glycidyle) sert à l'immobilisation de diverses molécules possédant une fonction sulfhydryle, hydroxyle ou amine.^[54]

1.3.3.2 Membranes et surfaces poreuses

La fonctionnalisation de membranes, du fait de leur géométrie particulièrement complexe, nécessite l'utilisation d'une technique de dépôt conforme. L'iCVD, combinant cet avantage à celui de la rétention de groupements chimiques, a été utilisée pour fonctionnaliser différentes membranes. L'objectif de ces études a été le plus souvent de recouvrir les pores de la membrane pour leur conférer certaines propriétés sans les obstruer. Le poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle), polymère biocompatible et hydrophile, a été déposé en iCVD sur une membrane. Il a été montré que ce polymère permet le passage sélectif de l'analyte en présence

d'eau à travers la membrane. De plus, il joue le rôle de barrière antimicrobienne et limite l'adsorption d'organismes sur la membrane et limite ainsi son encrassement.^[55,56]

Par ailleurs, d'autres polymères permettant une meilleure sélectivité des espèces désirées ont été déposés comme par exemple le poly(méthacrylate de 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-heptadecafluorodécyle), P(PFDMA), sur des membranes en acier inoxydable. L'usage de ce revêtement permet une extraction plus efficace et moins coûteuse d'un mélange de type huile/eau. Il a été utilisé dans le but d'extraire des microalgues (FAME) solubles dans le chloroforme et issues d'un mélange dans lequel se trouvait une phase eau/méthanol et une phase chloroforme/Lipides avec des microalgues (**Figure 17**). La séparation efficace à plus de 95% permet d'envisager le développement de biodiesels dérivés des microalgues.^[57]

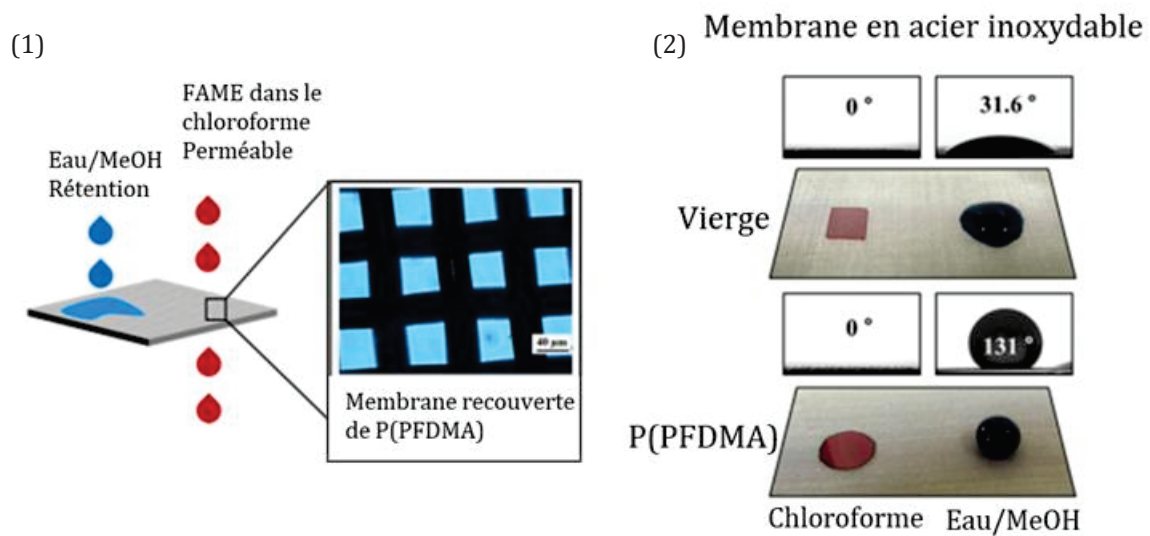


Figure 17: (1) schéma du fonctionnement de la membrane recouverte de P(PFDMA) et (2) angle de goutte mesuré pour le chloroforme et le mélange Eau/méthanol avant et après le dépôt de P(PFDMA) par iCVD^[57]

Un autre exemple d'application est l'emploi d'un polymère hydrophobe, le poly(divinylbenzène) (P(DVB)), pour une modification conforme de l'intérieur des pores d'une membrane de désalinisation, dans le but d'éviter tout contact entre l'eau de l'alimentation et celle de la sortie (**Figure 18**).^[58] L'utilisation de ce monomère permet notamment d'éviter l'usage de composés fluorés.

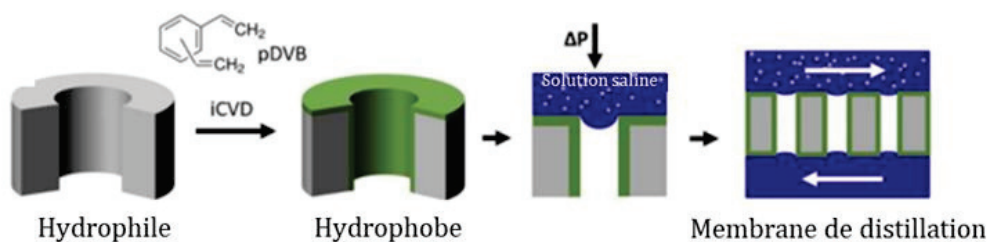


Figure 18 : Schéma de la fonctionnalisation d'une membrane de désalinisation par un film de P(DVB) déposé par iCVD^[58]

1.3.3.3 Les couches sacrificielles

Les polymères déposés en iCVD peuvent être réticulés ou non et facilement éliminés par voie thermique ou dissolution. Cette caractéristique permet de les utiliser en tant que couches sacrificielles afin de fabriquer des micro ou des nanostructures. Chan et Gleason^[59] ont utilisé le méthacrylate de cyclohexyle associé à un agent de réticulation, le di-méthacrylate d'éthylène glycol, pour déposer une couche mince d'un polymère réticulé sur un substrat. Cette dernière sert de matériau sacrificiel pour la fabrication de cavités d'air dans une couche mince (**Figure 19**). En effet, lors du procédé, la première étape est le dépôt du copolymère par iCVD sur le substrat. Ce dernier est ensuite recouvert d'une couche de résine photosensible déposée par spin-coating. La réticulation du polymère et donc sa résistance à la plupart des solvants permet l'usage de cette méthode de dépôt pour la couche photorésistante. Celle-ci va ensuite subir une photolithographie puis une gravure par ions réactifs. La couche du matériau photorésistant est ensuite dissoute avant le dépôt du SiO₂ par PECVD. Pour finir, le polymère prisonnier sous la couche est détruit par recuit thermique (**Figure 19**).

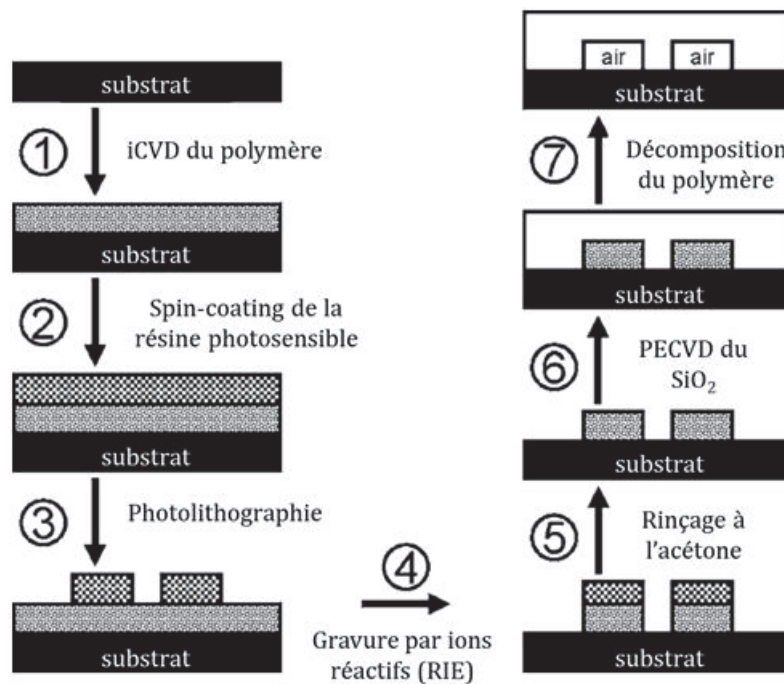


Figure 19: Schéma des différentes étapes de la création de cavités d'air dans une couche de SiO₂ grâce à un film de polymère déposé par iCVD ^[59]

Par ailleurs, l'inverse est également possible, le poly(di-acrylate d'éthylène glycol) a ainsi été synthétisé sous forme de nanotubes de 400 ou 800 nm de diamètre, avec une longueur de 8 µm et une épaisseur de paroi de 70 nm (**Figure 20**). Pour ce faire, une couche mince de ce polymère

a été déposée sur une membrane en polycarbonate servant de patron. Cette dernière a ensuite été dissoute sélectivement dans du chloroforme.^[60]

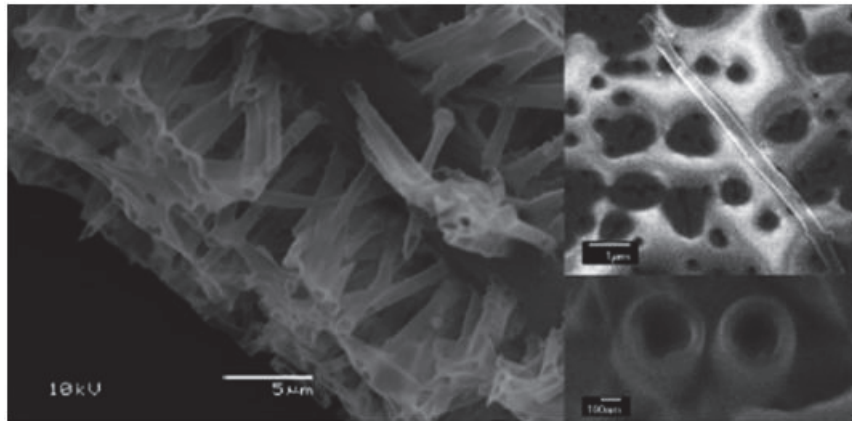


Figure 20 : Nanotubes de poly(di-acrylate d'éthylène glycol) de 8 μm de longueur et de 70 nm d'épaisseur synthétisé par iCVD en utilisant une membrane en polycarbonate comme couche sacrificielle^[60]

1.3.3.4 La lithographie et la gravure (ou patterning)

La miniaturisation continue des dispositifs en microélectronique entraîne le développement de nouvelles techniques de lithographie et de gravure afin de réduire la taille des motifs réalisables. Mao *et al.* après avoir montré que la résolution de la gravure par faisceau d'électrons est dépendante de la masse molaire du polymère,^[61] ont développé un polymère résistant au faisceau d'électrons et qui possède une fonction anhydride sensible aux électrons. Le poly (α -chloroacrylate de méthyle-*co*-acide méthacrylique) (P(MCA-*co*-MAA)) est déposé par iCVD avant d'être recuit pour former des motifs anhydride méthacrylique (MAH) par le biais d'une cyclisation intramoléculaire (**Figure 21**). Le terpolymère résultant a ensuite été irradié par le faisceau d'électrons selon le masque désiré ce qui a localement provoqué une coupure de chaîne au niveau des segments MAH (**Figure 21** (1)). La dépolymérisation crée ainsi des polymères aux masses molaires beaucoup plus faibles qui sont ensuite éliminés grâce à un procédé sélectif. A l'aide de cette méthode, des structures nanométriques de haute qualité ont été obtenus (**Figure 21**).^[62]

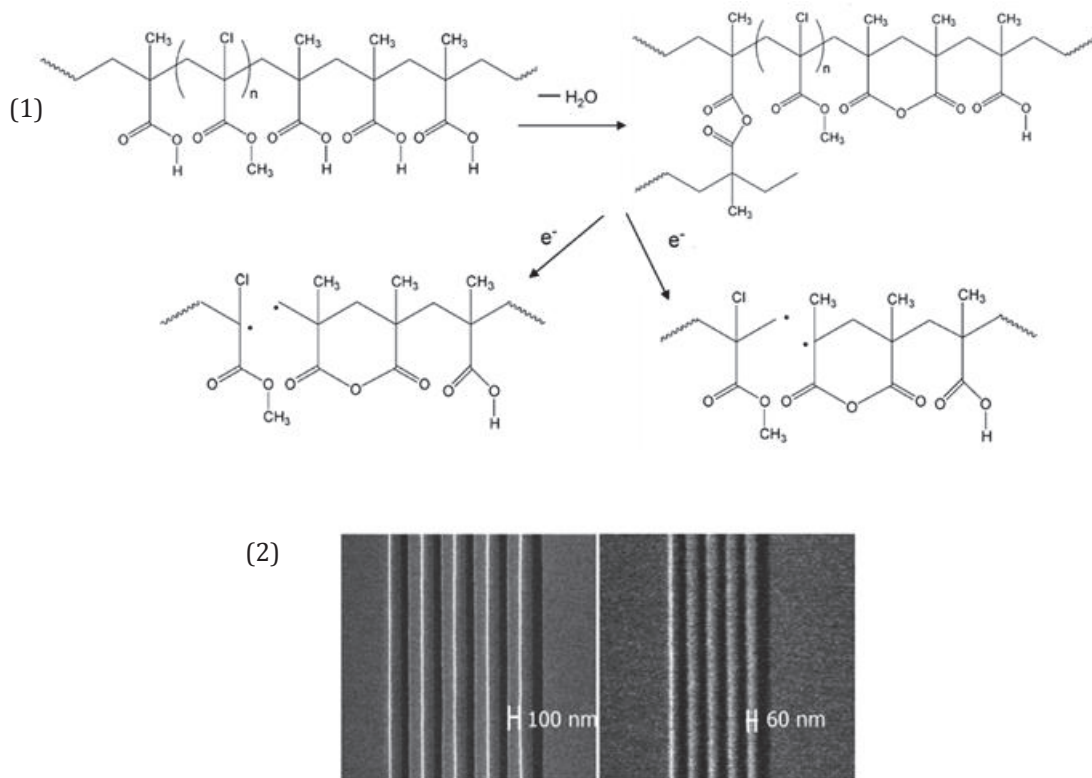


Figure 21: (1) Recuit du copolymère $P(MCA-co-MAA)$ déposé par iCVD pour former le ter-polymère $P(MCA-co-MAH-co-MAA)$ suivi de la dépolymérisation par faisceau d'électrons et (2) structures nanométriques obtenus en enlevant les polymères de faibles masses molaires^[61]

Une autre voie de lithographie de plus en plus étudiée est celle utilisant l'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs (Direct Self-Assembling, DSA). Cette technique utilise l'influence de la sous-couche sur la tension interfaciale pour orienter les copolymères à blocs dans la direction désirée et ainsi obtenir le motif attendu. Moni *et al.* ont utilisé le poly(di-vinylbenzène) (PDVB) pour orienter de façon préférentielle le copolymère poly(styrène-*b*-méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA).^[63] Lors du dépôt par iCVD, lorsque la température du filament est trop élevée une β -scission de l'amorceur (ici le peroxyde de tert-butyle) peut avoir lieu qui forme ainsi des radicaux méthyles (**Figure 22**). L'augmentation de la température des filaments, et donc de la quantité de radicaux CH_3^\bullet , provoque une réaction de méthylation du P(DVB) plus ou moins importante qui modifie l'énergie de surface du polymère faisant passer progressivement l'orientation préférentielle du copolymère à blocs du bloc P(MMA) à aucune puis au bloc polystyrène. L'utilisation de l'iCVD pour le dépôt de P(DVB) permet de choisir l'orientation du copolymère à blocs et d'obtenir ainsi une structure parallèle ou perpendiculaire pour la suite des étapes de l'intégration.^[63]

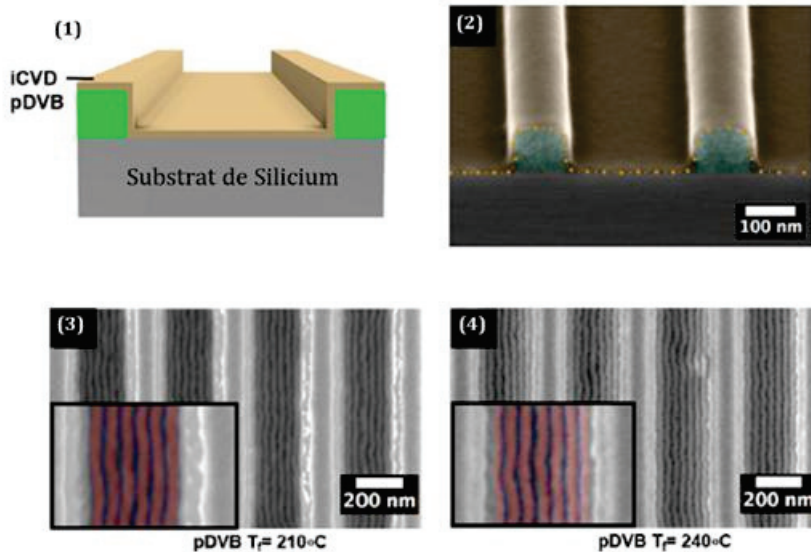


Figure 22: (1) Schéma de la topographie du substrat de silicium recouvert par un film de PDVB (beige), (2) Coupe MEB du substrat de silicium fonctionnalisé par le PDVB, Images MEB de l'auto-assemblage du copolymère P(S-b-MMA) sur le PDVB déposé à (1) $T_{fil}=210^{\circ}\text{C}$, orientation préférentielle pour le PMMA et (2) $T_{fil}=240^{\circ}\text{C}$, orientation préférentielle pour le PS. Dans les inserts la couleur rouge représente les domaines du PMMA et les bleus ceux du PS. [63]

Ces quelques exemples mettent en évidence l'intérêt de l'iCVD comme technique de dépôt de polymères. Sa capacité à conserver les groupements chimiques et à obtenir des dépôts conformes à basse température en fait une méthode de choix pour le développement d'applications dans de nombreux domaines.

1.3.4 Les nouveaux enjeux en iCVD

L'iCVD est une méthode de dépôts chimiques en phase vapeur reposant sur une réaction de polymérisation radicalaire *in-situ*. L'emploi d'un amorceur et d'un monomère à travers un filament chauffé n'activant que l'amorceur permet la conservation des groupements fonctionnels du monomère et de travailler à faible température. L'iCVD a, depuis son développement, été utilisée dans de vastes domaines. Les exemples donnés précédemment mettent en évidence que les points clés pour beaucoup d'applications envisagées sont la conformité, l'épaisseur déposée ainsi que la conservation de certaines fonctions chimiques clés. Pour aller toujours plus loin dans la création de nouvelles technologies, une grande maîtrise du dépôt envisagé est nécessaire. Les mécanismes de croissances des couches minces obtenus en iCVD doivent donc être maîtrisés. En effet, si certaines applications nécessitent par exemple un dépôt plutôt épais (1,3 μm pour la formation des cavités d'air décrit dans le paragraphe précédent^[59]) d'autres au contraire nécessitent des dépôts fins comme les 12 nm de P(DVB) pour l'auto-assemblage des copolymères à blocs.^[63] Ces différents besoins peuvent demander des ajustements de procédé.

Afin de pouvoir respecter les contraintes (vitesse de croissance, épaisseur visée, conformité, différents substrats) nécessaires au développement d'une application, la première partie des travaux réalisés au cours de cette thèse, a pour objectif d'améliorer la compréhension de la cinétique de croissance des couches minces déposées par iCVD. Le prochain paragraphe décrit donc la compréhension actuelle sur les mécanismes de croissances des films minces de polymères déposés par iCVD.

1.4 Les mécanismes de croissance des films minces de polymères

Lors de l'étude de la synthèse d'un polymère par iCVD, l'influence des paramètres sur le procédé et les conditions de la croissance sont généralement reliés à une vitesse de dépôt moyenne exprimée en nanomètre par minute (« deposition rate »).

1.4.1 La vitesse de dépôt

La vitesse de dépôt d'un polymère synthétisé en iCVD est souvent la première caractéristique évoquée. Ce paramètre est obtenu en divisant l'épaisseur de la couche par la durée de dépôt et est souvent indiqué en $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$.

Cette vitesse de dépôt moyenne est la valeur utilisée dans quasiment toutes les études portant sur l'influence des conditions opératoires sur la cinétique de croissance des couches. C'est pourquoi elle seule sera considérée dans la suite de ce chapitre. Cependant, son calcul est rarement détaillé (épaisseur et durée du dépôt utilisées). Ce dernier point est remis en cause par les travaux récents de Bonnet *et al.* qui ont mis en évidence pour le poly(méthacrylate de néopentyle) l'existence de deux régimes de croissance.^[64] Il convient donc de conserver une certaine prudence quant à l'analyse des tendances tirées de la littérature. Dans la suite de ce chapitre, ce ratio représentera la vitesse ou cinétique de dépôt sur laquelle l'influence de certains paramètres sera étudiée.

1.4.2 Les paramètres clés sur la croissance

L'influence des conditions opératoires sur la cinétique de dépôt a été étudiée pour différentes familles de polymères synthétisés par iCVD, comme les polyfluorés, les organosiliciés, les polyacrylates, les polyméthacrylates ou les polyvinyliques. Dans ce travail, nous nous intéresserons particulièrement aux poly(méth)acrylates.

Le premier travail détaillé portant sur l'étude cinétique de la croissance des couches minces de polymères a été réalisé par Lau et Gleason.^[37] La cinétique de croissance d'une famille

d'acrylates de n-alkyle (n=2-6) a été étudiée en faisant varier différents paramètres et a permis de mettre en évidence certains facteurs clés comme le ratio P_m/P_{sat} , la température des filaments ou l'amorceur utilisé.

1.4.2.1 Le ratio P_m/P_{sat} (pression partielle en monomère / pression de vapeur saturante du monomère)

Le paramètre le plus influent dans un dépôt par iCVD est la concentration en monomères à la surface du substrat. Cette dernière est directement liée au débit de monomères, à la pression de la chambre et à la température du substrat. Le ratio P_m/P_{sat} (pression partielle en monomère / pression de vapeur saturante du monomère) a été utilisé par le groupe de Gleason pour permettre une comparaison des conditions de dépôts de différents polymères. Il est considéré comme une mesure indirecte de la concentration en monomère à la surface.^[65] La pression partielle en monomère et la pression de vapeur saturante du monomère sont calculées séparément.

La pression partielle en monomère est liée à la fraction molaire en monomère ($x_{monomère}$) dans le mélange gazeux et à la pression dans la chambre. La fraction molaire en monomère peut être évaluée par le rapport du débit de monomère sur le débit total de toutes les espèces introduites dans la chambre y compris un gaz porteur si celui-ci est présent. P_m se calcule donc de la façon suivante :

Equation 1-I

$$P_m = P_{tot} \times x_{monomère}$$

Avec

Equation1-II

$$x_{monomère} = \frac{n_{monomère}}{n_{tot}} = \frac{Q_{monomère}}{Q_{tot}} = \frac{Q_{monomère}}{Q_{monomère} + Q_{amorceur} + Q_{gaz}}$$

P_m : pression partielle en monomère (Torr)

P_{tot} : pression totale de la chambre (Torr)

$x_{monomère}$: fraction molaire en monomère (mol)

$n_{monomère}$: quantité de monomère (mol)

n_{tot} : quantité totale de matière (monomère + amorceur + gaz porteur)

$Q_{monomère}$: débit volumique de monomère (scm)

$Q_{amorceur}$: débit volumique d'amorceur (scm)

Q_{gaz} : débit volumique de gaz neutre ou porteur (scm)

Le Torr est l'unité de pression communément employée dans les techniques de dépôt sous vide et correspond à 133,322 Pa. Les débits sont donnés en scm, ce qui signifie « standard cubic centimeters per minute » ou centimètre cube par minute dans les conditions standards de pression (1 atm) et de température (273,15 K).

La pression de vapeur saturante (P_{sat}) est directement reliée à la température du substrat, et est obtenue en utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$P_{sat} = A \times e^{\left(\frac{-\Delta H_{vap}}{RT_{sub}}\right)} \quad \text{Equation 1-III}$$

P_{sat} : pression de vapeur saturante du monomère (Torr)

A : constante (Torr)

ΔH_{vap} : enthalpie de vaporisation ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T_{sub} : température du substrat (K)

Lau et Gleason^[37] ont étudié différents monomères pour lesquels ils ont conservé la même pression partielle quel que soit le monomère et les mêmes conditions de dépôt (la température du substrat notamment). La seule variable était donc la valeur de la pression de vapeur saturante du monomère choisi. Le graphique, donné sur la **Figure 23**, représente l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction du rapport $1/P_{sat}$. Comme P_m ne change pas, le rapport $1/P_{sat}$ est proportionnel à la concentration en monomère à la surface. La vitesse de dépôt augmente visiblement avec la concentration en monomère et la relation devient linéaire pour les faibles concentrations (limite de la loi d'Henry).^[37] Cette interprétation apportée par Lau et Gleason est justifiée par le fait qu'en phase liquide, la constante de propagation des différents acrylates varie de moins d'un facteur 2 alors que la vitesse de dépôt est, elle, multipliée par 400 entre l'acrylate d'éthyle et l'acrylate n-héxyle.^[37]

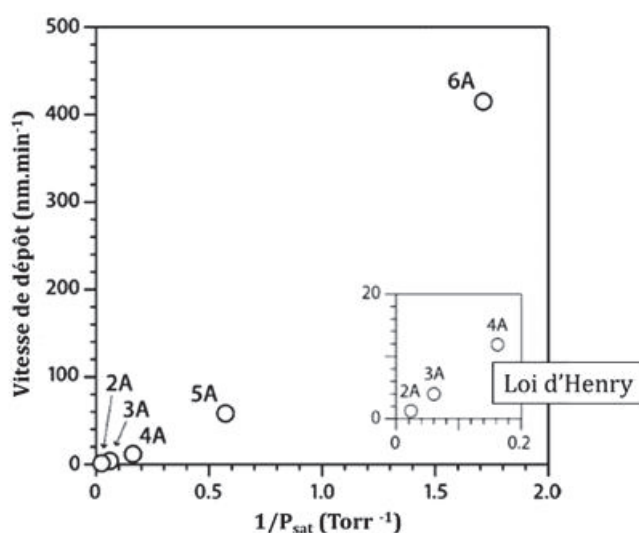


Figure 23: Evolution de la vitesse de dépôt en fonction de la pression de vapeur saturante des monomères à P_m fixe, avec acrylate d'éthyle (2A), n-propyle (3A), n-butyle (4A), n-pentyle (5A), et n-hexyle (6A)^[37]

Ce résultat a été complété par une étude avec le poly(acrylate d'éthyle) (PEA), consistant à faire varier la température du substrat en maintenant constants tous les autres paramètres dans une même série.^[37] Les expériences ont été réalisées pour trois températures de filament (285, 310 et 360°C), et démontrent une même tendance. La **Figure 24** donne le tracé d'Arrhenius de l'évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la température du substrat. Dans les trois cas, la vitesse de dépôt augmente avec la diminution de la température ce qui indique que la croissance en iCVD est limitée par l'adsorption du monomère et non par les vitesses des différentes étapes de polymérisation. En effet, si la diminution de la température conduit à une augmentation de la concentration en monomère à la surface, les constantes de vitesses des étapes de polymérisation radicalaire, elles, diminuent. Par ailleurs, le graphe représentant la vitesse de dépôt en fonction du ratio P_m/P_{sat} montre cette fois-ci un comportement suivant une courbe d'ordre 2 (**Figure 24** (2)). Ce phénomène est observé en polymérisation radicalaire en solution dans les milieux très dilués en monomère ce qui est en accord avec les très faibles P_m/P_{sat} utilisés.^[66]

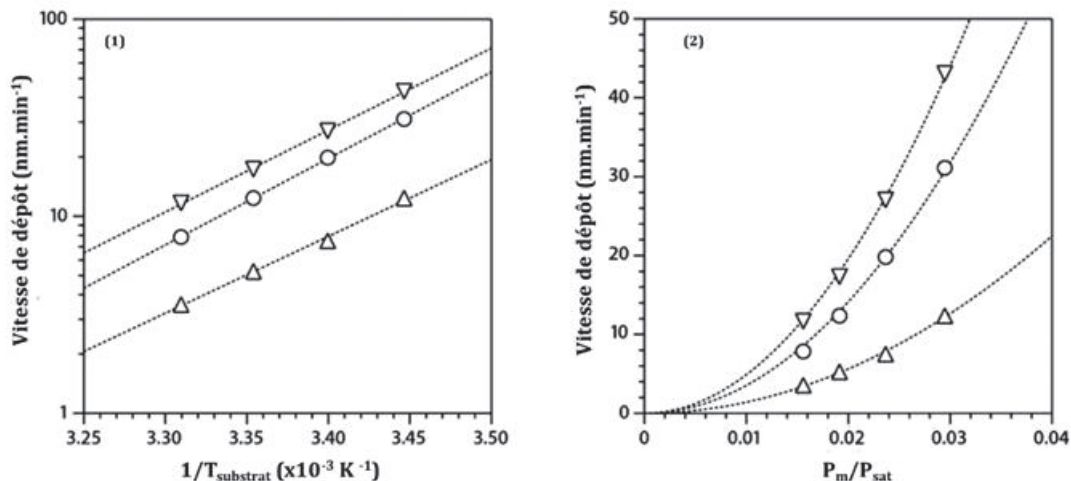


Figure 24 : Tracés de l'évolution de la vitesse de dépôt du poly(acrylate d'éthyle) pour différentes températures de filaments (285 (Δ), 310(○)et 360 °C (▽)(1) en fonction de la température du substrat et (2) en fonction du ratio P_m/P_{sat} ^[37]

D'autres études sur différents polymères, comme le poly(méthacrylate de cyclohexyle),^[67] le poly(N-vinylpyrrolidone),^[68] le poly(4-vinylpyridine)^[68] ou même le copolymère poly(anhydride maléique-*alt*-styrène)^[69] montrent un résultat similaire. La vitesse de dépôt augmente de façon linéaire avec le ratio P_m/P_{sat} lorsque le milieu est suffisamment concentré.

Lors de ces différentes études, le ratio P_m/P_{sat} a été modifié de différentes manières, soit en jouant sur la pression de vapeur saturante en modifiant la température du porte substrat ou le monomère utilisé soit en faisant varier P_m en modifiant le débit de monomère (et celui des autres gaz pour garder la pression totale constante) ou la pression dans la chambre. Baxamusa *et al.* ont vérifié que la modification de la pression de la chambre et donc du libre parcours

moyen des espèces, c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par une molécule entre deux collisions dans le réacteur n'impactait pas la cinétique de dépôt du polymère lorsque celui-ci avait lieu à un P_m/P_{sat} constant. Le graphe, donné en **Figure 25**, montre une stabilité de la vitesse de dépôt avec la variation du libre parcours moyen des espèces.^[67]

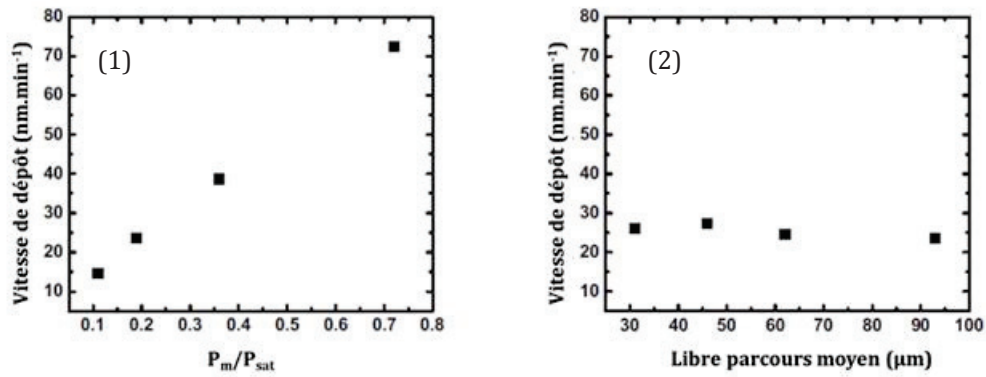


Figure 25 : Graphes représentant l'influence (1) du ratio P_m/P_{sat} et (2) du libre parcours moyen des espèces sur la vitesse de dépôt du poly(méthacrylate de cyclohexyle)^[67]

Ozadin-Ince et Gleason ont étudié l'impact de la température du substrat sur la vitesse de dépôt à une concentration de monomères en surface constante. Dans ce cas, la vitesse de dépôt ne varie pas avec la température du substrat.^[60] Ces deux études montrent bien que le paramètre influençant réellement la cinétique de dépôt n'est pas la pression totale de la chambre ou encore la température du substrat mais bien la concentration en monomère à la surface du substrat et donc le rapport P_m/P_{sat} . En accord avec ce résultat, Janakiraman *et al.* ont comparé des vitesses de dépôt obtenues pour différents P_m/P_{sat} . Ces ratios ont été réalisés en faisant varier la pression de la chambre (donc P_m) ou en ajustant la température du substrat (donc P_{sat}) (**Figure 26**). Les valeurs mesurées montrent une même tendance linéaire mais celles-ci peuvent être différentes pour un même P_m/P_{sat} . De plus, un écart vis-à-vis de la tendance est observé pour certaines mesures. Celui-ci pourrait être dû à un calcul de la vitesse de dépôt basé sur l'hypothèse que l'épaisseur déposée est proportionnelle à la durée de dépôt. Or, les changements de conditions opératoires ne permettent pas de faire cette hypothèse. Par ailleurs, les épaisseurs sélectionnées pour les calculs ne sont pas les mêmes pour les deux paramètres étudiés.^[68]

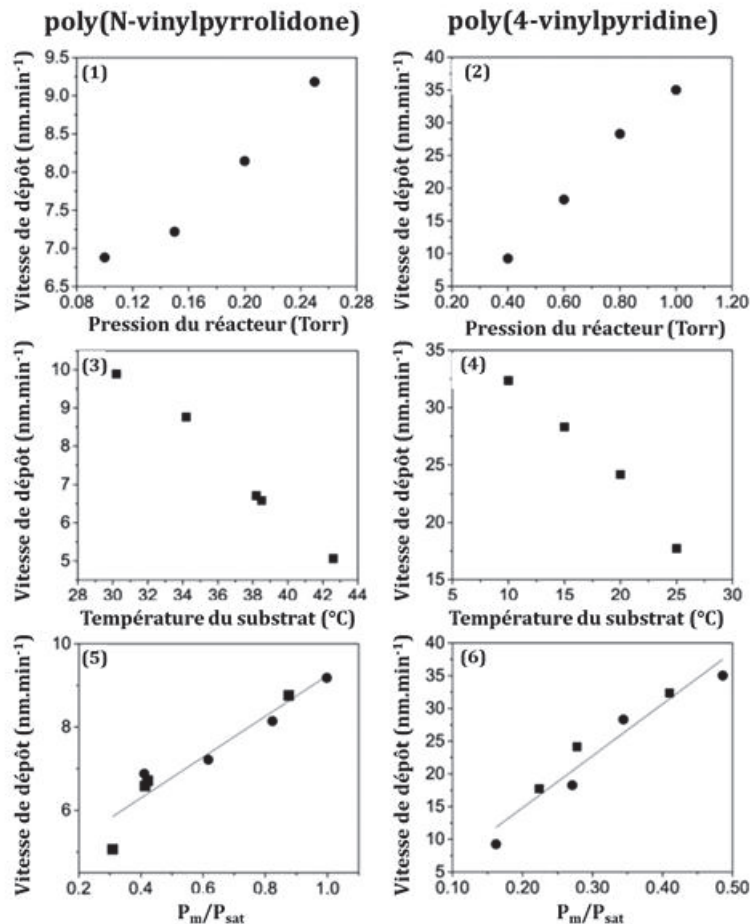


Figure 26: Evolution de la vitesse de dépôt du poly(vinylpyrrolidone) et du poly(4-vinylpyridine) en fonction de (1), (2) la pression du réacteur, (3), (4) la température du substrat et (5), (6) le ratio P_m/P_{sat} [68]

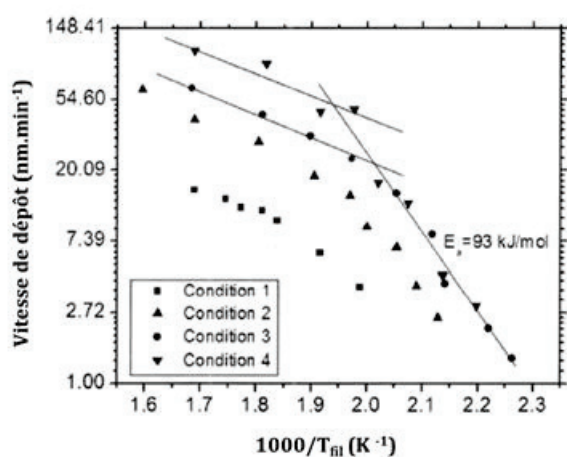
P_m/P_{sat} (c'est à dire la concentration de monomère à la surface du substrat) est l'une des grandeurs clés de la croissance des couches minces par iCVD. Les paramètres qui peuvent influencer ce ratio, tels que la température du substrat ou la pression de la chambre, sont généralement représentés par lui. Compte tenu de la non linéarité de la relation entre la vitesse de dépôt et P_m/P_{sat} dans les milieux trop dilués d'une part et la condensation des espèces lorsque $P_m/P_{sat} > 1$ d'autre part, Lau conseille de travailler idéalement dans une gamme comprise entre 0,4 et 0,7 pour un contrôle optimal du dépôt par iCVD. [65]

Le ratio P_m/P_{sat} ne tient cependant compte que des changements liés à la concentration en monomère. Or, la cinétique de polymérisation dépend aussi des radicaux produits par l'amorceur au contact des filaments.

1.4.2.2 La température des filaments

Lors de ses travaux sur la croissance des polyacrylates, Lau a étudié l'influence de la température des filaments sur la cinétique de dépôt du poly(acrylate d'éthyle). [37] Une augmentation de la vitesse de dépôt a été observée avec l'augmentation de la température des

filaments dans la gamme étudiée (285°C-360°C) (**Figure 24**). Ce résultat a été approfondi lors d'une étude de Ozaydin-Ince et Gleason.^[70] La vitesse de dépôt du poly(di-acrylate d'éthylène glycol) a été étudiée sur une large gamme de températures de filament (170°C-320°C) et ce pour différents flux de monomère et d'amorceur. Dans les quatre conditions de dépôt testées, deux régimes sont visibles.^[70] Quel que soit le régime, la vitesse de dépôt augmente avec la température du filament mais la dépendance à cette dernière est beaucoup plus importante pour les plus faibles températures (<250°C). Dans cette gamme de températures, la cinétique de dépôt serait limitée par la décomposition de l'amorceur et la formation de radicaux. De plus, il apparaît que, dans ces conditions, l'adsorption du monomère n'est pas l'étape limitante (à condition d'avoir un flux minimum pour maintenir la concentration en amorceur et en monomère constante dans la chambre) car la vitesse de dépôt mesurée dans cette plage est la même pour les conditions 3 et 4 dans la **Figure 27**. Une fois la température de transition dépassée, la croissance du film est limitée par le transport des molécules. En effet, la température du filament est suffisante pour l'activation de l'amorceur et la cinétique devient beaucoup moins sensible aux variations de la température des filaments. Dans ces conditions, un changement de vitesse de dépôt est observé avec le changement de flux de monomères.



	Condition 1	Condition 2	Condition 3	Condition 4
T_{fil} (°C)	230-320	190-360	168-320	180-318
T_{sub} (°C)	35	35	35	35
F_{EGDA} (sccm)	0,4	1	1	2
F_{TBPO} (sccm)	1	1	3	3
F_{N_2} (sccm)	4,6	4	2	1
P_m/P_{sat}	0,068	0,17	0,17	0,34

Figure 27 : Evolution de la vitesse de dépôt du poly(di-acrylate d'éthylène glycol) (P(EGDA)) en fonction de la température des filaments pour différentes conditions de dépôts^[70]

Par ailleurs, Ozaydin-Ince et Gleason se sont aussi intéressés à l'influence de la température du filament sur la décomposition de l'amorceur. Cet effet a été étudié sur le peroxyde de tert-butyle (TBPO).^[70] La formation des radicaux se fait par la rupture homolytique de la liaison O-O du peroxyde, cette dernière étant la plus faible de la molécule (157 kJ.mol⁻¹^[71]) (**Figure 28** (1)). En solution, le TBPO est souvent employé à des températures proches de 125°C.^[72] Cette valeur est bien inférieure à celle utilisée pour les filaments. Cet écart est justifié par Ozaydin-Ince par le fait qu'il faille en réalité tenir compte de la température de la phase gaz et non directement de

celle des filaments. Ils estiment dans leur étude que pour une gamme de température de filament allant de 170°C à 320°C, la température de la phase gaz varie dans leur réacteur entre 85°C et 140°C. De plus, à l'aide de l'analyse des spectres infrarouge, une réaction de β -scission est mise en évidence à des températures de filaments supérieures à 270°C. Cette dernière entraîne la création de radicaux méthyles (CH_3^\bullet) (**Figure 28** (2)).^[70]

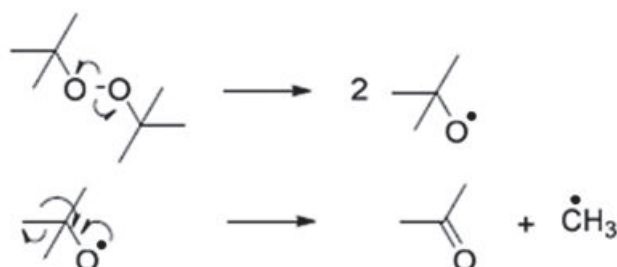


Figure 28 : (1) Réaction de décomposition de l'amorceur TBPO en radicaux sous l'effet de la température et (2) Scission β des radicaux formés également sous l'effet de la température en phase gazeuse

La quantité de radicaux impliquée durant la croissance de la couche mince influe sur la vitesse de dépôt. Ce paramètre peut être modifié en agissant sur la température du filament pour craquer une quantité d'amorceur plus ou moins importante. Néanmoins, il convient de choisir la température du filament en tenant compte de l'amorceur utilisé afin d'éviter des réactions secondaires comme dans le cas du TBPO.

1.4.2.3 Le choix de l'amorceur

L'amorceur le plus couramment utilisé en iCVD est le peroxyde de tert-butyle (TBPO) mais d'autres amorceurs ont aussi été étudiés dans la littérature. Xu et Gleason ont comparé l'efficacité du peroxyde de tert-butyle à celle du peroxybenzoate de tert-butyle (TBPOB) lors de la polymérisation du méthacrylate de cyclohexyle (**Figure 29**).^[50]

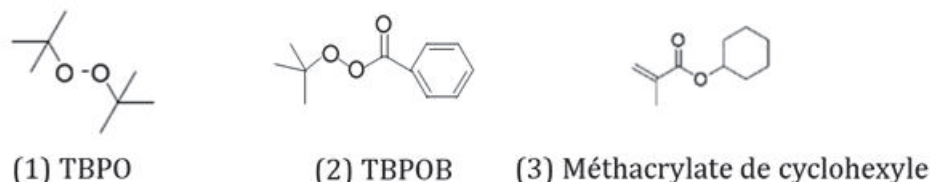


Figure 29: Structure chimique des molécules (1) TBPO, (2) TBPOB et (3) méthacrylate de cyclohexyle

Xu *et al.* ont ainsi montré qu'en changeant le TBPO pour le TBPOB, un amorceur moins volatil ($P_{\text{sat,TBPOB}}(@25^\circ\text{C}) = 0,00337 \text{ Torr} \ll 27,3 \text{ Torr} = P_{\text{sat,TBPO}}(@25^\circ\text{C})$), la vitesse de dépôt du poly(méthacrylate de cyclohexyle) avait pu être considérablement augmentée.^[50] Pour une température de filament de 270°C, celle-ci a pu augmenter de 5 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ à 32 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$. Un autre

avantage de l'usage du TBPOB, est que celui-ci commence à amorcer la polymérisation pour des températures de filaments de l'ordre de 150°C contre 250°C pour le TBPO. Le choix d'un amorceur peut donc faciliter la croissance sur des substrats particulièrement sensibles à la température. Néanmoins, Xu *et al.* ont mis en évidence que les dépôts de polymères synthétisés avec le TBPOB étaient moins conformes que ceux obtenus avec le TBPO pour différentes conditions opératoires (taux de conformité de 0,6 pour le TBPOP contre 0,9 avec le TBPO). Le choix de l'amorceur influe donc sur la cinétique de dépôt mais aussi sur les propriétés de la couche mince synthétisée.^[50]

Changer la concentration en monomère à la surface ou la quantité de radicaux disponibles influence la cinétique de dépôt en iCVD. Les paramètres du procédé de dépôt peuvent donc être ajustés pour choisir la vitesse de dépôt et ainsi avoir un contrôle sur l'épaisseur désirée. Néanmoins, ces changements de cinétique ne modifient pas seulement la vitesse de dépôt mais aussi les propriétés des polymères synthétisés.

1.4.3 Influence des conditions de dépôt sur les propriétés des polymères

La vitesse de croissance des films minces de polymères par iCVD peut être ajustée en modifiant par exemple la concentration de monomères à la surface. Cependant, les changements de cinétiques entraînent des transformations dans les couches synthétisées. Un des premiers impacts étudiés dans la littérature est l'influence de ces changements sur les masses molaires des polymères synthétisés.

1.4.3.1 *Impact des conditions de croissance sur les masses molaires*

Maitriser la masse molaire des polymères est important car cette caractéristique peut influencer les propriétés mécaniques des films obtenus. Dès le premier poly(méthacrylate) synthétisé en iCVD, Mao et Gleason ont analysé l'influence des conditions de dépôts sur les masses molaires moyennes obtenues.^[35] Ils se sont intéressés plus précisément à l'effet de la concentration en radicaux. Pour ce faire, l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) a été étudiée pour différentes températures de filaments (toutes en dessous de 270°C) avec deux flux d'amorceur. Le graphe, représenté sur la **Figure 30**, montre une diminution des masses molaires des polymères synthétisés avec l'augmentation de la température du filament. Ce résultat est en accord avec le procédé de polymérisation radicalaire pour lequel la masse molaire des polymères synthétisés est inversement proportionnelle à la concentration en radicaux dans le milieu. De plus, lorsque le ratio amorceur / monomère varie de 0,85 à 2 à une température de filament donnée, une masse molaire plus faible est observée pour le ratio de 2.

Modifier la quantité de radicaux permet donc d'augmenter la vitesse de dépôt comme vu dans le paragraphe précédent mais diminue la masse molaire moyenne des chaînes de polymère qui forment le film déposé.

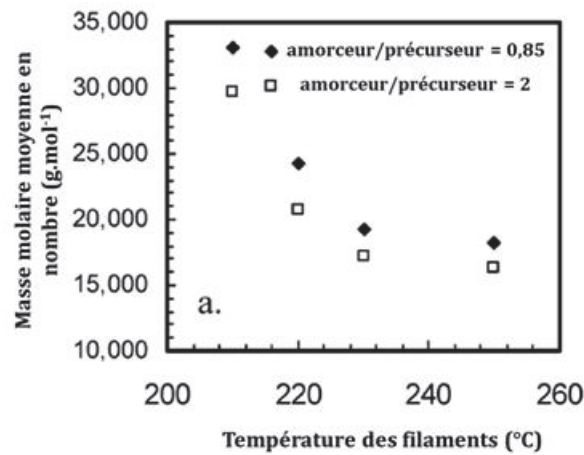


Figure 30 : Evolution de la masse molaire moyenne en nombre du poly(méthacrylate de glycidyle) en fonction de la température des filaments pour deux ratio amorceur/monomère^[35]

Par la suite, Lau *et al.* ont mis en avant l'influence de la concentration de monomères à la surface sur les masses molaires obtenues grâce à leur étude sur les cinétiques de dépôts. Le graphe reproduit sur la **Figure 31** représente l'augmentation de la masse molaire avec le ratio P_m/P_{sat} (P_m étant fixe pour tous les monomères étudiés).^[37] Dans une autre étude, Lau a étudié l'influence de la concentration de monomère en surface uniquement pour l'acrylate de n-butyle, et a montré la même tendance.^[64]

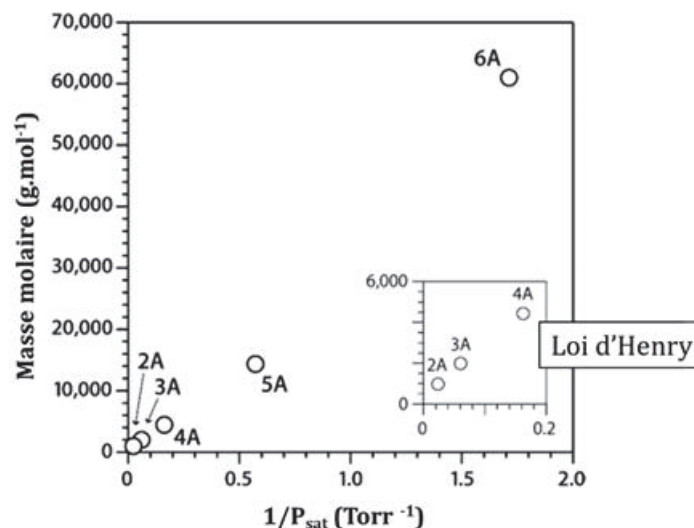
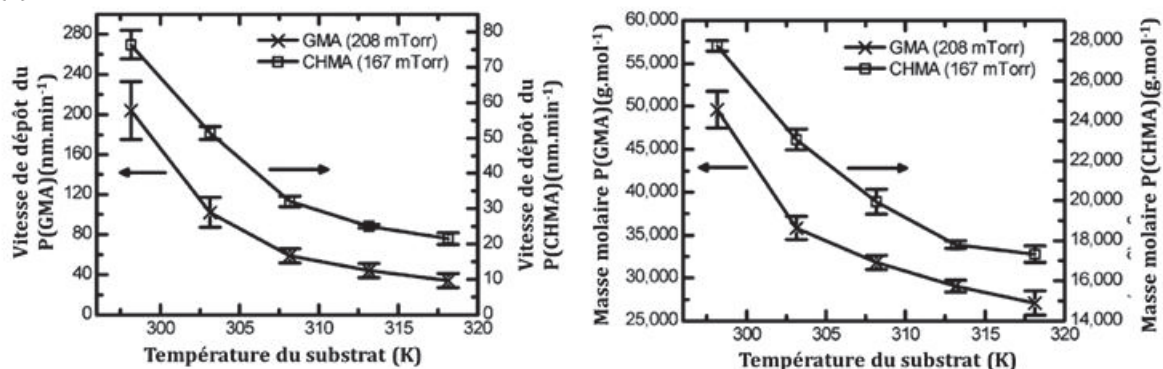


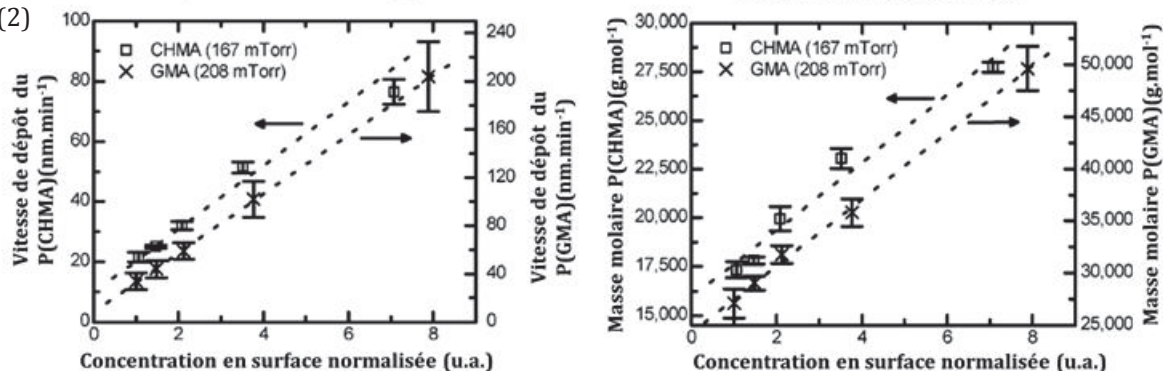
Figure 31: Evolution de la masse molaire des polymères de la couche mince en fonction de la pression de vapeur saturante des monomères à P_m fixe, avec acrylate d'éthyle (2A), n-propyle (3A), n-butyle (4A), n-pentyle (5A), et n-hexyle (6A)^[37]

Pour aller plus loin, Chan *et al.* ont séparé l'influence de P_{sat} et P_m sur la vitesse de dépôt et les masses molaires obtenues.^[73] Les résultats de la **Figure 32**, montrent d'abord l'évolution de la vitesse de dépôt et celle des masses molaires en fonction la température du substrat. Ces deux grandeurs diminuent avec l'augmentation de la température du substrat, et donc l'augmentation de P_{sat} . Chan a ensuite représenté cette étude en fonction de la concentration normalisée en surface. Cette donnée a été obtenue grâce à l'utilisation d'une microbalance à quartz (QCM). Dans le graphe donné en (2) l'augmentation de la concentration en surface est due à la diminution de P_{sat} . Le résultat montre que les masses molaires augmentent avec la concentration en monomère tout comme la vitesse de dépôt. Le même comportement est observé en augmentant P_m en faisant varier le flux de monomère (**Figure 32**, (3)).

(1)



(2)



(3)

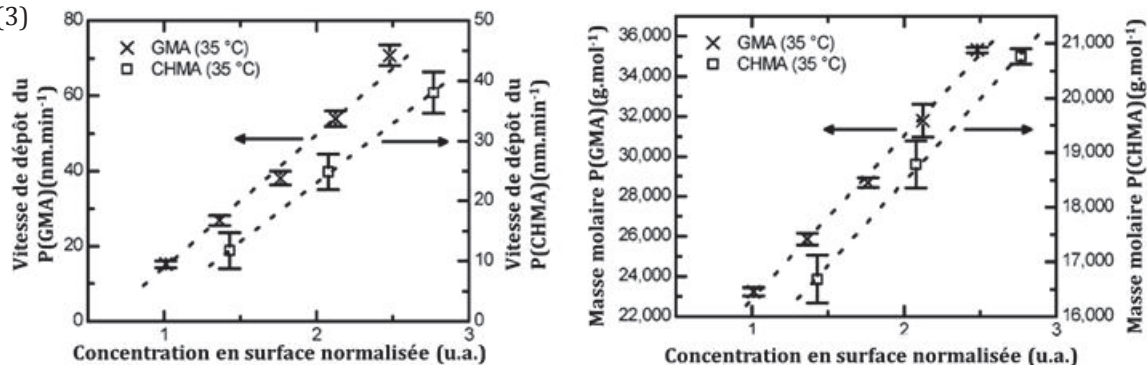


Figure 32: Evolution de la vitesse de dépôt (à gauche) et de la masse molaire (à droite) du P(GMA) et P(CHMA) en fonction de (1) la température du substrat, (2) la concentration en surface normalisée à P_m constante et (3) la concentration en surface normalisée à P_{sat} constante^[73]

La masse molaire des chaînes synthétisées augmente donc avec le ratio P_m/P_{sat} ou lorsque la quantité des radicaux diminue. Le second paramètre très étudié en fonction des conditions de dépôt est la conformité de la couche.

1.4.3.2 Impact de la croissance sur la conformité des dépôts

La conformité des dépôts est l'un des avantages de l'iCVD pour de nombreuses applications. Connaître l'impact des paramètres du procédé sur cette dernière caractéristique est donc essentiel. Baxamusa et Gleason ont étudié la conformité d'un dépôt de poly(méthacrylate de cyclohexyle) sur des tranchées de silicium possédant différents facteurs de forme. Lors de ces travaux, ils ont mis en évidence une diminution du taux de conformité avec l'augmentation du ratio P_m/P_{sat} et donc de la vitesse de dépôt (**Figure 33 (1)**).^[67] Il apparaît que pour gagner en conformité, le dépôt doit donc être réalisé à faible P_m/P_{sat} . De plus, l'impact de la pression de la chambre ou du libre parcours moyen des espèces n'influe pas de manière significative sur le taux de conformité, quel que soit le facteur de forme envisagé (**Figure 33 (2)**).

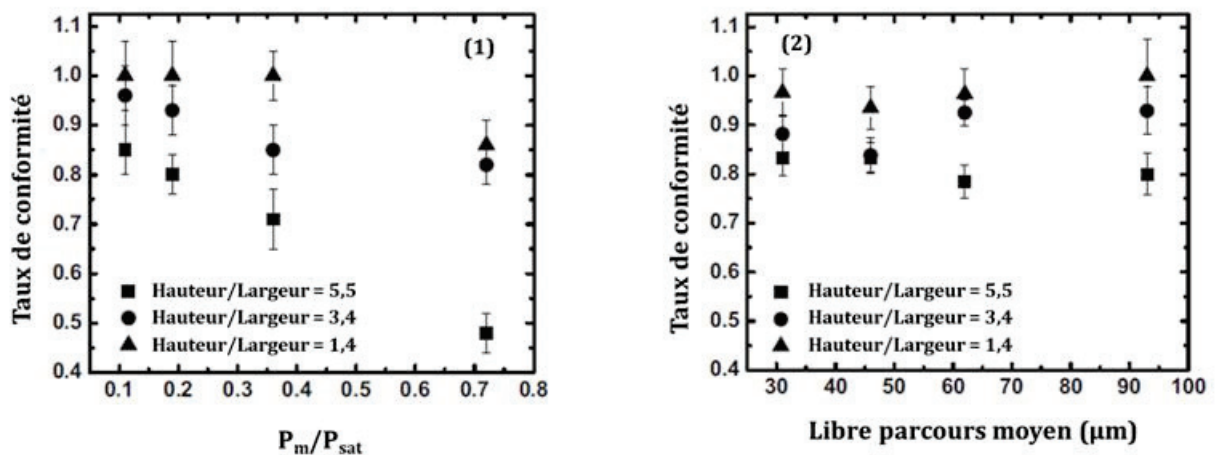


Figure 33 : Evolution du taux de conformité des dépôts de poly(méthacrylate de cyclohexyle) en fonction (1) du ratio P_m/P_{sat} et (2) du libre parcours moyen pour différents facteurs de formes^[67]

Par la suite, l'impact de la quantité de radicaux sur la conformité des dépôts a été étudié par Ozaydin-Ince *et al.*^[60] Deux polymères, le poly(di-acrylate d'éthylène glycol) et poly(méthacrylate de néo-pentyle) (P(npMA)), ont été déposés sur des tranchées de silicium avec différents facteurs de formes. Plusieurs flux d'amorceur, ici le TBPO, ont été testés tout en maintenant le ratio P_m/P_{sat} constant. Pour chaque monomère et facteur de forme, le taux de conformité du dépôt ne change pas, et ce indépendamment du flux d'amorceur. La quantité de radicaux disponible n'influe donc pas sur la conformité du dépôt.

En revanche, Xu *et al.* ont mis en évidence, lors de leur étude sur le poly(méthacrylate de cyclohexyle), que l'amorceur utilisé influençait la vitesse de dépôt mais aussi le taux de conformité.^[50] En effet, l'amorceur TBPOB permet une croissance plus rapide, alors que la conformité du dépôt obtenu est moins bonne qu'avec le TBPO. En revanche, le changement de température des filaments ne modifie pas la conformité d'un dépôt ce qui est en accord avec les travaux décrits précédemment.

La conformité du dépôt dépend donc principalement de la concentration en monomère à la surface du substrat et de la nature de l'amorceur. En raison de la forte dépendance de la cinétique de dépôt avec la concentration en monomère, il est souvent nécessaire de travailler avec une vitesse de dépôt relativement faible. Pour pallier cet inconvénient, la quantité de radicaux peut être augmentée pour essayer d'accélérer la croissance sans détériorer le taux de conformité.

1.4.4 Un premier mécanisme de croissance à approfondir

Comme nous venons de le voir, plusieurs facteurs influencent la cinétique de croissance des couches minces de polymères en iCVD. Pour agir sur celle-ci, deux grands axes sont généralement utilisés : la concentration de monomères à la surface du substrat ou la quantité de radicaux disponibles. La concentration en monomères à la surface est appréhendée à travers le ratio P_m/P_{sat} . Toutes les études montrent que la vitesse de dépôt augmente avec le ratio P_m/P_{sat} . Pour le faire varier, la pression partielle en monomère peut être augmentée (flux du monomère ou pression de la chambre) ou la pression de vapeur saturante diminuée (diminution de la température du substrat).^[37,50,65,67-69] Du côté de la quantité de radicaux, le flux d'amorceur ou la température des filaments peuvent être modifiés en prenant garde à ne pas dégrader le produit.^[50,60] Toutefois, modifier ces paramètres n'est pas sans conséquence sur les propriétés du film mince obtenu. La masse molaire des chaînes macromoléculaires synthétisées ou la conformité du dépôt peuvent être impactées en fonction des conditions choisies. Il est donc nécessaire de maîtriser le procédé de dépôt en fonction des applications visées.

Par ailleurs, toutes les études cinétiques décrites précédemment sont basées sur une vitesse de dépôt calculée en faisant l'hypothèse d'une croissance linéaire avec la durée de dépôt. Or, Bonnet *et al.* ont mis en évidence dans leurs travaux, l'existence de deux régimes de croissance lors de la formation de films de poly(méthacrylate de néo-pentyle) (P(npMA)).^[64] Ils montrent que la croissance du P(npMA) commence par un premier régime de croissance plutôt lent jusqu'à une épaisseur critique avant d'atteindre un second régime plus rapide. En tenant compte de ce phénomène, les études détaillées dans les paragraphes précédents peuvent être influencées en fonction du régime dans lequel elle se trouve. De plus, on peut se demander quels

impacts ces deux régimes ont sur les propriétés des polymères et notamment lors de la réalisation de films de polymères de très faible épaisseur (< 40 nm). Une première partie de ces travaux de thèse portent sur l'étude des cinétique de croissance des poly(méthacrylates) par iCVD. Ils visent principalement à proposer un mécanisme de croissance. Les objectifs de ces travaux seront décrits plus en détails dans le paragraphe 1.6. La seconde partie de cette thèse concerne la mise en place d'un procédé qui permettrait de contourner les limites de la polymérisation radicalaire conventionnelle.

1.5 Les limites de la polymérisation radicalaire conventionnelle

L'iCVD repose sur une polymérisation radicalaire ayant lieu directement sur le substrat sur lequel est finalement déposé le polymère. L'iCVD peut donc *a priori* profiter des mêmes avantages. Comme décrit précédemment, cette dernière permet l'emploi d'une grande variété de monomères et est tolérante vis-à-vis de la pureté des produits employés. Néanmoins, elle présente certains inconvénients de cette voie de polymérisation (masse molaire, dispersité,...) qui se retrouvent dans les couches de polymères synthétisées par iCVD.

1.5.1 Un contrôle très limité de la masse molaire des chaînes

Au cours d'une polymérisation radicalaire conventionnelle, la masse molaire des chaînes est proportionnelle à la concentration en monomère et inversement proportionnelle à la concentration en radicaux. Dans ce procédé radicalaire, la terminaison par couplage bimoléculaire entre deux macro-radicaux en croissance est inévitable. La masse molaire des chaînes synthétisées est sensiblement indépendante de la durée de la réaction et de la conversion. Lors de la synthèse de films minces de polymère en iCVD, la masse molaire des chaînes dépend du ratio P_m/P_{sat} et de la température des filaments ainsi que du flux d'amorceur. Les travaux de Chan ont montré qu'en agissant sur les conditions de dépôt il était possible de former des oligomères (< 4000 g.mol⁻¹) jusqu'à des polymères de l'ordre de 30000 g.mol⁻¹.^[72] Même si modifier les conditions de dépôt peut, dans certains cas, permettre d'ajuster la masse molaire des chaînes synthétisées, certaines limitations deviennent parfois problématiques. Par exemple d'après les études existantes, pour la réalisation d'un dépôt conforme, les conditions opératoires idéales nécessitent un faible P_m/P_{sat} et potentiellement un flux de radicaux important pour essayer d'avoir une vitesse de dépôt raisonnable. Or, ces conditions entraînent la croissance d'une couche mince de polymère de faible masse molaire. Ce phénomène peut altérer les propriétés du matériau comme sa température de transition vitreuse (T_g). De plus, dans leur

article, Bonnet *et al.* ont montré que les masses molaires des couches très minces étaient plus faibles que celles des dépôts plus épais, ce qui peut être un inconvénient pour obtenir un film stable aux faibles épaisseurs.^[64]

Par ailleurs, la dispersité (\mathcal{D}), c'est-à-dire à la distribution des masses molaires des chaînes dans la couche mince, est le plus souvent comprise entre 2 et 3 sauf pour les faibles masses molaires ($< 5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) où la dispersité est généralement inférieure à 2.

Parvenir à contrôler la masse molaire des chaînes macromoléculaires serait une avancée intéressante pour l'iCVD notamment pour la réalisation de dépôts conformes ou de faibles épaisseurs ($< 50 \text{ nm}$).

1.5.2 Des architectures peu ou pas contrôlées

La synthèse de divers copolymères statistiques a été réalisée avec succès en iCVD. Lors du dépôt d'un copolymère en iCVD, les monomères sont injectés simultanément dans la chambre. La composition du copolymère obtenu dépend principalement des flux des deux monomères, de leur fraction molaire à la surface du substrat et des rapports de réactivité du système de copolymérisation (la tendance d'un monomère A ou B à réagir avec le macroradical en croissance terminé par un motif A).^[51] Deux catégories de copolymères ont pu être déposées par iCVD. La plupart des copolymères synthétisés possèdent des compositions aléatoires comme par exemple le poly(acide méthacrylique-*co*-acrylate d'éthyle),^[51] le poly(acide méthacrylique-*co*- α -chloroacrylate de méthyle)^[63] ou le poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle-*co*-méthacrylate de pentafluorophenyle).^[74] Lors de ces co-polymérisations, la proportion de chaque monomère dans le polymère peut être ajustée grâce aux flux de ceux-ci. La composition finale est évaluée par une mesure infrarouge. La seconde catégorie concerne les copolymères alternés. Deux polymères à la structure alternée ont été obtenus en iCVD, le poly(styrène-*alt*-anhydride maléique)^[69] et le poly(4-aminostyrène-*alt*-anhydride maléique).^[75] Ce résultat s'explique par la difficulté voire l'impossibilité de synthétiser les homopolymères d'anhydride maléique correspondant par iCVD.^[69,75]

A notre connaissance, aucun copolymère à blocs n'a été réalisé par iCVD. Ce résultat peut s'expliquer par la grande difficulté à obtenir des copolymères à blocs en polymérisation radicalaire conventionnelle (voir chapitre 4). Réussir à obtenir des copolymères à blocs pourrait permettre le développement de nouvelles applications (structures auto assemblées par exemple) et améliorer les propriétés mécaniques de certains films déjà existants voire de nanostructurer les supports sur lesquels ceux-ci sont disposés.

1.5.3 Une possible solution : la polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire confère à l'iCVD de nombreux avantages (versatilité, facilité de mise en œuvre) par rapport à d'autres méthodes de dépôts chimiques en phase vapeur (oCVD, VDP). Toutefois, elle limite le contrôle de l'architecture macromoléculaire des chaînes synthétisées. Cet inconvénient peut freiner le développement de certaines applications. Dans le cas de la polymérisation en solution des méthodes ont été développées pour passer outre ces limitations : il s'agit des techniques de polymérisations radicalaires dites contrôlées (PRC). Ces procédés reposent sur l'utilisation d'un agent de contrôle qui permet de synthétiser des chaînes macromoléculaires de taille uniforme et contrôlée. De plus, ces dernières restent réactivables pour la polymérisation d'un autre monomère, ce qui autorise l'obtention d'architectures macromoléculaires comme des copolymères à blocs.^[76] Le détail sur le fonctionnement de ces techniques et leur adaptation à un procédé de dépôt comme l'iCVD seront discutés dans une seconde partie de ces travaux.

1.6 Objectifs de la thèse

Ce chapitre a présenté différentes méthodes de dépôt parmi lesquelles se trouve la technique de dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* ou iCVD. Un intérêt croissant est porté sur cette récente technique de CVD en raison de ses nombreux avantages (versatilité, conditions opératoires douces, conservation des groupements chimiques fonctionnels, ...). Les films minces de polymères synthétisés sont employés dans le développement de nombreuses applications comme l'illustre le paragraphe 1.3.3. Pour réussir la synthèse de couches minces aux propriétés désirées, les paramètres influençant la croissance et les propriétés de ces dernières ont commencé à être étudiés dans la littérature. Toutefois, la plupart de ces travaux reposent sur l'hypothèse que l'épaisseur déposée est proportionnelle à la durée de dépôt. Or, récemment les travaux de Bonnet *et al.* viennent de remettre en cause cette hypothèse.^[64] C'est dans ce contexte et dans l'optique d'une meilleure compréhension des mécanismes de croissance que la première partie de ces travaux de thèse a été réalisée. Ils portent principalement sur l'étude de la cinétique de croissance de films minces de poly(méthacrylates). Une attention particulière a été portée sur l'évolution de l'épaisseur déposée en fonction de la durée de dépôt ainsi que sur l'impact du substrat sur lequel se déroule la croissance.

Le chapitre 2 de cette thèse est donc consacré à l'étude la croissance des films minces de poly(méthacrylates) par iCVD. Pour cela, deux monomères ont été utilisés, le méthacrylate de néo-pentyle et le méthacrylate d'isobutyle. La cinétique de dépôt est étudiée en prenant en

compte la variation de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt et deux régimes sont identifiés. A l'aide de différentes techniques d'analyse appliquées aux couches minces synthétisées, un modèle de croissance des films minces de polymère déposés par iCVD est proposé. Une fois ce modèle élaboré, celui-ci est ensuite confronté à une étude cinétique de la croissance d'un polymère sur un film de polymère prédéposé.

La cinétique de croissance pouvant être impactée par l'usage de différents substrats, le chapitre 3 porte sur l'influence de la porosité d'une sous-couche. Pour ce faire, des couches minces de matériaux organosiliciés poreux ou denses ont été utilisées. L'impact sur la cinétique des différentes sous-couches employées est étudié dans un premier temps. Dans la suite du chapitre, le comportement de la polymérisation est commenté en fonction de différentes caractéristiques de la sous-couche (taux de porosité, épaisseur de la sous-couche). Pour finir l'utilisation de l'iCVD pour faciliter l'intégration de matériaux diélectriques poreux dans la microélectronique est évoquée.

La première partie de ce manuscrit est principalement centrée sur la compréhension des phénomènes impactant la cinétique de croissance et les propriétés des polymères synthétisés par iCVD. Pour aller plus loin, la seconde question traitée dans ces travaux est de proposer une solution pour contourner les limitations propres à la polymérisation radicalaire (architecture macromoléculaire et masse molaire peu ou pas contrôlées) en iCVD. Ainsi, le chapitre 4 présente les principes de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Cette technique a été développée dans le but de restreindre les limites de la polymérisation radicalaire et les trois principales méthodes de PRC en solution sont décrites. L'emploi de la polymérisation radicalaire par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT), utilisée dans la suite de cette étude, en solution et sur des substrats sera plus détaillé.

Pour finir, le chapitre 5 mettra en avant la mise en place de la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT en iCVD. La synthèse d'échantillons de silicium fonctionnalisés avec des agents de contrôle est décrite ainsi que l'utilisation de ces derniers en solution et dans le bâti de l'iCVD.

1.7 Bibliographie

- [1] Kubono, A.; Okui, N. *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 389–438.
- [2] Norrman, K.; Ghanbari-Siahkali A.; Larsen, N. B. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C: Phys. Chem.*, **2005**, *101*, 174–201.
- [3] Coclite, A. M.; Howden, R. M.; Borrelli, D. C.; Petruczuk, C. D.; Yang, R.; Yague, J. L.; Ugur, A.; Chen, N.; Lee, S.; Jo, W. J.; Liu, A.; Wang, X.; Gleason, K. K. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5392–5423.
- [4] Limb, S.J.; Gleason, K.K.; Edell, D.J.; Gleason, E.F. *J. Vac. Sci. Technol., A: Vac. Surf. Films* **1997**, *15*, 1814-1818.
- [5] Gleason, K.K.1: overview of chemically vapor deposited (CVD) polymers, in: K.K. Gleason (Ed.), *CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices*, Wiley- VCH, **2015**, pp. 1-11.
- [6] Sreenivasan, R.; Gleason, K. K. *Chem. Vap. Depos.* **2009**, *15*, 77–90.
- [7] Szwarc, M., *Faraday Society Discussions*, **1947**, *2*, 46-49.
- [8] Gorham, W. F. *J. Polym. Sci. [A1]*. **1966**, *4*, 3027–3039.
- [9] Vaeth, K. M.; Jensen, K. F. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 6789–6793.
- [10] Salem, J. R.; Sequeda, F. O.; Duran, J.; Lee, W. Y.; Yang, R. M. *J. Vac. Sci. Technol. A*. **1986**, *4*, 369–374.
- [11] Inagawa, K.; Itoh, A. *J. Vac. Soc. Jpn.* **1985**, *28*[5], 437-439.
- [12] Iijima, M.; Takahashi, Y. *Macromolecules*. **1989**, *22*, 2944–2946.
- [13] Tamada, M.; Omichi, H.; Okui, N. *Thin Solid Films* **1996**, *274*, 66–69.
- [14] Weaver, M.S.; Bradley, D.D.C. *Synth. Met.* **1996**, *83*, 61–66.
- [15] Ozaydin-Ince, G.; Coclite, A.M.; Gleason, K.K. *Rep. Prog. Phys. Phys. Soc. G. B.* **2012**, *75*, 016501.
- [16] Hashmi, M.S.J. *Comprehensive Materials Processing*. Volume 13, Elsevier, **2014**.
- [17] Airoudj, A.; Bally-Le Gall, F.; Roucoules, V. *J. Phys. Chem. C*. **2016**, *120*, 29162–29172.
- [18] De Vos, C.; Vandencastele, N.; Kakaroglou, A.; Nisol, B.; De Graeve, I.; Van Assche, G.; Van Mele, B.; Terryn, H., *Plasma Process. Polym.* **2013**, *10*, 51–59.
- [19] Camporeale, G.; Moreno-Couranjou, M.; Bonot, S.; Mauchauffe, R.; Boscher, N. D.; Bebrone, C.; Van de Weerd, C.; Cauchie, H. M.; Favia, P.; Choquet, P. *Plasma Process. Polym.* **2015**, *12*, 1208–1219.
- [20] Dennler, G.; Lungenschmied, C.; Neugebauer, H.; Sariciftci, N.S.; Latrèche, M.; Czeremuszkin, G.; Wertheimer, M.R., *Thin Solid Films* **2006**, *511–512*, 349–353.
- [21] Yu, Y.J.; Kim, J.G.; Cho, S.H. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, *162*, 161–166.
- [22] Lock, J.P.; Im, S.G.; Gleason, K.K.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 5326-5329.
- [23] Kulkarni, A. P.; Tonzola, C. J.; Babel, A.; Jenekhe, S.A. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4556-4573.
- [24] Kim, J.; Kim, E.; Won, Y.; Lee, H.; Suh, K.; *Synth. Met.* **2003**, *139*, 485- 489.

- [25] Borrelli, D.C.; Barr, M.C.; Bulovi, V.; Gleason, K.K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *99*, 190 – 196.
- [26] Borrelli, D.C.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6169 – 6176.
- [27] Vaddiraju, S.; Seneca, K.; Gleason, K.K. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 1929 – 1938
- [28] Yoshimura, T.; Tatsuura, S.; Sotoyama, W. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 482–484.
- [29] George, S. M.; Yoon, B.; Dameron, A. A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 498–508.
- [30] Adamczyk, N.M.; Dameron, A.A.; George, S.M. *Langmuir* **2008**, *24*, 2081-2089.
- [31] Putkonen, M.; Harjuoja, J.; Sajavaara, T.; Niinisto, L. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 664-669.
- [32] Kim, A.; Filler, M.A.; Kim, S.; Bent, S.F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6123-6132.
- [33] Zhou, H.; Bent, S.F.; 7: Fabrication of Organic Interfacial Layers by Molecular Layer Deposition: Present Status and Future Opportunities in: K.K. Gleason (Ed.), *CVD Polymers: Fabrication of Organic Surfaces and Devices*, Wiley- VCH, **2015**, 133-170.
- [34] Lau, K. K. S.; Pryce Lewis, H.G.; Limb, S.J.; Kwan, M.C.; Gleason, K.K. *Thin Solid Films* **2001**, *395*, 288–329.
- [35] Mao, Y.; Gleason, K. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2484-2488.
- [36] Chan, K.; Gleason, K. K. *Chem. Vap. Deposition* **2005**, *11*, 437–443.
- [37] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3688–3694.
- [38] Kim, J.; Oh, M.S.; Choi, C.-H.; Kang, S.-M.; Kwak, M.J.; You, J.B.; Im, S.G.; Lee, C.-S. *Soft Matter* **2015**, *11*, 4952-4961.
- [39] Joo, M.; Shin, J.; Kim, J.; You, J.B.; Yoo, Y.; Kwak, M.J.; Oh, M.S.; Im, S.G. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 2329-2337.
- [40] Chen, G. H.; Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3539-3542.
- [41] Xu, J.; Gleason, K.K. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1732-1738.
- [42] Yang, R.; Moni, P.; Gleason, K.K. *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2(2)*, 1400489.
- [43] Tufani, A.; Ozaydin Ince, G. *J. Membrane Sci.* **2019**, *575*, 126–134.
- [44] You, J.B.; Yoo, Y.; Oh, M.S.; Im, S.G. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, *6*, 4005–4010.
- [45] Martin, T.P.; Kooi, S.E.; Chang, S.H.; Sedransk, H.L.; Gleason, K.K. *Biomaterials* **2007**, *28*, 909-915.
- [46] Haller, P.D.; Frank-Finney, R.J.; Gupta, M. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2653–2659.
- [47] Chen, G.; Gupta, M.; Chan, K.; Gleason, K.K. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2205–2209.
- [48] Im, S.G.; Kim, B.S.; Lee, L.H.; Tenhaeff, W.E.; Hammond, P.T.; Gleason, K.K. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 1648-1654.
- [49] Nejati, S.; Lau, K.K.S. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4551 – 4554.
- [50] Xu, J.; Gleason, K.K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2011**, *3*, 2410 – 2416.
- [51] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 429–434.

- [52] McInnes, S.J.P.; Szili, E.J.; Al-Bataineh, S.A.; Xu, J.; Alf, M.E.; Gleason, K.K.; Short, R.D.; Voelcker, N.H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 3566–3574
- [53] Trujillo, N.J.; Baxamusa, S.H.; Gleason, K.K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 742–750.
- [54] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Thin Solid Films*. **2008**, *516*, 674–677.
- [55] Park, H.J.; Jung Yu, S.; Yang, K.; Jin, Y.; Cho, A-N.; Kim, J.; Lee, B.; Yang, H.S.; Im, S.G. *Biomaterials*. **2014**, *35*, 9811–9823.
- [56] Ozaydin-Ince, G.; Armagan, E.; Erdogan, H.; Buyukserin, F.; Uzun, L.; Demirel, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6447–6452.
- [57] Kwak, M.J.; Yoo, Y.; Lee, H.S.; Kim, J.; Yang, J.W.; Han, J.I.; Im, S.G.; Kwon, J.H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 600–608.
- [58] Servi, A.T.; Kharraz, J.; Klee, D.; Notarangelo, K.; Eyob, B.; Guillen-Burrieza, E.; Liu, A.; Arafat, H.A.; Gleason, K.K. *J. Membrane Sci.* **2016**, *520*, 850–859.
- [59] Chan, K.; Gleason, K.K. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**, *153* (4), C223–C228.
- [60] Ozaydin-Ince, G.; Gleason, K.K. *Chem. Vap. Deposition* **2010**, *16*, 100–105.
- [61] Mao, Y.; Felix, N.M.; Nguyen, P.T.; Ober, C.K.; Gleason, K.K. *J. Vac. Sci. Technol. B: Microelectron. Nanom. Struct.* **2004**, *22*, 2473.
- [62] Mao, Y.; Gleason, K.K. *Langmuir* **2006**, *22*, 1795–1799.
- [63] Moni, P.; Suh, H.S.; Dolejsi, M.; Kim, D.H.; Mohr, A.C.; Nealey, P.F.; Gleason, K.K. *Langmuir* **2018**, *34*, 4494–4502.
- [64] Bonnet, L.; Altemus, B.; Scarazzini, R.; Veillerot, M.; D’Agosto, F.; Faguet, J.; Jousseume, V. *Mater. Eng.* **2017**, *302* (12), 1700315.
- [65] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [66] Odian, G. (2004) *Principles of Polymerization*, 4th ed, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ.
- [67] Baxamusa, S.H.; Gleason, K.K. *Chem. Vap. Deposition* **2008**, *14*, 313–318.
- [68] Janakiraman, S.; Farrell, S.L.; Hsieh, C.-Y.; Smolin, Y.Y.; Soroush, M.; Lau, K.K.S. *Thin Solid Films* **2015**, *595*, 244–250.
- [69] Tenhaeff, W.E.; Gleason, K.K. *Langmuir*, **2007**, *23*, 6624–6630.
- [70] Ozaydin-Ince, G.; Gleason, K. K. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2009**, *27*, 1135–1143.
- [71] Tonneau, J. *Tables de chimie: Un mémento pour le laboratoire.*, 2 edition, De Boeck Supérieur, **2000**.
- [72] Wei, Y.; Connors, E.J.; Jia, X.; Wang, C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1998**, *36*, 761–771.
- [73] Chan, K.; Gleason, K.K.; *Macromolecules* **2006**, *39*, 3890–3894.
- [74] Montero, L.; Baxamusa, S.H.; Borros, S.; Gleason, K.K. *Chem. Mater.*, **2009**, *21* (2), 399–403.
- [75] Xu, J.; Asatekin, A.; Gleason, K.K. *Adv. Mater.*, **2012**, *24* (27), 3692–3696.
- [76] Handbook of Radical Polymerization; Matyjaszewski, K., Davis, T. P., Eds.; Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, **2002**.

Chapitre 2 : Le mécanisme de croissance par iCVD des poly(méthacrylates)

Table des matières

2.1	Introduction.....	57
2.2	L'équipement TEL-iCVD	57
2.2.1	Les spécifications de l'environnement de travail.....	57
2.2.2	Le prototype 200 mm TEL-iCVD.....	58
2.2.3	Le déroulement d'un procédé	60
2.3	La cinétique de croissance des films minces de poly(méthacrylates)	62
2.3.1	Procédé de dépôt.....	62
2.3.1.1	Conditions de dépôt du P(npMA).....	62
2.3.1.2	Conditions de dépôt du P(ibMA).....	64
2.3.1.3	Déroulement de la recette.....	65
2.3.2	Etude de la croissance du P(npMA).....	66
2.3.2.1	Confirmation d'un dépôt de poly (méthacrylate de néopentyle)	66
2.3.2.2	Evolution de l'épaisseur d'un film mince de P(npMA)	68
2.3.3	Etude de la croissance du P(ibMA)	73
2.3.3.1	Confirmation d'un dépôt de poly(méthacrylate d'isobutyle).....	73
2.3.3.2	Evolution de l'épaisseur d'un film mince de P(ibMA)	76
2.3.3.3	Analyses des couches minces de P(ibMA)	77
2.3.3.4	Influence du flux d'amorceur sur les propriétés du polymère synthétisé.....	82
2.4	Modèle de croissance sur le silicium.....	85
2.4.1	Deux régimes de croissance.....	85
2.4.2	Epaisseur critique : lieu de la polymérisation.....	88
2.5	La croissance polymères sur polymères.....	92
2.5.1	Choix des sous-couches étudiées.....	93
2.5.2	Croissance sur une sous-couche du premier régime	93
2.5.3	Croissance sur une sous-couche du second régime	96

2.5.3.1	Croissance du P(ibMA).....	96
2.5.3.2	Croissance du P(npMA).....	97
2.5.3.3	Croissance du P(ibMA) sur du P(npMA)	102
2.6	Comparaison avec le mécanisme de croissance	104
2.7	Bibliographie	107

2.1 Introduction

L'iCVD est une méthode de dépôt chimique en phase vapeur prometteuse. En effet, comme détaillé dans le chapitre 1, son fonctionnement, basé sur la polymérisation radicalaire, permet la synthèse d'un grand nombre de films minces de polymères. De plus, les dépôts sont réalisés dans des conditions opératoires douces et qui permettent la rétention des groupements chimiques fonctionnels du polymère. L'iCVD a donc déjà été utilisée dans le développement de plusieurs applications dans le cadre universitaire. Pour faciliter son utilisation à un niveau industriel, les mécanismes de croissance des films minces de polymères déposés par iCVD doivent être mieux compris.

Dans ce chapitre, les croissances de deux films à base de méthacrylates vont être étudiées. Les dépôts sont réalisés sur un prototype 200 mm appelé TEL-iCVD, qui a été développé pour répondre au cahier des charges de la microélectronique. Les analyses des couches minces de poly(méthacrylate de néopentyle) et de poly(méthacrylate d'isobutyle), aussi bien au niveau des propriétés du film mince que des caractéristiques macromoléculaires du polymère consistant le film, vont être compilées pour proposer un modèle de croissance. Ce modèle sera éprouvé en étudiant la croissance des deux films sur des substrats fonctionnalisés avec une sous-couche de polymère.

2.2 L'équipement TEL-iCVD

Les dépôts réalisés pendant cette thèse ont été effectués sur un prototype industriel conçu par la société Tokyo Electron Limited (TEL). L'équipement a été développé dans le but de fournir une solution industrielle de synthèse et de dépôt de polymères par iCVD, principalement dans le domaine de la microélectronique.

2.2.1 Les spécifications de l'environnement de travail

Les travaux de cette thèse ont été effectués dans une salle blanche dédiée à la microélectronique. La réalisation de dispositifs pour la microélectronique se fait généralement à partir de substrats de silicium et requiert la prise en compte de nombreuses règles pour assurer la fiabilité des systèmes obtenus. Parmi elles, se trouve notamment, un contrôle strict des contaminations métallique et particulaire. En effet, certains métaux, comme l'or et le fer, dégradent les propriétés semi-conductrices du silicium et leur utilisation doit être évitée ou très limitée ($Fe < 10^{11}$ atome.cm⁻²). En ce qui concerne la limitation de la contamination particulaire, les procédés se déroulent dans une salle blanche. La quantité de particules sur les circuits est

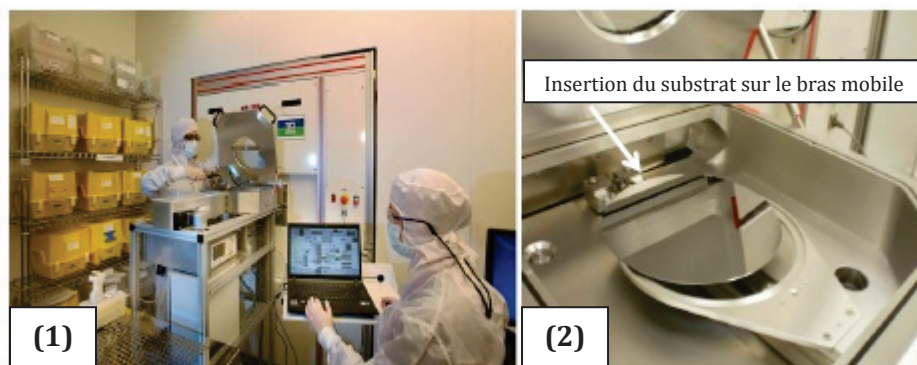
contrôlée tout au long du cycle de fabrication afin d'éviter leur incorporation dans les dispositifs et donc la formation de défauts.

L'équipement TEL iCVD a été conçu pour être utilisé en salle blanche et répondre aux contraintes définies précédemment. Les polymères, déposés avec l'équipement, ont été synthétisés sur des substrats de silicium. Ceux-ci ont une épaisseur de 725 μm et un diamètre de 200 mm.

2.2.2 Le prototype 200 mm TEL-iCVD

L'équipement TEL-iCVD est un prototype fonctionnant avec des substrats de silicium de 200 mm de diamètre. Il est composé de deux parties principales, le sas de chargement (**Figure 1**), qui est accessible et visible depuis la salle blanche, et une partie non visible qui regroupe le réacteur, le panneau électrique et les différentes ampoules de précurseurs.

Le sas de chargement est composé d'un bras mécanique sur lequel est déposé le substrat. Le compartiment du sas est maintenu sous vide sauf lors des opérations de chargement/déchargement. Au moment du chargement et une fois un vide correct atteint dans le sas ($\sim 2,10^{-2}$ Torr), une porte s'ouvre entre ce dernier et la chambre. Le bras va ensuite positionner le substrat dans le porte-substrat présent dans le réacteur (**Figure 1**).



**Figure 1: (1) Photo de la partie visible de l'équipement TEL-iCVD depuis la salle blanche
(2) Photo du sas d'insertion et du bras mobile permettant l'insertion d'un substrat^[1]**

A l'arrière de l'équipement, les précurseurs sont stockés, sous forme liquide, dans des ampoules placées dans une armoire. Ces précurseurs, à l'exception de l'amorceur, sont envoyés vers la chambre sous forme liquide sans purification préalable. L'amorceur est conservé dans une ampoule thermostatée qui est reliée à la chambre par une ligne chauffée (50°C). La différence de pression entre l'ampoule et la chambre permet l'envoi de l'amorceur sous forme vapeur directement dans la chambre. Un débitmètre présent sur la ligne régule le flux de vapeur

injectée. Les monomères, sous leur forme liquide, sont poussés dans les lignes par un gaz neutre (argon) jusqu'à arriver dans un injecteur.

Une fois injectés, les différents précurseurs arrivent dans une chambre de mélange qui permet d'homogénéiser le mélange gaz porteur/monomère. Le flux traverse ensuite une douche, plaque métallique percée faisant tout le diamètre de la chambre et permettant une injection homogène des espèces. La chambre de réaction est de forme cylindrique. Contrairement à la majorité des réacteurs d'iCVD, l'injection des espèces se fait, non pas sur le côté en haut de la chambre, mais à son sommet, de sorte que le flux des espèces est vertical.

En dessous de la douche et en haut de la chambre, se trouve un réseau de filaments disposés en serpentin et faits d'un alliage Nickel-Chrome. L'ampérage traversant les filaments peut être réglé pour modifier la température de ces derniers. Un pyromètre, placé au niveau des filaments, permet la lecture de la température (uniquement pour $T > 250^{\circ}\text{C}$).

En bas de la chambre, se trouve un porte-substrat qui permet le positionnement du substrat au centre de la chambre à quelques centimètres des parois de l'enceinte. Le porte-substrat est régulé en température grâce à la présence d'un serpentin à circulation d'huile. La gamme de température du porte-substrat est vaste, pouvant aller de -10 à 120°C . La température du substrat est mesurée par un thermocouple placé dans le porte-substrat et en contact avec l'arrière de la plaque de silicium. Durant le procédé, les parois de la chambre sont maintenues à une température toujours supérieure à celle du substrat afin d'éviter toute condensation des précurseurs. De plus, le porte-substrat dispose d'une motorisation verticale afin de faire varier de façon précise et répétable la distance entre les filaments et le substrat.

En dessous de la chambre, se trouve une ligne de pompage permettant l'évacuation des gaz et des espèces encore présentes dans la chambre qui n'ont pas réagi. Cette ligne est équipée d'une vanne qui permet de réguler à la valeur désirée la pression du réacteur. Les espèces n'ayant pas réagi, traversent ensuite un plasma, ce qui provoque leur dégradation avant leur évacuation de l'équipement afin de limiter la contamination environnementale.

L'équipement est piloté en continu par un ordinateur, qui permet le contrôle des différents paramètres influençant le procédé de dépôt.

L'équipement étant un prototype, des modifications de ce dernier ont été effectuées tout au long de la thèse, notamment au niveau du système d'injection.

2.2.3 Le déroulement d'un procédé

Le déroulement du procédé est défini au préalable dans des recettes, qui une fois lancées, permettent une gestion automatique des différents paramètres et étapes du dépôt. Les trois étapes clés du procédé sont illustrées dans la **Figure 2**.

- 1) L'injection et la stabilisation des flux des espèces chimiques (monomères et amorces),
- 2) L'allumage des filaments qui permettent l'activation de l'amorceur,
- 3) Le refroidissement du substrat pour faciliter la condensation du monomère à sa surface et la polymérisation.

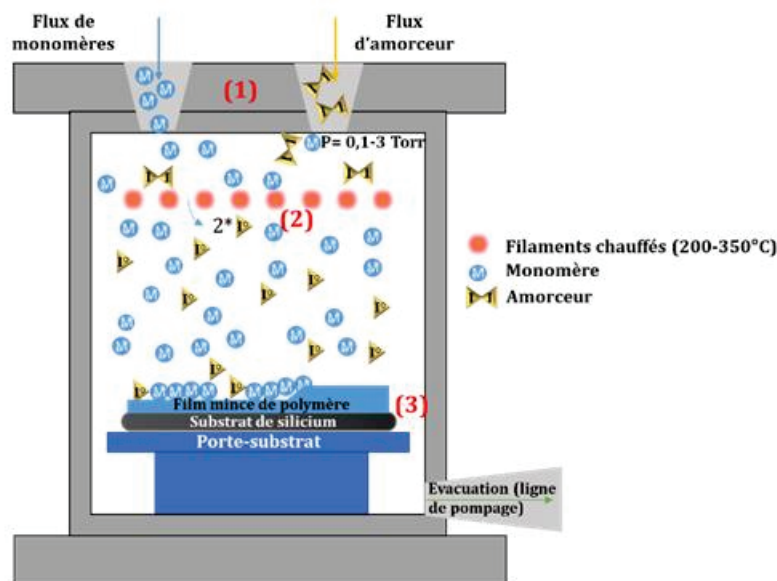


Figure 2: Représentation du bâti de l'icVD et des trois étapes clés de l'icVD : (1) injection des flux des précurseurs, (2) passage à travers les filaments chauffés et création des radicaux et (3) adsorption des monomères à la surface du substrat et polymérisation in-situ

Le procédé est fonction de nombreux paramètres, dont entre autres :

- Les débits du monomère et de l'amorceur
- L'allumage du filament ainsi que sa température (modifiée en jouant sur le courant imposé au filament),
- La distance entre le substrat et le filament,
- La pression dans la chambre,
- La température du substrat en modifiant la température de l'huile de refroidissement du porte substrat,
- La durée du dépôt.

Dans la suite de ce chapitre, les croissances de deux films à base de méthacrylates, le méthacrylate de néo-pentyle (npMA) et le méthacrylate d'isobutyle (ibMA), sont étudiées pour

des conditions de dépôts définies et l'influence de plusieurs paramètres est abordée. Le npMA a été choisi car il a déjà été étudié dans la littérature et a servi de matériau de référence pour qualifier notre équipement lors de son installation.^[1] Son utilisation sur l'équipement a permis notamment la synthèse d'un matériau ayant des propriétés très intéressantes en tant que capteur gaz.^[1] L'ibMA a, par la suite, été choisi pour sa structure chimique proche de celle du npMA et pour des raisons financières (trente fois moins coûteux que le npMA). Il devrait ainsi permettre la synthèse d'un film mince aux propriétés proches de celle du P(npMA) à moindre coût. Les méthodes d'analyses employées pour caractériser les couches minces obtenues sont décrites dans les Annexes 1, 2 et 3. Les plus fréquemment utilisées sont :

- L'ellipsométrie spectroscopique pour connaître l'épaisseur des films et l'indice de réfraction des matériaux. Dans ce manuscrit, sauf mention contraire, la mesure est réalisée au centre de la plaque,
- La spectroscopie infrarouge pour connaître la structure chimique des polymères synthétisés. Deux catégories de spectroscopie infrarouge ont été utilisées dans ce travail. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) et la réflexion interne multiple (MIR). Dans le cas du FTIR, la mesure est effectuée au centre de la plaque et pour le MIR la longueur analysée est de 3,5 cm et la caractérisation est réalisée uniquement sur des polymères déposés sur du silicium poli double face,
- La chromatographie d'exclusion stérique : pour une estimation de la masse molaire et de la dispersité des polymères.

2.3 La cinétique de croissance des films minces de poly(méthacrylates)

Le npMA et l'ibMA, dont les structures sont représentées sur la **Figure 3**, sont tous deux polymérisés avec le peroxyde de tert-butyle (TBPO) comme amorceur. Les paramètres du procédé de dépôt associé à chaque monomère vont être décrits avant de s'intéresser à la croissance des films correspondants sur silicium.

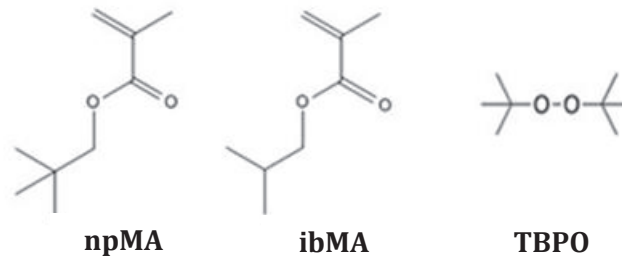


Figure 3: Structures chimiques du méthacrylate de néopentyle (npMA), du méthacrylate d'isobutyle (ibMA) et du peroxyde de tert-butyle (TBPO)

2.3.1 Procédé de dépôt

Comme expliqué précédemment, de nombreux paramètres peuvent être ajustés lors de la synthèse du film mince par iCVD. Lors de l'utilisation du npMA, le procédé choisi présente des conditions de dépôt, et notamment un ratio P_m/P_{sat} , proches de celles utilisées par Laetitia Bonnet dans ses travaux de thèse.^[1]

2.3.1.1 Conditions de dépôt du P(npMA)

Pour l'étude de la cinétique de dépôt du P(npMA) les conditions opératoires décrites dans le **Tableau 1** ont été choisies. Ce procédé sera appelé : « Standard npMA 1 » dans le reste du manuscrit.

Tableau 1: Conditions opératoires "Standard npMA 1"

Paramètre	Débit npMA (g.min ⁻¹)	Débit TBPO (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression chambre (Torr)	Température du porte-substrat (°C)	Filament (A)	Température de la chambre (°C)
Valeurs	0,189	4	150	2,00	20	3,5 (~300°C)	100

Au cours de cette thèse, différents systèmes d'injection des monomères ont été testés. Les conditions de dépôt ont donc dû être adaptées à chaque fois afin d'obtenir des films uniformes et homogènes sur le substrat de silicium. En particulier, des rides peuvent parfois être observées à

la surface des films dont l'épaisseur dépasse 250 nm. Ces motifs rendent difficiles l'exploitation des films et empêchent la réalisation de certaines caractérisations essentielles comme la mesure en ellipsométrie. Les analyses au microscope optique et en microscope à force atomique (Atomic Force Microscope, AFM) sont données en **Figure 4** pour une plaque dont l'épaisseur attendue est de 330 nm.

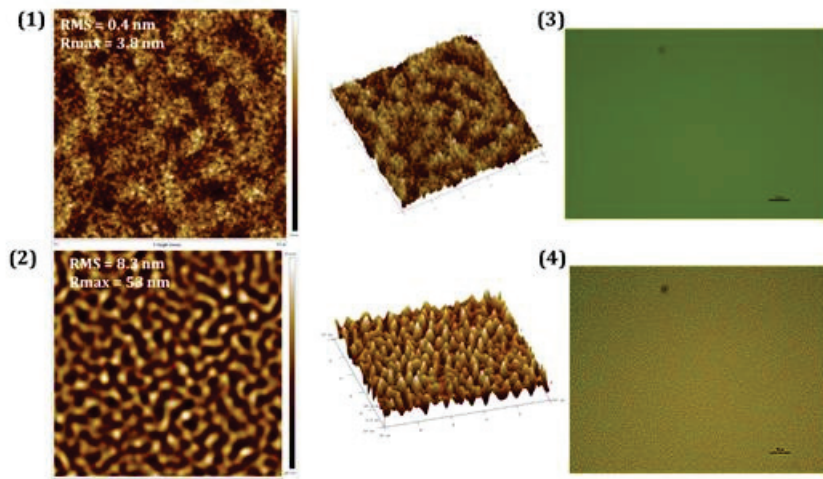


Figure 4 : Caractérisation de l'état de surface d'un dépôt de P(npMA) par microscopie à force atomique (1) sans texturation et (2) avec texturation et par observation au microscope optique de la surface pour un dépôt (3) sans texturation et (4) avec texturation .

Mao et Gleason ont observé des résultats similaires pour certaines conditions de dépôt pour le poly(méthacrylate de glycidyle).^[3] Ils considèrent que cette structure est visible lorsque le ratio amorceur/monomère est trop faible (0,08). Dans notre cas, le ratio amorceur/monomère reste normalement inchangé ($\sim 0,15$), il ne peut donc pas être responsable de la structuration observée. Un autre cas de structuration de la couche en iCVD a été observé par Christian *et al.*^[4] Toutefois, cette texturation est constatée lors d'un dépôt d'un polymère réticulé sur une sous-couche de clotrimazole amorphe. La sous-couche souple provoque, lorsqu'elle possède une épaisseur supérieure à 19 nm, la formation de ces franges. En effet, le dépôt sur de la clotrimazole cristalline ne présente aucune structuration. Dans la littérature, plusieurs études mettent en avant que le dépôt d'une couche rigide sur une couche viscoélastique peut, si elle est stressée (souvent suite à un plasma ou un traitement thermique), se déformer pour créer le motif observé.^[5,6]

En fonction de la configuration disponible, les procédés ont été ajustés afin de permettre l'obtention de films sans motif et une cinétique de croissance similaire. Les différentes conditions opératoires sont données dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Conditions opératoires utilisées pour les recettes "Standard npMA 1 " et "Standard npMA 2"

Paramètre	Débit npMA (g.min ⁻¹)	Débit TBPO (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression chambre (Torr)	Température du porte-substrat (°C)	Filament (A)	Température de la chambre (°C)
Standard npMA 1	0,189	4	150	2,00	20	3,5 (~300°C)	100
Standard npMA 2	0,189	4	50	0,75	13	3 (~255°C)	85

Le ratio P_m/P_{sat} évalué avec la recette « Standard npMA 1 » est de 0,4 et fait partie de la gamme conseillée par Lau *et al.*^[2] Il faut toutefois préciser que ce ratio est difficile à évaluer. En effet, le thermocouple mesurant la température du substrat est placé en dessous de celui-ci. Or, la présence du filament au-dessus du substrat peut provoquer un gradient de température et une température de surface plus élevée que celle mesurée. Ce possible écart peut donc engendrer une incertitude lors du calcul du ratio P_m/P_{sat} .

Le ratio P_m/P_{sat} estimé pour le procédé de dépôt « Standard npMA 2 » est légèrement supérieur à celui précédent (~0,5) mais le ratio amorceur/monomère est conservé.

2.3.1.2 Conditions de dépôt du P(ibMA)

Pour le développement de la recette de dépôt du P(ibMA), deux caractéristiques ont dû être prises en compte : le diagramme de Clapeyron du monomère et la température de transition vitreuse (glass temperature, T_g) du polymère. D'après la littérature, la T_g du P(ibMA) est de l'ordre de 55°C.^[7] Il est donc préférable d'effectuer le dépôt sur un substrat avec une température inférieure à 50°C. Par ailleurs, le diagramme de Clapeyron, représenté dans la **Figure 5**, montre qu'à une température fixée la pression de vapeur saturante de l'ibMA est supérieure à celle du npMA, une température inférieure à celle employée lors de la croissance du npMA doit être utilisée. La température du porte-substrat choisie pour la suite de l'étude est de 10°C. Les calculs permettant l'obtention des diagrammes de Clapeyron sont donnés en Annexe 10.

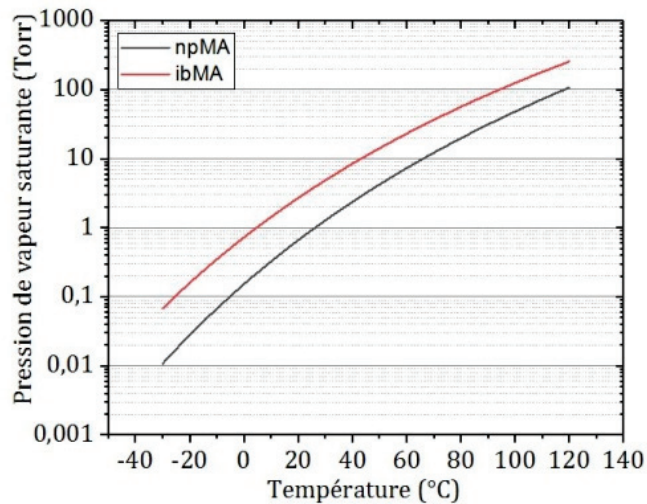


Figure 5 : Pression de vapeur saturante des monomères npMA et ibMA en fonction de la température du substrat

Pour le dépôt de l'ibMA les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

Tableau 3 : Conditions opératoires "Standard ibMA"

Paramètre	Débit ibMA (g.min ⁻¹)	Débit TBPO (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression Chambre (Torr)	Température du porte-substrat (°C)	Filament (A)	Température de la chambre (°C)
Standard ibMA	0,15	3	60	0,75	10	3 (~255°C)	85

Le ratio P_m/P_{sat} estimé avec cette recette est de 0,11 et est plus faible que ceux du P(npMA). L'emploi de ce ratio permettra d'observer le comportement de la croissance des poly(méthacrylates) pour différentes gammes de P_m/P_{sat} . Ce procédé sera appelé : « standard ibMA » dans le reste du manuscrit.

2.3.1.3 Déroulement de la recette

Certaines étapes du procédé de dépôt par iCVD peuvent être effectuées dans différents ordres. Dans ce manuscrit, un ordre commun a été choisi pour le npMA et l'ibMA. Cet ordre est le suivant:

- Positionnement du substrat à la distance du filament choisie,
- Injection de l'Argon et asservissement en pression,
- Stabilisation du débit de gaz, de la pression de la chambre et mise en route des filaments,
- Injection du monomère et stabilisation du débit et de la pression partielle en monomère dans la chambre,
- Injection du TBPO (début du dépôt),
- Fin de l'injection de la chimie et arrêt des filaments (fin du dépôt),

- Retour du porte-substrat à sa position initiale,
- Purge de la chambre.

Le début du dépôt est fixé au moment où l'amorceur est injecté dans le réacteur et sa durée est réglée par l'arrêt des flux des réactifs. Sauf mention contraire, dans la suite de ce manuscrit le déroulement de la recette reste identique.

2.3.2 Etude de la croissance du P(npMA)

Les premières couches minces de P(npMA) synthétisées par iCVD ont été obtenues à l'aide des conditions opératoires « Standard npMA 1 ». La première analyse effectuée sur les films obtenus est une mesure infrarouge, afin de confirmer que le matériau déposé correspond bien au polymère attendu.

2.3.2.1 Confirmation d'un dépôt de poly (méthacrylate de néopentyle)

Les spectres infrarouges du polymère obtenu en iCVD, par polymérisation en masse et du monomère associé sont représentés sur la **Figure 6**. Le P(npMA) synthétisé par polymérisation radicalaire en masse est obtenu en présence du TBPO utilisé comme amorceur (2% en masse) à 110°C pour servir de référence. L'absorbance est tracée en fonction de la longueur d'onde (pour une gamme allant de 500 à 4000 cm^{-1}). Les bandes d'absorption majeures des polymères et du monomère sont identifiées.

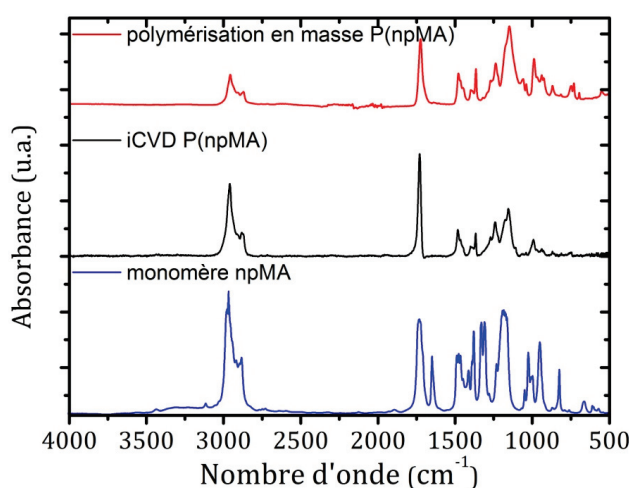


Figure 6 : Spectres infrarouges du P(npMA) synthétisé par polymérisation en masse et par iCVD ainsi que celui du monomère npMA

Les spectres infrarouges des deux P(npMA) synthétisés en masse et par iCVD sont semblables et présentent les mêmes liaisons chimiques. Dans la gamme de longueur d'onde 1700-2960 cm^{-1}

deux bandes principales ressortent. Les liaisons C-H, des groupements CH₂, CH₃, sont observées dans une bande entre 2800 et 3000 cm⁻¹. Les détails des vibrations observées dans cette zone sont donnés dans le **Tableau 4**. La bande signature de la liaison C=O se situe également dans cette gamme aux alentours de 1732 cm⁻¹. Elle est caractérisée par son étroitesse et son intensité. Ces deux liaisons permettent de calculer un ratio CH_x/CO pour étudier un éventuel changement dans la structure chimique étudiée.

La deuxième partie du spectre, comprise entre 980-1700 cm⁻¹, représente la signature du polymère étudié (ici on trouve entre autres l'empreinte du groupement néopentyle). Les bandes comprises entre 1360-1490 cm⁻¹ représentent le cisaillement des liaisons C-H dans différents environnements comme indiqué dans le **Tableau 4**. Les vibrations des liaisons C-C sont aussi observées notamment celles du squelette carboné du polymère (1240-1270 cm⁻¹) et celles dues au groupement tert-butyle du TBPO (1106 cm⁻¹). Les élongations des liaisons C-O sont aussi visibles à 1156 et 1174 cm⁻¹.

Tableau 4 : Récapitulatif des différentes vibrations rencontrées dans le spectre infrarouge du P(npMA) [8-11]

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Vibrations	Environnement
3060	C-H (élongation)	-CH=CH ₂
2960	C-H (élongation asymétrique ν_{as})	CH ₃
2925	C-H (élongation asymétrique ν_{as})	CH ₂
2900	C-H (élongation symétrique ν_s)	CH ₃
2855	C-H (élongation symétrique ν_s)	CH ₂
1732	C=O	O-C=O
1700	C=O	O-C=O
1639	C=C (élongation)	-CH=CH ₂
1480	C-H (cisaillement δ)	CH ₂
1455-1465	C-H (cisaillement asymétrique δ_{as})	CH ₃
1395	C-H (cisaillement symétrique δ_s)	CH ₃
1365	C-H (cisaillement δ)	CH ₃ « tert-butyle »
1320-1296	C=C	-CH=CH ₂
1240-1270	C-C	Vibration squelette carboné (C-CH ₃ et C-CH ₂)
1156+1174	C-O (élongation $\nu_s + \nu_{as}$)	O-C-O
1106	C-C	Vibration squelette carboné (C-CH ₃ « tert-butyle »)
990	C-C (cisaillement δ)	C-CH ₂

La correspondance des spectres infrarouges des deux polymères montre que le matériau déposé est bien du P(npMA). De plus, l'analyse du monomère (npMA) permet d'identifier les vibrations de la liaison vinylique C=C. Les bandes à 1320 et 1296 cm^{-1} ont été attribuées à cette double liaison par Chen *et al.*^[10] De plus, la double liaison est aussi caractérisée par une bande intense à 1640 cm^{-1} et les liaisons -C-H de cette dernière se trouvent dans une très faible bande à 3060 cm^{-1} .^[11] L'absence de ces signaux caractéristiques dans le polymère obtenu par iCVD prouve que tout le monomère présent a réagi ou a été désorbé à la fin du procédé de dépôt.

Afin de mieux comprendre la croissance du P(npMA) sur le silicium, des films de polymère de différentes épaisseurs ont été étudiés.

2.3.2.2 Evolution de l'épaisseur d'un film mince de P(npMA)

Comme précisé dans le chapitre précédent, le développement de certaines applications nécessite des films minces de polymère de faible épaisseur (~10 nm) comme l'exemple du Direct Self Assembling avec le poly(divinyl benzène), et d'autres, des films épais de plusieurs centaines de nanomètres.^[12,13] Nous avons donc fait varier la durée du dépôt réalisé sur une plage allant de 180 à 2800 secondes afin d'obtenir une large gamme d'épaisseur de films déposés. Les épaisseurs des dépôts ont été mesurées par ellipsométrie. Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide d'un modèle de Cauchy (détail donné en Annexe 1) et ont permis de connaître l'épaisseur des couches et l'indice de réfraction du matériau. L'indice de réfraction obtenu est de 1,472 ce qui est conforme aux valeurs trouvées dans la littérature.^[1] L'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt est donnée dans la **Figure 7**.

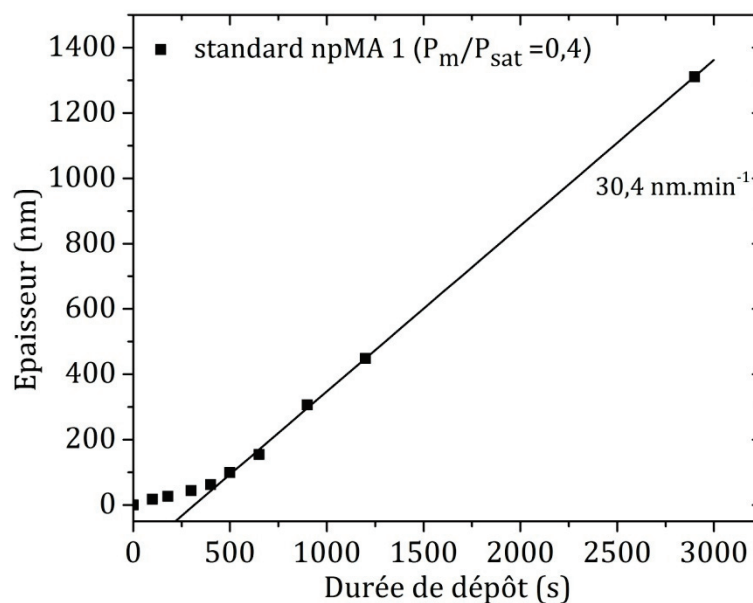


Figure 7 : Evolution de l'épaisseur des films minces de P(npMA) déposés par iCVD en fonction de la durée de dépôt. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "Standard npMA 1". La vitesse de dépôt 30,4 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ correspond à la pente de la droite.

Au début de la croissance, l'épaisseur du dépôt synthétisé par iCVD augmente lentement avec la durée de dépôt. Autour de 400 s pour une épaisseur de 60 nm, la vitesse de dépôt semble augmenter plus rapidement jusqu'à l'obtention d'un deuxième régime dans lequel les épaisseurs déposées varient de manière linéaire avec la durée de dépôt. La pente de ce deuxième régime permet de calculer une vitesse de dépôt de 30,4 nm.min⁻¹. La vitesse de dépôt du P(npMA) n'est donc pas constante au cours du procédé.

La mise en évidence de ces deux régimes de croissance est rare dans la littérature en raison de l'emploi du paramètre « deposition rate » évoqué dans le chapitre 1. La plupart des études cinétiques réalisées ne montrent que l'évolution d'une vitesse de dépôt moyenne, calculée pour une épaisseur ou pour un temps donné en fonction d'un paramètre du procédé, et ne détaillent pas l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée du dépôt. Martin *et al.* ont été les premiers à évoquer deux régimes de croissance en reliant la masse de polymère déposée et la durée du dépôt.^[14] Leur dépôt étant réalisé sur des fibres, ils expliquent ce comportement par le passage par un premier régime d'induction avant un régime linéaire à cause de la surface spécifique élevée de leur substrat par rapport à une plaque de silicium. Par la suite, Bonnet *et al.* ont mis en évidence deux régimes de croissances pour le P(npMA) très similaires à ceux obtenus dans ce travail.^[15]

Pour mieux comprendre ce qui provoque l'existence de ces deux régimes et les premiers instants de la croissance, des analyses infrarouges ont été réalisées pour vérifier que le matériau obtenu est le même dans les deux régimes. Les spectres infrarouges pour des couches du premier et du second régime sont donnés dans la **Figure 8**. Les bandes de vibrations sont les mêmes quelle que soit l'épaisseur analysée, seule leur intensité varie avec l'épaisseur du film.

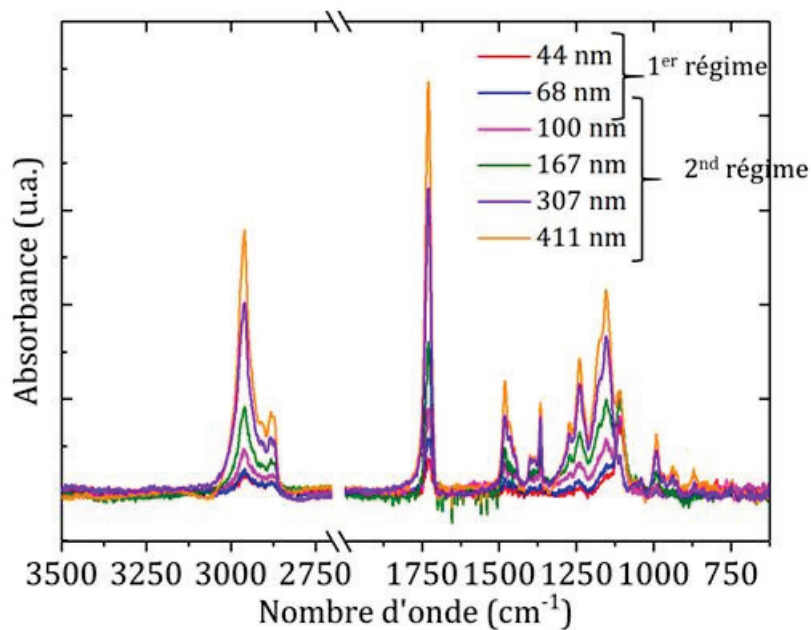


Figure 8: Spectres infrarouges pour un ensemble de films minces de P(npMA) de différentes épaisseurs. Les dépôts ont été réalisés selon le procédé "Standard npMA 1"

Comme évoqué précédemment, le ratio des aires des bandes CH_x/C=O est caractéristique d'un polymère et permet de suivre l'évolution de la composition chimique. La **Figure 9** représente l'évolution des aires des bandes de vibrations des CH_x et de la liaison C=O en fonction de l'épaisseur déposée. Le FTIR étant une méthode de mesure quantitative, la relation entre les aires et l'épaisseur déposée devrait être linéaire. Or, un changement de pente est visible aux alentours de 300 nm, les aires des deux liaisons augmentant plus rapidement avec l'épaisseur déposée. Cette variation suggère un changement dans le matériau déposé.

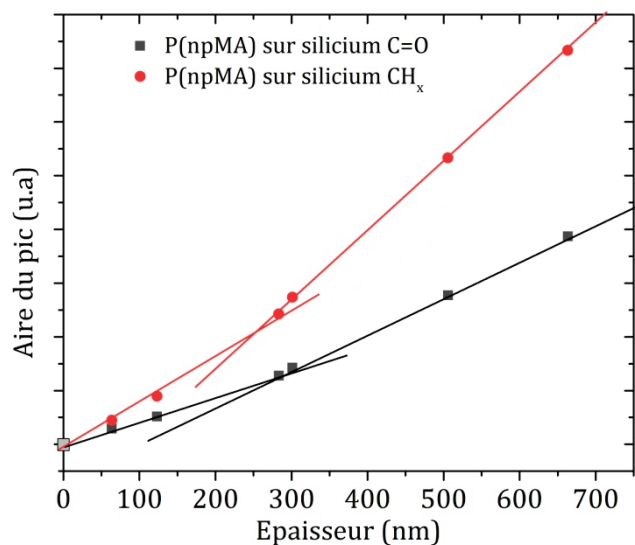


Figure 9: Evolution de l'aire des pics C=O et de la bande infrarouge CH_x du P(npMA) pour différentes épaisseurs.

Néanmoins, cette analyse infrarouge ne révèle pas d'autres changements dans les bandes de vibrations (pas d'apparition ni de disparition de bandes de vibrations). Cette observation laisse supposer un possible changement de densité du matériau ou une légère modification due à un changement dans les réactions de terminaison.

Cependant, l'évolution de l'indice de réfraction mesuré par ellipsométrie pour différentes épaisseurs, représenté sur la **Figure 10**, montre une stabilité des propriétés optiques et donc indirectement de la densité du matériau déposé. La densité a aussi été estimée en pesant les substrats de silicium avant et après dépôt. Aucune variation significative et notamment aucune augmentation de la densité avec l'épaisseur qui pourrait correspondre au changement de pente observé en infrarouge n'a été constatée.

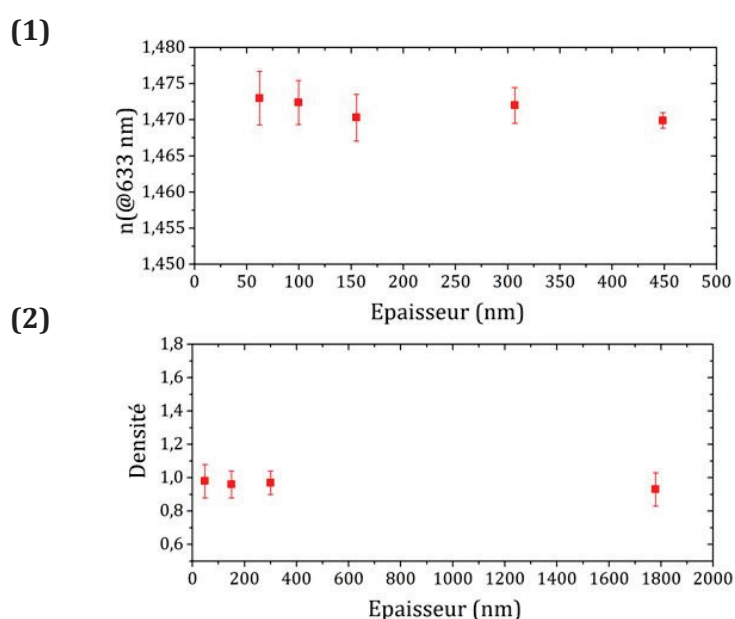


Figure 10 : (1) Evolution de l'indice de réfraction (à 633 nm) et (2) de la densité des couches minces de P(npMA) en fonction de l'épaisseur déposée.

Les couches minces de P(npMA) ont une densité constante et les bandes de vibrations visibles en infrarouge sont les mêmes quelle que soit la durée du dépôt. Pour mieux comprendre l'évolution observée sur la **Figure 9**, les films minces ont été analysés au niveau macromoléculaire. La masse molaire des chaînes de polymères qui composent la couche mince a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography, SEC).

Pour cela, les couches minces de polymères ont été dissoutes dans du tétrahydrofurane (THF). Le polymère récupéré a ensuite été séché pour connaître précisément la masse récoltée. Il a été ensuite à nouveau dissout dans du THF à une concentration massique de 4 mg.mL^{-1} . Pour les films fins ($< 300 \text{ nm}$), la masse de P(npMA) synthétisée était trop faible pour pouvoir envisager directement l'analyse SEC. Plusieurs croissances identiques ont alors été répétées sur

différents substrats de silicium pour collecter davantage de polymère. Lors de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique, le solvant d'éluion était le THF dont le débit était de 1 mL.min⁻¹. Le protocole expérimental détaillé est décrit en annexe 3. L'évolution de la masse molaire moyenne en nombre et en masse en fonction de l'épaisseur déposée et celle de la distribution des masses molaires sont données dans la **Figure 11**.

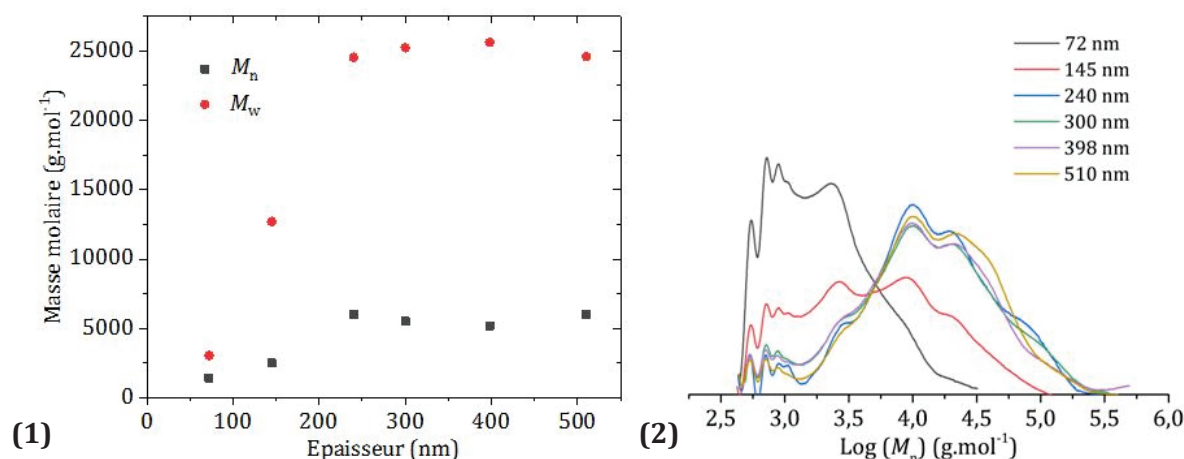


Figure 11 : (1) Evolution de la masse molaire moyenne en nombre M_n et en masse M_w des couches minces de P(npMA) en fonction de l'épaisseur des films minces. Les masses molaires ont été calculées en utilisant une calibration PMMA. (2) Evolution de la distribution des masses molaires de P(npMA) pour différentes épaisseurs de films minces

Toutes les épaisseurs analysées se situent dans le deuxième régime linéaire de la cinétique de croissance. Cependant, la masse molaire du polymère augmente jusqu'à une épaisseur d'environ 250 nm avant d'atteindre un plateau. Le décalage entre l'épaisseur nécessaire pour atteindre le régime permanent de la cinétique de dépôt et celui des masses molaires a déjà été observé dans la littérature.^[15] Le tracé de la distribution des masses molaires révèle la présence de plusieurs populations qui évoluent vers une distribution de masses molaires qui se stabilise après 240 nm. Le changement important de population se produit quasiment au même moment que celui observé en infrarouge. L'augmentation des pentes représentant l'évolution de l'aire du pic de la liaison C=O et de l'aire de la bande infrarouge des CH_x en fonction de l'épaisseur déposée semble donc être due à un changement la masse molaire. Lors de la synthèse de faibles masses molaires, les extrémités de chaînes sont en proportion beaucoup plus importantes, ce qui peut influencer la signature infrarouge.

Les deux recettes de dépôt de P(npMA) ont été comparées dans l'annexe 9. Les deux recettes permettent la synthèse de couches minces de P(npMA) comparables, avec des signatures chimiques quasiment identiques et des cinétiques de croissance très proches. Les deux conditions de dépôts peuvent donc être utilisées sans impact significatif sur le résultat. La croissance en deux régimes et les résultats des caractérisations effectuées sont cohérents avec les résultats décrits dans la littérature.^[15] Afin de vérifier que ce comportement n'est pas propre

au P(npMA), la croissance d'un autre poly(méthacrylate) par iCVD, le poly(méthacrylate d'isobutyle), a été étudiée.

2.3.3 Etude de la croissance du P(ibMA)

Les couches minces de poly(méthacrylate d'isobutyle) ont été synthétisées à l'aide des conditions opératoires « ibMA standard » décrites dans le paragraphe 2.3.1.2. Les films minces ont été analysés par spectroscopie infrarouge.

2.3.3.1 Confirmation d'un dépôt de poly(méthacrylate d'isobutyle)

Les spectres infrarouges du polymère obtenu en iCVD et en polymérisation en masse sont représentés sur la **Figure 12**. Un P(ibMA) de référence a été synthétisé par polymérisation radicalaire en masse avec le TBPO comme amorceur (2% en masse) à 110°C. L'absorbance est tracée en fonction du nombre d'onde (de 500 à 4000 cm^{-1}).

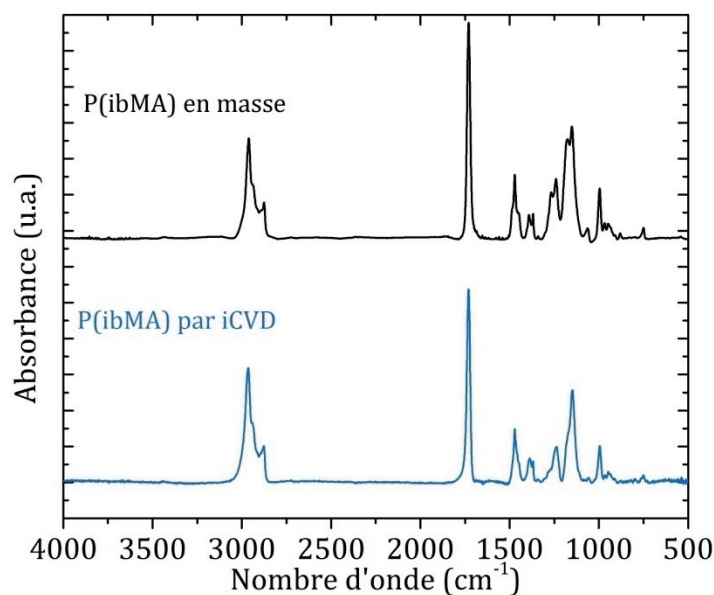


Figure 12: Spectres infrarouges du P(ibMA) synthétisé par polymérisation en masse et par iCVD

Les spectres infrarouges des deux P(ibMA) synthétisés en masse et par iCVD sont semblables et présentent les mêmes liaisons chimiques. Les bandes d'absorption sont similaires à celles du P(npMA), car les deux polymères possèdent une structure chimique très proche (un groupement méthyle de différence). Dans la gamme 1700-3200 cm^{-1} , la bande entre 2800 et 3000 cm^{-1} correspondant aux liaisons C-H des groupements CH_2 , CH_3 et celle de la liaison C=O aux alentours de 1732 cm^{-1} peuvent être identifiées. La deuxième partie du spectre infrarouge se trouve entre 980 et 1700 cm^{-1} . Les bandes de vibrations sont proches de celles du P(npMA) et

sont regroupées dans le **Tableau 4**. Par ailleurs, aucune des bandes caractéristiques des liaisons vinyliques à 1639, 1320 et 1296 cm^{-1} n'est visible dans les spectres infrarouges des deux polymères. La totalité des monomères a donc réagi ou a été désorbée à l'issue de la formation du film.

Le polymère synthétisé par iCVD correspond à celui obtenu en masse. A notre connaissance, c'est la première fois que la croissance du P(ibMA) par iCVD est décrite dans la littérature. Pour confirmer que la structure chimique du P(ibMA) synthétisé en iCVD est bien la même que celle du P(ibMA) synthétisé en masse, une analyse par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) a été réalisée. Dans le cas du polymère synthétisé par iCVD, celui-ci a été retiré par grattage et n'a donc jamais été au contact d'un solvant autre que celui choisi pour la RMN. Les mesures ont été effectuées dans du chloroforme deutéré (CDCl_3). Les spectres sont représentés sur la **Figure 13**.

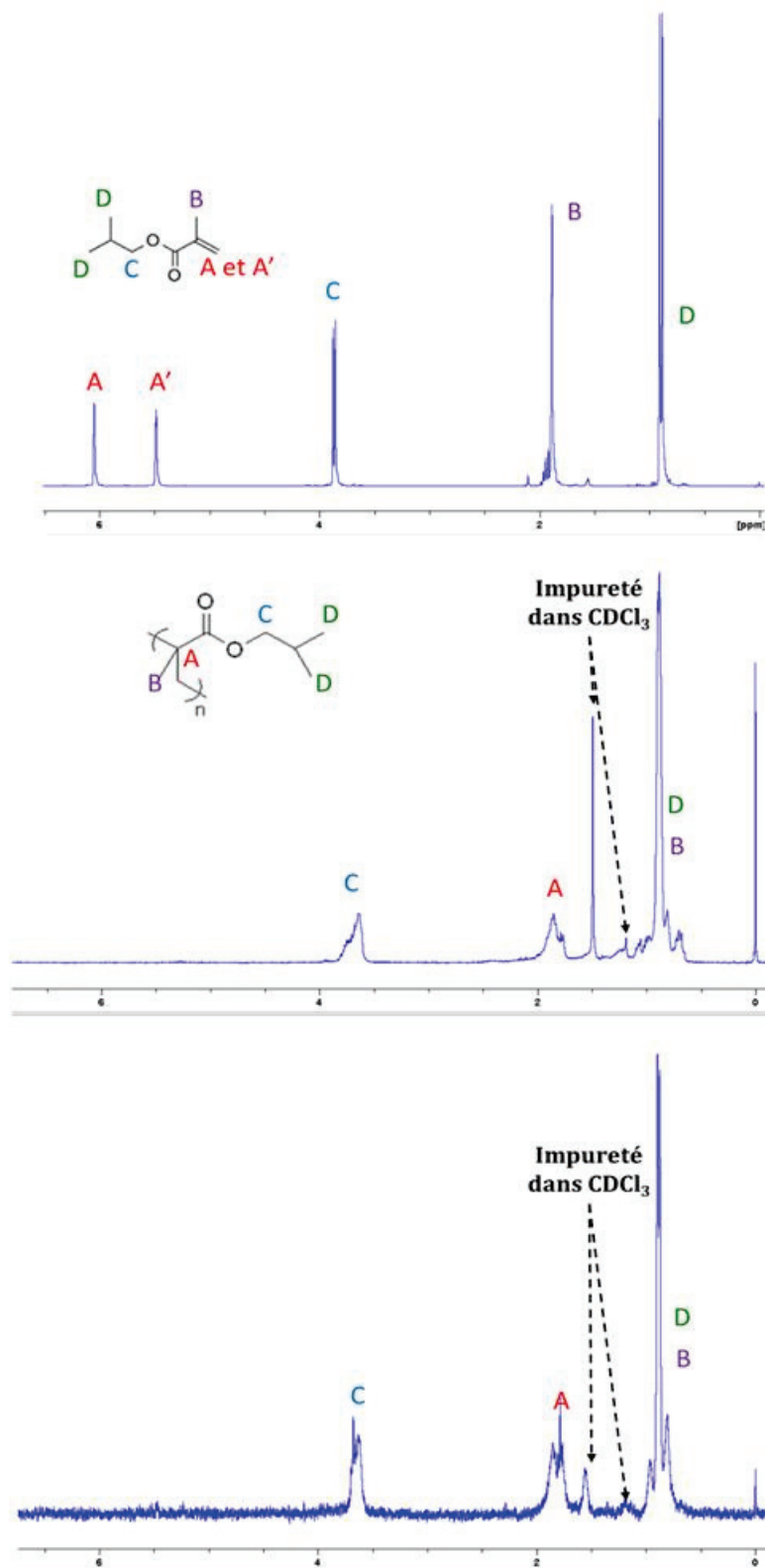


Figure 13 : Spectre RMN du proton réalisé dans CDCl₃ (nombre de scan : 16) du (1) monomère *ibMA*, (2) *P(ibMA)* synthétisé par *iCVD* et (3) *P(ibMA)* synthétisé en masse.

Le spectre RMN du monomère (méthacrylate d'isobutyle) est décrit sur la **Figure 13** (1). Les deux singulets à 6,1 et 5,5 ppm sont attribués aux protons vinyliques C=CH₂ (noté A et A'). Le signal à 3,8 ppm est attribué aux protons des méthylènes O-CH₂-C (noté C), et les singulets à 1,9

et 0,9 ppm sont attribués aux protons des CH_3 (notés B et D). Lors de l'analyse des spectres des deux polymères, les signaux caractéristiques du monomère, c'est-à-dire les signaux des protons vinyliques ne sont plus visibles. L'identification des protons du P(ibMA) est réalisée sur la **Figure 13** (2) et (3). Le signal large entre 1,6 et 2,2 ppm est attribué aux méthylènes de la chaîne principale C- CH_2 -C (noté A), le signal entre 3,6 et 3,8 ppm est attribué aux protons des méthylènes O- CH_2 -C (noté C), et le signal entre 0,6 et 1,1 ppm est attribué aux protons des CH_3 (notés B et D). Les protons des CH_3 notés B ne sortent pas exactement à la même valeur que pour le monomère en raison de la réaction de la double liaison vinylique. Les mêmes résonnances sont présentes et identifiées sur le spectre RMN du P(ibMA) synthétisé par iCVD. Les deux matériaux synthétisés ont donc la même composition chimique. La croissance de couches minces de P(ibMA) déposées dans ces conditions sur du silicium a été étudiée pour différentes durées de dépôts.

2.3.3.2 Evolution de l'épaisseur d'un film mince de P(ibMA)

Comme évoqué précédemment, la croissance en deux régimes en iCVD n'est pas un comportement souvent décrit dans la littérature. Pour vérifier si ce phénomène s'applique à la polymérisation d'autres méthacrylates, nous avons étudié la cinétique de croissance du P(ibMA) pour des durées de dépôt allant de 650 à 6000 s. Les dépôts ont été mesurés par ellipsométrie spectroscopie. Le modèle de Cauchy a été utilisé pour connaître l'épaisseur des couches et l'indice optique du matériau. L'indice de réfraction obtenu est de 1,462. L'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt est présentée sur la **Figure 14**.

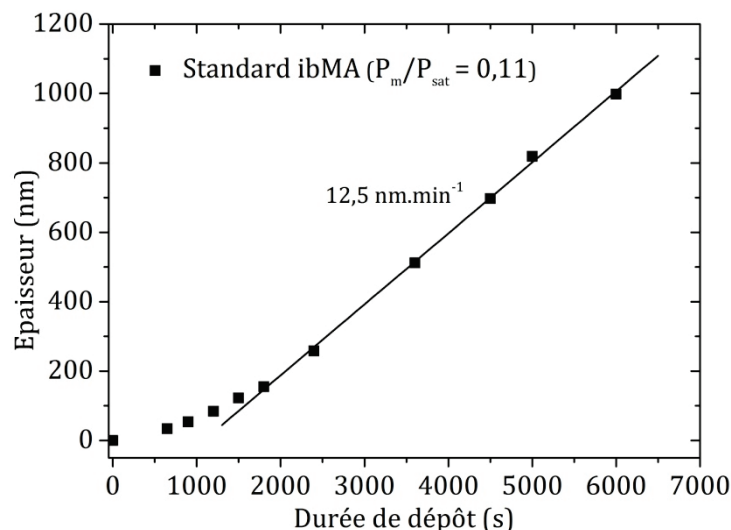


Figure 14 : Evolution de l'épaisseur des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD en fonction de la durée de dépôt. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "Standard ibMA".

La cinétique de dépôt se déroule toujours selon deux régimes. Pendant le premier régime de la croissance, l'épaisseur du dépôt synthétisé par iCVD augmente lentement avec la durée de

dépôt avant d'atteindre le second régime où la croissance devient linéaire et plus rapide. Le changement de régime s'opère après une durée de dépôt de 1800 s beaucoup plus importante que pour le P(npMA) (400 s). De plus, l'épaisseur à laquelle s'effectue la transition pour le P(ibMA) est également beaucoup plus élevée, de l'ordre de 130 nm ($130 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$). Ce retard avant le changement de régime et la vitesse de dépôt relativement faible de $12,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ dans le second régime peuvent s'expliquer par le faible P_m/P_{sat} employé (0,11). En effet, il a été reporté que lors de cinétiques de croissance de P(npMA) réalisées à différents P_m/P_{sat} , la durée de dépôt nécessaire au changement de régime augmente avec la diminution du ratio tandis que la vitesse du dépôt dans le second régime diminue avec la diminution P_m/P_{sat} .^[1,15] La vitesse de dépôt moyenne dépend ainsi du temps passé dans le premier régime et de la vitesse de croissance dans le régime permanent. Ces deux facteurs influencent dans le même sens la vitesse moyenne de dépôt : elle augmente avec le P_m/P_{sat} .

La cinétique de croissance du P(ibMA) présente donc le même profil que celle du P(npMA) bien que les conditions de dépôt (notamment le P_m/P_{sat}) soient différentes.

Tout comme pour le P(npMA), les caractéristiques des films de P(ibMA) déposés dans les deux régimes ont été étudiées afin de vérifier si le même matériau est obtenu dans les deux cas.

2.3.3.3 *Analyses des couches minces de P(ibMA)*

La composition chimique des couches minces de P(ibMA) a été analysée par spectroscopie infrarouge. Les spectres infrarouges pour des couches du premier et du second régime sont présentés sur la **Figure 15** (1). Les bandes de vibration sont les mêmes quelle que soit l'épaisseur analysée, seule leur intensité varie avec l'épaisseur du film. Le matériau synthétisé possède donc une empreinte chimique identique à tout moment de la croissance. Le calcul des aires des pics de C=O et de la bande des CH_x en fonction de l'épaisseur déposée est représenté sur la **Figure 15** (2). Tout comme pour le P(npMA), deux régimes sont visibles. Toutefois, le changement de pente est beaucoup moins marqué que pour ce dernier. Cette différence est probablement due à l'évolution des masses molaires des chaînes de polymère constituant le film.

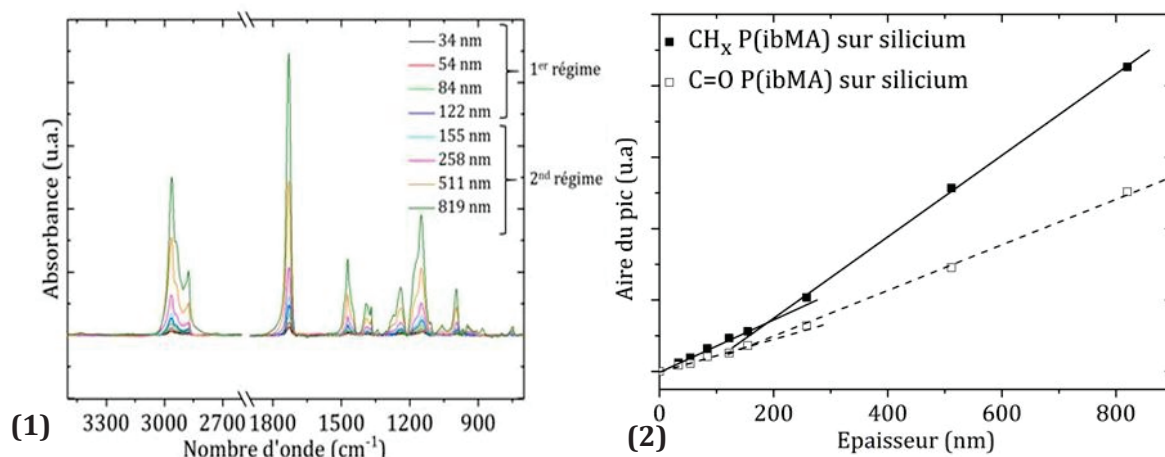


Figure 15 : (1) Spectres infrarouges pour un ensemble de films minces de P(ibMA) de différentes épaisseurs. (2) Evolution de l'aire des pics C=O et de la bande CH_x du P(ibMA) pour différentes épaisseurs. Les dépôts ont été réalisés selon le procédé "Standard ibMA"

Tout comme pour le P(npMA), la mesure en ellipsométrie des couches minces nous permet de connaître l'indice optique de notre matériau. Celui-ci est relativement stable pour des épaisseurs allant de 84 à 990 nm et a une valeur proche de 1,462 ($1,462 \pm 0.005$) (Figure 16). La stabilité de l'indice de réfraction suggère aussi une stabilité de la densité du film déposé.

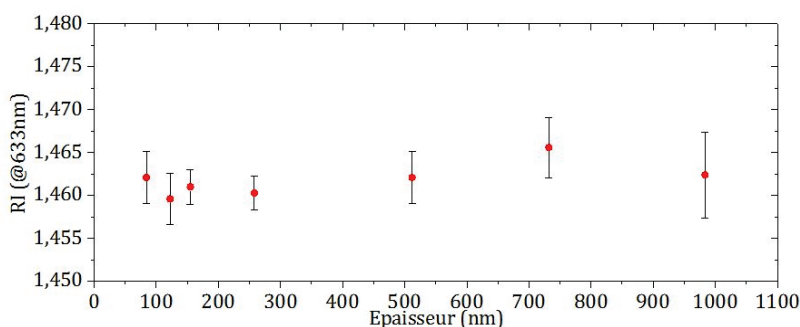


Figure 16: Evolution de l'indice de réfraction des couches minces de P(ibMA) en fonction de l'épaisseur déposée

Les couches minces déposées dans le premier ou le deuxième régime ont donc une composition chimique proches et le même indice optique. Pour mieux comprendre la présence d'un régime transitoire les films minces ont été analysés au niveau macromoléculaire. La masse molaire des chaînes de polymères de la couche mince a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

Mesure des masses molaires

Les films minces de P(ibMA) ont été préparés et analysés dans les mêmes conditions que celles décrites dans le paragraphe 2.3.2.2. Les évolutions de la masse molaire moyenne en

nombre et en masse en fonction de la durée de dépôt et de l'épaisseur déposée sont données sur la **Figure 17**.

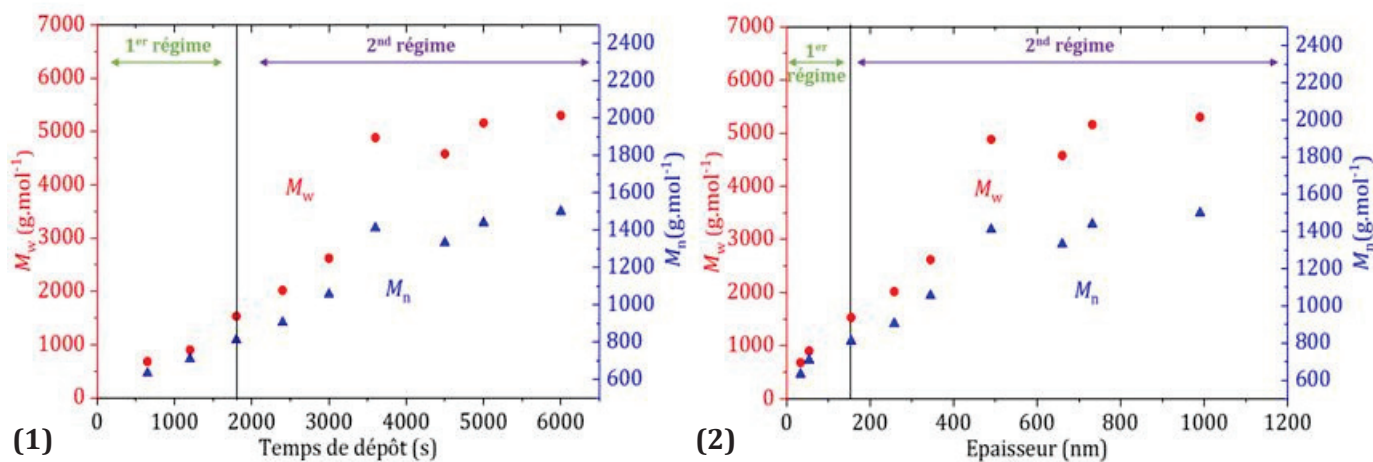


Figure 17: Evolution de la masse molaire moyenne en nombre M_n et en masse M_w des couches minces de P(ibMA) en fonction (1) de la durée de dépôt et (2) de l'épaisseur des films minces. Les masses molaires ont été calculées en utilisant une calibration PMMA. Les segments représentant les 1^{er} et 2nd régimes correspondent aux régimes obtenus en suivant l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt.

La masse molaire des films minces et épais n'est pas la même. L'évolution de la masse molaire présente, elle aussi, deux régimes. Au cours du premier régime, la masse molaire moyenne augmente avec l'épaisseur et la durée de dépôt. Arrive ensuite un régime permanent où la masse molaire se stabilise. Cette évolution est décalée par rapport aux régimes observés lors de l'étude de l'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt. En effet, concernant la cinétique de dépôt, le changement de régime s'opère aux alentours de 1800 s pour une épaisseur proche de 150 nm tandis que pour la masse molaire moyenne des chaînes, la stabilisation a lieu plus tardivement vers 3600 s et 500 nm.

Ce décalage a déjà été constaté pour la croissance du P(npMA) comme évoqué dans le paragraphe 2.3.2.2 et dans la littérature.^[15] Toutefois, les chaînes de polymères synthétisées n'ont pas la même longueur. Le P(npMA) est caractérisé par une M_w proche de 20000 g.mol⁻¹ tandis que le P(ibMA) possède une masse molaire moyenne beaucoup plus faible avec une stabilisation autour des valeurs : $M_w \approx 5000$ g.mol⁻¹ et $M_n \approx 1500$ g.mol⁻¹. Cet important écart peut s'expliquer par le faible P_m/P_{sat} employé pour le dépôt du P(ibMA) ($\approx 0,11$) par rapport à celui du P(npMA) ($\approx 0,4$). Cette observation est en accord avec la littérature, par exemple Lau et Gleason ont montré lors du dépôt du poly(acrylate de butyle) qu'en diminuant de manière importante le P_m/P_{sat} , la masse molaire moyenne en nombre diminuait de 15000 à 2300 g.mol⁻¹.^[17] Dans notre cas, les valeurs obtenus pour le P(ibMA) sont plus proches d'oligomères que de polymères et suggèrent des chaînes ne comportant qu'une dizaine d'unité de répétition. Toutefois, en regardant en détail les analyses des SEC, une évolution de la taille de chaînes synthétisées au

cours du dépôt est visible. La **Figure 18** représente l'évolution de la distribution des masses molaires pour des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD pour différentes épaisseurs.

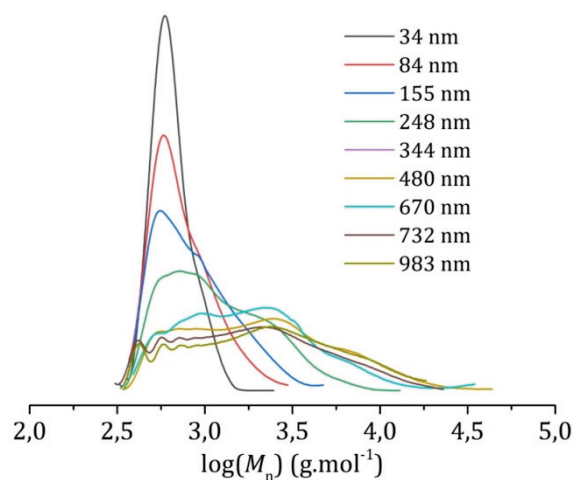


Figure 18: Evolution de la distribution de la taille des chaînes de P(ibMA) pour différentes épaisseurs de films minces

Pour les dépôts de faibles épaisseurs (<150 nm), la population majoritaire est constituée de chaînes de faibles masses molaires, aux alentours de 550 g.mol⁻¹ ($\log(M_n) \approx 2,70$). À partir du changement de régime (155 nm), des populations aux masses molaires plus importantes commencent à apparaître. La proportion de chaînes de faibles masses molaires diminue tandis que les populations de masses molaires plus fortes deviennent plus importantes. La polydispersité augmente avec la durée de dépôt jusqu'à se stabiliser. La croissance permet l'apparition de populations de chaînes aux masses molaires de plus en plus importante jusqu'à l'obtention d'une distribution de masses molaires finale qui, dans les conditions de dépôt utilisées, correspond à une valeur de M_n aux alentours de 10000 g.mol⁻¹. La valeur de masse molaire moyenne en nombre de cette population montre qu'une fois le plateau atteint, les chaînes synthétisées sont bien des polymères et non plus des oligomères. L'épaisseur avant le changement de régime étant relativement importante (130 nm), la présence des chaînes de faibles masses molaires influence de manière significative la valeur de la masse molaire moyenne en nombre.

Le gonflement de la couche mince de polymère.

L'évolution observée concernant les masses molaires pourrait se traduire soit par l'augmentation de la concentration en monomère soit par la diminution de la quantité disponible de radicaux. Le changement de vitesse de dépôt laisse plutôt supposer un changement dans la concentration en monomère. La pression relative en monomère étant constante dans la chambre au cours du dépôt, de même que la quantité de radicaux, la différence pourrait être reliée à la

nature chimique de la surface d'adsorption (substrat de silicium ou couche de polymère en formation). En effet, l'augmentation de la masse molaire des chaînes formées a lieu lorsqu'une couche de polymère a déjà été déposée sur le substrat. Le film mince pourrait donc modifier la quantité de monomères pouvant être adsorbée. Pour approfondir cette hypothèse, des études ont été réalisées par ellipsométrie-porosimétrie (décrit en annexe 4) afin d'étudier le comportement d'une couche mince soumise à du toluène gazeux. Le toluène a été utilisé pour mimer le monomère *ibMA* (celui-ci ne peut pas être introduit dans l'appareil de mesure). La réponse au toluène de couches minces de *P(ibMA)* synthétisées dans le premier et dans le deuxième régime, a été comparée dans le but de faire ressortir des différences d'adsorption suivant l'épaisseur du film mince. Les analyses sont représentées dans la **Figure 19**.

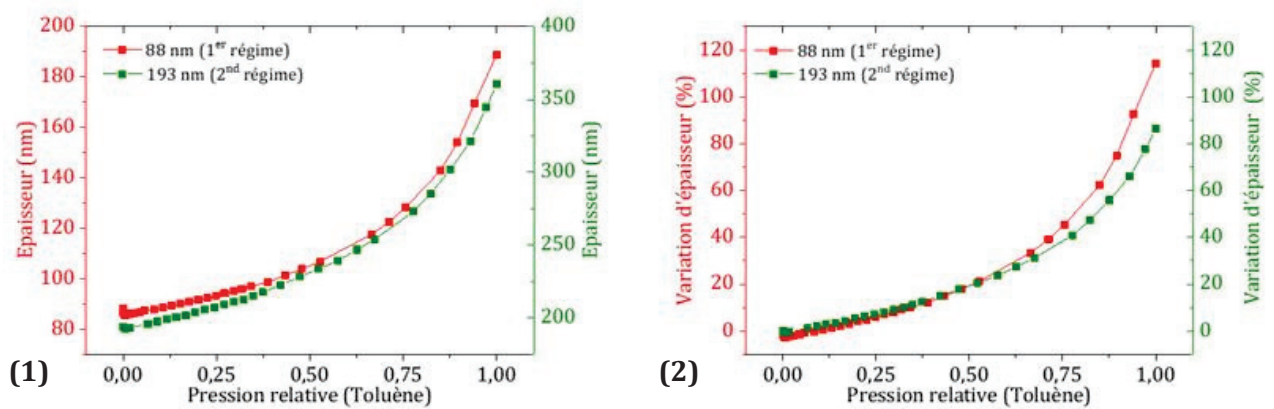


Figure 19 : (1) Evolution de l'épaisseur de deux films minces de *P(ibMA)* de 88 et 193 nm soumis à du toluène gazeux, (courbe d'adsorption) et (2) variation de l'épaisseur des deux couches minces de *P(ibMA)* soumises à du toluène gazeux (courbe d'adsorption).

La première courbe représente l'évolution de l'épaisseur des couches en fonction de la pression relative en toluène présente dans l'enceinte de mesure. L'augmentation de la concentration en toluène gazeux se traduit par une augmentation de l'épaisseur du film mince. Le toluène absorbé dans la couche provoque le gonflement de celle-ci. A partir de ces données, la variation d'épaisseur (ou pourcentage de gonflement) du film mince soumis au toluène peut être calculée. Les capacités de gonflement des deux couches sont relativement similaires. La couche du premier régime gonfle légèrement plus pour les très hautes valeurs de pression relative.

En considérant, que le toluène est un bon modèle pour l'absorption de *ibMA* dans la couche de polymère, on peut estimer qu'un gonflement similaire et indépendant de l'épaisseur du dépôt aura lieu pendant la polymérisation dans le réacteur iCVD.

L'étude de la croissance du *P(ibMA)* révèle un comportement similaire à celui du *P(npMA)* avec notamment l'existence de deux régimes de croissance. Le changement de vitesse de dépôt et l'augmentation de la masse molaire des chaînes laissent supposer une possible augmentation

de la concentration en monomère au cours du dépôt et plus particulièrement lors du premier régime. Afin de mieux comprendre le phénomène de croissance, l'influence du ratio des espèces monomères/amorceurs sur le polymère synthétisé va être étudiée.

2.3.3.4 Influence du flux d'amorceur sur les propriétés du polymère synthétisé

L'évolution de la masse molaire observée en fonction de la durée de dépôt et représentée sur la **Figure 17** évoque une augmentation de la concentration en monomère ou une diminution de la quantité de radicaux disponibles. Le tracé de la distribution des masses molaires en fonction des épaisseurs déposées suggère la formation d'une succession de populations ayant des masses molaires de plus en plus élevées jusqu'à l'obtention d'une population de masse molaire maximale. Pour vérifier l'impact de l'amorceur sur ce comportement, plusieurs dépôts de 3600 s (durée de dépôt permettant d'atteindre le plateau de stabilisation de M_w et M_n) ont été réalisés en faisant varier le ratio des débits de monomère et d'amorceur. Le ratio Monomère/Amorceur calculé représente le rapport des deux débits en sccm. Pour le dernier dépôt, la température des filaments a été diminuée afin de réduire la quantité de TBPO craqué et donc la formation de radicaux. Les conditions opératoires des dépôts effectués sont données dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Récapitulatif des différentes conditions opératoires et ratio Monomère/Amorceur

Ratio Monomère /Amorceur (M/A)	8	13	9,5	5	13
Débit d'ibMA (g.mol ⁻¹)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Débit d'ibMA (sccm)	22,85	22,85	22,85	22,85	22,85
Débit de TBPO (sccm)	3	1,8	2,5	5	1,8
P _{chambre} (Torr)	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Débit d'Argon (sccm)	60	60	60	60	60
Filament	3A (≈255°C)	3A (≈255°C)	3A (≈255°C)	3A (≈255°C)	2,7A (≈220°C)
T _{porte-substrat} (°C)	10	10	10	10	10
P _m /P _{sat}	0,115	0,119	0,118	0,114	0,119
Epaisseur (nm)	421	436	448	386	467

Les épaisseurs mesurées pour les différents dépôts sont du même ordre de grandeur et laissent supposer une cinétique de croissance similaire. D'après les valeurs, la condition opératoire ayant le flux de TBPO le plus important conduit à une croissance légèrement plus lente et celle au débit le plus faible à une croissance plus rapide. Toutefois, les cinétiques n'ayant

pu être réalisées pour toutes ces conditions opératoires, il n'est pas possible de savoir si cet écart est dû à un changement de la durée nécessaire pour passer du premier au deuxième régime ou à une diminution de la vitesse de dépôt dans le régime permanent.

L'évolution de la masse molaire moyenne en masse des polymères synthétisés pour différents ratios Monomère/Amorceur est représentée sur la **Figure 20**. Lorsque le flux d'amorceur diminue pour une température de filament constante, M_w augmente.

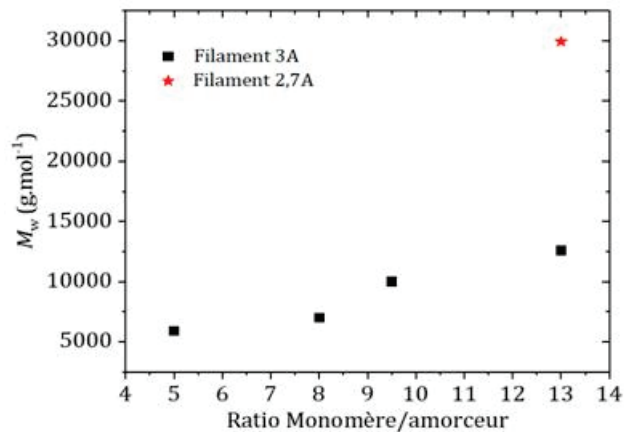


Figure 20 : (1) Evolution de la masse molaire moyenne en masse M_w des couches de P(ibMA) en fonction du ratio Monomère/Amorceur, avec (★) pour des filaments employés à 2,7A et (■) pour 3A.

Ce comportement est en accord avec plusieurs travaux réalisés par d'autres équipes comme ceux de Mao et Gleason sur le poly(méthacrylate de glycidyle).^[3] Dans ceux-ci, ils mettent en évidence une augmentation de la masse molaire des chaînes synthétisées de 30000 à 34000 g.mol⁻¹ pour un même procédé lorsque le ratio Monomère /Amorceur augmente de 0,5 à 1,2.

Par ailleurs, la température du filament joue un rôle encore plus important. En effet, dans leur étude, les masses molaires augmentent de 16000 à 30000 g.mol⁻¹, lorsque la température des filaments diminue de 250 à 210°C. L'impact primordial de la température du filament est aussi clairement visible dans notre cas. Si la masse molaire des chaînes de P(ibMA) augmente avec la diminution du flux d'amorceur, l'augmentation observée est bien plus importante lors du changement de température des filaments de 255 à 220°C, M_w variant de 13000 à 30000 g.mol⁻¹ avec un ratio M/A de constant. Cette modification conséquente de la masse molaire montre la sensibilité du procédé d'iCVD à la température du filament pour créer des radicaux.

Les résultats présentés ne tiennent compte que de la masse molaire moyenne en masse des couches minces analysées. Or, il s'avère qu'en raison de la large distribution des masses molaires, s'intéresser uniquement aux valeurs des masses molaires moyennes en nombre et en masse peut ne pas être totalement représentatif. La **Figure 21** représente la distribution des masses molaires des différents procédés.

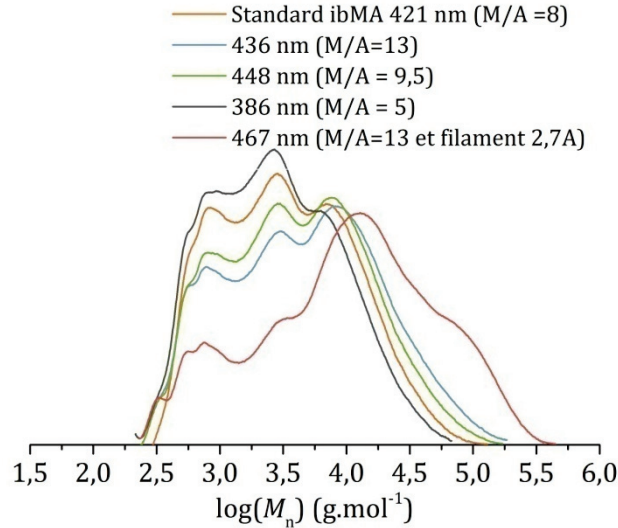


Figure 21: Evolution de la distribution des masses molaires de P(ibMA) pour différentes conditions de dépôt

Comme pour la cinétique du P(ibMA), on constate que même avec des valeurs de M_n et de M_w relativement faibles observées pour les dépôts avec des filaments à 255°C, des chaînes de masses molaires élevées sont synthétisées. Les distributions de masses molaires obtenues avec la même température des filaments sont relativement similaires. Lors des cinq conditions de dépôt, les distributions de masses molaires obtenues révèlent toujours les mêmes populations. La couche mince comporte donc des populations centrées autour des valeurs de $\log(M_n) = \{2,4, 2,7, 3,4, 4,2\}$. Toutefois, une évolution dans les différentes populations en fonction de la quantité d'amorceur injectée est visible. Plus le flux d'amorceur est faible, plus la proportion de chaînes de faibles masses molaires (aux alentours de $\log(M_n) \approx 2,7$ et $3,4$) diminue tandis que les dernières chaînes formées sont de hautes masses molaires. Néanmoins, c'est lors de la diminution de la température du filament que la plus grande modification de la distribution de la masse molaire s'opère. En effet, la quantité de chaînes de faibles masses molaires est bien plus faible et des masses molaires de l'ordre de $300000 \text{ g.mol}^{-1}$ sont atteintes. Les épaisseurs des deux dépôts ayant un ratio M/A de 13 sont relativement similaires (436 et 467 nm) et la faible différence d'épaisseur ne permet pas de justifier l'écart de distribution de masses molaires.

Finalement seule la proportion de chaque population et celle de la masse molaire la plus haute obtenue dans la couche évolue avec les changements de procédé. Il est donc possible que la formation de chaînes d'une masse molaire donnée soit conditionnée par la présence des chaînes déjà existantes.

Le paragraphe suivant rassemble toutes les données discutées au cours de ce chapitre dans le but de proposer un modèle détaillant la croissance d'un film mince par iCVD.

2.4 Modèle de croissance sur le silicium

Lors de l'étude de la croissance du P(npMA) et du P(ibMA) sur des substrats de silicium, une croissance en deux régimes a été constatée en mesurant la variation de l'épaisseur déposée en fonction de la durée de dépôt. Un comportement similaire, suivant un régime transitoire et un permanent, a été observé pour l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et en masse des chaînes formées en fonction de l'épaisseur. Cependant, les deux changements de régime (cinétique et masse molaire) ne s'opèrent pas pour la même durée de dépôt. Une proposition d'un mécanisme de croissance prenant en compte ces observations et qui vient affiner le précédent mécanisme proposé par Bonnet *et al.*^[15] est détaillée dans les paragraphes suivants.

2.4.1 Deux régimes de croissance

L'existence de deux régimes lors de la croissance d'une couche de P(npMA) ou de P(ibMA) par iCVD a été mis en évidence précédemment. D'après les analyses effectuées, le premier régime de la croissance est caractérisé par des films minces de faibles épaisseurs, composés de chaînes de faibles masses molaires et durant lequel la vitesse de dépôt est faible. Une fois une certaine épaisseur critique dépassée, un régime permanent dans lequel la vitesse de dépôt est bien plus élevée et les polymères synthétisés ont des masses molaires plus grandes s'installe. Par ailleurs, il a été montré dans la littérature que le film obtenu est continu et homogène très rapidement (< 7 nm) et bien avant le changement de régime pour le P(npMA).^[15] La composition chimique du film reste relativement similaire au cours de la croissance. Toutes ces observations laissent supposer un changement de la concentration en monomère à la surface, or cette concentration est régie par le ratio P_m/P_{sat} qui reste inchangé au cours du dépôt. C'est aussi le cas de tous les autres paramètres qui demeurent constants pendant la croissance.

Par ailleurs, l'étude du gonflement de la couche de P(ibMA) a permis de montrer que celle-ci a la capacité de stocker du monomère. La diffusion du monomère à travers la couche mince de polymère a déjà été évoquée comme un phénomène important pour expliquer les cinétiques de croissance des films minces de parylène.^[18,19] Rogojevic *et al.* ont comparé différents modèles qui prennent en compte uniquement la polymérisation se déroulant à la surface ou celle se déroulant à la fois à la surface et dans le film.^[18] Leur étude n'a cependant pas permis de totalement discréditer l'une des approches. Néanmoins, la diffusion des monomères p-xylène à travers le parylène est relativement faible en raison de la taille des monomères et des propriétés barrières reconnues du polymère.^[18,19] Dans le cas de la croissance de poly(méthacrylates) par

iCVD, il semble que le monomère puisse diffuser dans la couche, ce qui pourrait permettre une réaction à l'intérieur même du film.

Le modèle proposé, schématisé dans la **Figure 22**, repose sur l'influence de la nature de la surface visible par les espèces réactives. Durant les premiers instants de la croissance, la polymérisation est limitée par l'adsorption du monomère sur le substrat de silicium. La vitesse de dépôt du premier régime est par conséquent faible et les polymères synthétisés présentent de faibles masses molaires. Le film qui se forme commence à se gonfler en monomères augmentant ainsi la concentration en monomère proche de la surface. Ce phénomène va permettre la synthèse de polymères de masses molaires plus importantes et une vitesse de dépôt plus rapide jusqu'à atteindre une épaisseur critique (de l'ordre de 60 nm pour la croissance du P(npMA)). Une fois cette épaisseur critique atteinte, le deuxième régime commence. Dans celui-ci, la concentration en monomère est constante car le film mince en croissance se gonfle de monomère et joue le rôle de réservoir pour la polymérisation (lorsque le monomère présent dans le polymère est consommé, celui injecté dans le réacteur vient le remplacer). La quantité de monomères disponible pour la croissance étant plus importante que lors du premier régime, la vitesse de dépôt est plus rapide et constante. L'établissement d'une vitesse de dépôt constante suivi de la stabilisation de la masse molaire laissent suggérer l'obtention d'un milieu de polymérisation stable, une fois l'épaisseur critique dépassée. La polymérisation se déroulerait donc uniquement dans la partie de la couche proche de la surface sur une profondeur équivalente à l'épaisseur critique.

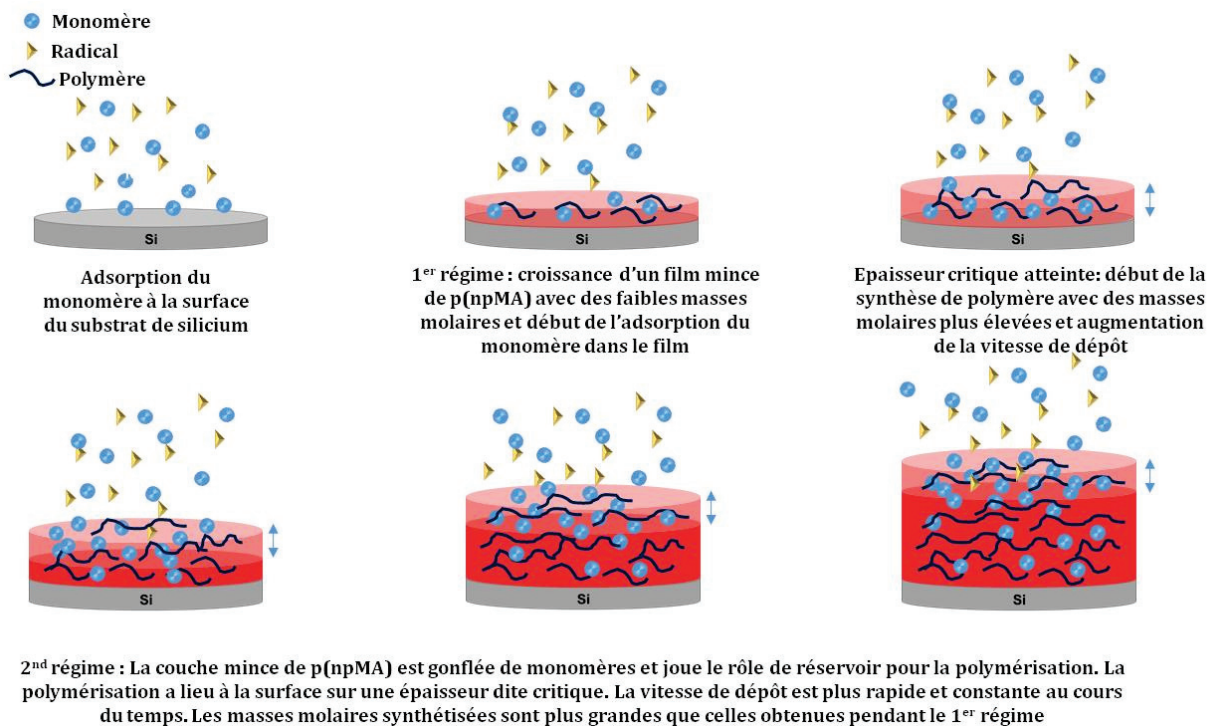


Figure 22 : Représentation du modèle de croissance.

Ce modèle semble compatible avec les différentes caractérisations des films minces de P(npMA) et de P(ibMA) décrites précédemment dans ce chapitre. Bonnet *et al.* ont d'ailleurs proposé un modèle de croissance similaire pour expliquer les deux régimes de croissance du P(npMA).^[15] Les travaux réalisés sur la croissance du P(ibMA) corroborent le modèle proposé. Il est possible d'envisager que le modèle proposé soit généralisable aux poly(méthacrylates) non réticulés.

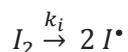
Par ailleurs, le décalage entre la stabilisation de la vitesse de croissance et celle des masses molaires peut être relié au fait que la mesure de la masse molaire moyenne se fait dans l'intégralité du film alors que la mesure de l'épaisseur ne reflète que l'état du film à l'instant t . Les faibles masses molaires formées au cours du premier régime diminuent donc la valeur de M_n jusqu'à ce qu'elles se retrouvent « noyées » dans les chaînes synthétisées dans le deuxième régime.

Cette explication rend partiellement compte du phénomène mais ne permet pas de comprendre la formation de différentes populations de masses molaires lors de la croissance. En effet, une fois le deuxième régime atteint, la concentration en monomère est supposée constante et le débit de radicaux demeure inchangé au cours du procédé. La distribution des masses molaires devrait donc être constante. Or, les populations finales présentent une distribution large multipopulée pour les deux polymères. Dans le cas du P(npMA), la distribution représentée précédemment dans la **Figure 11** révèle que, pour le dépôt de 78 nm et celui de 145 nm, la population ayant la plus grande masse molaire n'est toujours pas obtenue alors que le changement de régime au niveau cinétique a eu lieu pour une épaisseur proche de 60 nm. Un résultat similaire est observé pour le P(ibMA), lors du dépôt de 248 nm pour 2400 secondes, la population, ayant la plus grande masse molaire autour de $\log(M_n) = 3,9$ soit 8000 g.mol^{-1} , n'est pas encore visible alors que le changement de régime s'effectue autour de 1800 secondes pour 150 nm. Afin de mieux comprendre ces observations, des hypothèses quant aux phénomènes se déroulant sur le lieu de la croissance, c'est-à-dire dans la couche proche de la surface sur une profondeur équivalente à l'épaisseur critique, sont détaillées dans le paragraphe suivant.

2.4.2 Epaisseur critique : lieu de la polymérisation

Pour expliquer cette distribution, il faut prendre en considération le mécanisme de la polymérisation radicalaire (en ne considérant pas les réactions de transfert) donné dans la **Figure 23**. Les grandeurs k_i , k_p , et k_t correspondent respectivement aux constantes de vitesse d'amorçage, de propagation et de terminaison.

Amorçage :



Propagation :



Terminaisons :

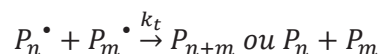


Figure 23 : Mécanisme réactionnel de polymérisation radicalaire, avec I_2 amorceur, I^\bullet radical, M monomère et P_n^\bullet les chaînes en croissance. Les constantes de vitesses k_i , k_p et k_t correspondent respectivement aux étapes d'amorçage, de propagation et de terminaison

Il a été montré dans la littérature pour plusieurs monomères, que lors de la polymérisation radicalaire conventionnelle, la viscosité du milieu et les masses molaires des chaînes synthétisées sont liées.^[20] Durant le premier régime, la concentration en monomère augmente ainsi que la masse molaire des chaînes. Cette augmentation de masses molaires va entraîner une augmentation de la viscosité. Or, celle-ci va influencer la diffusion des espèces et plus particulièrement celles des macro-radicaux en croissance.

Par ailleurs, il est généralement admis que l'étape de terminaison est contrôlée par la diffusion des espèces.^[21] L'étape de terminaison reposant sur la réaction de deux macro-radicaux en croissance, Benson et North ont proposé le mécanisme illustré dans la **Figure 24** pour expliquer la dépendance de l'étape de terminaison à la diffusion des espèces.^[22,23] Celui-ci suggère que pour que la terminaison se produise, deux macro-radicaux doivent d'abord entrer en contact, ce qui nécessite une translation de ces derniers dans le milieu (étape 1). Une fois ce contact établi, une réorientation segmentaire des deux macro-radicaux doit se produire (étape 2) pour amener les deux extrémités réactives à proximité. La troisième et dernière étape comprend la réaction de terminaison en elle-même, dans laquelle les deux radicaux sont annihilés.

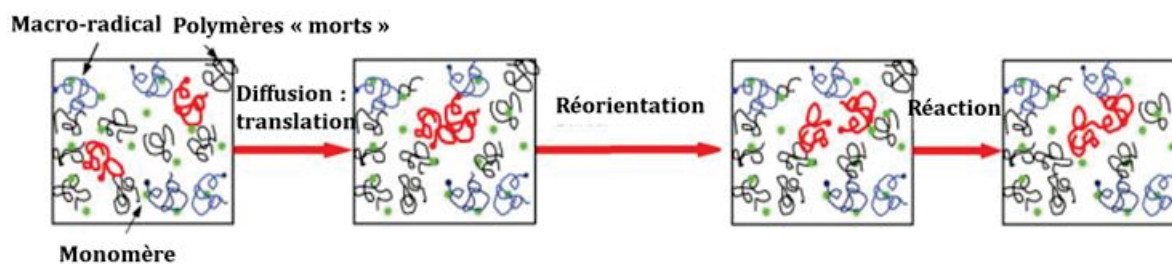


Figure 24: Mécanisme de Benson et North représentant les trois étapes nécessaires au mécanisme de terminaison : (1) Diffusion des macro-radicaux pour qu'ils se rencontrent (translation), (2) réorientation des macro-radicaux pour que leurs deux extrémités réactives se rencontrent et (3) pour finir la réaction entre les deux fonctions provoquant la « mort » de la chaîne.

Ce modèle est une bonne approximation des étapes se produisant mais à mesure que la conversion augmente, la formation des macro-radicaux et de chaînes mortes rend la diffusion des macro-radicaux beaucoup plus difficile que celle des monomères. Plusieurs travaux réalisés sur les acrylates et les méthacrylates ont étudié l'impact de la longueur des chaînes sur k_t dans des milieux dilués (**Figure 25**). La valeur de k_t diminue très rapidement jusqu'à une longueur de chaîne limite et devient ensuite moins dépendante de celle-ci.^[24, 25, 26] De plus, Achilias, dans ses travaux, met en évidence une diminution de k_t avec la conversion du monomère.^[27]

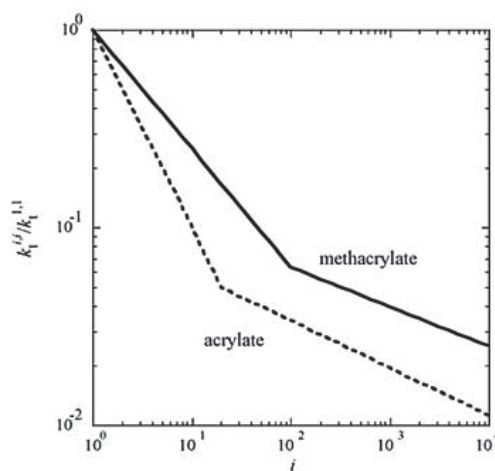


Figure 25: Evolution de la constante de terminaison en fonction de la longueur des chaînes pour les méthacrylates et les acrylates, avec $k_t^{i,i}$ la constante de terminaison pour des chaînes de longueur i , $k_t^{1,1}$ la constante de terminaison pour une conversion nulle et i la longueur des chaînes (ou nombre d'unités monomères présentes dans la chaîne)^[24]

En tenant compte de ces informations, il apparaît que k_t est très impactée par le milieu de réaction et plus particulièrement par la viscosité, la conversion et la taille des chaînes. Or, les autres étapes du mécanisme et notamment la propagation sont bien moins influencées par ces facteurs.^[27] En effet, Moritz^[17] ainsi que Wisnudel et Torkelson^[28] expliquent que la masse molaire des polymères du milieu et la viscosité n'influencent que très peu la diffusion des

monomères et des molécules de faibles masses molaires contrairement à celle des polymères en croissance.

Une hypothèse quant au phénomène observé en iCVD, est qu'une fois une certaine masse molaire atteinte à la fin du premier régime, la viscosité du milieu va graduellement augmenter. Cette augmentation va diminuer la mobilité des chaînes en croissance et donc, pour les macro-radicaux leur possibilité de se rencontrer pour réagir entre eux. La formation d'une première population au changement de régime de l'ordre de $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le P(ibMA) va engendrer une population de masse molaire plus importante et ainsi de suite jusqu'à une stabilisation de la distribution.

L'augmentation de la concentration en monomère permet la synthèse d'un polymère avec des masses molaires plus élevées et entraîne une évolution de la viscosité durant le premier régime. Ce phénomène pourrait expliquer la diminution de k_t et la formation de chaînes de masses molaires plus élevées au début du second régime. Néanmoins, l'existence d'une large distribution finale des masses molaires comportant plusieurs populations suggère un gradient de la concentration en monomère ou de la viscosité dans le milieu de polymérisation. Si l'évolution des masses molaires impacte les réactions de terminaisons, son influence sur la diffusion des monomères est faible. La mesure en ellipsométrie-porosimétrie montre d'ailleurs que le toluène et donc probablement le monomère pourrait diffuser dans la totalité de la couche. Toutefois, dans le modèle proposé, la réaction ne se produit que sur une certaine profondeur. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature par Ganguli *et al.* pour la croissance de film mince de parylène.^[29] Dans leur cas, ils supposent que la concentration en monomère est maximale à la surface puis décroît jusqu'à être négligeable à une certaine profondeur à cause d'une limitation de la diffusion. Cette disparité dans la concentration permet, grâce à l'action combinée des réactions à la surface du film et dans une profondeur proche de la surface, d'expliquer la croissance du film de parylène.

En iCVD, un gradient dans la concentration en monomère pourrait aussi exister dans le film. La plus grande concentration en monomère se trouverait proche de la surface, dans la fraction de la couche où les masses molaires seraient les plus faibles en raison du flux important de radicaux. La concentration en monomère diminuerait ensuite avec la profondeur jusqu'à la fin de l'épaisseur critique où la concentration en monomère présente dans la couche deviendrait constante mais négligeable par rapport à la fraction contenu dans la partie proche de la surface de la couche. En effet, l'étude de la variation de fréquence de la microbalance à Quartz (QCM) présente dans la chambre révèle que la quantité de monomère désorbée à la fin du procédé de dépôt « standard npMA 2 » est constante quelle que soit l'épaisseur déposée ($\Delta F = 43 \pm 2 \text{ Hz}$) (**Figure 26 (2)**). L'évolution de la fréquence de vibration au cours du dépôt est représentée dans la **Figure 26 (1)**. La réponse en fréquence obtenue révèle que le comportement de la couche de

P(npMA) déposée sur le QCM est identique pour toutes les épaisseurs étudiées, les numéros à côté des dépôts correspondent à l'ordre de réalisation de ceux-ci. La quantité de npMA adsorbé dans la couche lors de la stabilisation des flux est la même pour les différents dépôts comme le montre la variation rapide de la fréquence aux alentours de 250 s tout comme la vitesse de dépôt qui est caractérisée par la pente observable à partir de 500 s. De plus, l'ensemble des dépôts ayant été réalisés sur le même QCM, l'épaisseur de P(npMA) présente dessus est de plus en plus importante. De ce fait, la fraction de monomères désorbés aurait dû augmenter avec l'épaisseur déposée et donc le nombre de dépôts si le monomère était réparti de manière homogène dans toute la couche.

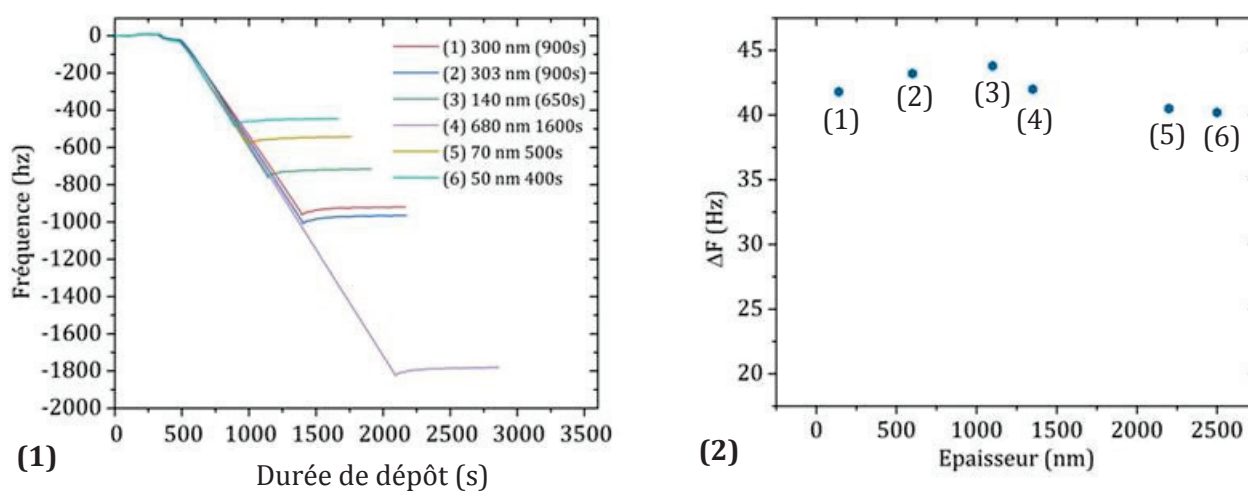


Figure 26 : (1) Variation de la fréquence de la microbalance à quartz initialement disposée à côté du substrat de silicium dans le réacteur en fonction du temps lors de la polymérisation par iCVD du npMa (les numéros à côté des dépôts correspondent à l'ordre de réalisation de ceux-ci) (2) Variation de la fréquence mesurée lors de la désorption à la fin du dépôt. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette « Standard npMA 2 »

Dans le cas où la croissance n'est pas limitée par la quantité de radicaux, la synthèse est limitée par la concentration en monomère à la surface. Cette limitation combinée à l'évolution de la distribution des masses molaires laisse supposer le mécanisme suivant :

- Lors du premier régime, la formation du film en croissance permet la création d'un réservoir de monomères et entraîne l'augmentation de la concentration en monomère. La vitesse de dépôt et les masses molaires synthétisées augmentent au cours du temps.
- Lorsque l'épaisseur critique est atteinte, la polymérisation se déroule à la surface du film. La quantité de monomères disponibles pour la polymérisation est ensuite considérée comme constante.
- Lors du début du second régime, l'augmentation précédente de la concentration a permis la synthèse de plus longues chaînes de polymères. La présence de ces dernières va

augmenter la viscosité locale du film et diminuer ainsi la mobilité des chaînes et donc les réactions de terminaisons. Ce phénomène va permettre la synthèse de polymères de masses molaires plus importantes jusqu'à l'obtention d'une distribution finale de masses molaires. A l'intérieur de la portion de la couche où se déroule la polymérisation, la concentration en monomère diminue avec la profondeur provoquant une augmentation de la viscosité et la diminution de k_t . Ce gradient permet de synthétiser des masses molaires plus grandes dans le régime permanent. La diffusion du monomère étant peu impactée par la masse molaire des chaînes, la vitesse de croissance demeure constante sauf aux limites inférieures de la couche où la polymérisation s'arrête, ce qui permet la conservation d'un milieu de réaction stable dans le second régime. La **Figure 27** reprend les hypothèses du déroulement de la polymérisation dans l'épaisseur critique.

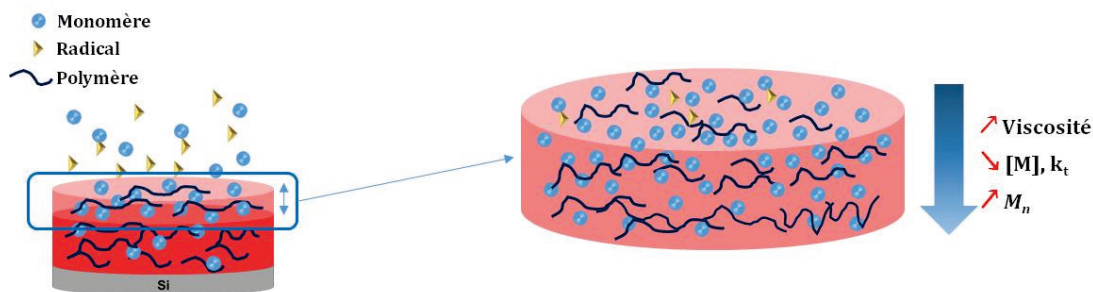


Figure 27 : Représentation de l'évolution de la polymérisation dans la portion de la couche équivalente à l'épaisseur critique proche de la surface où se déroule la polymérisation pendant le second régime

En accord avec le mécanisme proposé, la couche mince de polymère formée durant le premier régime va servir à créer un milieu stable de polymérisation pour la croissance de film mince de poly(méthacrylate). Ainsi, une croissance redémarrée sur un film uniforme et ayant une épaisseur supérieure à l'épaisseur critique devrait reprendre directement dans le second régime.

2.5 La croissance polymères sur polymères

Le modèle de croissance décrit dans le paragraphe précédent repose sur deux grandes hypothèses qui sont la formation d'une couche d'une épaisseur critique qui permet de changer de régime et l'action du polymère comme réservoir de monomère. Pour vérifier ces hypothèses, les croissances du P(ibMA) et du P(npMA) ont été étudiées sur des sous-couches de polymères pré-déposées.

2.5.1 Choix des sous-couches étudiées

Pour étayer la compréhension du mécanisme de croissance, deux types de sous-couches ont été étudiées : des sous-couches ayant une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique (sous-couche du 1^{er} régime) et d'autres supérieures (sous-couche du 2nd régime). Ces sous-couches sont des dépôts de P(ibMA) et de P(npMA) réalisés par iCVD, qui ont ensuite été analysés (mesurés en infrarouge et en ellipsométrie) avant d'être utilisés dans l'iCVD pour la suite de l'étude.

Pour l'étude du P(ibMA), la première sous-couche sélectionnée a une épaisseur d'environ 33 nm (650 s). La deuxième sous-couche correspond au début du second régime avec une épaisseur d'environ 160 nm (1800 s).

Pour le P(npMA), les deux sous-couches étudiées sont synthétisées dans le second régime afin de vérifier que, pour deux sous-couches provenant d'un même régime, le comportement obtenu est identique. La première possède une épaisseur de 135 nm (durée de dépôt de 650 s) et la seconde une épaisseur de 300 nm (durée de dépôt de 900 s). Les dépôts ont été réalisés selon les conditions opératoires « standard npMA 2 ».

Enfin, la croissance du P(ibMA) sur une sous-couche de P(npMA) d'une épaisseur de 120 nm a été étudiée. L'épaisseur de la sous-couche de P(npMA) a été choisie pour être inférieure à l'épaisseur critique du P(ibMA) et supérieure à celle du P(npMA) afin de vérifier si l'épaisseur critique est une caractéristique du polymère en croissance ou de la sous-couche.

L'objectif de cette étude est de voir comment reprend la croissance de la couche de polymère lorsque celle-ci est séquencée.

2.5.2 Croissance sur une sous-couche du premier régime

Sept plaques de Si ont été revêtues d'une sous-couches de P(ibMA) d'épaisseur de 33 nm (33 ± 1 nm). Avant d'être réintroduites dans l'iCVD, les plaques ont été pré-mesurées par infrarouge et par ellipsométrie. Lors de l'étude de la croissance du P(ibMA) sur ces substrats, l'épaisseur de la sous-couche a été retranchée à la mesure effectuée à la fin du procédé de sorte à ne tenir compte que de la quantité de matière supplémentaire déposée. Les épaisseurs et les durées de dépôt ont été prises en compte comme schématisé dans la **Figure 28**.

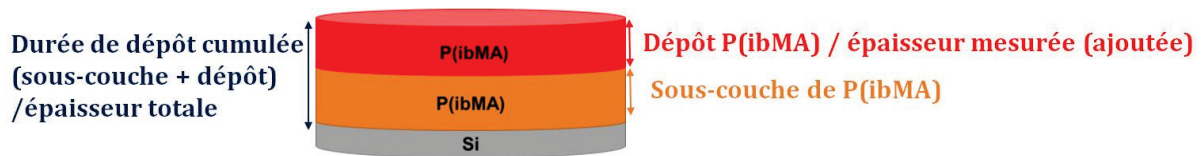


Figure 28 : Représentation de la répartition des épaisseurs pour la croissance séquentielle de P(ibMA)

Une plage de durée de dépôt allant de 250 à 3600 s a été choisie pour cette étude. Elle permet d'obtenir une gamme s'étendant de 900 à 4250 s en prenant en compte la sous-couche et la durée du dépôt de la surcouche de polymère. Le graphe représenté sur la **Figure 29** compare les cinétiques de dépôt du P(ibMA) sur un substrat de silicium vierge et sur un silicium fonctionnalisé avec une couche de P(ibMA).

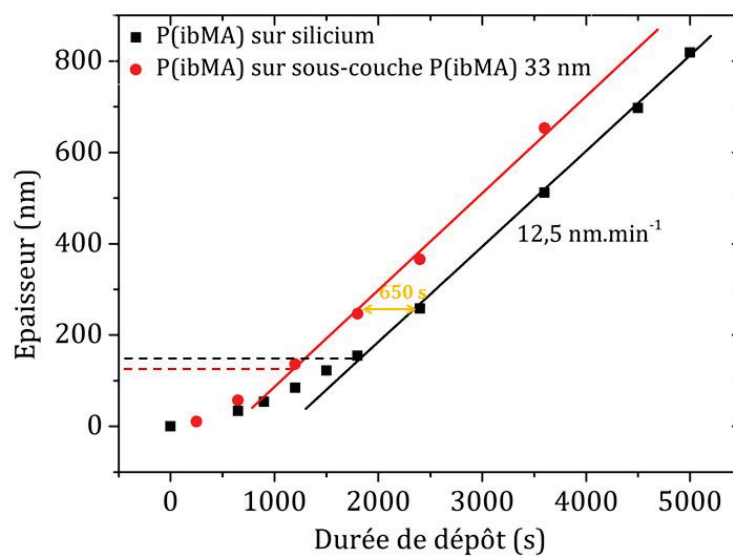


Figure 29 : Evolution de l'épaisseur des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD sur du silicium (■) et sur une sous-couche de P(ibMA) de 33 nm (●) en fonction de la durée de dépôt. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "standard ibMA".

La cinétique de croissance du P(ibMA) sur une sous-couche du premier régime a un comportement similaire à celle observée sur le silicium. Un régime transitoire, durant lequel la croissance est plus lente, est présent avant l'obtention d'un régime permanent. Au cours du second régime, la vitesse de dépôt est la même sur le silicium que sur la sous-couche de P(ibMA). Toutefois, le premier régime est beaucoup plus court que sur Si et le changement s'effectue aux alentours de 1200 s. L'épaisseur de changement de régime est aussi impactée, sa valeur se situe aux alentours de 120 nm contre 150 nm sur du silicium vierge. Cette différence d'épaisseur (30 nm) correspond à celle de la sous-couche (33 nm). On peut donc considérer que les deux cinétiques sont identiques mais décalées de 650 s et 30 nm. L'évolution de l'épaisseur de la couche totale en fonction d'une durée de dépôt totale (sous-couche + procédé) est comparée à celle obtenue sur silicium, sur la **Figure 30**. Les deux courbes sont superposées, ce qui confirme

qu'en tenant compte de la totalité de la couche, la cinétique étudiée auparavant dans ce chapitre est retrouvée.

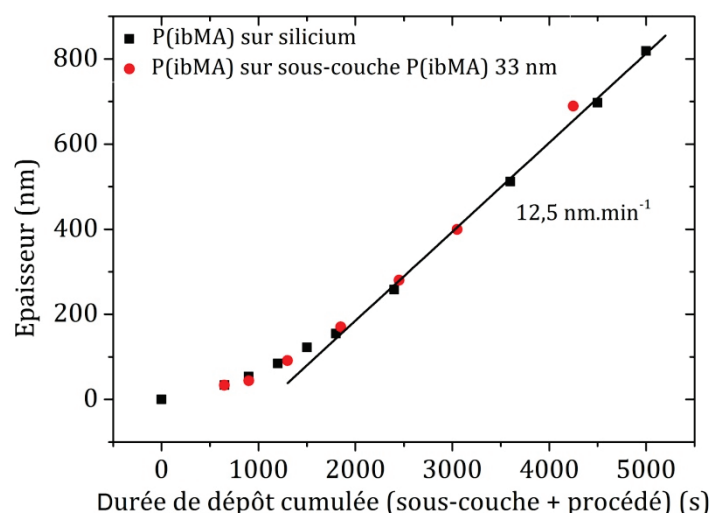


Figure 30 : Evolution de l'épaisseur des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD sur du silicium (■) et l'épaisseur totale de la couche déposée sur une sous-couche de P(ibMA) de 33 nm (●) (épaisseur du dépôt + sous-couche) en fonction de la durée de dépôt. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "standard ibMA".

Au vu de ces résultats, il semble donc que la croissance de la couche reprend là où elle a été stoppée. Une comparaison des spectres infrarouges des deux matériaux (celui synthétisé en une seule fois et celui synthétisé en deux fois) a été réalisée. Deux exemples de spectres infrarouges pour des couches d'épaisseurs similaires (258 vs 280 nm) sont donnés en **Figure 31** (1). Les mêmes bandes de vibrations sont observées entre les deux matériaux. En particulier, les aires de la bande des CH_x et celle du pic de C=O sont en accord avec celles mesurées sur silicium comme indiqué sur la **Figure 31** (2).

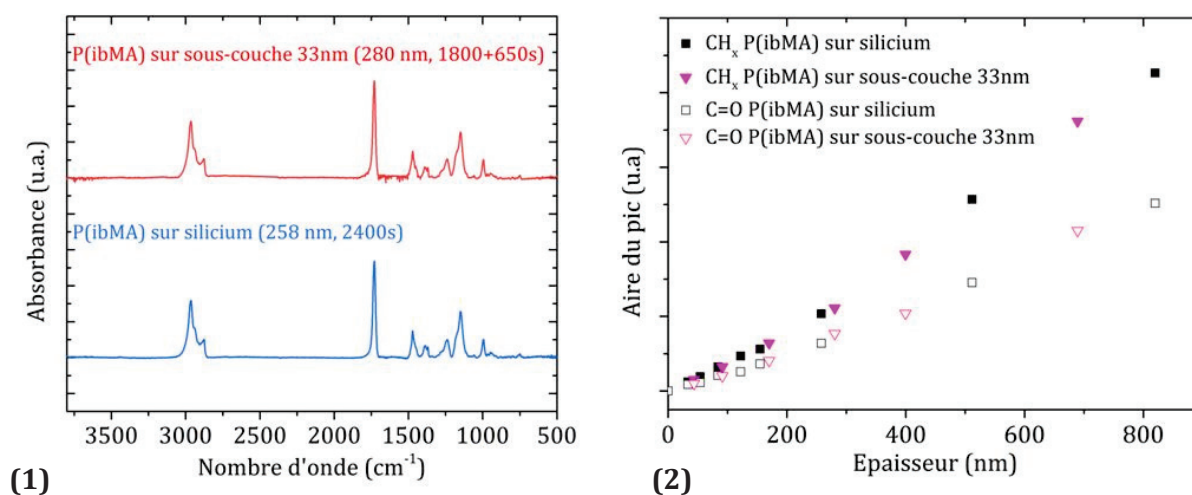


Figure 31 : (1) Spectres infrarouges de films minces de P(ibMA) déposés sur une sous-couche de 33 nm de P(ibMA) et sur du silicium. (2) Evolution de l'aire des pics C=O et de la bande CH_x du P(ibMA) pour différentes épaisseurs. Les aires des couches mesurées sur la sous-couche correspondent à celles de l'épaisseur et de la couche totale.

2.5.3 Croissance sur une sous-couche du second régime

La croissance du P(npMA) et du P(ibMA) sur des sous-couches provenant respectivement de leur second régime de croissance a également été étudiée.

2.5.3.1 Croissance du P(ibMA)

Pour compléter les résultats obtenus avec la croissance du P(ibMA) sur une sous-couche de 33 nm, une étude similaire a été réalisée sur des sous-couches de 160 nm de P(ibMA) (160 ± 7 nm). Comme décrit précédemment, les sous-couches ont été pré-mesurées par infrarouge et par ellipsométrie avant d'être utilisées comme substrats. Les durées de dépôts étudiées sont comprises entre 250 et 2400 s, ce qui permet d'obtenir une gamme s'étendant de 2050 à 4200 s en prenant en compte la formation de la sous-couche et la durée de dépôt de la surcouche de polymère. La cinétique de la croissance de la surcouche de P(ibMA) (**Figure 32(1)**) et celle de la couche totale (**Figure 32(2)**) sont comparées à la cinétique de croissance sur silicium.

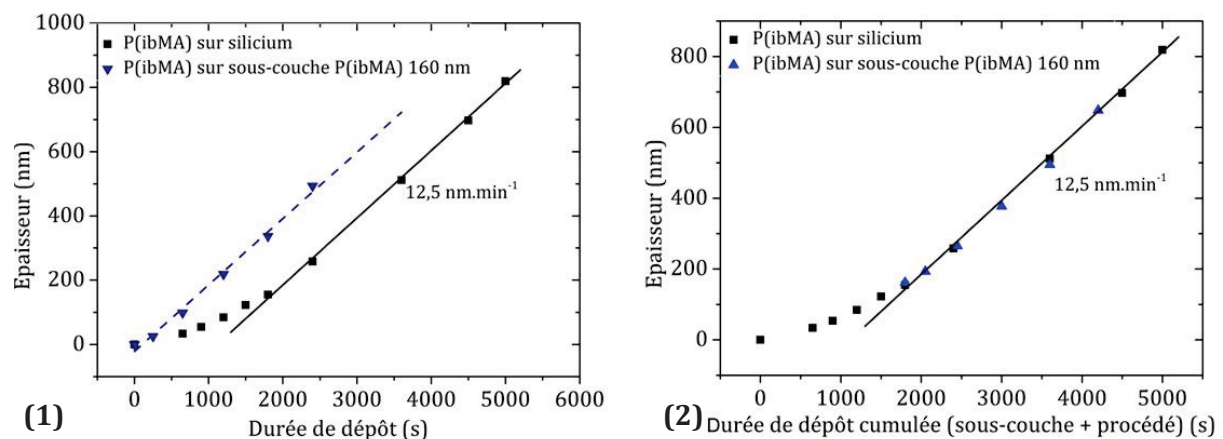


Figure 32 : (1) Evolution de l'épaisseur des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD sur du silicium et l'épaisseur la couche déposée sur une sous-couche de P(ibMA) de 160 nm en fonction de la durée de dépôt. (2) Evolution de l'épaisseur des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD sur du silicium et l'épaisseur totale de la couche déposée sur une sous-couche de P(ibMA) de 160 nm (épaisseur du dépôt + sous-couche) en fonction de la durée de dépôt cumulée. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "standard ibMA".

La cinétique de croissance du P(ibMA) sur une sous-couche de 160 nm ne possède qu'un seul régime de croissance pendant lequel l'évolution de l'épaisseur est linéaire avec la durée de dépôt. Celui-ci est équivalent au second régime de la cinétique sur silicium et possède aussi une vitesse de dépôt de 12,5 nm.min⁻¹. La croissance de la surcouche commence directement dans le second régime et la cinétique tenant compte de la totalité de la couche déposée est aussi superposable à la cinétique sur silicium, confirmant le fait que la croissance reprend là où elle s'est arrêtée. Cette expérience révèle aussi que le premier régime observé sur silicium n'est pas

dû à une période de stabilisation des paramètres procédés de l'équipement. En effet, dans ce cas de figure, il serait aussi visible dans cette configuration.

L'analyse des couches par infrarouge présentée sur la **Figure 33** concorde avec les résultats obtenus pour la croissance sur une sous-couche du premier régime. La composition chimique du matériau est la même qu'il soit déposé en une ou en plusieurs fois.

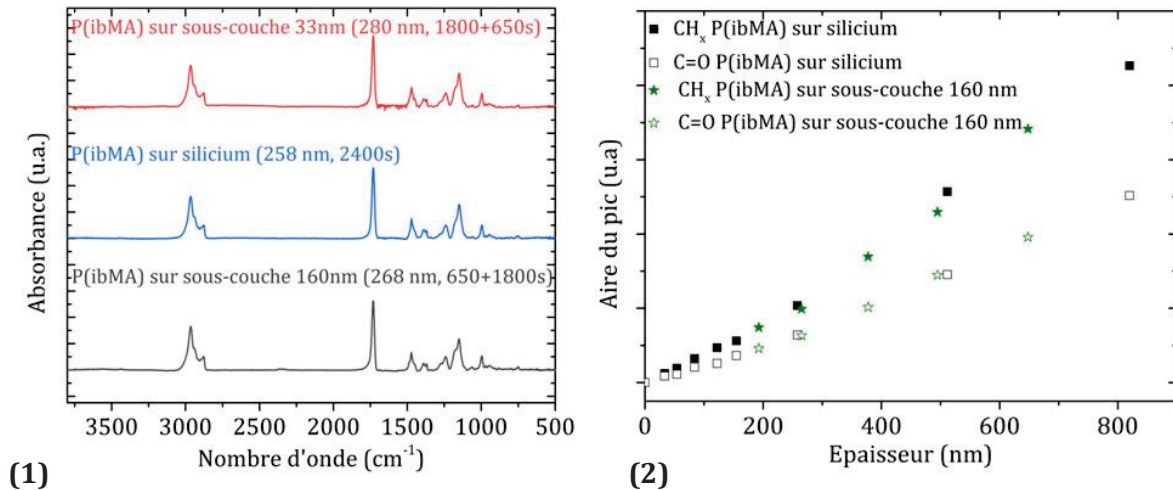


Figure 33 : (1) Spectres infrarouges de films minces de P(ibMA) déposés sur une sous-couche de 33 nm de P(ibMA), sur une sous-couche de 160 nm de P(ibMA) et sur du silicium. (2) Evolution de l'aire des pics C=O et de la bande CH_x du P(ibMA) pour différentes épaisseurs. Les aires des couches mesurées sur la sous-couche correspondent à celles de l'épaisseur et de la couche totale.

En résumé, l'étude de la croissance du P(ibMA) sur une sous-couche de P(ibMA) montre que la croissance reprend là où elle s'est arrêtée et que, si l'épaisseur critique est dépassée, la croissance commence directement dans le second régime. Si ce n'est pas le cas, le changement a lieu au moment où l'épaisseur totale de la couche (sous-couche + couche en cours du croissance) dépasse l'épaisseur critique. Pour confirmer ces observations, une étude similaire a été réalisée avec le P(npMA).

2.5.3.2 Croissance du P(npMA)

Pour la croissance du P(npMA), deux épaisseurs issues du second régime ont été choisies comme sous-couches. Pour la première sous-couche étudiée, les épaisseurs mesurées pour les différents films minces sont aux alentours de 305 nm (305 ± 5 nm). Les substrats avec sous-couches préalablement mesurées sont ensuite introduits dans l'iCVD. Les durées de dépôt des procédés réalisées sur les sous-couches sont comprises entre 60 et 700 s. Les cinétiques de croissance du P(npMA) sur la sous-couche en prenant en compte soit la surcouche soit la couche entière sont respectivement comparées à celle sur silicium dans la **Figure 34**.

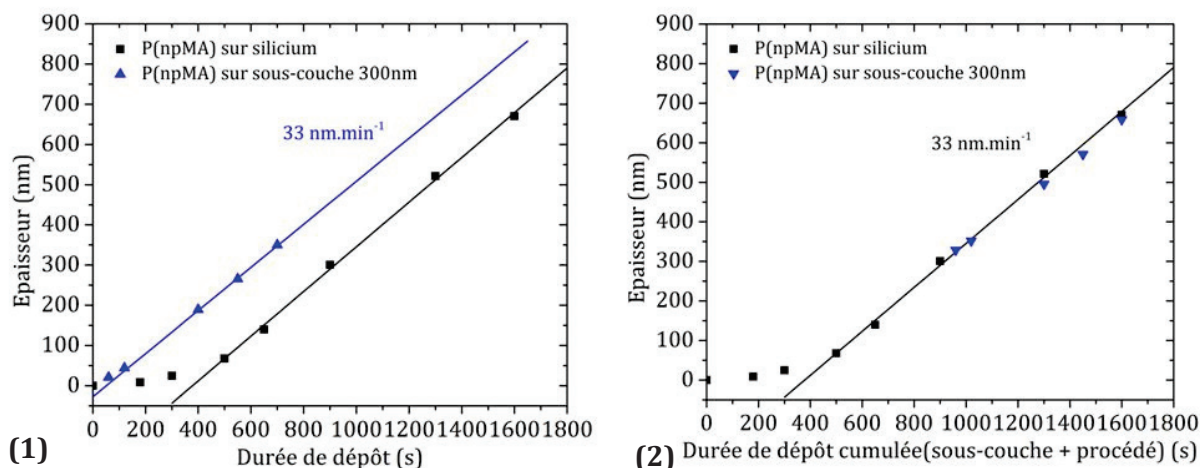


Figure 34 : 1) Evolution de l'épaisseur des films minces de P(npMA) déposés par iCVD sur du silicium et l'épaisseur la couche déposée sur une sous-couche de P(npMA) de 300 nm en fonction de la durée de dépôt. (2) Evolution de l'épaisseur des films minces de P(npMA) déposés par iCVD sur du silicium et l'épaisseur totale de la couche déposée sur une sous-couche de P(npMA) de 300 nm (épaisseur du dépôt + sous-couche) en fonction de la durée de dépôt. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "standard npMA 2".

Le résultat observé est similaire à celui obtenu avec l'ibMA. En effet, la croissance de la surcouche de P(npMA) redémarre directement dans le second régime et l'épaisseur totale déposée, sous-couche plus le dépôt, est en accord avec la cinétique de dépôt sur silicium. Toutefois, un très léger temps de stabilisation semble nécessaire, il est possible de supposer qu'il s'agisse de l'état transitoire lié au volume de la chambre et au temps de stabilisation du flux de TBPO (environ 10 secondes). Celui-ci serait moins visible lors de l'étude de la croissance du P(ibMA) en raison de la vitesse de dépôt plus faible dans le second régime et donc des durées de dépôt plus longues testées.

Les résultats de la croissance sur la sous-couche de 300 nm sont en accord avec ceux du P(ibMA). Pour compléter nos travaux, une expérience similaire sur des sous-couches (du second régime) de 140 nm (140 ± 3 nm) a été réalisée. Les cinétiques obtenues (surcouche et totale) sont représentées sur la **Figure 35**.

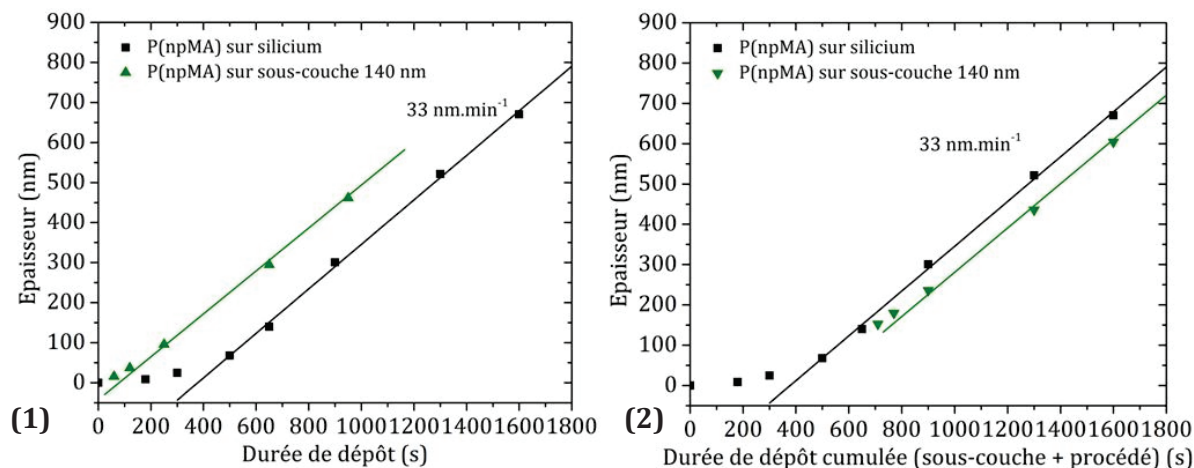


Figure 35 : (1) Evolution de l'épaisseur des films minces de P(npMA) déposés par iCVD sur du silicium et l'épaisseur la couche déposée sur une sous-couche de P(npMA) de 140 nm en fonction de la durée de dépôt. (2) Evolution de l'épaisseur des films minces de P(npMA) déposés par iCVD sur du silicium et l'épaisseur totale de la couche déposée sur une sous-couche de P(npMA) de 140 nm (épaisseur du dépôt + sous-couche) en fonction de la durée de dépôt cumulée. Les dépôts ont été réalisés suivant la recette "standard npMA 2".

La cinétique de croissance du P(npMA) sur une sous-couche de 160 nm ne présente pas le même comportement que les deux croissances précédentes réalisées sur des sous-couches plus épaisses que l'épaisseur critique. En effet, dans ce cas, deux régimes de croissances peuvent être identifiés. Un premier durant lequel la vitesse de dépôt est relativement lente avant d'atteindre un second régime similaire à celui observé sur le silicium. Dans les deux régimes permanents, la vitesse de dépôt est de l'ordre de 33 nm.min⁻¹. En raison de la présence d'un premier régime lors de la reprise de la croissance, la cinétique de dépôt de la couche totale ne se superpose pas à celle obtenue sur silicium. Ce phénomène semble en désaccord avec le mécanisme proposé précédemment et est inédit par rapport aux deux autres sous-couches étudiées. Afin de comprendre ce résultat inattendu les spectres infrarouges des couches sont comparés.

Les spectres infrarouges des couches minces de P(npMA) d'épaisseur totale similaire obtenues sur du silicium, à partir d'une sous-couche de 140 nm et d'une sous-couche de 300 nm sont représentés dans la **Figure 36**. Aucune variation significative dans la signature chimique du polymère n'est visible. Les bandes de vibration du P(npMA) semblent similaires dans les trois cas.

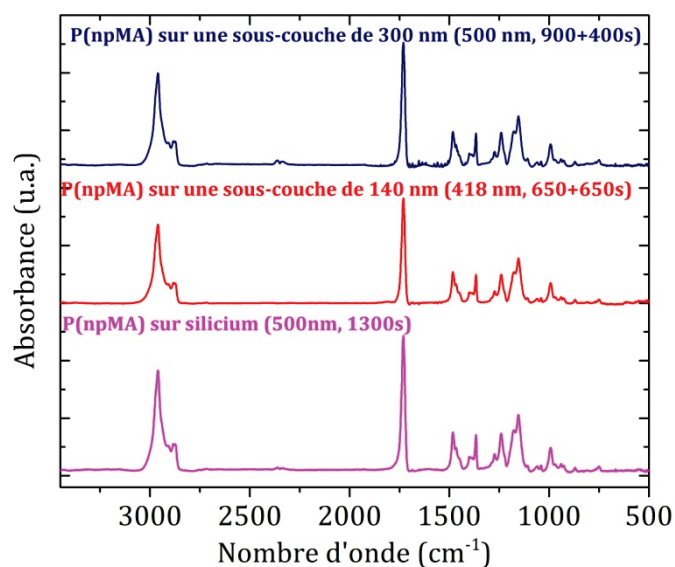


Figure 36 : Spectres infrarouges de films minces de P(npMA) déposés sur une sous-couche de 140 nm de P(npMA), sur une sous-couche de 300 nm de P(npMA) et sur du silicium pour une même durée de dépôt global.

Pour aller plus loin, les aires des deux bandes les plus intenses du P(npMA) ont été calculées. Les valeurs des aires des pics du C=O et de la bande des CH_x pour les matériaux synthétisés sur silicium et sur les deux sous-couches sont représentées sur la **Figure 37**. Le polymère déposé est le même que celui synthétisé en une fois sur le silicium. En revanche, si pour la croissance sur la sous-couche de 300 nm les dépôts sont tous situés dans la seconde partie du graphe, ce n'est pas le cas pour les films minces obtenus à partir de la sous-couche de 140 nm. La différence d'intensité étant probablement liée à la masse molaire des chaînes plus petites en début de croissance, il est possible que les masses molaires diffèrent et influencent la croissance.

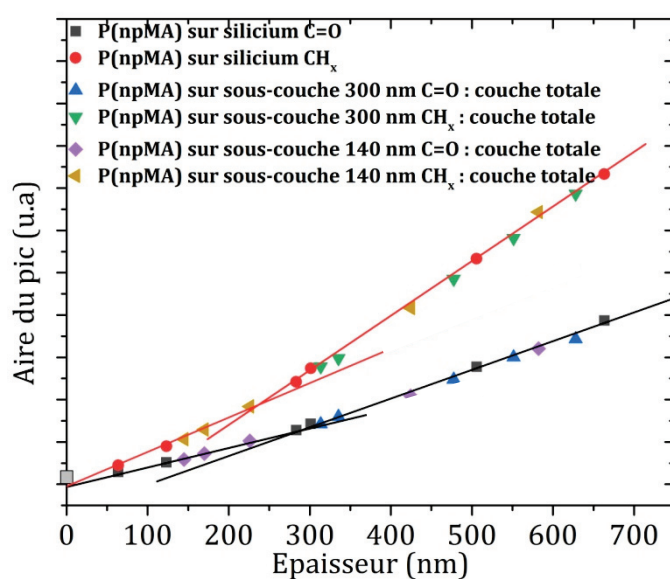


Figure 37 : Evolution de l'aire des pics C=O et de la bande CH_x du P(npMA) pour différentes épaisseurs.

L'évolution de la distribution des masses molaires des films minces de P(npMA) précédemment présentée sur la **Figure 11** met en évidence un changement non négligeable des populations de masses molaires présentes dans les sous-couches employées. Cette différence de masses molaires pourrait peut-être justifier la différence de comportement.

La **Figure 38** montre qu'une couche de 500 nm, obtenue pour une durée de dépôt de 1300 s, synthétisée directement sur le silicium a une distribution de masses molaires pratiquement identique à une couche de 500 nm obtenue en réalisant un dépôt de 400 s sur une sous-couche de 300 nm (900 s). La durée de dépôt totale de la sous-couche et du dépôt correspondant cette fois aussi à un temps de 1300 s. Ce résultat n'est pas constaté pour une couche obtenue en réalisant un dépôt de 650 s sur une sous-couche de 140 nm ce qui équivaut à une durée de dépôt de 650 s. En effet, la distribution représentée sur la **Figure 38** (1) montre bien l'obtention d'un film mince aux mêmes propriétés (signature infrarouge, masses molaires) que celui sur silicium lors de l'emploi de la sous-couche de 300 nm. A l'inverse, la distribution de la taille des chaînes du matériau synthétisé à partir d'une sous-couche de 140 nm (**Figure 38** (2)) révèle l'absence des chaînes de forte masse molaire. Cet écart est dû à la reprise de la croissance car ces masses molaires sont présentes même dans une couche moins épaisse (398 nm vs 418 nm) déposée directement sur le silicium.

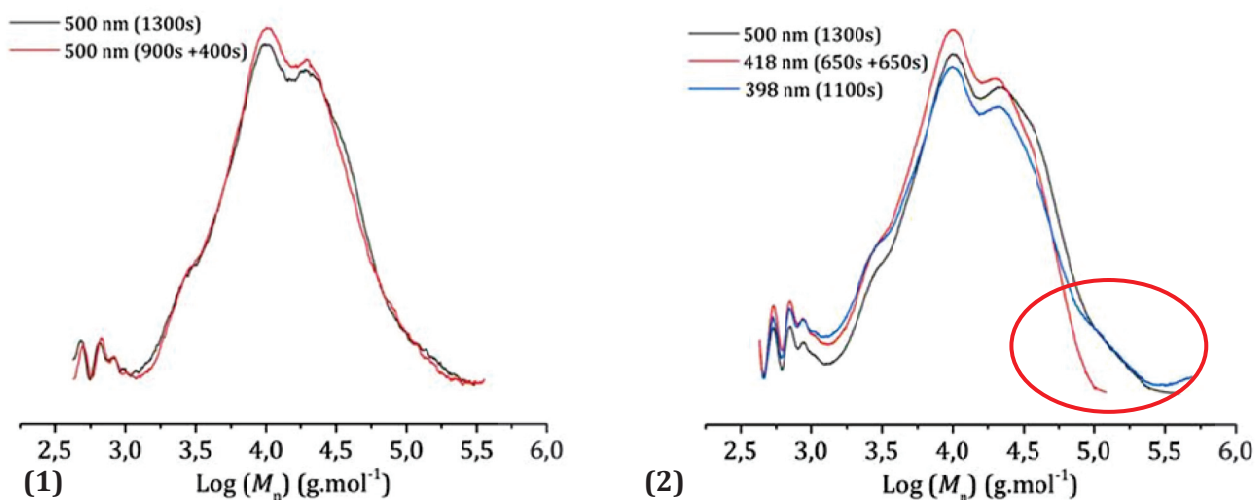


Figure 38: Evolution de la distribution des masses molaires des chaînes de P(npMA) pour un dépôt de 1300 s sur silicium à (1) un dépôt de 400 s sur une sous-couche de 900 s (300 nm) et (2) un dépôt de 650 s sur une sous-couche de 650 s (140 nm)

Le décalage cinétique observé pour la croissance à partir d'une sous-couche de 140 nm se retrouve aussi dans les propriétés des polymères synthétisés. A contrario, l'emploi de la sous-couche de 300 nm permet une reprise de la croissance là où cette dernière a été arrêtée et la formation de polymères identiques à ceux obtenus sur silicium. Il est possible que cette

différence de comportement soit un cas particulier dû au brusque changement de la distribution de masse molaire observée pour le P(npMA) à cette durée de dépôt.

2.5.3.3 Croissance du P(ibMA) sur du P(npMA)

L'étude de la croissance du P(ibMA) sur une sous-couche de P(ibMA) a permis de montrer que la croissance reprend là où elle s'est arrêtée et que, si l'épaisseur critique est dépassée, la croissance commence directement dans le second régime. Dans cette partie, des sous-couches de 125 nm (125 ± 5 nm) de P(npMA), qui sont des sous-couches du second régime pour le P(npMA) mais ont une épaisseur inférieure à l'épaisseur critique du P(ibMA), ont été utilisées comme substrats. Les sous-couches ont été préalablement mesurées avant d'être introduites dans l'iCVD. Les durées de dépôt réalisées sur les sous-couches sont comprises entre 650 et 2400 s. La cinétique de croissance du P(ibMA) sur la sous-couche est comparée à celle obtenue sur silicium sur la **Figure 39**.

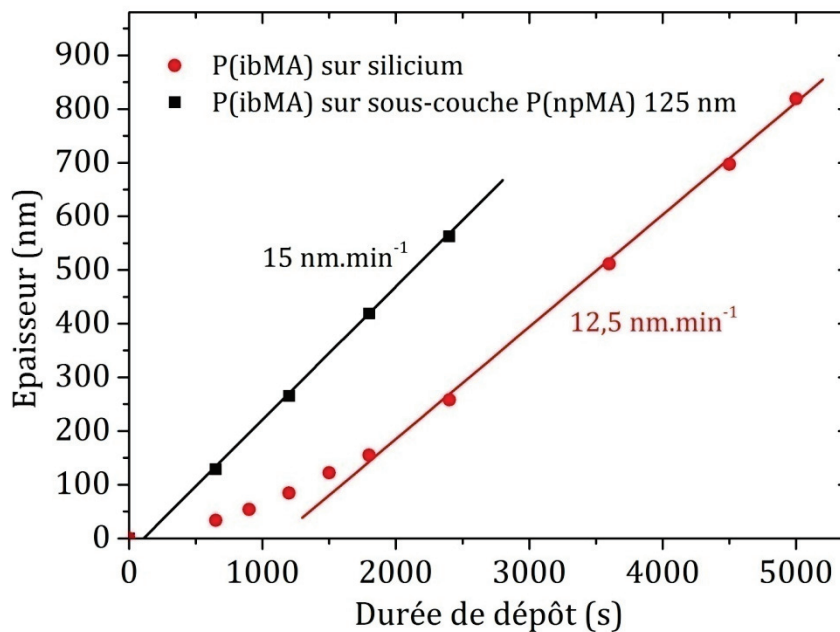


Figure 39 : Evolution de l'épaisseur des films minces de P(ibMA) déposés par iCVD sur du silicium (●) et l'épaisseur la couche déposée sur une sous-couche de P(npMA) de 125 nm en fonction de la durée de dépôt(■).

L'épaisseur déposée augmente linéairement au cours du temps. Un léger décalage est observé au début de la croissance sur la sous-couche. Celui-ci pourrait être dû à un temps de stabilisation plus long en raison de la présence de P(npMA) et non de P(ibMA) comme sous-couche. Un premier régime court serait, dans ce cas, nécessaire à la formation d'un milieu réactionnel stable. S'il s'agit bien d'un premier régime, ce dernier durerait moins de 150 secondes et le changement s'effectuerait probablement aux alentours d'une épaisseur de 20-30 nm. La vitesse de dépôt calculée dans le régime linéaire (15 nm.min^{-1}) est légèrement plus grande que sur silicium

(12,5 nm.min⁻¹). Cette accélération de la polymérisation n'avait pas été observée dans les cas étudiés dans les paragraphes précédents. Ce phénomène est surprenant car si la présence de P(npMA) peut justifier un changement au début de la cinétique, un retour à la cinétique « classique » de P(ibMA) aurait dû être observé après la croissance d'une couche de plus de 200 nm de P(ibMA) sur le P(npMA). Cette modification de la cinétique laisse supposer une modification du polymère synthétisé. Afin de vérifier cette hypothèse, les couches obtenues ont été analysées par spectroscopie infrarouge. Deux exemples de spectres infrarouges pour des couches de P(ibMA) d'épaisseurs similaires sont représentées sur la **Figure 40** (1). Les mêmes bandes de vibrations sont observées entre les deux matériaux. Pour confirmer la synthèse de deux polymères identiques, les aires de la bande des CH_x et celle du pic de C=O ont été mesurées pour différentes épaisseurs et comparées à celles obtenues pour les films synthétisés sur silicium sur la **Figure 40** (2).

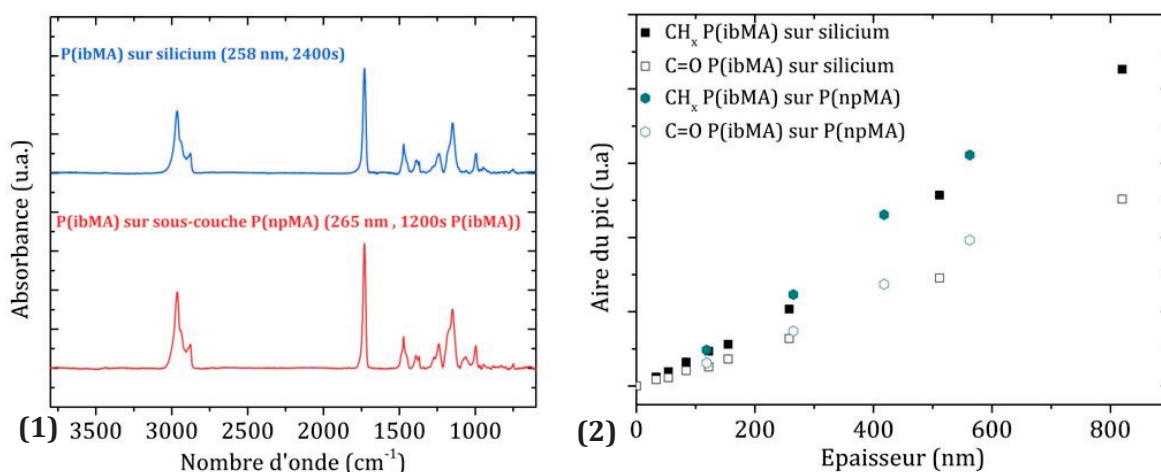


Figure 40: (1) Spectres infrarouges de films minces de P(ibMA) déposés sur une sous-couche de 125 nm de P(npMA) et sur du silicium. (2) Evolution de l'aire des pics C=O et de la bande CH_x du P(ibMA) pour différentes épaisseurs. Les aires des couches mesurées sur la sous-couche correspondent uniquement au P(ibMA).

Les aires des deux bandes sont légèrement supérieures pour le P(ibMA) déposé sur la sous-couche de P(npMA). Cet écart peut signifier un changement dans les masses molaires. L'analyse par SEC de l'échantillon présentant une épaisseur totale de 390 nm (soit 265 nm de P(ibMA) et 125 nm de P(npMA)) est représentée dans la **Figure 41**. La distribution des masses molaires révèle la présence de chaînes plus longues que dans une couche de P(ibMA) synthétisée sur silicium mais moins importante que pour une couche P(npMA) de même épaisseur. Il semble que les masses molaires de la sous-couche de P(npMA) conditionnent celles de la couche de P(ibMA). De plus, il semble que la majorité des chaînes supplémentaires synthétisées aient des masses molaires centrées autour de 3200, 10000 et 30000 g.mol⁻¹. Ces valeurs, pour les deux plus grandes, sont supérieures aux valeurs obtenues sur silicium.

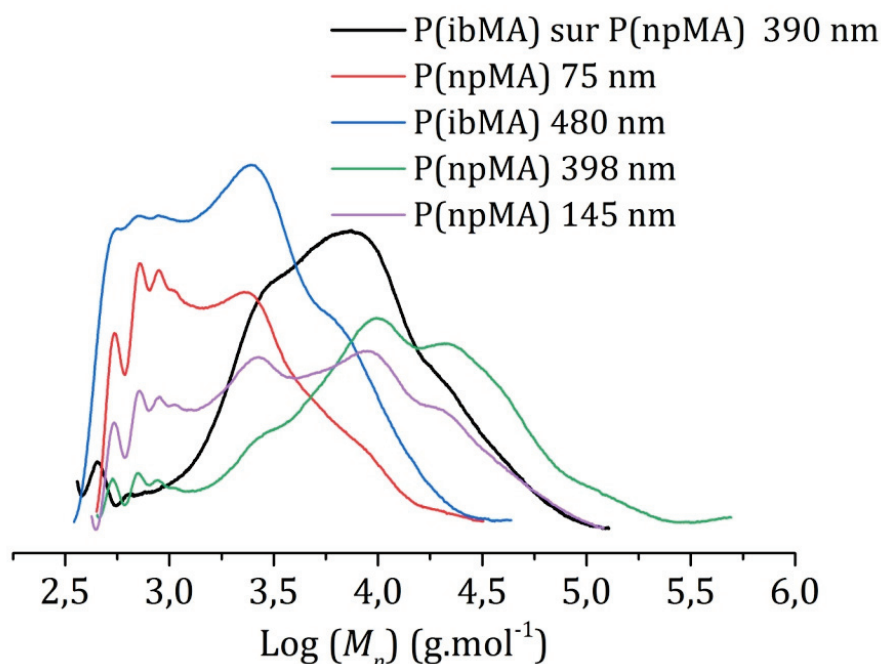


Figure 41 : Evolution de la distribution de la masse molaire des chaînes de P(ibMA) et de P(npMA) pour différentes épaisseurs de films minces

La croissance de P(ibMA) sur une sous-couche de P(npMA) présente une vitesse de dépôt plus rapide ($15 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) que celle sur silicium ($12,5 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). De plus, la masse molaire des chaînes synthétisées est plus grande que celle obtenue en utilisant une sous-couche de P(ibMA). Une explication à ce phénomène pourrait être la présence de chaînes de hautes masses molaires dans le P(npMA). Ces dernières impacteraient la constante de terminaison de la polymérisation du P(ibMA). La diminution de k_t justifierait l'augmentation des masses molaires. De plus, l'augmentation de la viscosité peut provoquer un phénomène appelé « effet de gel » ou encore « effet Trommsdorff » qui entraîne une accélération de la réaction de polymérisation, ce qui expliquerait la vitesse de dépôt plus élevée.^[27]

2.6 Comparaison avec le mécanisme de croissance

Les études cinétiques réalisées sur silicium ont permis de proposer un mécanisme de croissance pour la synthèse de poly(méthacrylates) linéaires. Selon ce mécanisme, au cours du premier régime de la croissance, la couche mince de polymère synthétisé commence à se gorger de monomère pour ensuite servir de réservoir tout au long de la polymérisation. La concentration locale en monomère augmente, ce qui entraîne une accélération de la vitesse de dépôt et la synthèse de masses molaires plus grandes jusqu'à atteindre une épaisseur critique. Une fois celle-ci dépassée, le milieu de croissance devient stable (concentration en monomère et épaisseur dans laquelle se tient la polymérisation). Le décalage de stabilisation observé pour les

masses molaires est probablement en partie dû au fait que ces dernières reflètent l'état global du film et non son état à un instant donné de la croissance, ainsi qu'à la présence d'un gradient de la concentration en monomère et de la viscosité sur le lieu où se déroule la polymérisation. Cette évolution provoque l'apparition de nouvelles populations de masses molaires plus élevées.

En accord avec ce modèle, il est possible de supposer qu'une fois une couche d'une épaisseur supérieure à l'épaisseur critique obtenue, même si la croissance est stoppée, celle-ci reprendra dans le second régime. En effet, la sous-couche absorbe sur une certaine profondeur du monomère pendant la stabilisation du flux de monomère avant le début de la réaction (voir paragraphe 2.3.1.3), ce qui permet de recréer les mêmes conditions que celles existantes au moment de l'arrêt de la croissance. Les cinétiques de dépôt de P(ibMA) et de P(npMA) sur des sous-couches de polymères permettent de confirmer partiellement cette hypothèse.

Les résultats acquis à l'aide de l'étude portant sur les sous-couches de P(ibMA) confirment que la croissance reprend là où elle avait été arrêtée. Lors de l'emploi d'une sous-couche de 33 nm (premier régime), un premier régime est présent le temps que la couche totale atteigne l'épaisseur critique. Une fois celle-ci atteinte, la transition vers le régime permanent s'opère. Lors de l'emploi d'une sous-couche du second régime, la croissance reprend directement dans ce dernier. Ce résultat est aussi observé avec le P(npMA) lors de l'utilisation d'une sous-couche de 300 nm qui est issue du second régime et qui possède les chaînes de masses molaires les plus grandes.

Ces observations sont en accord avec le modèle proposé et suggèrent que le premier régime contribue à la formation d'un milieu stable pour permettre le passage dans le régime permanent.

Un cas particulier est observé pour la croissance de P(npMA) sur des sous-couches de 140 nm. Le décalage de la cinétique de croissance du P(npMA) sur ces dernières serait dû à la situation particulière du brusque changement de la distribution des masses molaires aux alentours de cette épaisseur pour le P(npMA). En effet, la croissance du P(ibMA) sur le P(npMA) a confirmé que les populations de masses molaires de la sous-couche influencent la vitesse de dépôt du polymère et ses caractéristiques. Ces observations sont en accord avec l'hypothèse que l'évolution des masses molaires observées pourrait être expliquée par une modification de k_t au cours de la croissance.

Le mécanisme de croissance développé dans ce chapitre est compatible avec les études de croissance sur des sous-couches de polymères. Une fois une épaisseur critique de polymère atteinte, la cinétique de dépôt devient linéaire. Ce phénomène est, toutefois, impacté par la distribution de la masse molaire des chaînes de polymère présentes dans la sous-couche.

Pour compléter la compréhension de ce mécanisme une autre catégorie de sous-couche a été étudiée : des organosiliciés. Une version dense et une version poreuse de ces matériaux ont été employées, l'objectif étant de vérifier si la porosité d'une couche peut servir de réservoir de

monomère et réduire la durée de dépôt nécessaire pour changer de régime. Cette étude fait l'objet du chapitre suivant.

2.7 Bibliographie

- [1] Bonnet, L. Thèse de doctorat : « Synthèse de couches minces de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée in-situ (iCVD) : mécanisme de croissance et application aux capteurs de gaz », Université Claude Bernard Lyon 1, **2017**.
- [2] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [3] Mao, Y.; Gleason, K. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2484-2488.
- [4] Christian, P.; Ehmann, H.M.A.; Werzer, O.; Coclite, A.M. *Soft Matter* **2016**, *12*, 9501-9508.
- [5] Lim, J.; Choi, S-J.; Kim, P. *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1701109.
- [6] Song, S.E.; Choi, G.H.; Yi, G-R.; Yoo, P. *J. Soft Matter*. **2017**, *13*, 7753-7759.
- [7] Malhorta, S. L.; Minh, L.; Blanchard, L. P. *J. Macromol. Sci. Chem. Part A* **1983**, *19*, 579-600.
- [8] Mark, J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2 edition, Springer-Verlag New York, **2007**.
- [9] Coates, J. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. **2006**.
- [10] Chen, G.; Gupta, M.; Chan, K.; Gleason, K.K. *Macromol.Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2205–2209.
- [11] Nakanishi, K.; Solomon, P.H. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2 edition, Holden-Day, San Francisco. **1997**.
- [12] Moni, P.; Suh, H.S.; Dolejsi, M.; Kim, D.H.; Mohr, A.C.; Nealey, P.F.; Gleason, K.K. *Langmuir* **2018**, *34*, 4494–4502.
- [13] Chan, K.; Gleason, K.K. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**, *153* (4), C223-C228.
- [14] Martin, T.P.; Kooi, S.E.; Chang, S.H.; Sedransk, H.L.; Gleason, K.K. *Biomaterials* **2007**, *28*, 909-915.
- [15] Bonnet, L.; Altemus, B.; Scarazzini, R.; Veillerot, M.; D’Agosto, F.; Faguet, J.; Jousseau, V. *Mater. Eng.* **2017**, *302* (12), 1700315.
- [16] Baxamusa, S.H.; Gleason, K.K. *Chem. Vap. Deposition* **2008**, *14*, 313–318.
- [17] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [18] Rogojevic, S.; Moore, J.A.; Gill, W.N. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1999**, *17*, 266-274.
- [19] Fortin, J.B.; Lu, T. M. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1945-1949.
- [20] Moritz, H.U. *Chem. Eng. Technol.* **1989**, *12*, 71-87.
- [21] Buback, M.; Egorov, M. ; Gilbert, R.G. ; Kaminsky, V. ; Olaj, O.F. ; Russel, G.T. ; Vana, P. ; Zifferer, G. ; *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2570-2582.
- [22] Benson, S. W.; North, A. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 935-940.
- [23] Benson, S. W.; North, A. M. *J. Amer. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 1339-1345.
- [24] Barner-Kowollik, C.; Russell, G.T. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 1211-1259.
- [25] Barth, J.; Buback, M.; Hesse, P.; Sergeeva, T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 481–488.
- [26] Barth, J.; Buback, M.; Russel, G.T.; Smolne, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 1366–1378.

[27] Achilias, D.S. *Macromol. Theory Simul.* **2007**, *16*, 319–347.

[28] Wisnudel, M.B.; Torkelson, J.M. *J. Polym. Sci : Part B : Polym. Phys.* **1996**, *34*, 2999-3008.

[29]Ganguli, S.; Agrawal, H.; Wang, B.; McDonald, J. F.; Lu, T.-M.; Yang, G.-R.; Gill, W.N. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1997**, *15(6)*, 3138-3142.

Chapitre 3 : La croissance de polymères déposés par iCVD sur des substrats poreux

Table des matières

3.1	Introduction.....	110
3.2	Cinétique de croissance sur les organosiliciés	110
3.2.1	SiOCH poreux et dense	110
3.2.2	Cinétique de croissance du P(npMA) sur les SiOCH.....	112
3.2.3	Caractérisation des dépôts	113
3.2.3.1	Mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie.....	113
3.2.3.2	Analyse par spectroscopie infrarouge des couches.....	114
3.2.3.3	Analyse de la composition chimique des couches par ToF-SIMS	118
3.2.4	Proposition d'un mécanisme de croissance.....	120
3.3	Mécanismes de remplissage des pores.....	122
3.3.1	Influence de la durée de dépôt.....	122
3.3.2	Influence de la porosité.....	125
3.3.3	Influence de l'épaisseur de SiOCH	129
3.3.4	Conclusion sur le mécanisme	132
3.4	Application dans l'intégration des low-k	133
3.4.1	Principe de l'approche P4 « Post Porosity Plasma Protection »	133
3.4.2	Etude préliminaire de gravure sur des échantillons remplis par iCVD	134
3.5	Bibliographie	138

3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, la croissance sur des substrats de silicium de couches minces de poly(méthacrylates) par iCVD se déroule selon deux régimes. Le premier régime, où la vitesse de dépôt et les masses molaires synthétisées sont faibles, est limité par l'adsorption du monomère jusqu'à la formation d'un film d'une épaisseur critique. Celui-ci joue le rôle de réservoir de monomères pour la suite de la croissance. Déposer sur une sous-couche de polymère suffisamment épaisse permet alors de commencer la croissance directement dans le second régime dit permanent.

La surface sur laquelle se déroule la croissance, et plus particulièrement sa capacité à stocker des monomères, influence donc le comportement de la cinétique. L'impact de la porosité d'une sous-couche, que des monomères pourraient remplir afin d'être disponibles pour la polymérisation, est étudié dans ce chapitre. Pour cela, des films minces d'organosiliciés sont employés. Ceux-ci peuvent être « denses » ou bien posséder une porosité ouverte et interconnectée. Ces matériaux diélectriques et plus précisément leur version poreuse sont fréquemment rencontrés dans le milieu de la microélectronique en raison de leur faible constante diélectrique (matériaux dits « low- k »).^[1]

La cinétique de croissance du P(npMA) sur les deux catégories d'organosiliciés est d'abord étudiée avant de s'intéresser plus précisément à l'impact de la porosité de la sous-couche sur la croissance de P(npMA). Enfin, la possibilité d'utiliser l'iCVD pour faciliter l'intégration des matériaux low- k , plus précisément de les protéger lors des étapes de gravure, est abordée dans la fin du chapitre.

3.2 Cinétique de croissance sur les organosiliciés

La présence de sous-couches de polymère a permis de faire évoluer la cinétique de croissance des poly(méthacrylates) déposés par iCVD. L'emploi de sous-couches de matériau organosilicié va permettre d'étudier l'influence de la porosité du substrat sur le premier régime de la croissance.

3.2.1 SiOCH poreux et dense

Les matériaux organosiliciés, appelés par la suite SiOCH, sont des films minces déposés par PECVD. Pour cette étude, deux catégories de films minces ont été choisies. La première est composée de couches de SiOCH « denses » et la seconde de couches dites « poreuses ».

Les couches minces sont synthétisées à partir du diéthoxymethylsilane (DEMS) dont la structure est donnée dans la **Figure 1**. La synthèse de la couche poreuse se fait par approche porogène.^[2] Cette dernière repose sur le dépôt simultané d'un précurseur organosilicié, qui servira de matrice et un second organique appelé le porogène. Le matériau ainsi synthétisé subit ensuite un recuit thermique assisté par Ultra-Violet qui provoque la dégradation des parties organiques. La dégradation permet l'obtention de pores au sein du matériau. Pour les couches utilisées dans ce manuscrit, le Norbornadiène a été employé comme porogène (**Figure 1**). La couche de SiOCH poreuse ainsi formée, possède une porosité ouverte et interconnectée.

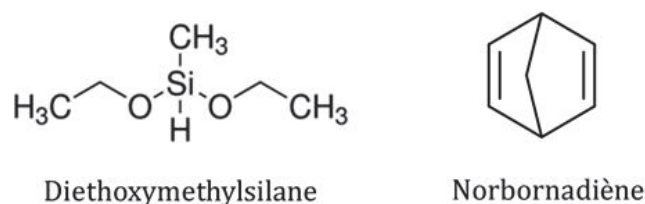


Figure 1: Structure du Diéthoxymethylsilane (DEMS) et du Norbornadiène (porogène)

Une épaisseur de l'ordre de 100 nm a été choisie pour les deux catégories de SiOCH. Cette dernière a été volontairement fixée au-dessus de l'épaisseur critique du P(npMA) (60 nm). Par ailleurs, le taux de porosité des couches poreuses a été mesuré par ellipsométrie-porosimétrie. La variation de l'indice optique de la couche avec la pression relative en toluène permet de relier cette dernière à l'adsorption du gaz dans la couche. Il est alors possible de déduire la proportion de la porosité ouverte dans le matériau. De plus, l'allure des isothermes permet d'obtenir des informations sur la structure de la porosité. L'isotherme d'adsorption tracée sur la **Figure 2** est caractéristique des matériaux microporeux.

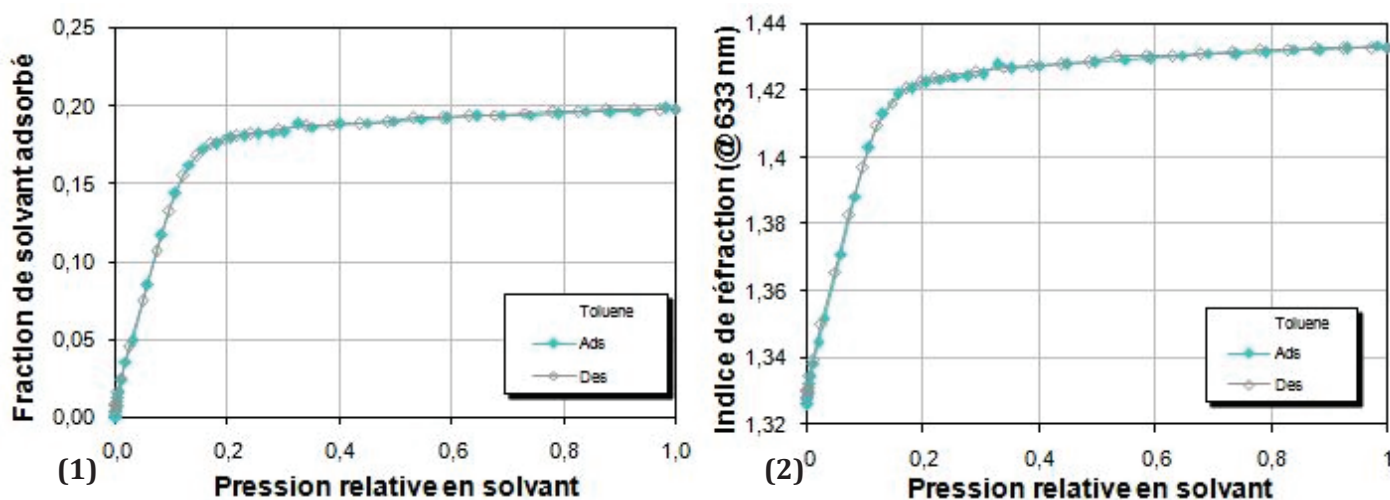


Figure 2 : (1) Isotherme d'adsorption du toluène dans un SiOCH poreux synthétisé par approche porogène et (2) Evolution de l'indice de réfraction de SiOCH poreux en fonction de la pression relative en toluène

La porosité des couches employées pour la première partie de ces travaux est d'environ 20% et le rayon moyen des pores de l'ordre du nanomètre (**Figure 3**). Le taux de porosité de la couche est supérieur à la capacité de gonflement du P(npMA) dans des conditions de dépôt proches de celles employées.^[3] En considérant que les pores puissent jouer le rôle de réservoir de monomères, la cinétique de croissance du P(npMA), et plus précisément le premier régime, devrait être modifiée.



Figure 3 : Caractéristiques des deux sous-couches d'organosiliciés employées

3.2.2 Cinétique de croissance du P(npMA) sur les SiOCH

Les dépôts de P(npMA) ont été réalisés par iCVD suivant le procédé « Standard npMA 1 ». Les sous-couches de SiOCH ont été pré-mesurées en infrarouge et en ellipsométrie avant leur utilisation dans l'iCVD. L'évolution de l'épaisseur de P(npMA) déposée en fonction de la durée de dépôt a été étudiée sur une gamme allant de 300 à 2000 s. Pour obtenir l'épaisseur déposée, la couche finale est modélisée en ellipsométrie par un empilement de deux couches, la première représente le SiOCH (qui a été mesuré avant son utilisation dans le réacteur) et la seconde le P(npMA). Le graphe, figurant sur la **Figure 4**, représente les cinétiques de croissance du P(npMA) sur les deux sous-couches de SiOCH et sur le substrat de silicium vierge.

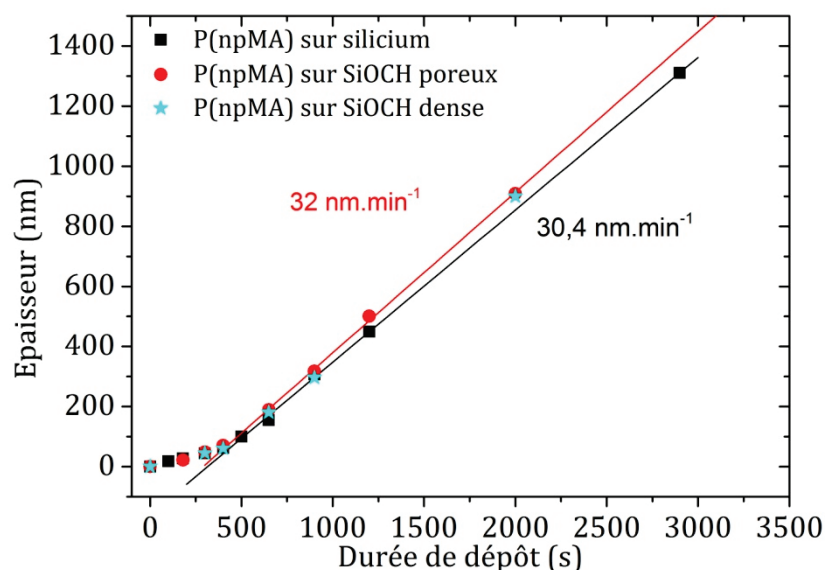


Figure 4 : Evolution de l'épaisseur de P(npMA) déposée en fonction de la durée de dépôt sur (●) SiOCH poreux, (★) SiOCH dense et (■) silicium. Les dépôts ont été réalisés selon le procédé "Standard npMA 1"

De façon surprenante, le comportement de la cinétique de croissance du P(npMA) n'est pas particulièrement impacté par la présence des organosiliciés. La croissance présente toujours deux régimes. Une légère augmentation dans la vitesse de dépôt dans le second régime de 30,4 à 32 nm.min⁻¹ est observée. Toutefois, aucune modification du premier régime n'est observée et les cinétiques de croissance du P(npMA) sur les SiOCH sont identiques. La présence de pores ne semble donc pas influencer la croissance. Contrairement au cas d'une sous-couche polymère, l'utilisation d'une sous-couche poreuse ne semble pas permettre une augmentation locale de la concentration en monomère, ce qui réduirait la durée de dépôt nécessaire pour atteindre l'épaisseur critique et ainsi accéder au second régime. Des analyses complémentaires ont été réalisées pour appréhender les phénomènes ayant lieu dans les pores.

3.2.3 Caractérisation des dépôts

3.2.3.1 *Mesure de l'indice de réfraction par ellipsométrie*

L'évolution de l'épaisseur en fonction de la durée de dépôt n'est pas impactée par l'existence ou non de pores dans le matériau. Lors de la mesure de l'épaisseur de la couche de P(npMA) par ellipsométrie, l'épaisseur pré-mesurée de la sous-couche de SiOCH a été considérée comme constante. L'épaisseur et l'indice optique de la couche de P(npMA) ainsi que l'indice optique du SiOCH ont été fités pour chaque dépôt. Or, la mesure de l'indice optique de la sous-couche révèle une modification importante de ce dernier pour le matériau poreux qui n'est pas présente pour le matériau dense, comme le montre les valeurs données dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Mesure de l'indice de réfraction des deux sous-couches SiOCH avant et après dépôt de P(npMA)

Sous-couche	Indice de réfraction (@633 nm)	Indice de réfraction (@633 nm)
	avant dépôt de P(npMA)	après dépôt de P(npMA)
SiOCH dense	1,400 (±0,005)	1,405 (± 0,005)
SiOCH poreux	1,325 (±0,005)	1,425 (±0,005)

L'augmentation conséquente de 1,325 à 1,425 de l'indice de réfraction de la sous-couche de SiOCH poreux indique une modification de la densité du matériau et plus probablement de sa porosité. Cette évolution laisse supposer que les pores ont subi une modification. La composition chimique des couches déposées a ensuite été analysée par infrarouge.

3.2.3.2 Analyse par spectroscopie infrarouge des couches

Trois spectres infrarouges pour des couches de P(npMA) d'épaisseurs similaires sont présentés sur la **Figure 5**. La signature chimique des trois dépôts est identique et les mêmes bandes de vibrations sont observées. Le spectre IR de la sous-couche d'organosilicié a été soustrait à celui de l'empilement pour chaque mesure. Le spectre infrarouge du P(npMA) synthétisé sur le substrat poreux ne présente pas de différence avec les autres, y compris celui obtenu sur silicium. Cette similitude prouve qu'il n'y a pas eu de modification de la structure du matériau poreux (dans le cas contraire la signature spectrale aurait été impactée), c'est donc bien du P(npMA) qui est déposé.

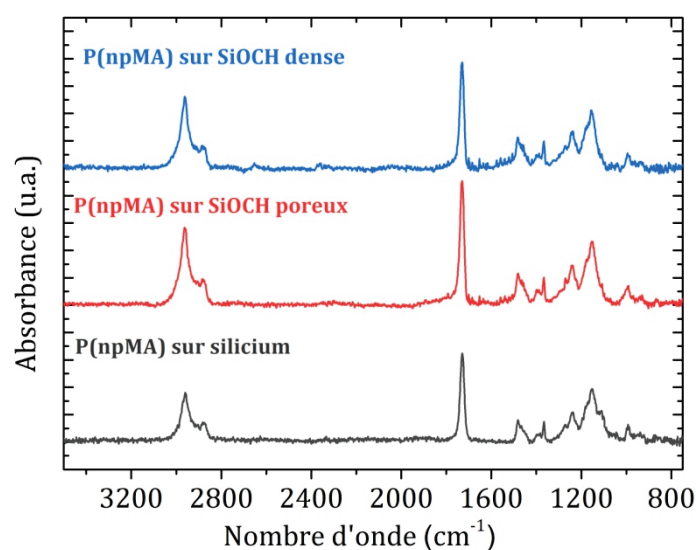


Figure 5 : Spectres infrarouges des films minces de P(npMA) déposés par iCVD sur un SiOCH dense, un SiOCH poreux et du silicium

Par ailleurs, la comparaison de deux spectres infrarouge d'une couche de P(npMA) d'épaisseur de 187 nm déposée sur un SiOCH dense et un SiOCH poreux, illustrée sur la **Figure 6**, révèle une légère différence d'intensité. En effet, l'intensité des bandes d'absorption du film mince synthétisé sur le poreux est plus importante que sur le dense. Or, d'après l'ellipsométrie, l'épaisseur est identique, et la méthode étant quantitative, l'intensité devrait être la même.

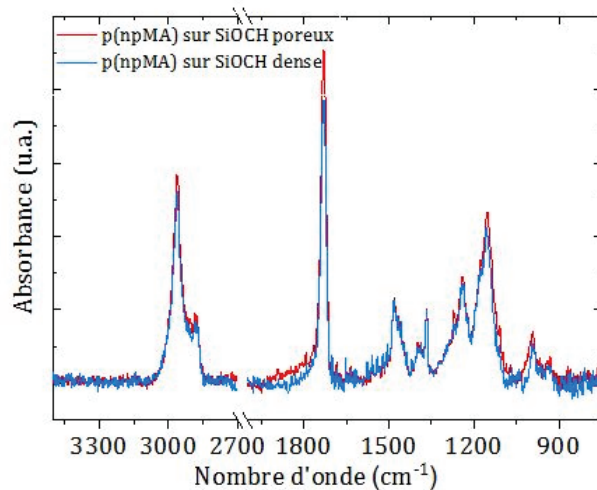


Figure 6 : Spectres infrarouges des films minces de P(npMA) de 187 nm déposés par iCVD sur un SiOCH dense, un SiOCH poreux

Les aires du pic de la liaison C=O et de la bande des CH_x ont été calculées pour différentes durées de dépôt. L'aire est toujours plus intense pour les dépôts réalisés sur le SiOCH poreux que sur le dense et ceci pour des dépôts du premier comme du second régime. La **Figure 7** représente l'aire pour le pic de C=O et de la bande CH_x pour plusieurs durées de dépôt.

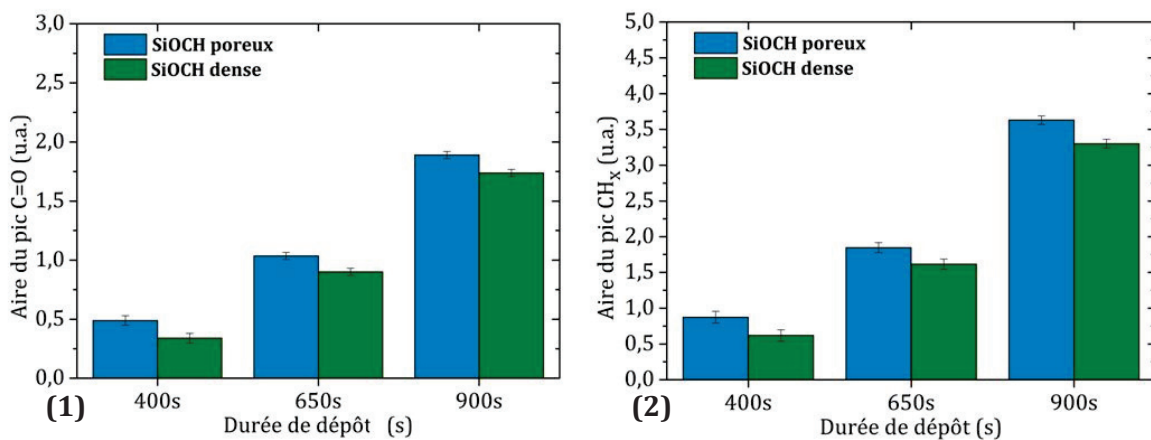


Figure 7 : (1) Aire du pic de la liaison C=O et (2) aire de la bande des CH_x mesurée en infrarouge du P(npMA) déposé sur SiOCH poreux et dense pour différentes durées de dépôt

L'écart de matière déposée entre les deux types de SiOCH semble constant pour toutes les durées de dépôt, ce qui renforce l'idée qu'il ne s'agit pas d'un changement dans la cinétique. De plus, la mesure de l'indice optique de la sous-couche poreuse suggère un changement de densité et donc probablement de la porosité. L'infrarouge ne révèle aucune modification chimique et confirme que seul du P(npMA) a été ajouté. Une hypothèse est que les pores sont remplis de P(npMA). Pour évaluer la quantité de P(npMA), le volume de P(npMA) contenu dans les pores est calculé. Par la suite, l'épaisseur équivalente déposée sur un substrat de 200 mm est évaluée.

En effet, les aires des bandes des liaisons infrarouges peuvent être reliées de façon proportionnelle à l'épaisseur de P(npMA) suivant l'**Equation 3-I**.

$$\text{Aire} = \text{pente} \times h_{npMA} \quad \text{Equation 3-I}$$

Avec :

Aire : aire de la bande choisie correspondant au P(npMA) (u.a.)

Pente : pente de la relation Aire du pic = f(épaisseur) pour la bande choisie (u.a.)

(Remarque : 0,0056 pour le C=O et 0,0096 pour les CH_x)

h_{npMA} : épaisseur de P(npMA)

La courbe obtenue pour le pic du C=O est donnée en exemple sur la **Figure 8**.

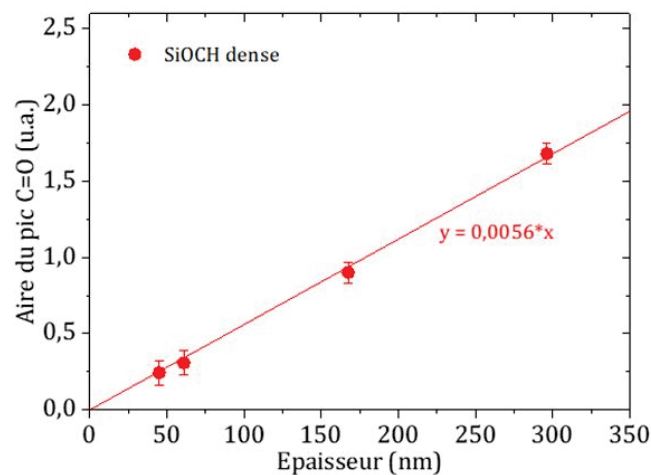


Figure 8 : Evolution de l'aire du pic de C=O en fonction de l'épaisseur de P(npMA) déposée sur un SiOCH dense

Pour évaluer l'épaisseur que représenterait la quantité de matière contenue dans les pores, une couche mince de P(npMA) est considérée comme un cylindre. En effet, l'uniformité des films minces de P(npMA) déposés par iCVD est suffisamment élevée (de l'ordre de 95 % si l'on mesure les épaisseurs en 49 points différents sur le substrat) pour faire cette hypothèse. L'épaisseur peut donc être calculée suivant l'**Equation 3-II**.

$$h_{npMA} = \frac{V_{npMA}}{\pi \times R^2} \quad \text{Equation 3-II}$$

Avec :

V_{npMA} : volume de npMA contenu dans les pores (nm³)

R : rayon du substrat de silicium (nm)

h_{npMA} : épaisseur équivalent du P(npMA) contenu dans les pores (nm)

Le volume des pores est quant à lui obtenu en utilisant l'**Equation 3-III**.

$$V_{pores} = \text{fraction de pores dans la couche} \times (\pi \times R^2 \times h_{SiOCH}) \quad \text{Equation 3-III}$$

Avec :

V_{pores} : volume des pores dans la couche (nm³)

R : rayon du substrat de silicium (nm)

h_{SiOCH} : épaisseur de la couche d'organosilicié (nm)

Sur les graphes, donnés en **Figure 9**, sont représentées l'aire du pic C=O et celle de la bande des CH_x que représenteraient la quantité de P(npMA) présente dans les pores, ajoutée à celle du P(npMA) déposé sur le matériau dense.

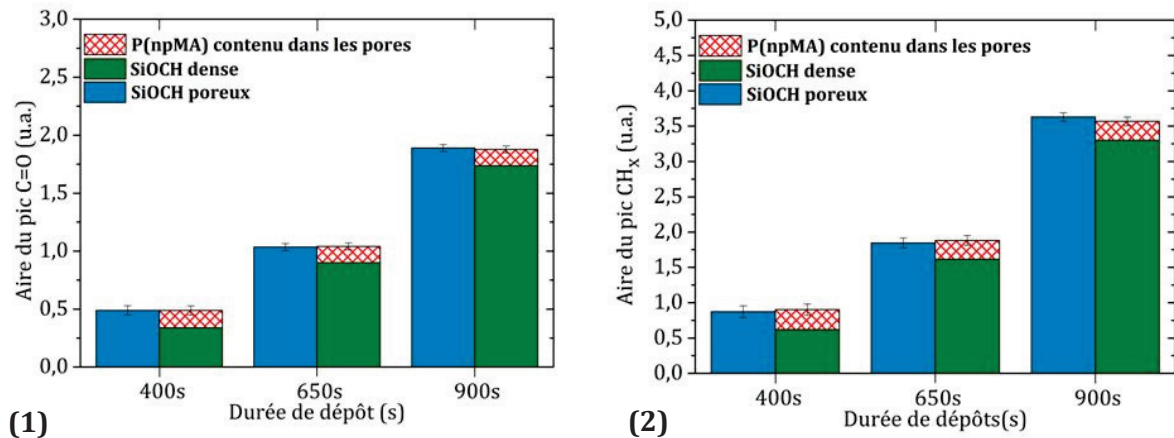


Figure 9 : (1) Aire du pic de la liaison C=O et (2) aire de la bande des CH_x mesurée en infrarouge du P(npMA) déposé sur SiOCH poreux et dense auquel est ajouté l'aire de P(npMA) que pourraient contenir les pores pour différentes durées de dépôt

Le résultat révèle que la quantité de matière contenue dans les pores correspond à l'écart observé entre le matériau dense et le matériau poreux. Les relations mathématiques entre l'aire du pic C=O et l'épaisseur de P(npMA) obtenues pour une croissance sur du SiOCH poreux et sur du dense le confirment. La pente est la même, seule une quantité supplémentaire de P(npMA) constante est présente. Les courbes sont représentées sur la **Figure 10**.

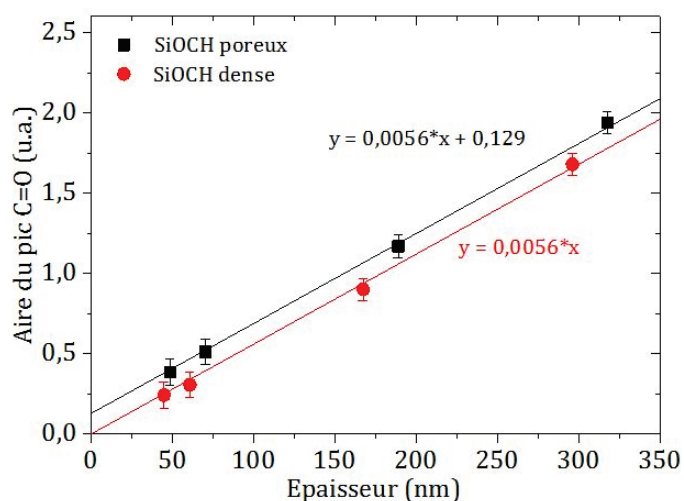


Figure 10 : Evolution de l'aire du pic de C=O en fonction de l'épaisseur de P(npMA) déposée sur un SiOCH dense et sur un SiOCH poreux

La combinaison des résultats de l'ellipsométrie et de l'infrarouge permet de comprendre que les pores du matériau poreux ont été remplis de polymère. L'absence de liaison vinylique dans le spectre infrarouge signifie que les espèces ajoutées sont bien du polymère et non du monomère. En considérant ces informations, il semble que l'utilisation d'un poly(méthacrylate) non réticulé ait permis de remplir un matériau microporeux sur une profondeur importante.

L'iCVD a déjà été utilisée dans la littérature pour remplir ou sceller des pores. Nejati et Lau ont démontré que l'iCVD, est de par la réaction de polymérisation *in-situ*, une méthode efficace pour remplir des pores.^[4] Ils ont utilisé le poly(méthacrylate de 2-hydroxyethyle) pour remplir des électrodes nanostructurées fabriquées à partir d'oxyde de titane mésoporeux. Même si le diamètre des pores de leur matériau est supérieur à celui employé ici, ils ont mis en évidence que la polymérisation pouvait se dérouler dans les pores. De plus, Yoon *et al.* ont récemment déposé du poly(1,3,5-triméthyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane) sur des matériaux poreux à très faible constante diélectrique (ultralow-k).^[5] Selon leur travaux, l'iCVD permet, en fonction des conditions opératoires choisies et plus précisément du P_m/P_{sat} , soit de sceller soit de tapisser des pores de 2,3 nm de diamètre. Toutefois concernant notre étude, il s'agit à notre connaissance de la première fois que l'iCVD permet de remplir les pores d'un matériau microporeux en profondeur.

3.2.3.3 Analyse de la composition chimique des couches par ToF-SIMS

Les données rassemblées précédemment laissent supposer un remplissage en profondeur du matériau poreux. Pour le confirmer, des analyses de spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) ont été réalisées. Cette technique repose sur la formation d'ions secondaires en provenance de la couche suite à un bombardement avec un canon

d'analyse. Les ions sont ensuite accélérés puis détectés. Suivant le temps de vol des ions secondaires créés, les espèces éjectées peuvent être identifiées (Voir Annexe 5).

Dans un premier temps, la quantité de carbone présente dans les deux systèmes va être comparée. Les intensités des ions C⁻ et Si⁻ pour les deux sous-couches sont représentées sur le graphe de la **Figure 11**.

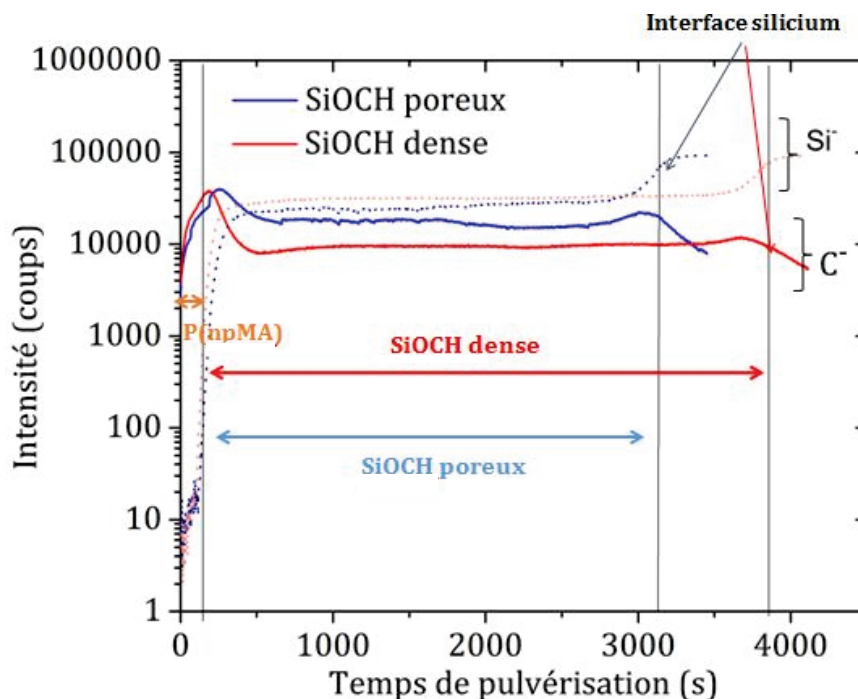


Figure 11 : Profils des éléments C et Si réalisés par ToF-SIMS sur des films minces de SiOCH sur lesquels a été déposé du P(npMA) par iCVD. Canon d'analyse : Bi³⁺ avec une vitesse de 25 keV à un courant de 0,48 pA et canon d'abrasion : Ar²⁰⁰⁰⁺ avec une vitesse de 5 keV et un courant de 0,40 nA

Les profils obtenus permettent de confirmer, pour les deux échantillons, l'empilement d'une couche de P(npMA) au dessus d'une sous-couche d'organosilicié sur le substrat de silicium. En effet, la première partie du signal avec un taux de carbone élevé et de silicium faible correspond à la couche de P(npMA). Ensuite la couche d'organosilicié est caractérisée par un haut taux de carbone et silicium avant que l'interface avec le substrat ne soit atteinte. Cette évolution des compositions est cohérente avec les résultats obtenus lors des études portant sur les couches minces polymères sur organosiliciés réalisées dans la littérature.^[6,7]

Afin de vérifier si les pores du SiOCH poreux contiennent bien du P(npMA), la présence d'un fragment représentatif du P(npMA) a été étudié. L'anion C₅H₁₁O⁻ produit par rupture de la liaison C-O dans le P(npMA) a été considéré comme le fragment le plus représentatif.^[8] L'évolution de l'intensité de l'anion a été suivie en fonction du temps de pulvérisation pour les deux systèmes. De plus, le signal de l'ion Si⁻ a aussi été tracé afin de mieux situer les interfaces (**Figure 12**).

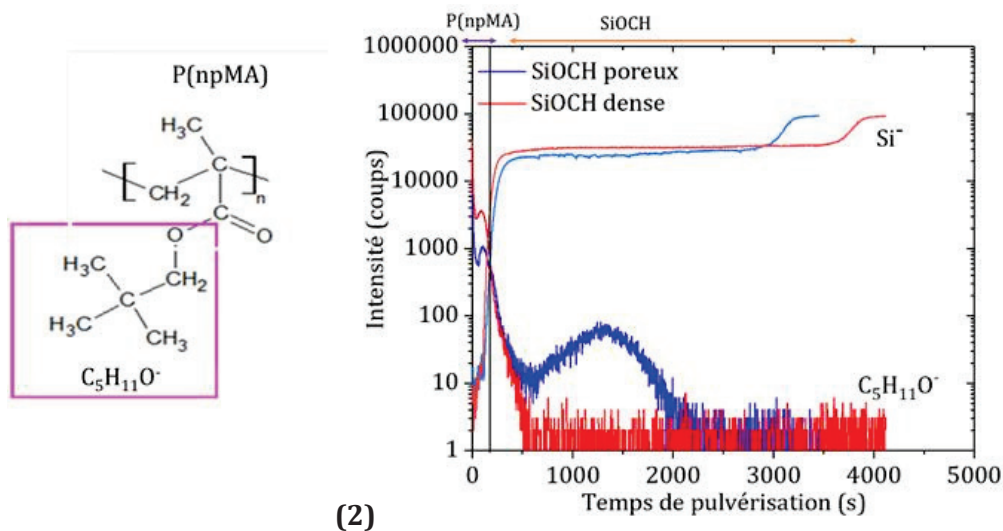


Figure 12 : (1) Structure du P(npMA) et représentation de l'anion $C_5H_{11}O^-$. Profils des ions $C_5H_{11}O^-$ et Si^- réalisés par ToF-SIMS sur des films minces de SiOCH sur lesquels a été déposé du P(npMA) par iCVD. Canon d'analyse : Bi^{3+} avec une vitesse de 25 keV à un courant de 0,48 pA et canon d'abrasion : Ar^{2000+} avec une vitesse de 5 keV et un courant de 0,40 nA

Au début du spectre l'anion $C_5H_{11}O^-$ est bien visible dans la couche de P(npMA), puis il est présent à l'intérieur du SiOCH poreux alors qu'il est absent de la couche de SiOCH dense. La faible intensité du signal de l'anion du polymère peut s'expliquer par la présence de la matrice du SiOCH. La modification du milieu engendre une modification de l'intensité des signaux lors de l'analyse SIMS.^[9] Au vu des résultats, une dispersité du remplissage ou de la porosité peut toutefois être supposée.

L'analyse des deux empilements confirme la présence de P(npMA) à l'intérieur du matériau poreux. Toutefois, si une réaction de polymérisation a bien lieu à l'intérieur des pores, celle-ci ne semble avoir aucun impact sur la cinétique de croissance et plus précisément sur le début de cette dernière. Un mécanisme de croissance d'un polymère déposé par iCVD sur des matériaux organosiliciés va être proposé dans le paragraphe suivant.

3.2.4 Proposition d'un mécanisme de croissance

L'étude de la croissance sur des sous-couches de polymère réalisée dans le chapitre précédent a mis en avant l'importance de la nature du substrat sur la cinétique de croissance et plus particulièrement sur la durée nécessaire pour atteindre le second régime. En effet, une fois une certaine épaisseur déposée, la croissance reprend directement dans le second régime. Ce phénomène a été expliqué, entre autres, par la capacité de la couche à se gonfler de monomère augmentant ainsi la concentration locale en monomère pour la polymérisation. Pour recréer ce phénomène, le dépôt d'un polymère par iCVD a été réalisé sur le film mince d'un matériau pouvant être poreux ou non. La cinétique de croissance est similaire pour les deux sous-couches

et contrairement au résultat supposé, la présence de la porosité n'a pas impacté le premier régime. Toutefois, les analyses effectuées sur les couches obtenues ont permis de révéler le remplissage des pores par du polymère. Il semble que la polymérisation dans les pores ait eu lieu quelle que soit la durée du dépôt. Pour expliquer les résultats observés, le mécanisme de croissance, représenté sur la **Figure 13**, est proposé.

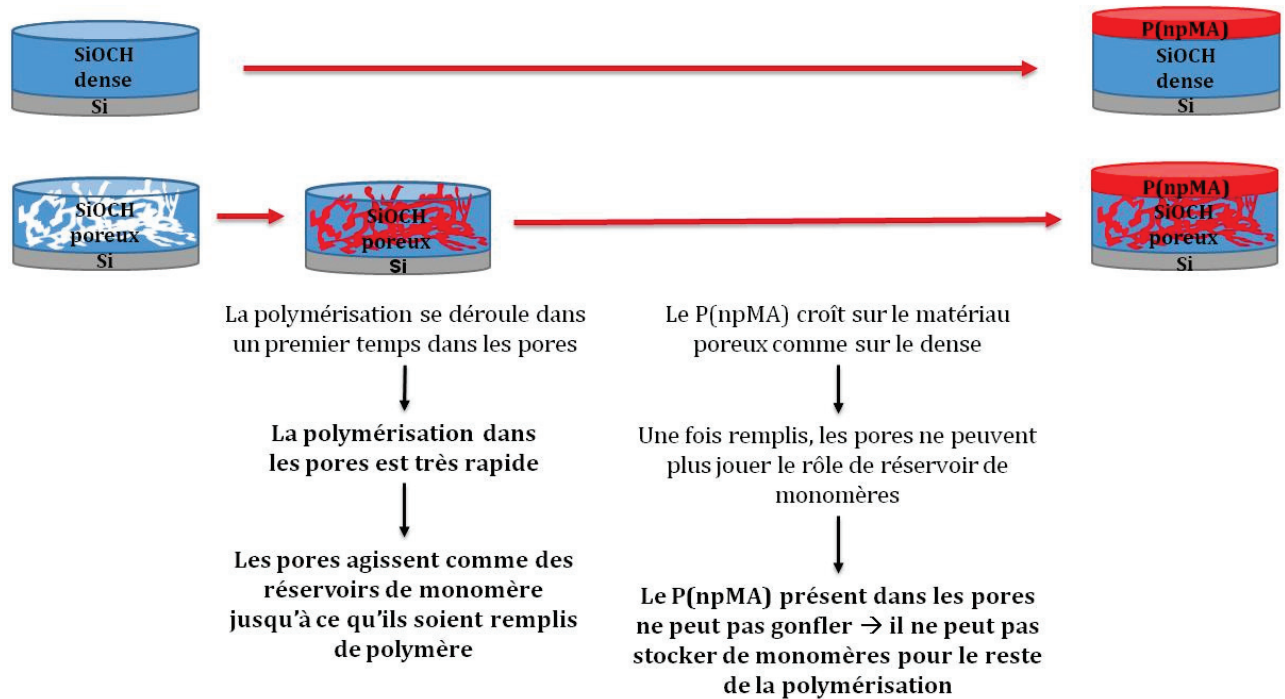


Figure 13 : Mécanisme de croissance d'un film mince de poly(méthacrylate) déposé par iCVD sur des sous-couches d'organosilicié poreux et dense.

Lors du dépôt sur la sous-couche de SiOCH dense, la croissance du P(npMA) se fait directement sur le SiOCH avec un comportement très proche de celui décrit sur le silicium. Dans le cas de la couche mince poreuse, il semble que la polymérisation se déroule dans un premier temps dans les pores. La réaction s'opère très rapidement. En effet, aucune différence au niveau de la cinétique n'est visible même pour des dépôts de trois minutes. Le remplissage des pores, dans un très court laps de temps, laisse supposer que les pores se gorgent de monomères pendant la stabilisation des flux, agissant ainsi comme un réservoir. Ce phénomène est observable grâce à la taille nanométrique des pores qui permet la condensation des monomères et donc d'obtenir une concentration importante de monomères. Le début de l'injection de l'amorceur permet alors une réaction de polymérisation quasiment instantanée dans les pores. Une fois les pores remplis de polymère, la croissance sur la sous-couche se déroule comme sur le matériau dense. La croissance similaire sur les deux matériaux suggère qu'une fois remplis avec du polymère, les pores n'ont plus d'influence sur la croissance. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène pourrait être que le polymère présent dans les pores ne peut pas gonfler à

l'intérieur de ces derniers. Ceci l'empêche alors de stocker du monomère et d'augmenter la concentration locale pour accélérer la polymérisation.

Pour résumer, la croissance sur l'organosilicié poreux se fait en deux temps. Un premier extrêmement rapide, durant lequel se produit la polymérisation dans les pores. Une fois ces derniers remplis, la croissance se déroule comme sur un matériau dense.

Pour mieux comprendre le mécanisme de remplissage des pores de la sous-couche, l'impact de différents paramètres du procédé est abordé dans la suite de ce chapitre

3.3 Mécanismes de remplissage des pores

3.3.1 Influence de la durée de dépôt

La cinétique de croissance ne présente aucune différence lorsqu'elle est réalisée sur une couche d'organosilicié poreuse ou non, et ce, même pour des durées de dépôt de 180 s. Plusieurs croissances avec une courte durée de dépôt ont été réalisées dans le but de déterminer la durée minimale pour que les pores soient totalement remplis. Les dépôts de P(npMA) ont été effectués en suivant les conditions de dépôts « Standard npMA 2 ».

Pour la réalisation de cette étude, la croissance se fait sur des coupons. Un porte-échantillon 200 mm est utilisé. Pour chaque durée de dépôt étudiée, un échantillon de SiOCH poreux est utilisé en parallèle d'un échantillon témoin de silicium. L'agencement se fait comme schématisé sur la **Figure 14** et est identique tout au long de l'étude.

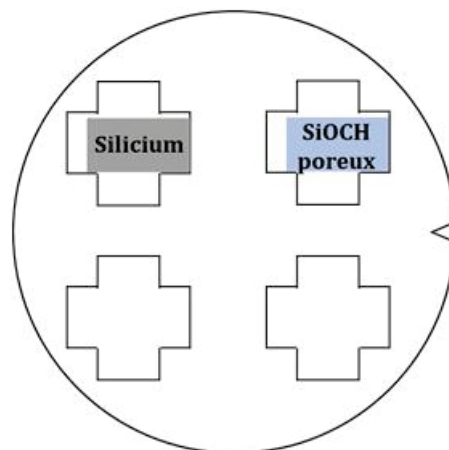


Figure 14 : Schéma du porte échantillon 200 mm utilisé et position des coupons de Silicium et de SiOCH poreux

La sous-couche d'organosilicié étudiée possède une épaisseur de 108 nm et une porosité ouverte de l'ordre de 16,5%. Tous les échantillons utilisés proviennent de la même plaque.

Des procédés, d'une durée allant de 10 à 180 s, ont été réalisés sur des coupons de silicium et de SiOCH poreux. Les échantillons ainsi obtenus ont été mesurés par ellipsométrie et par infrarouge. Les spectres infrarouges révèlent une importante différence au niveau de la quantité

de matière déposée pour un même temps sur le silicium et sur la sous-couche poreuse. En effet, les spectres, présentés sur la **Figure 15**, montrent que la quantité de P(npMA) déposée sur silicium est infime avant 180 s.

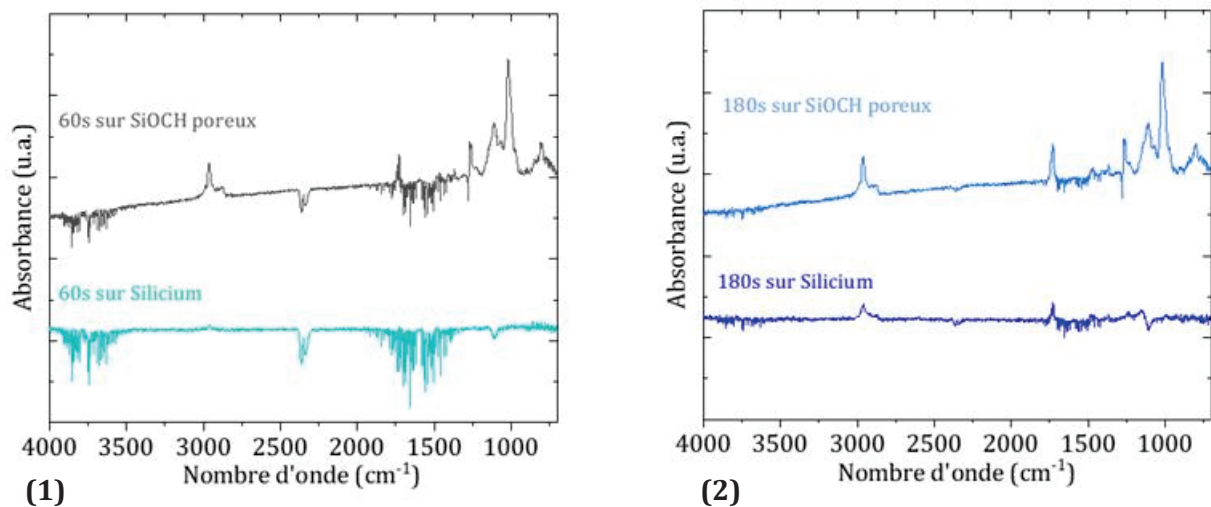


Figure 15 : Comparaison des spectres infrarouges de films minces de P(npMA) déposés par iCVD sur des échantillons de silicium et de SiOCH poreux pour des durées de dépôt de (1) 60 s et (2) 180 s

La signature infrarouge du P(npMA) est bien plus intense sur l'organosilicié. L'étude des spectres infrarouges pour toutes les durées de dépôt testées sur la sous-couche poreuse suggère que dès les dix premières secondes, la polymérisation dans les pores a bien eu lieu (**Figure 16**). Les spectres infrarouges obtenus pour les différentes durées de dépôt présentent les mêmes bandes de vibrations. De plus, l'intensité est relativement similaire surtout pour les faibles durées de dépôt (< 60 secondes). La signature infrarouge observée lors de l'analyse du P(npMA) est légèrement différente que lors de l'étude sur plaque entière, ce phénomène peut s'expliquer par l'utilisation de coupons et donc une trace visible de la sous-couche dans le spectre du P(npMA). En effet, la sous-couche de SiOCH poreuse possède une bande très intense sortant aux alentours de 1165-1090 et 1130-1000 cm^{-1} .^[10,11] Or, l'emploi d'échantillons ne permet pas de garantir une mesure à l'endroit exact où l'échantillon avait été pré-mesuré ce qui peut expliquer l'intensité de la bande de vibration à 1018 cm^{-1} .

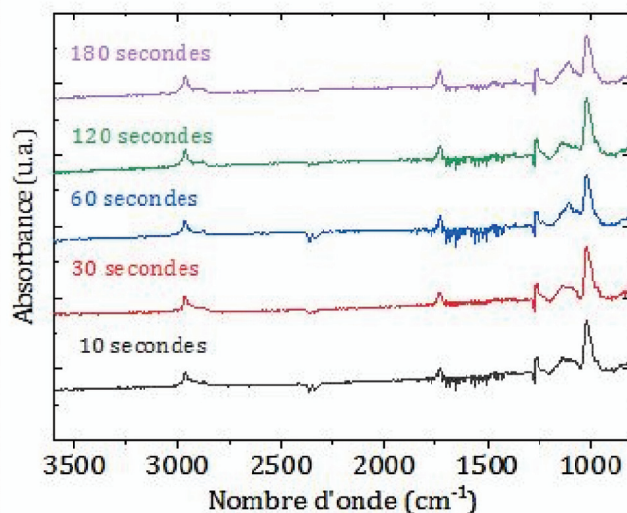


Figure 16 : Spectres infrarouges de films minces de P(npMA) déposés sur SiOCH poreux par iCVD pour différentes durées de dépôt

L'hypothèse d'une polymérisation très rapide dans les pores est confortée par l'analyse infrarouge des films minces. Pour approfondir cette analyse, les mesures infrarouges ont été combinées aux valeurs obtenues en ellipsométrie. Les résultats sont reportés dans le **Tableau 2**. L'indice de réfraction du SiOCH poreux augmente de 1,325 à 1,41 après le dépôt de P(npMA). Cette valeur, très élevée, suggère qu'une fraction des pores a été remplie.

Tableau 2 : Résultat des analyses infrarouges et ellipsométriques des films minces de P(npMA) sur les échantillons de SiOCH poreux

Durée du dépôt (s)	Épaisseur P(npMA) sur Si (nm)	Épaisseur SiOCH (nm)	n avant dépôt (@633nm)	n après dépôt (@633nm)	Épaisseur P(npMA) sur SiOCH (nm)	Aire du pic CH _x du P(npMA)	Épaisseur équivalente (nm)
10	1,8	107	1,328	1,409	-	0,116	12,0
30	2,6	108	1,327	1,412	1,8	0,136	12,4
60	2,8	109	1,327	1,414	2,6	0,138	11,8
120	4,7	109	1,323	1,413	4,5	0,150	11,2
180	7	110	1,325	1,412	6,4	0,171	11,4

Même pour une durée de dépôt de 10 s, le remplissage définitif des pores semble avoir déjà eu lieu. En effet, l'emploi d'une durée de dépôt plus longue ne permet pas de remplir d'avantage les pores et la quantité de matière ajoutée, qui est calculée en convertissant l'aire du pic FTIR des liaisons CH_x en épaisseur équivalente en P(npMA) à laquelle est retranchée l'épaisseur de P(npMA) déposée au-dessus de la sous-couche, est constante quelle que soit la durée de dépôt. Le mécanisme de remplissage des pores est donc, après saturation de ceux-ci en monomères,

extrêmement rapide. La quantité de matière contenue dans ceux-ci n'est plus modifiée lors de la suite du procédé. L'iCVD permet donc de remplir extrêmement rapidement des matériaux microporeux. Dans la suite de ce chapitre l'importance des caractéristiques de la sous-couche de SiOCH, telles que son taux de porosité et son épaisseur, est abordée.

3.3.2 Influence de la porosité

Le procédé de dépôt par iCVD peut être utilisé pour combler les pores d'une couche mince d'organosilicié. L'approche porogène, employée pour la synthèse des SiOCH poreux, rend possible l'obtention de différents taux de porosité en faisant varier le pourcentage de porogène du mélange.^[12] Deux couches de même épaisseur mais avec une porosité différente ont été comparées en iCVD afin de déterminer si le remplissage est limité à une porosité critique. Les deux sous-couches choisies possèdent une épaisseur de 110 et 130 nm. Pour la porosité, la première qui sera appelée « SiOCH poreux 1 », le taux de porosité s'élève à 16,5% et la seconde, nommée « SiOCH poreux 2 », a un taux de 23%. Les données sont récapitulées dans le **Tableau 3**.

Tableau 3: Caractéristiques des différents SiOCH poreux

Sous-couche	Epaisseur (nm)	Indice optique (@633 nm)	% porosité ouverte
SiOCH poreux 1	108 (±2)	1,328	16,5
SiOCH poreux 2	127 (±3)	1,3110	23

Un dépôt de P(npMA) de 120 secondes a été réalisé sur chacune des deux sous-couches. Les deux couches sont ensuite mesurées en infrarouge. Les signatures infrarouges des deux spectres de P(npMA) sont tracées dans la **Figure 17** (la contribution du SiOCH a été retirée). Les bandes de vibrations sont identiques entre les deux couches minces, mais l'intensité du spectre est plus importante sur le SiOCH poreux 2.

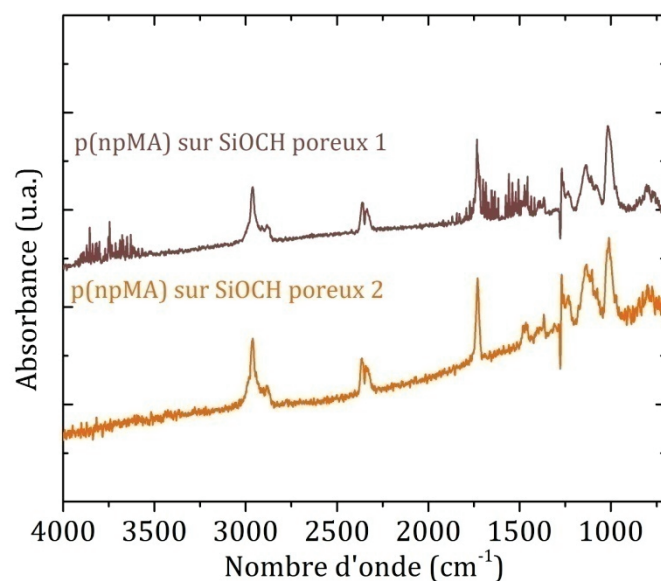


Figure 17 : Spectres infrarouges de films minces de P(npMA) déposés sur une sous-couche de SiOCH poreux 1 et 2

La combinaison des données récoltées par infrarouge et par ellipsométrie sont regroupées dans le **Tableau 4**:

Tableau 4: Caractéristiques des sous-couches de SiOCH avant et après réalisation du dépôt de P(npMA)

Sous-couche	Epaisseur SiOCH (nm)	n avant dépôt (@633nm)	n après dépôt (@633nm)	Epaisseur P(npMA) sur SiOCH (nm)	Aire du pic CH _x du P(npMA)	Epaisseur équivalente (nm)	% de la porosité remplie
SiOCH poreux 1	108	1,328	1,390	4,2	0.164	12,8	71
SiOCH poreux 2	127	1,311	1,397	4,0	0.219	18,9	75

Lors de la mesure par ellipsométrie la couche de SiOCH possédant un gradient de remplissage en P(npMA) est modélisée de la même manière que le SiOCH poreux vierge avec une couche unique de composition uniforme afin de simplifier le modèle et avoir un point de comparaison entre les différents procédés employés au cours de ce chapitre. L'indice de réfraction atteint une valeur légèrement plus haute pour le SiOCH poreux 2 ($n = 1,397$) que pour le SiOCH poreux 1 ($n = 1,390$). Pour un même procédé de dépôt, la quantité de matière totale de P(npMA) déposée est plus importante sur le SiOCH qui présente la plus grande porosité. Cette différence peut s'expliquer par une capacité de stockage à l'intérieur de la couche poreuse plus importante pour le SiOCH poreux 2. Toutefois, le taux de remplissage des pores est similaire d'une couche à

l'autre. Le mécanisme de polymérisation dans les pores ne semble pas ou peu dépendant de la porosité de la sous-couche dans la gamme de porosité étudiée. La fraction de pores disponibles sur une épaisseur donnée n'influencerait pas la proportion de la couche dans laquelle se déroule la polymérisation.

Une autre méthode pour vérifier si la porosité ouverte et accessible du matériau a diminué est d'analyser les échantillons par ellipsométrie-porosimétrie. La présence de polymère dans les pores devrait modifier le comportement des matériaux par rapport à un SiOCH poreux vierge. Les mesures de la variation de l'épaisseur et de l'indice optique pour les deux SiOCH en fonction de la pression relative en toluène sont données dans la **Figure 18**.

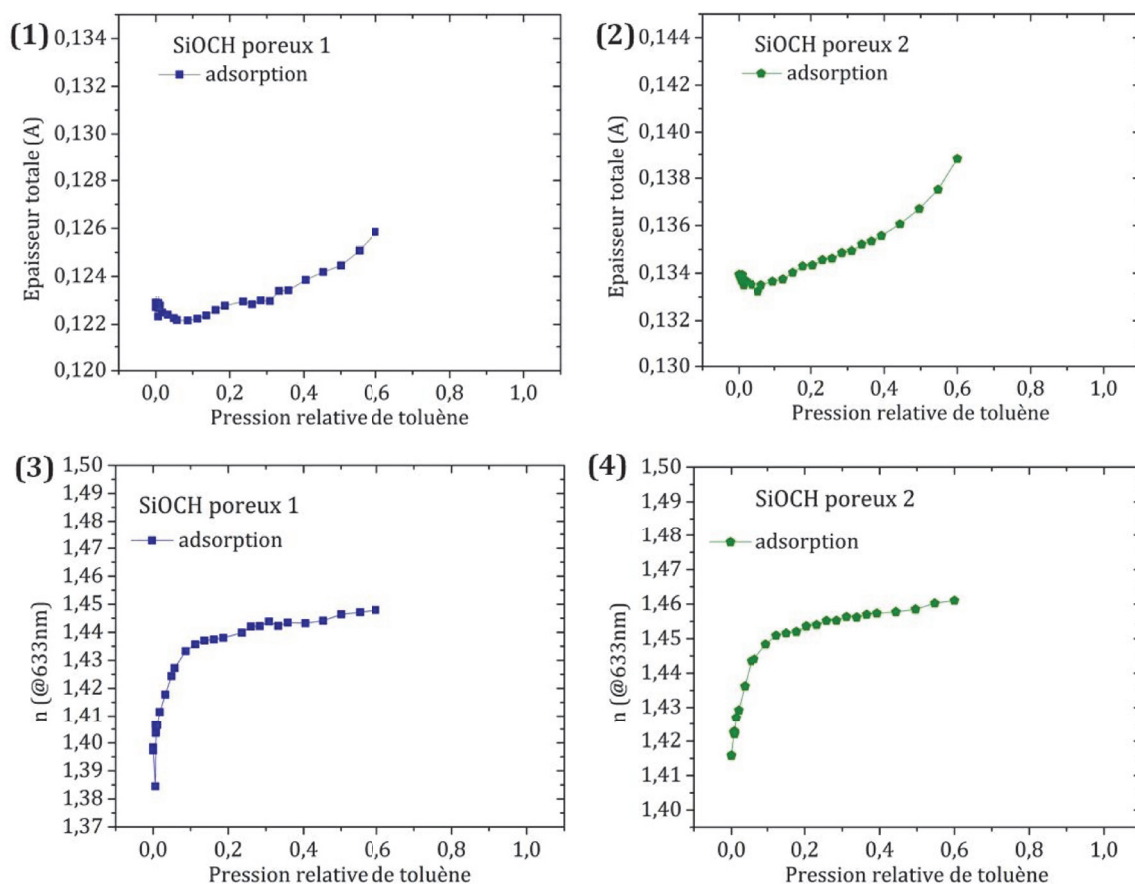


Figure 18 : Evolution de l'épaisseur mesurée en fonction de la pression relative en toluène pour (1) le SiOCH poreux 1 et (2) le SiOCH poreux 2. Evolution de l'indice de réfraction à 633 nm en fonction de la pression relative en toluène (3) SiOCH poreux 1 et (4) SiOCH poreux 2.

Les données expérimentales obtenues pour une pression partielle supérieure à 0,6 n'ont pas pu être modélisées de manière satisfaisante. En effet à partir de cette pression, la modélisation et les valeurs obtenues n'étaient pas cohérentes. Ce phénomène peut être dû à la faible couche de P(npMA) au-dessus du SiOCH qui gonfle en présence du toluène.^[3] La mesure dépendant à la fois du gonflement de la couche de SiOCH, de celui de la surcouche de P(npMA) et potentiellement du gonflement du P(npMA) dans les pores, la modélisation devient incertaine.

Pour étudier la porosité résiduelle du matériau, seul le plateau est considéré. La variation de l'indice optique révèle que le toluène arrive bel et bien à remplir une porosité ouverte résiduelle. Le P(npMA) se gonflant normalement de toluène, il est possible de supposer que celui-ci diffuse à travers le polymère. La variation d'indice optique étant moins importante que pour la référence (de 1,32 à 1,43), cela confirme qu'une partie de la porosité a été comblée. En ellipsométrie-porosimétrie, la porosité du matériau peut être connue grâce à la formule donnée dans l'**Equation 3-IV**.^[13]

$$V_{rempli}(P_{rel}) = \frac{\frac{n^2(P_{rel})-1}{n^2(P_{rel})+2} \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}{\frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2}} \quad \text{Equation 3-IV}$$

Avec :

V_{rempli} : la fraction de porosité ouverte

P_{rel} : la pression relative du solvant

n : indice de réfraction du matériau mesuré pour une valeur de pression relative

n_i : indice de réfraction du matériau mesuré pour une valeur de pression relative nulle

n_{sol} : indice de réfraction du solvant (pour le toluène 1,492^[12])

Les valeurs de remplissage obtenues au travers de cette méthode sont résumées dans le **Tableau 5**.

Tableau 5 : Données obtenues par ellipsométrie-porosimétrie pour les deux catégories de SiOCH poreux

Sous-couche	Epaisseur SiOCH (nm)	n après dépôt (@633nm)	n plateau (@633 nm)	% porosité ouverte résiduelle	% de la porosité remplie
SiOCH poreux 1	108	1,397	1,438	7	62
SiOCH poreux 2	127	1,415	1,455	7	70

Le pourcentage de la porosité remplie calculé par cette méthode est plus faible que celui calculé à l'aide des spectres infrarouges. L'écart entre les deux méthodes peut s'expliquer par d'un côté l'incertitude de mesure des aires des pics pour des quantités de matière peu importantes et la plage de mesure réduite pour les indices optiques en ellipsométrie-porosimétrie. En combinant les deux méthodes d'analyse, le remplissage peut être estimé à environ 65-70% des pores. Un léger écart est visible entre les deux organosiliciés. Le SiOCH poreux 2 qui présente la porosité la plus élevée a le taux de remplissage le plus important. La quantité de monomères nécessaire à la polymérisation dans les pores ne doit donc pas être le point limitant pour combler toute la porosité. En effet, si la quantité de monomères disponibles

était le point limitant, le SiOCH poreux 2 avec une porosité plus importante aurait été moins rempli.

3.3.3 Influence de l'épaisseur de SiOCH

L'iCVD permet une polymérisation quasiment instantanée dans les pores d'un matériau microporeux et s'adapte à différents taux de porosité. Les résultats détaillés dans le paragraphe précédent suggèrent que le remplissage ne se fait pas nécessairement sur la totalité de la profondeur pour le procédé employé. L'objectif de cette partie est de caractériser une potentielle profondeur limite. Des sous-couches de « SiOCH poreux 1 » d'épaisseurs variant entre 50 et 370 nm sont utilisées. Les spectres infrarouges du P(npMA) déposé sur certaines sous-couches sont représentés sur la **Figure 19**.

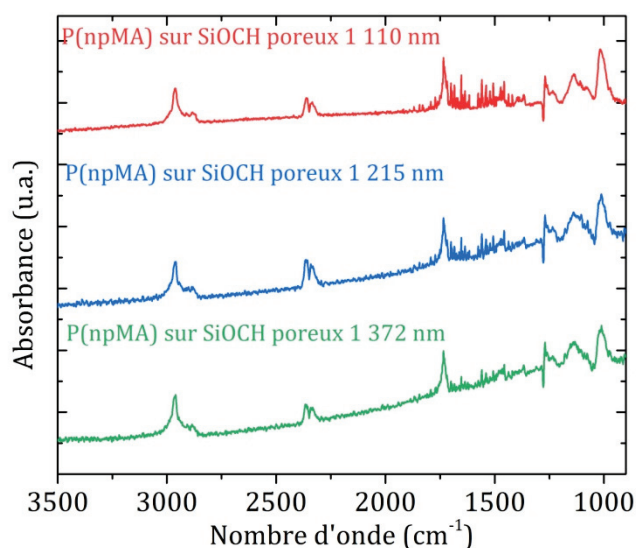


Figure 19 : Spectres infrarouges de films minces de P(npMA) déposés sur une sous-couche de SiOCH poreux 1 de différentes épaisseurs de SiOCH

A première vue, la quantité de P(npMA) déposée ne change pas. Si la même fraction de la porosité des films de 110 et 370 nm avait été remplie, la variation d'intensité serait beaucoup plus importante. Pour confirmer cette observation, la variation de l'indice optique de la sous-couche de SiOCH ainsi que celle de l'aire de la bande des CH_x en fonction de l'épaisseur de la sous-couche sont représentées sur la **Figure 20**.

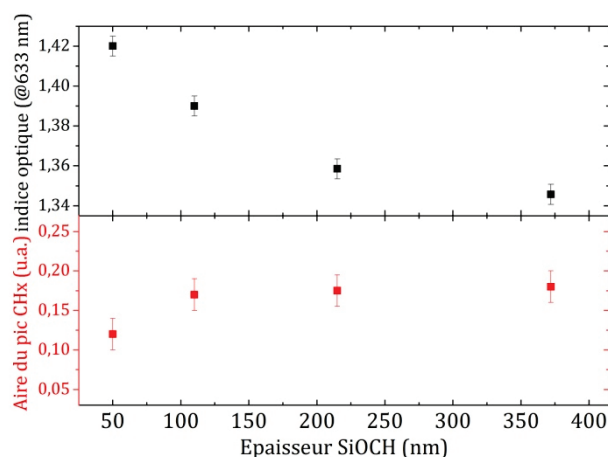


Figure 20 : Evolution de l'indice de réfraction de la sous-couche de SiOCH et de l'aire de la bande des CH_x après la réalisation d'un dépôt de P(npMA) en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de SiOCH

L'indice optique moyen de la sous-couche après dépôt diminue de 1,420 à 1,345 avec l'épaisseur de celle-ci, se rapprochant pour la sous-couche de 370 nm de la valeur de l'indice optique avant dépôt (1,345 vs 1,325). Cette diminution d'indice optique laisse supposer que la proportion de porosité comblée après dépôt est de plus en plus faible. De plus, la mesure de l'aire de la bande CH_x révèle une aire plus faible pour la sous-couche de 50 nm puis une aire constante pour les trois autres sous-couches. Cette stabilisation de la quantité de P(npMA) indique qu'une profondeur limite pour le remplissage des pores par polymérisation est atteinte. La valeur plus faible pour la sous-couche de 50 nm et l'indice optique de 1,42 sous-entendent que les pores ont été totalement remplis dans ce cas. La compilation des données et le calcul de l'épaisseur équivalente déposée sur les sous-couches sont regroupés dans le **Tableau 6**:

Tableau 6 : Caractéristiques des sous-couches de SiOCH avant et après réalisation du dépôt de P(npMA) en fonction de l'épaisseur du SiOCH

Épaisseur SiOCH (nm)	n avant dépôt (@633nm)	n après dépôt (@633nm)	Épaisseur P(npMA) sur SiOCH (nm)	Aire du pic CH _x du P(npMA)	Épaisseur équivalente (nm)	% de la porosité remplie
52	1,328	1,420	3,8	0,120	8,7	100
108	1,328	1,390	4,2	0,164	12,8	71
207	1,324	1,359	4,6	0,170	13,1	38
372	1,328	1,345	5,2	0,178	13,3	21

Le calcul de l'épaisseur équivalente déposée confirme que la polymérisation se déroule jusqu'à une profondeur limite et qu'augmenter l'épaisseur de la sous-couche ne permet pas d'aller plus en profondeur. La mesure réalisée en ellipsométrie-porosimétrie, comme par exemple sur la couche de 108 et 207 nm, confirme le résultat et les valeurs obtenues sont en

accord avec celles obtenues en infrarouge. En effet, l'augmentation de l'indice de réfraction avec la pression relative en toluène est plus importante pour la sous-couche de 207 nm. Les résultats obtenus sont reportés dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Analyses du remplissage des pores par ellipsométrie-porosimétrie pour deux épaisseurs de SiOCH poreux 1

Sous-couche	Epaisseur SiOCH (nm)	n après dépôt (@633nm)	n plateau (@633 nm)	% porosité ouverte résiduelle	% de la porosité remplie
SiOCH poreux 1	108	1,397	1,438	7	62
SiOCH poreux 1	207	1,371	1,433	11,6	35

Deux épaisseurs de SiOCH poreux 2 ont aussi été testées. Les résultats sont similaires présentant une diminution de l'indice de réfraction de la sous-couche de SiOCH après dépôt avec l'épaisseur de SiOCH et la quantité de P(npMA) mesurée par infrarouge reste stable. Le graphe représenté sur la **Figure 21** regroupe les informations des deux catégories de SiOCH poreux.

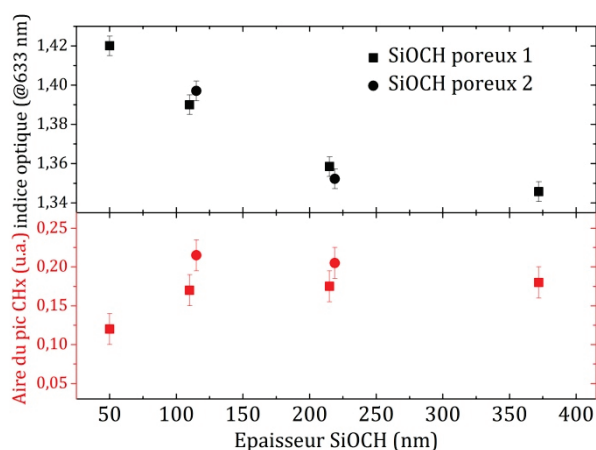


Figure 21 : Evolution de l'indice de réfraction de la sous-couche de SiOCH et de l'aire de la bande des CH_x après la réalisation d'un dépôt de P(npMA) en fonction de l'épaisseur de la sous-couche de SiOCH. Avec (■) pour le SiOCH poreux 1 et (•) SiOCH poreux 2

Le mécanisme de polymérisation en iCVD est donc quasiment instantané. La rapidité de remplissage des matériaux poreux par ce procédé le rend très prometteur, mais le procédé que nous avons employé est limité en profondeur dans les sous-couches étudiées. En effet, lors de la réalisation de la cinétique de croissance, il a été montré que la quantité supplémentaire présente dans les pores étaient toujours la même. Le même résultat a été observé lors de l'utilisation de plus faibles durées de dépôt. Augmenter la durée de procédé ne permettrait donc pas de polymériser plus en profondeur dans la couche mais il est probablement possible de pallier cette

limitation en modifiant les paramètres du procédé. Les travaux de Yoon *et al.* sur le dépôt de poly(1,3,5-triméthyl-1,3,5-trivinyl cyclotrisiloxane) sur des matériaux à très faible constante diélectrique (ultralow-k) poreux ont mis en évidence l'importance du P_m/P_{sat} sur le comportement du film mince avec les pores.^[5] Lorsque le dépôt est réalisé à faible P_m/P_{sat} ($< 0,01$) les pores sont tapissés en profondeur tandis qu'au-dessus de 0,1, la polymérisation se produit uniquement dans la partie supérieure des pores les scellant. Une optimisation des conditions opératoires du dépôt de P(npMA) par la suite pourrait permettre d'améliorer le remplissage des SiOCH poreux.

3.3.4 Conclusion sur le mécanisme

L'étude de la cinétique de croissance sur les organosiliciés a permis de mettre en évidence la capacité de l'iCVD à combler la porosité de matériaux microporeux. La comparaison entre l'épaisseur de P(npMA) déposée sur la sous-couche et la quantité totale de P(npMA) mesurée en infrarouge a permis de proposer un mécanisme de croissance sur la couche poreuse se déroulant en deux temps. Le premier, très court, concerne le remplissage des pores et le second est la cinétique de croissance du P(npMA) sur un substrat dense. Concernant la première étape, la rapidité d'exécution repose sur le fait que les pores permettent la condensation de monomères pendant la stabilisation des flux qui polymérisent ensuite dès l'injection de l'amorceur dans la chambre. En s'intéressant de plus près au remplissage de ces derniers, il apparaît que :

- La polymérisation dans les pores se fait en une dizaine de secondes et la quantité déposée dans les pores n'augmente pas avec la durée du dépôt,
- Pour un même procédé, la fraction de pores remplis ne dépend pas ou peu du taux de porosité de la couche mince mais une profondeur limite de polymérisation existe.

L'iCVD a déjà été employée pour remplir des matériaux mésoporeux ou bien sceller des matériaux microporeux ^[4,5]. Néanmoins, à notre connaissance il s'agit de la première utilisation d'un polymère non réticulé de type poly(méthacrylate) dans le but de remplir de pores d'une couche mince microporeuse sur plus de 100 nm de profondeur. De plus, ce phénomène se produit de façon très rapide et peut, en adaptant le procédé, se réaliser sans déposer, ou de manière infime, de polymère sur la couche organosiliciée. Ces caractéristiques présentent un avantage certain à l'emploi de l'iCVD par rapport aux techniques d'infiltration dans la microélectronique pour faciliter la gravure de film mince poreux d'organosilicié de faible constante diélectrique.

3.4 Application dans l'intégration des low-k

3.4.1 Principe de l'approche P4 « Post Porosity Plasma Protection »

Les récents développements de la microélectronique ont entraîné l'apparition d'empilements 3D et des interconnexions associées. La diminution des dimensions a entraîné l'introduction de nouveaux matériaux dont les matériaux poreux dans les interconnexions. Les diélectriques permettent d'isoler les lignes et les vias métalliques entre eux. Les organosiliciés poreux, de par leur faible constante diélectrique, sont de bons candidats ($k < 2,5$).^[6] Néanmoins, la présence de carbone dans le squelette et la porosité rendent l'intégration de ces matériaux délicate surtout pour ceux possédant une porosité élevée ($> 25\%$). En effet, le plasma employé lors des étapes de gravures nécessaires à l'intégration des matériaux dégrade le SiOCH.^[14] A cause de la porosité interconnectée, les radicaux formés dans le plasma pénètrent dans le matériau et provoquent une perte de carbone (dé-méthylation) et une modification de la structure. Ces changements entraînent une modification de l'hydrophobie du matériau et une augmentation de la permittivité. Pour réduire ces dégradations, plusieurs pistes ont été explorées au cours du temps parmi lesquelles : un traitement post gravure pour rétablir k ,^[14] intégrer le matériau avec le porogène et retirer ce dernier après la gravure.^[15]

Récemment, Frot *et al.* ont proposé une approche appelée « Post Porosity Plasma Protection » ou approche P4 qui consiste à modifier la porosité du low-k en remplissant ou en bouchant cette dernière avec un matériau sacrificiel afin de protéger la couche de possibles dégradations collatérales dues à la gravure par plasma (notamment sur les flans des parties gravées) (voir schéma **Figure 22**).^[16]

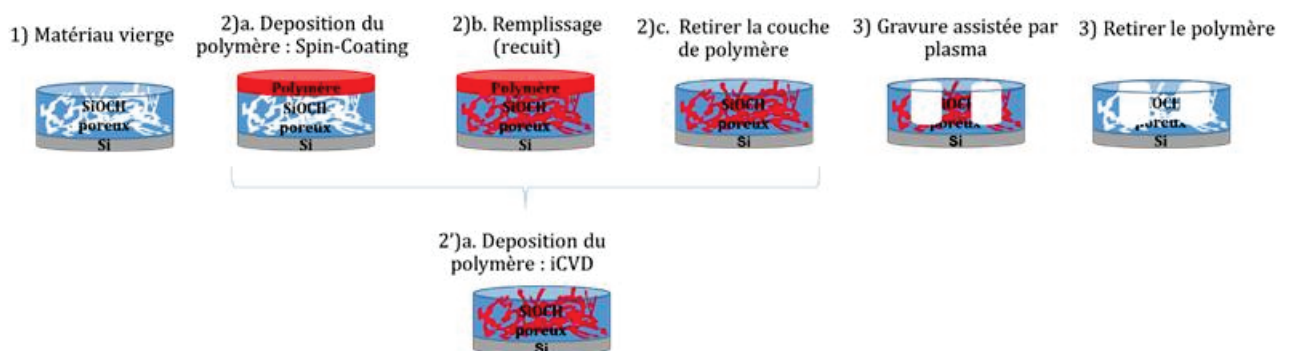


Figure 22: Comparaison des différentes étapes du procédé d'intégration des low-k par approche P4^[16]

Les polymères sont de bons candidats pour jouer le rôle de couches sacrificielles. Depuis, plusieurs polymères et conditions de gravure ont été explorés et ont mis en évidence l'efficacité de l'approche pour protéger les caractéristiques des matériaux poreux lors de la gravure.^[6,7]

Dans la littérature, la méthode utilisée pour remplir les pores est un dépôt de polymère par spin coating. Toutefois, cette méthode présente quelques inconvénients : elle nécessite l'usage d'un solvant, un recuit est nécessaire pour faire diffuser le polymère et une couche de polymère au-dessus du matériau poreux est systématiquement présente. Cette dernière doit ensuite être retirée avant les étapes de gravure. L'iCVD, au vu des résultats obtenus dans ce chapitre, pourrait être une alternative intéressante pour le remplissage des pores car elle permettrait d'éviter l'emploi de solvant et l'étape de suppression de la surcouche de polymère. En effet, en raison de la rapidité de la polymérisation dans les pores, un procédé permettant uniquement le remplissage des pores peut être envisagé. Les étapes du procédé de l'approche P4 deviendraient celles décrites dans la **Figure 22**.

3.4.2 Etude préliminaire de gravure sur des échantillons remplis par iCVD

Pour montrer que l'approche P4 peut être réalisée par iCVD, des échantillons de SiOCH 2 d'une épaisseur moyenne de 215 nm et d'une porosité de l'ordre de 23% ont été utilisés. Un dépôt de P(npMA) de 120 s a été réalisé sur chaque échantillon rempli. Les valeurs mesurées par ellipsométrie et par infrarouge sont retranscrites dans le **Tableau 8** :

Tableau 8: Caractéristiques des échantillons de SiOCH poreux remplis de P(npMA)

Echantillon	Epaisseur SiOCH (nm)	n avant dépôt (@633nm)	n après dépôt (@633nm)	Epaisseur P(npMA) sur SiOCH (nm)	Aire du pic CH _x du P(npMA)	Epaisseur équivalente (nm)	% de la porosité remplie
Ech-1	221	1,312	1,360	3,5	0,201	17,0	33
Ech-2	215	1,313	1,380	3,6	0,201	17,0	33
Ech-3	220	1,312	1,365	3,3	0,201	17,0	33
Ech-4	209	1,313	1,365	3,7	0,198	16,8	32

Pour cette étude, les échantillons de SiOCH poreux ont été remplis sur une profondeur d'environ 60 nm. Un procédé de gravure plasma utilisant un mélange C₄F₈/CF₄ a été employé sur les Ech-2, Ech-3, Ech-4.^[17] Trois durées de gravure différentes ont été réalisées, 25, 32 et 50 secondes. En parallèle un échantillon de SiOCH poreux vierge a aussi été gravé. Les échantillons ont été mesurés par ellipsométrie avant et après gravure (**Tableau 9**).

Tableau 9: Récapitulatifs des échantillons de SiOCH poreux avant et après gravure

Echantillon	Temps de gravure (s)	Epaisseur		Epaisseur SiOCH après gravure (nm)	n après gravure (@633nm)	Vitesse de gravure (nm/min)
		SiOCH avant gravure (nm)	n avant gravure (@633nm)			
Témoin	-	218	1,313	-	-	-
Témoin gravé	25	214	1,314	143,6	1,322	170
Ech-1	-	221	1,360	-	-	-
Ech-2	25	215	1,380	179,7	1,333	85
Ech-3	50	220	1,365	121,9	1,333	118
Ech-4	32	209	1,365	148,3	1,342	114

La gravure de l'échantillon témoin révèle une modification de l'indice optique du SiOCH poreux après la gravure en augmentant de 1,314 à 1,322. La vitesse de gravure est relativement élevée, de l'ordre de 170 nm. Les échantillons gravés qui contiennent du P(npMA) présentent tous une vitesse de gravure plus faible. Pour l'Ech-2, la vitesse de gravure est deux fois plus faible que celle calculée pour l'échantillon témoin.

Au vue de l'épaisseur finale atteinte de 180 nm, il doit, normalement, rester du polymère dans les pores. A contrario, pour les deux autres échantillons gravés, la partie non protégée par le P(npMA) est atteinte et à partir de ce moment la vitesse de gravure augmente à nouveau comme le montre les valeurs de 118 et 114 nm. min⁻¹ obtenues. Cette différence de vitesse de gravure semble confirmer que le P(npMA) présent dans les pores permet d'augmenter la densité du matériau et ainsi diminuer la vitesse de gravure. De plus, les valeurs obtenues sont proches d'un matériau dense pour l'Ech-2 (de l'ordre de 90 nm.min⁻¹).^[17] Pour vérifier si les matériaux gravés ont subis des modifications chimiques, les échantillons ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge par MIR. Les spectres des différents échantillons sont représentés sur la **Figure 23**. Le premier graphe correspond aux spectres obtenus en retirant le spectre du silicium et le deuxième graphe à ceux pour lesquels le spectre de l'échantillon vierge de SiOCH poreux à été retiré.

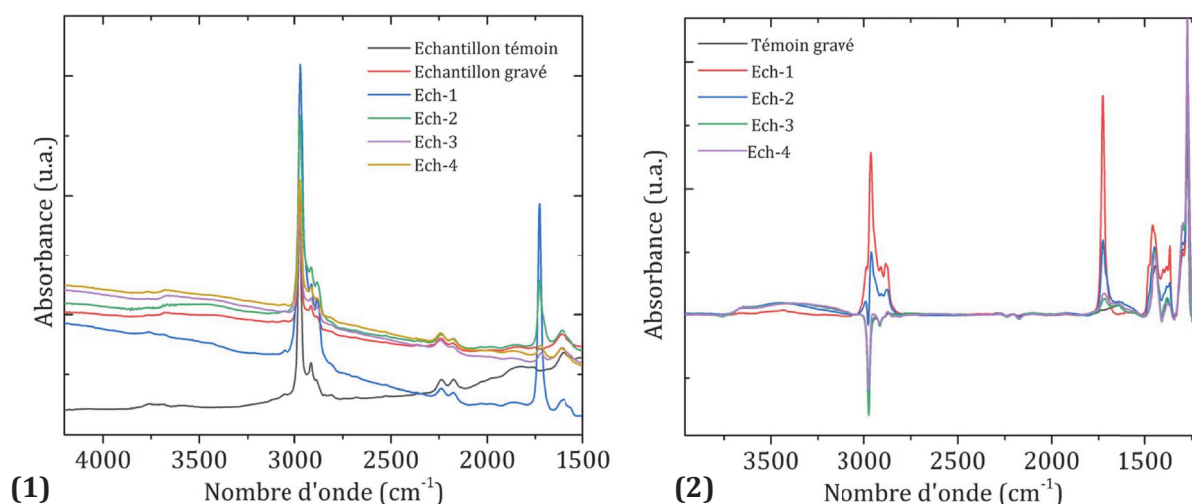


Figure 23: Spectres infrarouges de films minces de SiOCH poreux après gravure où (1) le silicium a été retiré et (2) l'échantillon de SiOCH poreux témoin

Pour les échantillons Ech1 et Ech 2 les signaux caractéristiques du P(npMA) peuvent être identifiés avec les bandes des CH_x entre 2800 et 3000 cm^{-1} et celle de la liaison $\text{C}=\text{O}$ à 1720 cm^{-1} . La présence de la signature spectrale du P(npMA) pour l'échantillon rempli gravé uniquement 25 secondes confirme que seul la partie contenant du P(npMA) a été gravée. Cette observation est en accord avec la vitesse de dépôt calculée. Les spectres des échantillons Ech-3 et Ech-4 révèlent une diminution importante de l'intensité des signaux du P(npMA). Il est possible de supposer que le peu de P(npMA) restant est dû à la présence de chaînes résiduelles. En comparant maintenant les échantillons gravés à l'échantillon témoin non gravé et celui rempli de npMA, il est possible de voir la présence de liaisons $-\text{OH}$ dans une bande large aux alentours de 3500 cm^{-1} . Ces liaisons sont peu présentes sur le matériau non gravé et sur l'Ech-1. L'intensité de la bande commence à augmenter pour l'échantillon contenant du P(npMA) gravé pendant 25 s, puis devient maximale pour les autres. Lorsque la gravure dégrade l'organosilicié poreux, son hydrophobie est modifiée et des liaisons hydrogène apparaissent. La présence de liaisons OH pour l'échantillon Ech-2 laisse supposer un début de modification de l'organosilicié. Malgré cela, la vitesse de gravure plus faible suggère que le P(npMA) permet une protection au moins partielle de l'échantillon.

Cette étude préliminaire permet de montrer que l'iCVD est une méthode prometteuse pour remplir les pores des organosiliciés afin de faciliter leur intégration en microélectronique. La diminution de la vitesse de gravure et la conservation des groupements fonctionnels indiquent une bonne protection du matériau dans la fraction de la couche remplie par du P(npMA). Une fois la fraction protégée par le polymère dépassée, la vitesse de gravure augmente à nouveau.

Pour aller plus loin et confirmer l'efficacité de l'iCVD dans l'approche P4, les études suivantes seraient envisageables :

- Retirer le polymère à l'aide de solvant ou par un traitement thermique. Analyser la couche mince de SiOCH résiduelle en infrarouge pour vérifier les modifications chimiques,
- Optimiser les conditions de dépôt par iCVD pour remplir l'intégralité de la couche,
- Optimiser les conditions opératoires de la gravure.

3.5 Bibliographie

- [1] Grill, A.; Gates, S.M.; Ryan, T.E.; Nguyen, S.V.; Priyadarshini, D. *Appl. Phys. Rev.* **2014**, *1*, 011306-011307.
- [2] Grill, A.; Patel, V.; *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 803-805.
- [3] Bonnet, L.; Altemus, B.; Scarazzini, R.; Veillerot, M.; D'Agosto, F.; Faguet, J.; Jousseau, V. *Mater. Eng.* **2017**, *302* (12), 1700315.
- [4] Nejati, S.; Lau, K.K.S. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2, 419-423.
- [5] Yoon, S.J.; Pak, K.; Nam, T.; Yoon, A.; Kim, H.; Im, S.G.; Cho, B.J. *ACS Nano*, **2017**, *11* (8), 7841-7847.
- [6] Zhang, L.; Marneffe, J-F.; Heyne, M.H.; Naumov, S.; Sun, Y.; Zotovich, A.; Otell, Z.; Vadja, F.; De Gendt, S.; Baklanov, M.R. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2015**, *4* (1), N3098-N3107.
- [7] Heyne, M.H.; Zhang, L.; Liu, J.; Ahmad, I. ; Toma, D. ; Marneffe, J-F.; De Gendt, S.; Baklanov, M.R. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2014**, *32*(6), 062202-1-062202-10.
- [8] Bonnet, L. Thèse de doctorat : « Synthèse de couches minces de polymères par dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée in-situ (iCVD) : mécanisme de croissance et application aux capteurs de gaz », Université Claude Bernard Lyon 1, **2017**.
- [9] Scarazzini, R. Thèse de doctorat: « ToF-SIMS characterisation of fragile materials used in microelectronic and microsystem devices: validation and enhancement of the chemical information», Université de Grenoble Alpes, **2016** .
- [10] Anderson, D.R. "Infrared, Raman and ultraviolet spectroscopy," in *Analysis of Silicones*, Wiley-Interscience., New York: A.L. Smith, **1974**.
- [11] Mukherjee, S.P.; Evans, P.E. *Thin Solid Films*, **1972**, *14*(1), 105–118.
- [12] El Sabahy, J. Thèse de doctorat : « Couches minces organosiliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz», Université Grenoble Alpes, **2016**.
- [13] Licitra, C.; Bouyssou, R.; Chevolleau, T.; Bertin, F. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 5140–5145.
- [14] Bhanap, A.; Korolev, B.; Nitta, S.; Purushothaman, S.; Bonilla, G.; Ryan, E.; *Solid State Technol*, **2007**, *50*(7), 79-80.
- [15] Jousseau, V. ; Favennec, L. ; Zenasni, A. ; Passemar, G. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 182908-182908.3.
- [16] Frot, T.; Volksen, W.; Purushothaman, S.; Bruce, R.; Dubois, G. *Adv.Mater.* **2011**, *23*, 2828-2832.
- [17] Ducote, J. Thèse de doctorat : « Limites de l'intégration des masques de gravure et d'un matériau diélectrique hybride pour la fabrication des interconnexions en microélectronique », Université de Grenoble Alpes, **2010**.

Chapitre 4 : La polymérisation RAFT sur surface

Table des matières

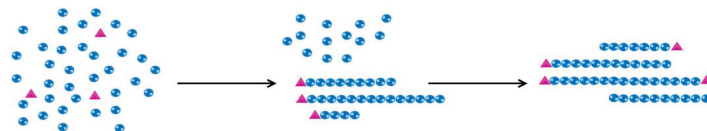
4.1	Introduction : Contexte et objectifs.....	140
4.2	La polymérisation radicalaire contrôlée.....	141
4.2.1	Les enjeux de la polymérisation radicalaire contrôlée.....	141
4.2.2	Les critères de polymérisation radicalaire contrôlée.....	143
4.3	Les différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée.....	145
4.3.1	La polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes (NMP).....	146
4.3.2	La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP).....	148
4.3.3	La polymérisation radicalaire par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT).....	149
4.3.4	Comparaison des différentes méthodes.....	154
4.4	La polymérisation RAFT sur surface.....	155
4.4.1	Les différentes approches SI-RAFT.....	156
4.4.2	Les méthodes de greffage sur Si/SiO ₂	159
4.4.3	L'utilisation de macro-RAFT possédant des liaisons silanes pour la croissance de polymère sur des substrats.....	161
4.5	Conclusion.....	162
4.6	Bibliographie.....	164

4.1 Introduction : Contexte et objectifs

Le procédé d'iCVD, décrit dans les chapitres précédents, a été utilisé pour déposer sur des substrats de silicium un grand nombre de polymères, notamment, des poly(méthacrylates), des poly(acrylates) et des polymères organosiliciés. Les avantages de cette technique ont permis, entre autres, la synthèse de copolymères^[1] et la fonctionnalisation de surfaces délicates possédant une structure complexe (membranes par exemple^[2]).

Le principe de l'iCVD repose sur la polymérisation radicalaire. Elle présente donc les mêmes avantages que celle-ci, tels que la grande variété des monomères utilisables où la tolérance à une pureté relative des produits. Toutefois, elle possède aussi les inconvénients liés à cette voie de synthèse (principalement dus à la très courte durée de vie des radicaux (<1 s)), comme l'absence de contrôle sur la masse molaire des chaînes macromoléculaires formées et la difficulté à synthétiser des architectures macromoléculaires plus complexes qu'un simple polymère linéaire. En chimie des polymères, pour pallier ces inconvénients, les techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RDRP) ou dites « contrôlée » (PRC), ont été développées durant les vingt dernières années. Elles sont basées sur la mise en place d'un équilibre réversible entre des macro-radicaux propageant actifs et une forme dormante résultant de la réaction de ces macro-radicaux avec des molécules additionnelles dites agents de contrôle. La PRC permet de synthétiser des chaînes de polymères de masse molaire prédéterminée et avec une dispersité faible (< 1,5). Elle confère de plus un caractère « vivant » à la polymérisation, en fonctionnalisant de manière quantitative l'extrémité des chaînes. Ces fonctions peuvent être réactivées pour permettre la polymérisation du même ou d'un autre monomère, ce qui permet l'obtention d'architectures macromoléculaires comme des copolymères à blocs (**Figure 1**).^[3] Ces deux caractéristiques permettraient de lever certaines difficultés rencontrées dans la microélectronique, comme par exemple, la synthèse de copolymères à blocs pour le Direct Self Assembling afin de réduire la taille des motifs de gravure ou une fonctionnalisation localisée. Ce processus peut s'appliquer à la modification de surfaces, telles que les substrats de silicium, en solution.^[4]

(1) Polymérisation radicalaire conventionnelle :



(2) Polymérisation radicalaire contrôlée :

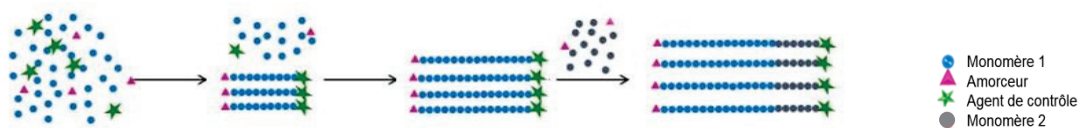


Figure 1 : Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée.

L'objectif des travaux présentés ici, est la mise en place de la polymérisation radicalaire contrôlée en combinaison avec la technique de l'iCVD. Pour répondre à cette problématique, l'insertion dans le bâti d'iCVD d'un substrat fonctionnalisé avec l'agent de contrôle est la stratégie envisagée (**Figure 2**).

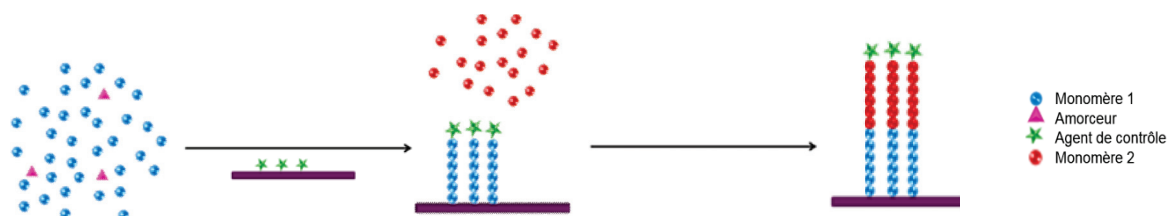


Figure 2 : Le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée appliquée à la croissance de polymère sur un substrat.

Dans ce chapitre, le principe de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) sera détaillé. Puis les différentes voies de PRC seront comparées afin de choisir la plus appropriée pour les besoins de cette étude. Dans un troisième temps, les différentes approches permettant d'utiliser la polymérisation radicalaire par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT) sur substrat en ancrant l'agent de contrôle sur du silicium seront détaillées.

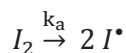
4.2 La polymérisation radicalaire contrôlée

4.2.1 Les enjeux de la polymérisation radicalaire contrôlée

La polymérisation radicalaire dite « conventionnelle » est le mécanisme de synthèse le plus utilisé dans l'industrie et les laboratoires académiques. Cette méthode de croissance est relativement facile à mettre en œuvre (tolérance vis-à-vis du manque de pureté des produits et de la présence d'eau par exemple). Elle permet l'utilisation d'un grand nombre de monomères vinyliques, notamment les (méth-)acrylates, les styréniques, les esters vinyliques et les (méth)acrylamides.

Le processus de polymérisation radicalaire repose sur la formation de radicaux organiques lors d'une étape d'amorçage qui réagissent ensuite avec un monomère. Après l'étape d'amorçage, les espèces réactives permettent la croissance de chaînes macromoléculaires lors d'une phase de propagation (**Figure 3**). La grande réactivité des radicaux entraîne l'existence de réactions de terminaison irréversibles et de transfert (au solvant, au monomère, ...).

Amorçage :



Propagation :



Terminaisons :

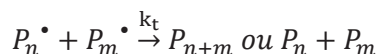


Figure 3 : Mécanisme général de la polymérisation radicalaire dite conventionnelle avec I_2 l'amorceur, I^\bullet les radicaux, M les monomères, P_n^\bullet les chaînes de polymère en croissance, P_n les polymères morts, k_a , k_p et k_t respectivement les constantes de vitesses des étapes d'amorçage, de propagation, de terminaisons.

Ces réactions de terminaison sont intrinsèques au mécanisme de polymérisation et ne peuvent être supprimées. Elles rendent, en particulier, la synthèse d'architectures macromoléculaires contrôlées très difficile et empêchent le réamorçage des chaînes de polymères. La dispersité des masses molaires obtenues est généralement comprise entre 1,5 et 2.

A l'inverse de la polymérisation radicalaire classique, les polymérisations ioniques (par exemple anioniques) permettent la synthèse de structures macromoléculaires bien définies mais doivent être réalisées dans des conditions expérimentales très strictes. En 1956, Szwarc^[5] décrit le concept de polymérisation « vivante » à propos de la polymérisation anionique. Une polymérisation est dite vivante si elle possède un groupement terminal réactif tout au long de la polymérisation pour permettre une phase de propagation continue sans réaction de terminaison ni de transfert. De plus, le simple ajout d'une nouvelle charge de monomères doit entraîner la reprise de la polymérisation (d'où la possibilité d'obtenir des copolymères à blocs par cette voie de synthèse).

La volonté de combiner les avantages de la polymérisation anionique (synthèse d'architecture contrôlée) et de la polymérisation radicalaire (versatilité, facilité de mise en œuvre) a conduit au développement des techniques de PRC au cours de ces trente dernières années. L'objectif de ces nouvelles approches est de limiter la quantité de radicaux actifs présents dans le milieu réactionnel. Ainsi, les réactions de terminaisons d'ordre 2 par rapport à la concentration en radicaux sont plus impactées que la réaction de propagation d'ordre 1

uniquement. La fréquence des réactions de terminaisons est donc réduite au profit de la propagation. Le principe de fonctionnement de la PRC est donc basé sur l'insertion d'une réaction supplémentaire dans le schéma de polymérisation permettant la création d'un équilibre entre espèces actives et dormantes afin de réduire considérablement la concentration en radicaux. Après une description des principaux critères définissant une PRC, les trois grandes méthodes de PRC sont décrites. Une attention particulière a été portée à la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaînes réversible par addition fragmentation, aussi appelée RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer), technique qui est utilisée dans la suite de ces travaux.

4.2.2 Les critères de polymérisation radicalaire contrôlée

Les réactions de terminaison et de transfert sont intrinsèques à la polymérisation radicalaire et la synthèse ne peut se dérouler totalement sans, contrairement à une polymérisation anionique vivante.^[5] C'est pourquoi, l'IUPAC,^[6] tout comme Darling *et al.*,^[7] recommandent de parler plutôt du caractère « pseudo-vivant » des PRC. Par ailleurs, Jenkins *et al.*^[6] relie le terme de « polymérisation contrôlée » à une réaction permettant d'obtenir une distribution étroite des masses molaires. Cela suppose un contrôle sur la masse molaire et sur les cinétiques de croissance, ce qui n'est pas nécessairement le cas d'une polymérisation vivante. La dénomination privilégiée par ces derniers est « polymérisation radicalaire contrôlée par désactivation réversible ». Ce nom met en évidence l'équilibre ajouté dans le mécanisme de la polymérisation radicalaire qui peut être (voir **Figure 4**):

- Une réaction de terminaison réversible basée sur un équilibre activation/désactivation des chaînes en croissance, en faveur de la désactivation de ces dernières.
- Une réaction de transfert réversible fondée sur un transfert dégénératif

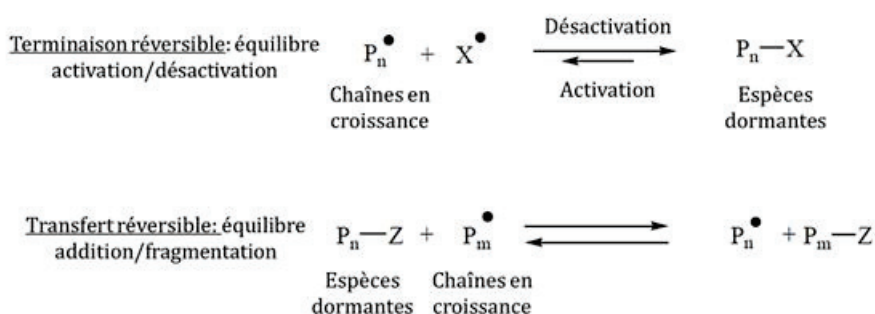


Figure 4 : Equilibres présents dans les polymérisations radicalaires contrôlées^[8]

Une polymérisation radicalaire doit donc satisfaire tous les critères cités précédemment pour être qualifiée de « contrôlée ». En pratique, Matyjaszewski et Davis^[3] ont décrit la PRC selon les critères suivants :

- L'amorçage de la polymérisation et l'échange dans l'équilibre d'activation et désactivation des espèces dormantes doivent tous deux être plus rapides que la réaction de propagation,
- La distribution des masses molaires, soit la dispersité (\mathcal{D}), doit être faible ($< 1,5$) et diminuer avec la conversion en suivant une distribution de type loi de Poisson ($\mathcal{D} = 1 + \frac{1}{DP_n}$, avec DP_n le degré moyen de polymérisation en nombre),
- Les extrémités des chaînes doivent posséder des fonctions ré-activables,
- La concentration de chaînes en croissance doit être constante au cours du temps ce qui se traduit par une évolution linéaire du facteur $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps,
- La masse molaire moyenne en nombre M_n doit varier de façon linéaire avec la conversion du monomère.

En pratique, pour les deux derniers critères, des dérives peuvent être observées. Elles peuvent être dues à la présence de réactions de transfert qui provoquent une diminution des masses molaires par rapport à la valeur attendue pour une même conversion ou à des réactions de terminaison qui entraînent une diminution de la concentration en espèces actives avec le temps. Une autre cause est un amorçage lent de la réaction, qui crée un « retard » dans l'apparition des chaînes en croissance avant une augmentation de la concentration de ces dernières dans le milieu. Des chaînes aux masses molaires plus élevées que celles attendues à une conversion donnée sont formées dans un premier temps avant l'apparition d'une évolution plus proche de celle théorique (linéaire) mais décalée, comme illustré sur la **Figure 5**.

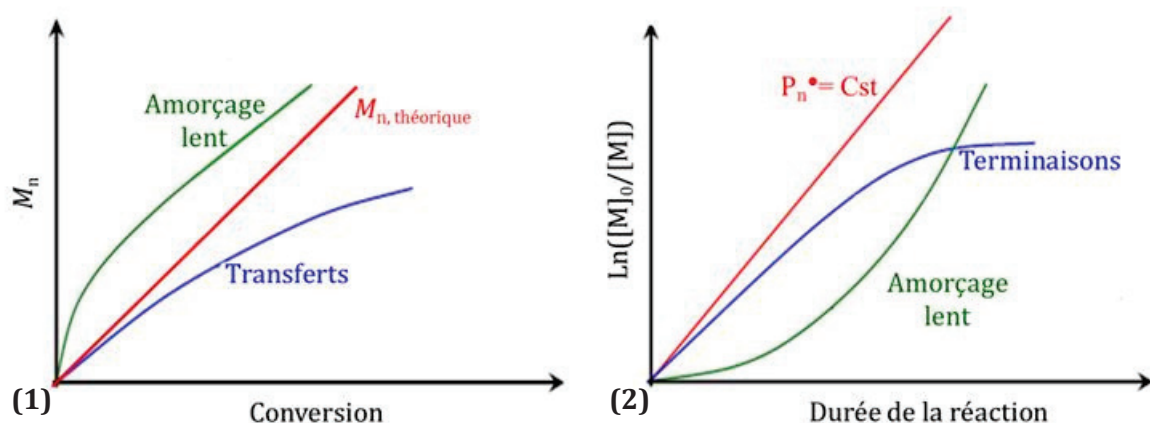


Figure 5 : (1) Evolution de la masse molaire des chaînes en fonction de la conversion et (2) Evolution de la concentration de chaînes en croissance en fonction du temps

Les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée les plus étudiées sont :

- La polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes (NMP),
- La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP),
- La polymérisation radicalaire par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT).

L'ATRP et la NMP sont toutes deux basées sur un procédé de terminaison réversible. Elles seront brièvement décrites avant de détailler le procédé RAFT qui sera utilisé dans la suite de ces travaux.

4.3 Les différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée

Dans les années 80, Otsu *et al.* ont été les premiers à réaliser une polymérisation radicalaire pseudo-vivante à l'aide d'« iniferters ».^[9,10] Ces molécules sont capables d'amorcer une polymérisation (*initiator*), de provoquer des réactions de transfert (*transfer*) et des réactions de terminaison réversibles (*termination*). Les premiers iniferters utilisés étaient des dithiocarbamates symétriques (voir **Figure 6**) photosensibles qui ont permis à Otsu de polymériser le styrène et le méthacrylate de méthyle de manière contrôlée.^[9]

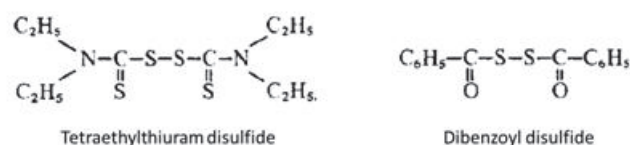


Figure 6: Exemples d'iniferters symétriques^[9]

Le fonctionnement de cette polymérisation repose sur l'activation de l'iniferters qui libère deux radicaux. Un premier joue le rôle de radical amorceur tandis que le second est suffisamment stable pour ne pas activer d'autres chaînes. Il n'intervient que lors des réactions de terminaisons réversibles comme exposé dans le schéma réactionnel représenté sur la **Figure 7**.^[11]

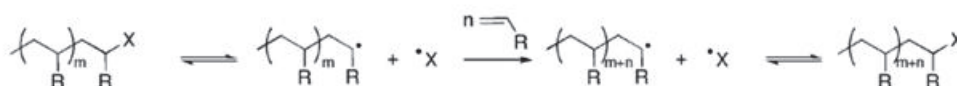


Figure 7 : Mécanisme réactionnel en présence d'iniferters

Depuis, de nouveaux iniferters, souvent asymétriques, ont été employés^[12, 13] et pouvant aussi bien être photosensibles que thermosensibles. L'utilisation des iniferters dans les années

80 a engendré l'apparition et le développement de nouvelles méthodes de polymérisation contrôlée. La première de ces méthodes a été la polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes (NMP).

4.3.1 La polymérisation radicalaire en présence de nitroxydes (NMP)

La polymérisation contrôlée par les nitroxydes repose sur un équilibre de terminaisons réversibles entre des espèces dormantes et des espèces actives (chaînes en croissance et radicaux nitroxyles très stables) déplacé en faveur de l'espèce dormante.

La première utilisation d'un nitroxyde, le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyl nitroxyde (TEMPO), dans un milieu de polymérisation a été réalisée par Solomon et Rizzardo au cours des années 80.^[14] Le TEMPO a été utilisé pour sa capacité à capter les radicaux et a permis la synthèse d'oligomères à partir du méthacrylate de méthyle. Par la suite, Georges *et al.*^[15] ont développé un procédé permettant de polymériser de façon contrôlé le styrène en utilisant le TEMPO et le peroxyde de benzoyle au dessus de 150°C (système bi-composants).

Le mécanisme de la polymérisation NMP repose sur l'étape de terminaison réversible qui est régie par l'effet du radical persistant. Ce dernier, d'abord décrit par Finke^[16] avant d'être généralisé par Fisher^[17], fait appel à un radical X^\bullet qui a la capacité de se combiner de façon réversible avec les radicaux en croissance P_n^\bullet . Cependant, X^\bullet ne doit pas pouvoir subir de réactions de terminaison irréversible contrairement à P_n^\bullet , afin d'augmenter le nombre de radicaux stables dans le milieu et une diminution de la probabilité d'occurrence de terminaisons irréversibles. Lors du procédé NMP, l'étape d'amorçage repose sur la décomposition d'un amorceur courant de polymérisation radicalaire en radicaux qui réagiront avec les monomères présents pour former les chaînes en croissance (P_n^\bullet). Pendant ce temps, le radical nitroxyde employé, suffisamment stable pour ne pas se recombiner ni permettre l'amorçage de nouvelles chaînes, réagit de façon réversible avec ces chaînes pour former des espèces dormantes. Bien que minoritaires, des réactions de terminaison irréversible perdurent (**Figure 8**).

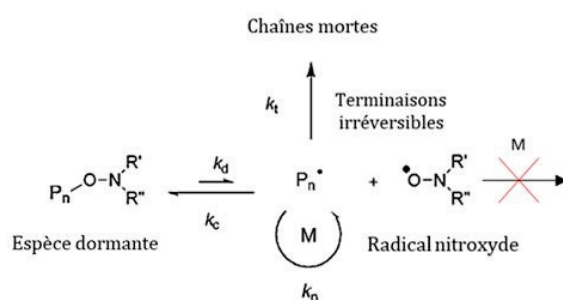


Figure 8: Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes

Le TEMPO, ainsi que ses dérivés, qui ont permis la polymérisation radicalaire contrôlée du styrène, ont cependant une utilisation limitée, ne permettant que le contrôle de polymères styréniques. Il faut attendre les découvertes des équipes de Tordo^[18,19] et de Hawker^[20] qui ont introduit en premier lieu l'utilisation d'un système monocomposant appelé alcoxyamine. En effet, au début des travaux réalisés sur la NMP, les systèmes utilisés étaient bi-composants. Toutefois, le taux de décomposition de l'amorceur n'est généralement pas de 100% ce qui entraîne une imprécision sur le nombre de chaînes formées. Pour contourner ce problème, un système monocomposant avec un groupe amorceur et un nitroxyde a été développé, il s'agit des alcoxyamines. La dissociation des alcoxyamines permet un taux d'amorçage proche de 100% et donc un meilleur contrôle de la masse molaire, de la dispersité et des architectures synthétisées. D'autre part, ils ont également introduit d'autres nitroxydes permettant le contrôle d'autres classes de monomères. En 1997, Tordo développe le nitroxyde SG1 ou DEPN, N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde, et Hawker le nitroxyde TIPNO (N-tert-butyl-N-[1-phényl-2-méthylpropyl] nitroxyde) permettant alors l'extension de la polymérisation par NMP aux acrylates,^[21,22,23] aux diènes^[20,23] et aux acrylamides.^[22,23,24] Les méthacrylates ont posé davantage de problèmes, même avec l'emploi de ces deux nouveaux nitroxydes. La polymérisation du MMA est dans un premier temps contrôlée en présence du TEMPO par Nicolas *et al.* ainsi que Charleux *et al.* avec l'ajout d'une faible quantité de styrène (<10% mol).^[25,26] Dernièrement, Guillaneuf *et al.* ont réussi à contrôler cette polymérisation grâce à un nitroxyde dérivée du DPAIO (2,2-diphényl-3-phenylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy nitroxyde) (**Figure 9**).^[27]

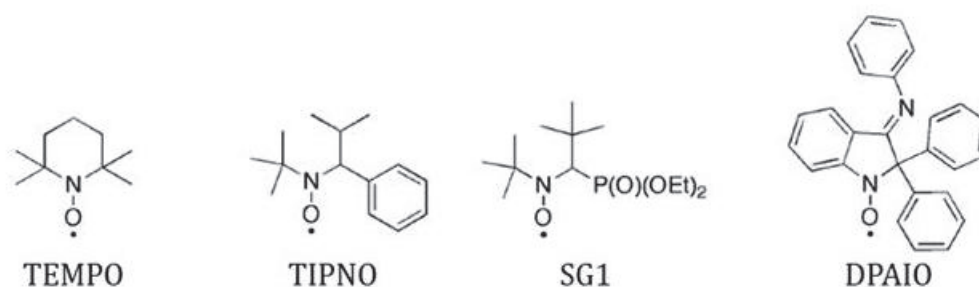


Figure 9 : Exemples de nitroxydes utilisés en NMP^[28]

La NMP est une méthode de polymérisation radicalaire contrôlée intéressante par sa facilité de mise en œuvre en solution.^[28] Néanmoins, elle nécessite des températures élevées pour permettre l'activation de l'alcoxyamine comme agent de contrôle et la synthèse des alcoxyamines peut lui faire préférer une autre méthode de PRC.

4.3.2 La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

La polymérisation contrôlée par transfert d'atome (ATRP) repose sur le même procédé de terminaison réversible que la NMP. L'ATRP dérive de la réaction chimique d'Addition par TRansfert d'Atome nommée ATRA.^[29] Elle a été développée simultanément par Kato *et al.*^[30] et Wang *et al.*^[31] La première équipe a étudié la polymérisation du MMA en présence d'un complexe de ruthénium, tandis que la seconde a étudié celle du styrène avec un complexe de cuivre.

Lors de cette PRC, les radicaux sont créés par une réaction d'oxydo-réduction entre l'amorceur, un halogénure d'alkyle R-X, et un complexe d'un métal de transition. Ce dernier capte l'atome d'halogène X, provoquant la formation des radicaux et le passage du complexe au niveau oxydé supérieur (**Figure 10**). Les radicaux réagissent alors avec le monomère (M) pour former les espèces propageantes P_n^\bullet . Ces chaînes en croissance réagissent alors avec le complexe au degré d'oxydation n+1 ($X-M_t^{n+1}-Y$) pour former une espèce dormante P_n-X et le complexe réduit $M_t^n-Y/Ligand$. L'équilibre est fortement déplacé en faveur de la formation des espèces dormantes.^[31]

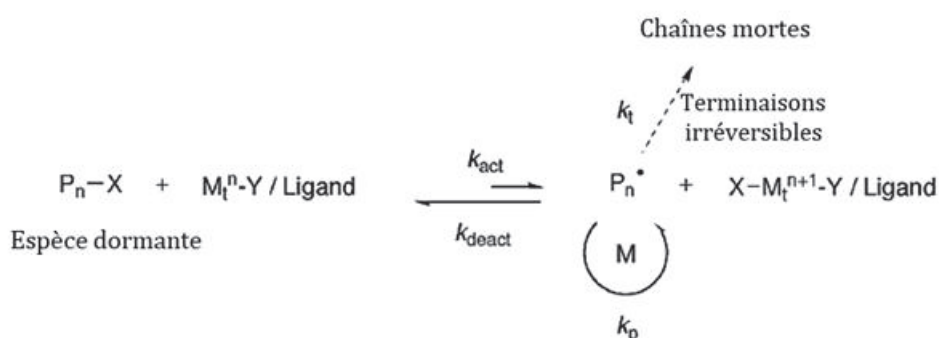


Figure 10 : Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

Contrairement à la NMP, l'ATRP est compatible avec la plupart des monomères (styréniques, (méth)acrylates, (méth)acrylamides, acétonitriles, ...), à condition de bien choisir le couple métal de transition/ligand en fonction du monomère mais aussi de l'halogénure d'alkyle amorceur. Dans la littérature, de nombreux complexes métalliques à base de différents métaux ont été étudiés comme le ruthénium,^[30,32] le fer,^[33] le palladium,^[34] le nickel,^[35] le rhodium,^[36] le rhénium,^[37] le molybdène,^[38] et surtout le cuivre.^[31] Les complexes de cuivre sont actuellement les plus étudiés dans la littérature. Les ligands employés couramment avec le cuivre sont des dérivés de la bipyridine, des pyridinimines, des amines linéaires et cycliques.^[31,32]

Le mécanisme décrit précédemment est celui de l'ATRP dite directe. Cette dernière, en raison de l'utilisation d'un halogénure d'alkyle comme amorceur et d'un catalyseur de métal dans l'état d'oxydation le plus bas, est particulièrement sensible à la présence d'oxygène. Pour remédier à

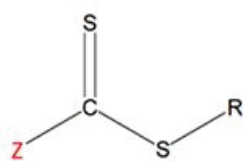
cet inconvénient, l'ATRP inverse a été développée.^[39] Dans ce cas, l'amorceur utilisé est un amorceur classique de polymérisation radicalaire mais le complexe métallique est ajouté dans sa forme la plus oxydée. Cette approche a permis la synthèse de différents types de polymères (styrénique, méth(acrylate), ...). Son inconvénient principal est dû à la nécessité d'avoir une parfaite stœchiométrie entre l'amorceur et le complexe métallique pour permettre le transfert de l'halogénure. Néanmoins, ces deux techniques d'ATRP ne permettent pas la synthèse de copolymères à bloc purs du fait de la présence d'amorceur dans la solution qui engendre des homopolymères résiduels.

Par la suite, d'autres versions de l'ATRP ont été introduites comme l'ARGET-ATRP (Activators ReGenerated by Electron Transfer).^[40] Dans cette approche, un agent réducteur est ajouté au milieu réactionnel. Il ne permet pas d'amorcer de nouvelles chaînes mais seulement de réduire Cu(II) pour obtenir du Cu(I) dans le milieu et ainsi réduire la quantité de catalyseur nécessaire. La littérature cite notamment le 2-éthylhexanoate d'étain^[41] ou l'acide ascorbique^[40] comme agent réducteur.

L'ATRP est une méthode de PRC qui permet de polymériser la plupart des monomères (méth(acrylates), styréniques, acrylamides,...) à l'exception de ceux pouvant complexer avec le métal de transition comme l'acétate de vinyle. De plus, dans ses derniers et récents développements (SARA ATRP, e-ATRP, ...), elle nécessite une quantité beaucoup plus faible de métaux et est moins sensible à la présence d'oxygène.^[41]

4.3.3 La polymérisation radicalaire par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT)

La polymérisation RAFT est la principale méthode de PRC reposant sur le transfert réversible-dégénératif. Elle a été développée par Chiefari *et al.* en 1998.^[42] La RAFT nécessite l'utilisation d'un agent de transfert possédant une structure $S=C(Z)SR$ comme illustré sur la **Figure 11**. Plusieurs familles d'agent RAFT ont été étudiées : les dithioesters, les trithiocarbonates, les dithiocarbamates et les dithiocarbonates. Ces derniers sont, le plus souvent, nommés xanthates et la polymérisation en leur présence est alors appelée MADIX (MAcromolecular Design via the Interchange of Xanthates).^[43] Cette méthode a été développée en France par Rhodia^[43] en parallèle des études réalisées par Chiefari *et al.*



Dithioester : Z= Ph, CH₃, CH₂-Ph

Dithiocarbamate: Z = NEt₂, pyrrole, pyrrolidone

Xanthate : Z= O-Ph, O-Et

Trithiocarbonate : Z= S-R'

Figure 11 : Structure des différentes familles d'agent RAFT

La polymérisation RAFT débute par un amorçage classique de polymérisation radicalaire qui peut tout aussi bien être thermique, redox ou photochimique comme représenté sur la **Figure 12**. Les radicaux créés réagissent ensuite avec les monomères pour former des macro-radicaux P_n[•]. Ces derniers s'additionnent alors au groupement thiocarbonylthio de l'agent de transfert pour générer un radical intermédiaire avant de, soit revenir à l'état précédent, soit se fragmenter par β-scission en un polymère possédant une extrémité S=C(Z)S (espèce dormante) et un nouveau radical R[•]. L'étape réactionnelle décrite à l'instant est nommée pré-équilibre et est décrite en (2) dans le schéma donné en **Figure 12**. Le radical R[•] possède la capacité de réamorcer la polymérisation (étape (3) réamorçage). Une fois tous les agents de transfert consommés, un équilibre s'établit entre espèces dormantes et chaînes actives, il correspond à l'équilibre principal du procédé RAFT (équation (4) dans la **Figure 12**). La RAFT étant une polymérisation radicalaire, les réactions de terminaisons (dismutation ou recombinaison) et de transferts irréversibles ne peuvent être totalement éliminées.^[44]

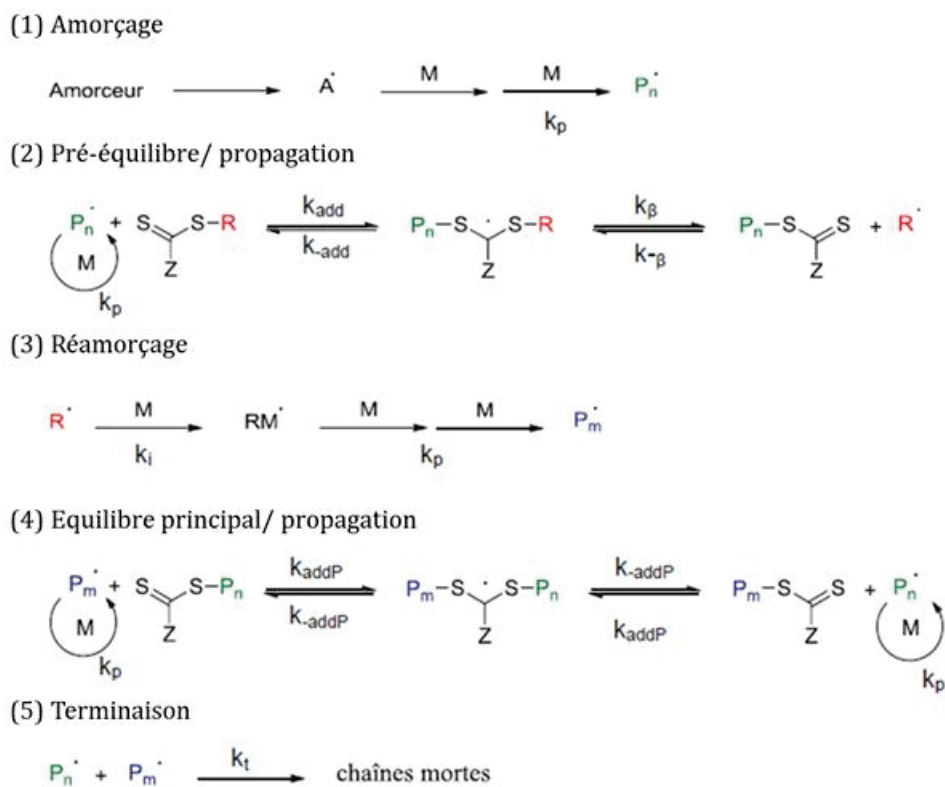


Figure 12: Schéma réactionnel de la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

Afin de réduire ces terminaisons irréversibles de façon significative, la quantité d'amorceur utilisée doit être très faible par rapport à celle de l'agent RAFT. Cette situation permet à la majorité des chaînes en croissance d'être à la fois amorcée par le groupement R et de posséder le groupe Z thiocarbonylthio en extrémité. La quantité de chaînes mortes produites provient alors uniquement des radicaux issus de l'amorceur. Elle est donc très faible et la majorité des chaînes obtenues sont réactivables. Par ailleurs, pour que la polymérisation soit bien contrôlée et, notamment, pour obtenir une évolution linéaire des masses molaires avec la conversion, il est nécessaire que le transfert entre chaînes actives et espèces dormantes soit très rapide. Les deux étapes d'équilibres doivent avoir des constantes de transfert élevées. Ces dernières sont relatives aux couples agent RAFT/ monomère et macro-RAFT/monomère.^[44] Pour avoir un système efficace, il faut donc que les groupements Z et R de l'agent soient choisis en fonction du monomère utilisé.

Le groupe Z est chargé d'activer la double liaison C=S vis-à-vis de l'attaque radicalaire afin de former le radical intermédiaire. Puis, le groupe Z doit stabiliser l'intermédiaire réactionnel présent dans les équilibres tandis que R doit être un bon groupe partant (par rapport à P_n) et être capable de réamorcer la polymérisation (**Figure 12**). Le groupement Z agit sur la vitesse de fragmentation des intermédiaires réactionnels et donc sur la constante de transfert (**Figure 13**). La présence de soufre ou de carbone proche du groupement thiocarbonylthio augmente la

vitesse de fragmentation des agents RAFT (cas des dithioesters et des trithiocarbonates). A l'inverse, la présence d'oxygène et d'azote diminue la réactivité de ces espèces [45]. Le choix du groupe Z est donc conditionné par le monomère à polymériser. De manière générale, les monomères les plus activés (More Activated Monomers), possédant une liaison vinylique conjuguée avec un aromatique, un groupement carbonyle ou un nitrile, comme les styréniques, les (méth)acrylates, les acrylonitriles et les (méth)acrylamides sont utilisés en présence de trithiocarbonates et de dithioesters car ils nécessitent une vitesse de fragmentation du radical élevée. En revanche, ces deux catégories d'agents RAFT ne sont pas recommandées pour les monomères tels que par exemple les esters vinyliques qui nécessitent une constante de transfert plus faible. [46,47]

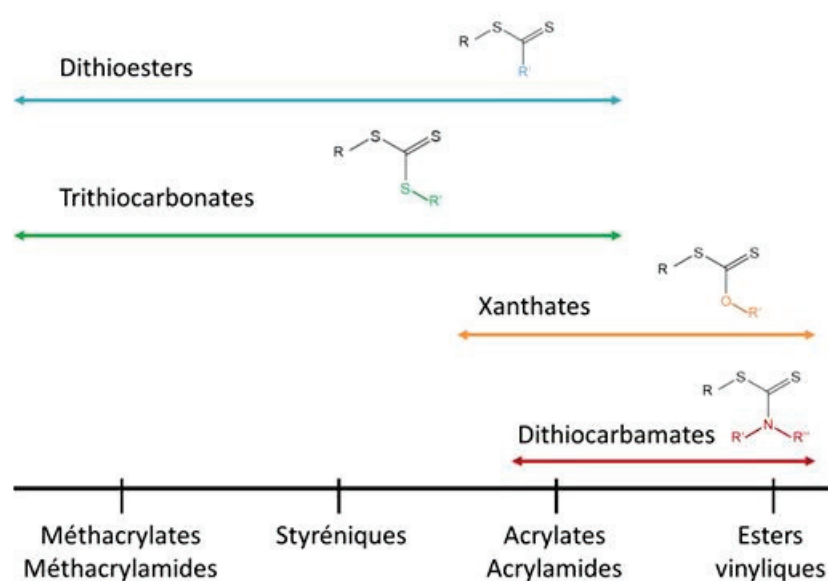


Figure 13: Efficacité de différents groupements Z d'agents RAFT par rapport à certaines catégories de monomères [48]

D'autres études s'intéressent, cette fois, à l'impact du groupement R sur le contrôle obtenu lors de la polymérisation. Comme évoqué précédemment, le groupe R doit être un bon groupe partant (meilleur que l'oligomère) mais aussi capable d'amorcer la polymérisation. La **Figure 14** regroupe différents groupements partants et leur efficacité par rapport aux catégories de monomères pouvant être utilisés contrôlés par le procédé RAFT.[45]

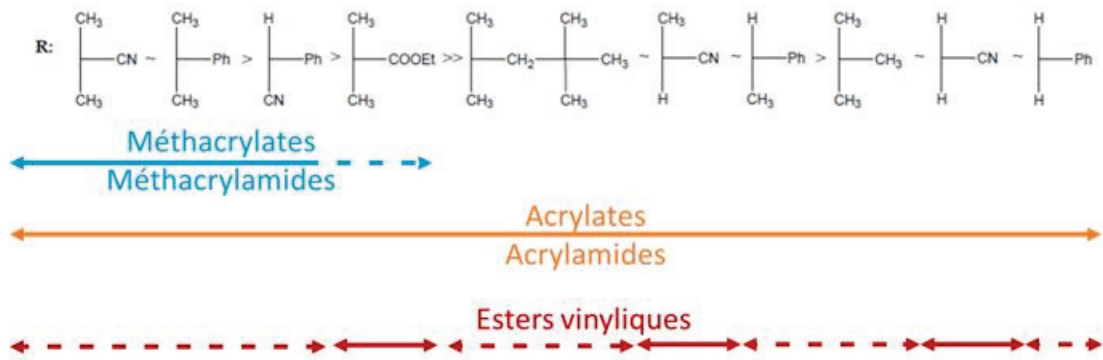


Figure 14: Efficacité du groupement R comme groupe partant pour différentes catégories de monomères [48]

La polymérisation RAFT peut être utilisée pour synthétiser des copolymères statistiques, alternés ou à blocs. Néanmoins, dans la mesure où la réactivité de l'agent RAFT varie avec les monomères en présence, l'ordre de synthèse des blocs est important.^[49] En effet, après la synthèse du premier bloc, lors de l'équilibre avec l'agent RAFT et le nouveau polymère en croissance, le premier bloc joue le rôle du groupe partant. Dans ces circonstances, il convient donc de polymériser d'abord le bloc formé du monomère le moins réactif.^[49, 50, 51] En effet, les groupements de types styréniques ou acryliques sont de moins bons groupes partants que les méthacryliques. Ainsi, on commence par former le bloc poly(méthacrylate) puis poly(styrène) puis poly(acrylate). Le non respect de ces règles de réactivité peut conduire à la formation de l'homopolymère du bloc ciblé.^[52] Lorsqu'un polymère ayant été préalablement synthétisé avec un agent RAFT et possédant le groupement en fin de chaîne est employé comme agent de transfert, on parle généralement de macro-RAFT.^[53]

La polymérisation contrôlée par le procédé RAFT est une méthode versatile permettant l'utilisation d'un très grand nombre de monomères. Elle peut être utilisée dans de nombreuses conditions (masse, solution, émulsion) et n'est pas particulièrement sensible aux fonctions chimiques présentes sur le monomère ni au solvant utilisé. L'un des points limitants de la polymérisation RAFT est le coût des agents de contrôle et le fait qu'un certain nombre doit être synthétisé car ils ne sont pas disponibles commercialement.

4.3.4 Comparaison des différentes méthodes

Les trois grands systèmes de PRC décrits précédemment présentent tous des avantages et des inconvénients plus ou moins importants en fonction des conditions opératoires utilisées et des monomères envisagés. Dans le cadre de cette thèse, l'objectif est de réussir à appliquer une technique de PRC à l'iCVD. En effet comme décrit dans le chapitre 1, la maîtrise des propriétés des couches minces de polymère est un point essentiel pour le développement de certaines applications. L'usage de films minces de polymère avec une très fine épaisseur peut être nécessaire dans certains cas. Or, les études décrites dans le chapitre 2 ont montré que lors de la synthèse de films minces de faibles épaisseurs, des chaînes de faibles masses molaires étaient obtenues. Réussir à mettre en place une technique de PRC pourrait, entre autres, permettre de synthétiser des couches minces fines avec des polymères de hautes masses molaires et le développement de nouvelles architectures macromoléculaires.

Or, comme évoqué dans les chapitres précédents, les principaux monomères que nous avons étudiés en iCVD sont des méthacrylates. La NMP, bien que permettant maintenant avec l'utilisation des nouvelles alcoxyamines, la polymérisation de méthacrylates^[28] ne paraît pas être la technique la plus adaptée pour le développement de la PRC en iCVD. De plus, les températures nécessaires pour le procédé NMP sont souvent élevées (>100°C). A l'inverse, le procédé de polymérisation par iCVD repose sur l'utilisation d'un substrat à basse température (dans notre cas entre 5 et 20 °C) pour permettre une adsorption suffisante de monomères à la surface du silicium.

L'ATRP est une voie de polymérisation radicalaire contrôlée applicable à la plupart des monomères et permet la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes bien définies. La limitation de l'ATRP est due, dans notre cas, à son principe même qui repose sur l'utilisation de complexes métalliques. En effet, ce projet est soumis aux contraintes des salles blanches consacrées à la micro-électronique qui nécessitent un suivi de la contamination métallique et autorisent un nombre limité de métaux. En particulier, le cuivre est un contaminant bien connu du silicium. Or il s'agit du métal le plus utilisé dans l'ATRP. Par ailleurs, pour appliquer une technique de polymérisation radicalaire contrôlée au procédé de croissance par iCVD, il faudra utiliser une technique de PRC amorcée sur la surface (SI-CRP, Surface Initiated Controlled Radical Polymerization). L'ATRP amorcée sur la surface (SI-ATRP) n'a été réalisée qu'en greffant sur le substrat l'amorceur de la polymérisation (le plus souvent un halogénure d'alkyle^[54,55] ou dans le cas d'ATRP inverse un amorceur classique de polymérisation radicalaire^[56]) tandis que le complexe métallique est présent dans la solution. L'injection en phase vapeur d'un complexe métal/ligand paraît difficilement envisageable. Compte tenu de ces caractéristiques, l'ATRP n'est donc pas une technique facilement adaptable à l'iCVD.

La polymérisation RAFT est une méthode de PRC versatile qui permet un bon contrôle de la polymérisation des méthacrylates. L'avantage de la polymérisation par RAFT est qu'elle ne nécessite pas de température particulièrement élevée et n'utilise pas de métaux. L'iCVD semble être particulièrement bien adaptée au procédé RAFT en raison de l'injection d'un flux de radicaux envoyés directement sur une surface où le monomère est canalisé. La présence d'agent RAFT à la surface pourrait permettre d'obtenir de l'iCVD-RAFT. Afin de faciliter la mise en œuvre en iCVD, la polymérisation par procédé RAFT sur surface (SI-RAFT) est étudiée dans la suite de ce chapitre.

4.4 La polymérisation RAFT sur surface

La croissance de polymères sur un substrat solide connaît un important essor depuis plusieurs années. L'utilisation des méthodes de PRC pour fonctionnaliser différentes surfaces permet l'obtention de chaînes liées de façon covalente au substrat avec une architecture bien définie (copolymère à blocs, tri-blocs,...).

Le dépôt d'un polymère sur un substrat peut se faire soit par physisorption/adsorption, soit de manière covalente avec une réaction chimique entre les molécules organiques et la surface (la plupart du temps inorganique). Ces deux stratégies principales de recherche ont débouché sur quatre approches majoritaires qui sont représentées sur la **Figure 15**.

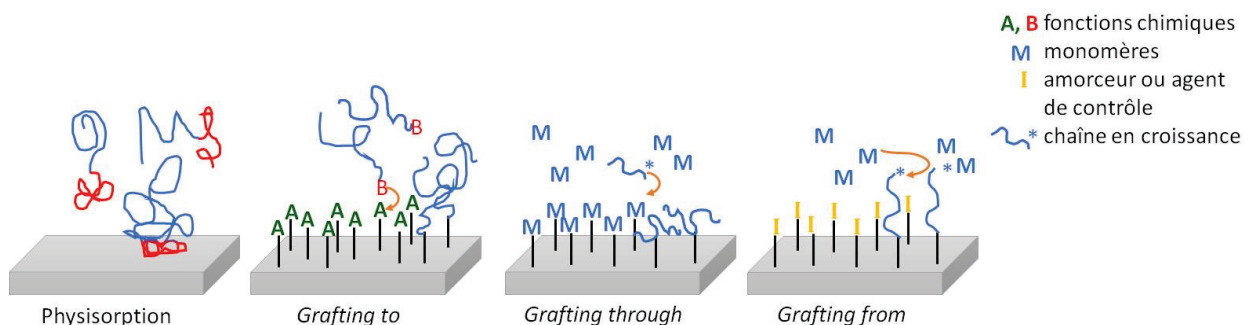


Figure 15 : Schéma des différentes voies de greffage de chaînes de polymères sur une surface

La physisorption des chaînes de polymères

Le phénomène de physisorption des chaînes repose principalement sur la création d'interactions faibles types Van Der Waals ou électrostatiques, ou la formation de liaisons hydrogène. La limitation principale de cette technique est la faible stabilité des dépôts de polymères obtenus. En effet, l'absence de liaisons covalentes entre le substrat et les polymères rend le film instable thermiquement et chimiquement (il peut aisément être dissout). Des traitements, tels que l'irradiation UV pour provoquer la réticulation du film après sa formation, sont utilisés pour augmenter sa résistance mécanique. En cas d'utilisation d'un copolymère à

blocs, c'est l'un des blocs qui présente généralement une affinité préférentielle avec le support.^[57]

Le grafting to (greffage sur)

Cette approche consiste à greffer sur une surface des chaînes de polymère préalablement synthétisées qui possèdent un groupement fonctionnel pouvant réagir avec la surface.^[58] Ce groupement fonctionnel peut soit être directement apporté par le monomère soit par l'amorceur ou par l'agent de contrôle dans le cas de chaînes formées par PRC. Dans certains cas, le substrat subit lui aussi un traitement de surface pour augmenter/favoriser une réactivité chimique vis à vis du polymère. Cependant, lors du greffage de chaînes de polymères préformées, l'encombrement stérique limite la densité de greffage.

Le grafting through (greffage par)

Dans cette configuration, des molécules possédant des groupements insaturés (type liaison vinylique) sont greffées sur le substrat par le biais d'une seconde fonction réactive.^[59] Au cours de la polymérisation, ces molécules greffées réagissent par le biais de la double liaison et s'incorporent dans une chaîne en croissance.^[60] Cette méthode est peu utilisée et ne nécessite pas forcément l'utilisation d'une méthode de PRC.

Le grafting from (greffage de)

Le *grafting from* est l'approche la plus étudiée dans la littérature. Elle repose sur le greffage d'un amorceur (de polymérisation radicalaire classique ou d'un halogénure d'alkyle dans le cas de l'ATRP) ou d'un agent de contrôle.^[61,62] Dans cette configuration, la chaîne est amorcée et croît directement de la surface du substrat. L'encombrement stérique des molécules greffées étant bien moindre que celui de chaînes de polymères, cette méthode permet l'obtention d'une forte densité de greffage comparé au *grafting to*.

4.4.1 Les différentes approches SI-RAFT

L'ancrage de chaînes macromoléculaires sur une surface par polymérisation RAFT est actuellement très étudié. En effet, la grande versatilité de la RAFT permet la synthèse de nouveaux matériaux hybrides. Les principales approches décrites dans la littérature sont fondées sur du *grafting from*. Une première voie consiste à ancrer un amorceur de polymérisation radicalaire sur le substrat. Celui-ci est alors placé dans un solvant en présence de l'agent de contrôle dissous (Schéma 1, **Figure 16**). Baum et Brittain ont utilisé cette méthode avec un dérivé d'AIBN greffé sur une plaque de silicium ou des particules de silice.^[61] La

croissance de chaînes de polymères greffées et de taille contrôlée a dans un premier temps échoué en présence de seulement l'agent de contrôle dans la solution. En effet, la très faible quantité de radicaux en surface rend la moindre présence d'impuretés compromettante pour la réaction, ces dernières réagissant avec les radicaux formés. Pour résoudre ce problème, de l'AIBN « libre » est rajouté dans le milieu réactionnel, ce qui a permis la croissance de polymère.^[61]

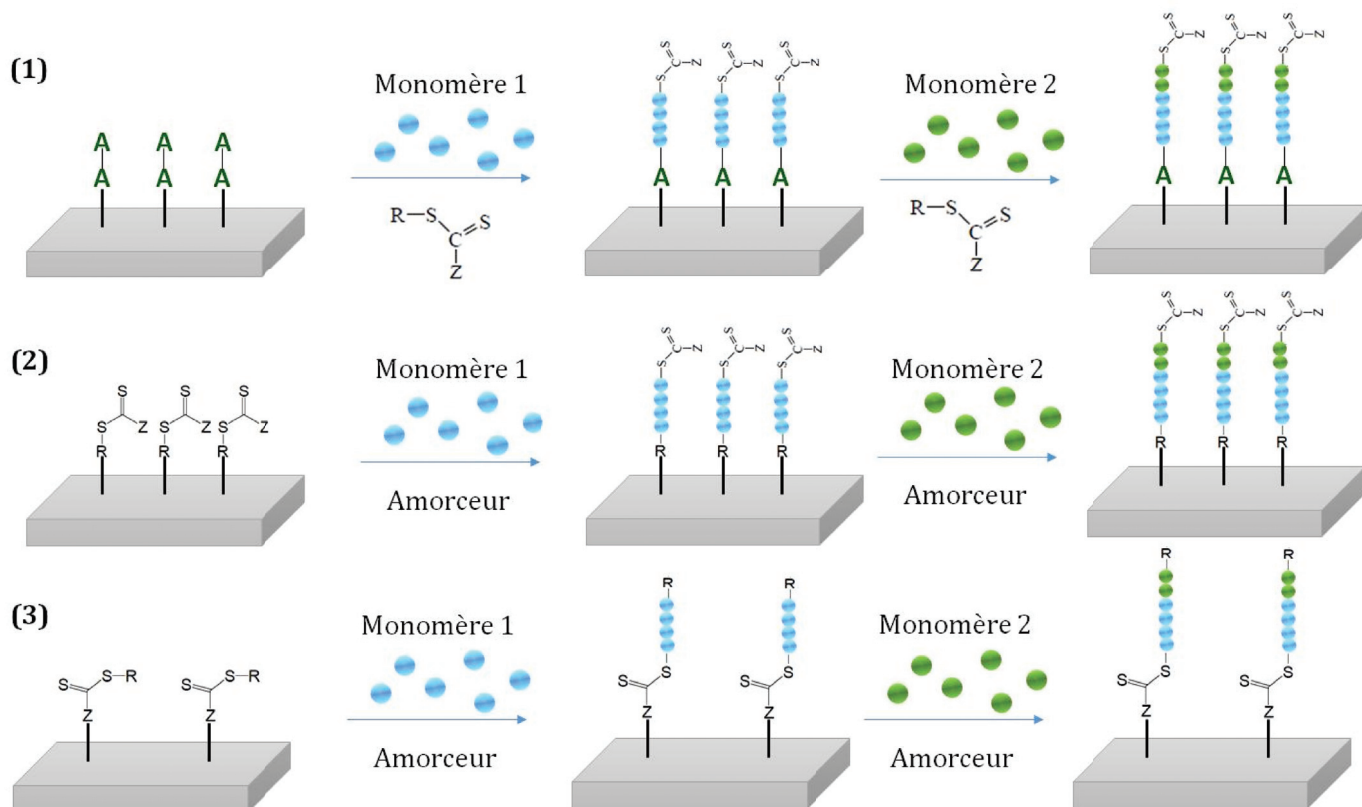


Figure 16: Schéma des différentes voies de SI-RAFT : (1) ancrage de l'amorceur de polymérisation, (2) ancrage de l'agent RAFT par le groupement R et (3) ancrage de l'agent RAFT par le groupement Z

Une seconde voie repose sur le greffage de l'agent de contrôle RAFT sur la surface. Ce dernier peut être immobilisé soit par le groupement « R » soit par le groupement « Z ». Tsuji *et al.* ont été les premiers à immobiliser un agent RAFT par le biais de son groupement R. Ce premier greffage a été réalisé en deux temps. En premier lieu, une chaîne de polystyrène (PS) a été greffée sur une particule de silice par ATRP. Un groupement bromure, présent sur la chaîne de PS ancrée, a été modifié pour former un dithiobenzoate. L'agent RAFT ainsi obtenu a alors permis la synthèse de polystyrène.^[62] Une approche plus directe a ensuite été développée par Li et Benicewicz, qui ont directement ancré un dithiobenzoate sur une particule de silice.^[63,64] Dans ces conditions, le styrène et le méthacrylate de méthyle ont pu être polymérisés de façon contrôlée. Ils ont aussi montré que l'ajout d'agent RAFT libre dans le milieu permettait d'améliorer le contrôle de la polymérisation. En effet, la présence de ce dernier dans la solution

favorise l'échange entre les chaînes en croissance en solution et celles sur la surface. Le greffage utilisant le groupement R permet l'obtention d'une forte densité de greffage et s'apparente à une approche *grafting from*. Par ailleurs, les caractéristiques des chaînes de polymère en solution donnent généralement une information pertinente sur les masses molaires et la dispersité des chaînes greffées.^[65,66] Cependant, lorsque la densité d'agent RAFT ancré est très élevée, cette information n'est plus représentative. La faible diffusion des espèces en solution vers les chaînes greffées et la possible recombinaison de ces dernières entraînent une perte de contrôle de la polymérisation avec l'obtention de masses molaires plus élevées et une augmentation de la dispersité. Une manière de résoudre ce problème est de limiter le taux de conversion (< 20%).^[65]

L'agent RAFT peut aussi être ancré par le groupement Z. Dans cette configuration, les chaînes en croissance dans la solution doivent diffuser vers la surface du substrat pour réagir (par transfert réversible) avec l'agent de contrôle. Le comportement de ce système est beaucoup plus proche du *grafting to* que du *grafting from* en raison de la diffusion d'espèces macromoléculaires (et non de monomères) vers la surface. Perrier et Zhao ont été les premiers à utiliser le groupement Z pour fixer l'agent sur une résine de type Merrifield et des particules de silice.^[67,68,69] Lors de l'emploi du groupe Z, les groupements triméthoxysilane sont souvent utilisés, soit pour ancrer au préalable une molécule réactive pouvant ensuite réagir avec l'agent RAFT,^[68] soit pour greffer directement un agent RAFT possédant ces types de groupements dans le groupe Z.^[69] Le méthacrylate de méthyle, le styrène ou encore l'acrylate de n-butyle ont été polymérisés avec ces systèmes. La synthèse de copolymères à blocs a aussi été réalisée.^[68,69] Une des caractéristiques de cette voie de croissance est la présence exclusive de chaînes « vivantes » sur la surface fonctionnalisée. En effet, toutes les chaînes ancrées possèdent le groupement RAFT et peuvent être séparées des chaînes mortes après rinçage. La méthode est particulièrement adaptée à la synthèse de copolymères à blocs mais possède les limitations inhérentes au « *grafting to* ». Ranjan et Brittain ainsi que Rotzoll et Vana ont comparé la croissance de polymères greffés par le groupement R et le groupement Z, mettant en évidence une densité de greffage plus importante lorsque le groupement R est greffé sur la surface.^[70, 71, 72] D'autres approches de type « *grafting to* » ont été testées au fil du temps, l'une d'elles développée par Yang *et al.* consiste en l'utilisation d'un macro-RAFT à base de méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)-propyle (MPS) pour fonctionnaliser des particules de silice et polymériser le styrène. Cette approche sera détaillée plus précisément dans la suite de ce chapitre.^[73]

La croissance de polymères par SI-RAFT a beaucoup été étudiée lors des dernières années en utilisant les différentes approches présentées précédemment. De nombreuses surfaces ont été fonctionnalisées parmi lesquelles on retrouve, entre autres, la silice,^[67,68,69] le silicium,^[74] les particules d'or^[75] ou des oxydes métalliques.^[76,77] En vue de transférer la technique de SI-RAFT

en iCVD, des coupons de silicium sont nécessaires. Dans le cadre de ce projet, nous nous intéressons donc principalement aux travaux réalisés sur Si/SiO₂. Par ailleurs, lors de la polymérisation en iCVD, l'amorceur est apporté en flux continu sur la surface comme décrit dans le chapitre 2. L'approche qui consiste à greffer l'amorceur sur la surface du substrat avant d'être plongé dans un solvant en présence d'amorceur et d'agent de contrôle ne semble pas être pertinente pour un transfert à la technique d'iCVD. La suite de l'étude se concentre donc sur la réalisation d'échantillons fonctionnalisés avec des agents RAFT.

4.4.2 Les méthodes de greffage sur Si/SiO₂

La majorité des surfaces concernées par l'utilisation de la SI-RAFT sont des particules de silice et des substrats de silicium. Dans le cas des substrats de silicium, ceux-ci possèdent généralement une très fine couche d'oxyde de silicium natif à leur surface. Dans cette configuration, deux options s'offrent alors :

- Utiliser la couche d'oxyde naturellement présente et la traiter dans le but d'obtenir des silanols à la surface du substrat.
- S'affranchir de la couche d'oxyde par traitement chimique ou thermique et travailler avec des liaisons Si-H.

Substrat de silicium possédant des liaisons H

Une minorité de travaux a été réalisée en utilisant une surface hydrogénée de silicium. Pour obtenir ces liaisons Si-H de surface, les substrats de silicium possédant une couche d'oxyde natif sont traités avec de l'acide fluorhydrique dilué.^[78] Une fois les liaisons Si-H formées, ces dernières sont rompues par radiation UV et forment des sites réactifs par déprotonation. Les échantillons de silicium sont mis en présence d'espèces réactives comme des esters d'alkyles ω -insaturés qui, une fois greffés, peuvent être modifiés en agents de contrôle.^[79,80] Un procédé similaire peut être utilisé avec le *p*-chloromethylstyrène.^[81]

Substrat de silicium possédant des liaisons silanols

La plupart des études de greffage sur les substrats de silicium, mais aussi sur des particules de silice, font appel aux liaisons Si-OH ou silanols. La couche d'oxyde natif de silicium présente majoritairement des ponts siloxane (Si-O-Si) et des silanols. Pour activer la surface, c'est à dire créer plus de sites réactifs (silanols), deux procédés sont utilisés. Le premier consiste en l'utilisation d'une solution piranha (mélange H₂SO₄/H₂O₂). La surface est plongée dans la solution avant d'être rincée puis séchée.^[82, 83, 84] La seconde consiste à traiter par plasma d'oxygène.^[85, 86] Une fois la surface activée, l'utilisation d'organosilanes possédant des fonctions

hydrolysables permet la fonctionnalisation de la silice. Ces groupements peuvent être de type $-\text{SiCl}_3$, $\text{Si-Me}_2\text{Cl}$ ^[61,83] ou de type $-\text{Si}(\text{OR})_x$ (avec $x=1,2,3$ et $\text{R}=\text{Me}$ ou Et)^[82,84,85]. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons à la fonctionnalisation d'échantillons de silicium plan (surface moins étudiée dans la littérature du fait de sa plus faible surface spécifique et donc d'une réactivité limitée par rapport aux particules de silice) utilisables dans le bâti d'ICVD.

Les premiers substrats de silicium ont été fonctionnalisés par Baum et Brittain^[61] en utilisant des chlorosilanes, en 2002. Il faut attendre 2007 pour que Yuan *et al.* utilisent un triéthoxysilane pour fonctionnaliser une plaque de silicium.^[82] Depuis, plusieurs travaux utilisant des tri(m)éthoxysilanes^[82,85,86,87] et plus particulièrement le 3-aminopropyl triéthoxysilane (l'APTES), dont la structure est donnée sur la **Figure 17**, et des mono(m)éthoxysilanes^[88] ont été réalisés sur silicium. Lors de ces greffages, les protocoles et notamment les temps de réaction varient beaucoup d'un groupe à l'autre et peuvent varier de 4h à 24h à température ambiante. Le solvant utilisé ainsi que la concentration des espèces réactives peuvent aussi varier même si le toluène et le dichlorométhane restent majoritairement employés.

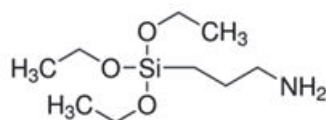


Figure 17: Formule de l'APTIS 3-aminopropyltriéthoxysilane

Pourtant, l'étude de Huebner *et al.*^[89] sur l'efficacité des groupements monométhoxy-, diméthoxy- et triméthoxysilane pour l'ancrage des agents RAFT met en avant plusieurs paramètres à considérer pour un greffage efficace sur particules de silice et sur silicium. Dans ces travaux, le toluène n'est pas le solvant le plus adapté car il peut favoriser la co-condensation des groupements silanes et donc la formation d'agrégats. De plus, même si les groupements tri-substitués sont majoritairement présents dans la littérature et présentent une plus grande réactivité, ils ont également une tendance plus importante à créer ces agrégats comme montré sur la **Figure 18**. Ce phénomène diminue les probabilités d'obtenir une monocouche reproductible et homogène pour une même condition de greffage. Néanmoins, cette configuration permet de greffer d'avantage d'agents RAFT. Il est toutefois à noter que, dans le cas d'une trop grande densité de greffage (et d'agglomérats), la diffusion des molécules jusqu'à la fonction réactive de l'agent de contrôle est plus difficile en raison de l'encombrement stérique.

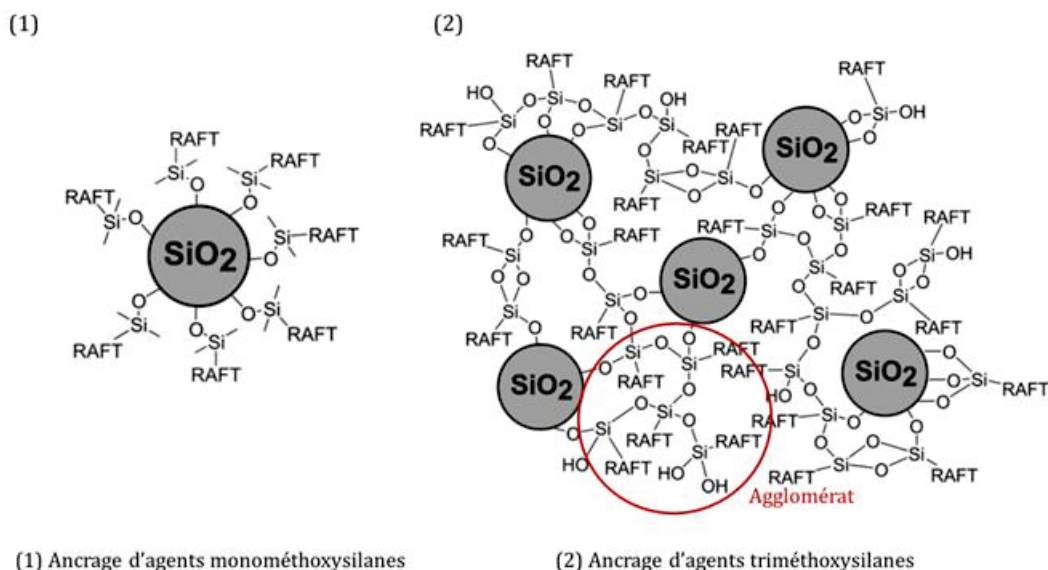


Figure 18: Représentation du greffage des agents de contrôle avec (1) un groupement monométhoxysilane et (2) un groupement triméthoxysilane^[89]

L'ancreage d'agent RAFT sur le silicium a permis la croissance de nombreux polymères tels que le P(HEMA),^[85] le PMMA,^[82] le PS.^[88] Ces méthodes sont appliquées aussi bien du côté Z que R de l'agent de contrôle même si, en raison de sa capacité à obtenir une densité de greffage plus élevée, l'attache par le groupement R reste largement privilégiée. Une autre approche, peu décrite dans la littérature, est l'utilisation d'un macro-RAFT pour faire croître des chaînes de polymères.

4.4.3 L'utilisation de macro-RAFT possédant des liaisons silanes pour la croissance de polymère sur des substrats

En 2009, Yang *et al.*^[73] développe, pour la première fois, le greffage d'un macro-RAFT sur une particule de silice pour son utilisation ultérieure en tant qu'agent de contrôle. Pour ce faire, ils utilisent le méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)-propyle (MPS) comme monomère (**Figure 19**). Ce dernier est oligomérisé en présence d'un agent RAFT l'acide 2-[[[(Dodecylsulfanyl) carbonothioyl] sulfanyl] propanoïque (DCSPA), pour obtenir un macro-RAFT (étape (1) dans la **Figure 19**). Le mélange réactionnel est ensuite utilisé tel quel dans une suspension de particules de silice dans du toluène anhydre. La réaction dure 16h sous reflux avant l'obtention des particules fonctionnalisées (étape (2) dans la **Figure 19**). L'utilisation de cette approche de greffage a permis la polymérisation contrôlée du styrène. L'objectif de l'étude était de greffer un agent RAFT ni par son groupement Z ni par son groupement R, afin de s'affranchir des limites de deux méthodes. Néanmoins, cette approche est limitée par l'encombrement stérique des

oligomères lors du greffage des macro-RAFTs. De plus, on peut envisager une condensation des groupements silanes et donc des oligomères entre eux.

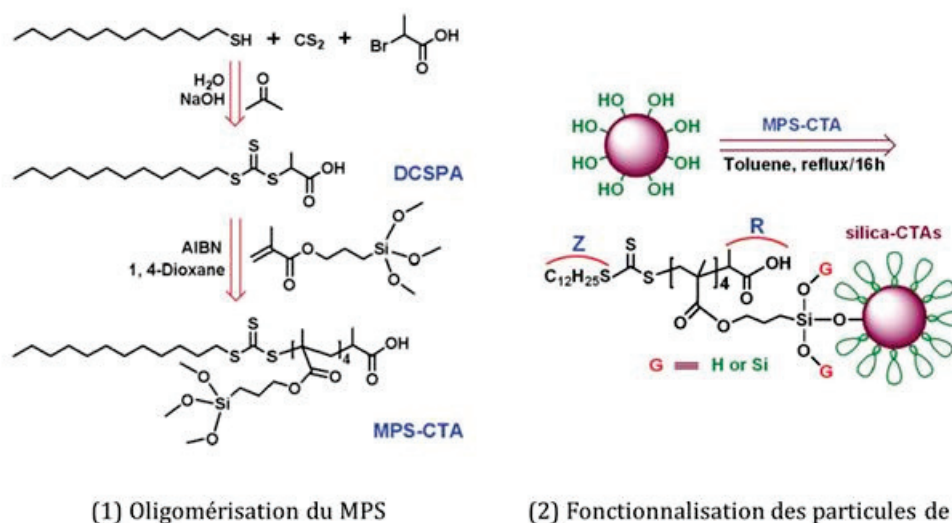


Figure 19: (1) schéma des étapes de l'oligomérisation du MPS et (2) schéma de la synthèse des particules de silice fonctionnalisées^[73]

A notre connaissance, cette approche n'a pas été reprise dans la littérature même si l'utilisation de macro-RAFTs chargés a été étudiée dans le cas de leur adsorption sur des particules mais sans création de liaisons covalentes.^[90]

Cette méthode hybride présente, dans notre cas, un intérêt car elle engendre la présence d'une sous-couche de polymère au niveau du substrat fonctionnalisé et ainsi est susceptible de faciliter l'adsorption de monomères à la surface.

4.5 Conclusion

Le développement de nouveaux procédés de polymérisation par voie radicalaire, tels que les polymérisations NMP, ATRP et RAFT, a amélioré le contrôle des chaînes de polymères synthétisées et permis la réalisation d'architectures macromoléculaires bien définies. Ces méthodes, développées dans un premier temps pour la synthèse de polymères en solution, ont été appliquées à la croissance de chaînes de polymères sur différentes surfaces. On parle alors de « Surface Initiated Controlled Radical Polymerization » SI-PRC. Parmi ces méthodes, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la SI-RAFT. En effet, de par les limitations imposées par le procédé d'iCVD, l'ATRP et la NPM, respectivement à cause d'une possible contamination métallique et d'une température requise trop élevée, ne sont pas des méthodes facilement transposables.

La polymérisation RAFT sur support solide a été menée sur de nombreuses surfaces : particules de silice,^[67,68] substrat de silicium,^[86, 87] oxyde métallique.^[75,76] Lors de l'ancrage des agents RAFT, plusieurs choix sont possibles soit par le groupement Z, soit par le groupement R. Sur des substrats de silicium, l'ancrage par les fonctions (m)éthoxysilane couplées à la création de silanols en surface est très utilisé. La littérature dévoile d'ailleurs une grande variété des conditions de greffage. Grâce à l'utilisation de ces agents de contrôle, de nombreux choix de polymères ont pu être formés sur des échantillons de silicium par PRC. Ces approches pourraient être intéressantes dans le cadre de l'iCVD. Néanmoins une autre approche a retenu notre attention : l'utilisation d'un macro-RAFT comme agent RAFT pourrait être un avantage pour la croissance d'un film mince en iCVD. En effet, même si l'accroche d'un macro-RAFT par les fonctions d'une unité monomère n'a jamais été réalisée sur silicium, cette dernière permet la création d'une couche mince de polymère sur le support fonctionnalisé. Or, comme expliqué dans le chapitre 2, lors de la croissance de films minces en iCVD, la présence d'une sous-couche de polymère permet de réduire la durée dans le premier régime de croissance et d'augmenter la quantité de monomères disponibles pour la polymérisation. Si on peut aisément supposer que le greffage d'oligomères ne fournira qu'une couche de très faible épaisseur, cette dernière, à défaut de pouvoir influencer la cinétique, devrait permettre d'augmenter dans un premier temps la concentration de monomères proches de l'agent RAFT. Le prochain chapitre de cette thèse portera sur la synthèse des macro-RAFTs et leur utilisation sur des échantillons de silicium pour permettre la croissance de chaînes de poly(méthacrylate) à l'aide de polymérisation en solution et par iCVD.

4.6 Bibliographie

- [1] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromol. Biosci.* **2007**, *7*, 429-434.
- [2] Asatekin, A.; Gleason, K.K. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 677-686.
- [3] Matyjaszewski, K.; Davis, T. P., "Handbook of Radical Polymerization"; Wiley-Interscience: Hoboken, New Jersey, **2002**.
- [4] Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934- 5936.
- [5] Swarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168-1169.
- [6] Jenkins, A. D.; Jones, R.G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483-491.
- [7] Darling, T. R.; Davis, T. P.; Fryd, M. Gridnev, A.A.; Haddleton D.M.; Ittel, S.D.; Matheson Jr., R.R.; Moad, G.; Rizzardo, E. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1706-1708.
- [8] Fournier, D. Thèse de doctorat "Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) de la diméthylvinylazlactone – Application à l'élaboration de supports réactifs », Université du Maine, **2005**.
- [9] Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 127-132.
- [10] Otsu, T.; Yoshida, M.; Tazaki, T. *Makromol Chem. Rapid Commun.* **1982**, *3*, 133-140.
- [11] Otsu, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 2121-2136
- [12] Bertin, D.; Boutevin, B.; Gramain, P. Fabre, J-M.; Montignoul, C.; *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 85-90.
- [13] Jagur-Grodzinski, *React. Funct. Polym.* **2001**, *49*, 1-54.
- [14] Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. "Polymerization Process and Polymers Produced Thereby", CSIRO, US4581429, **1986**.
- [15] Georges, M. K.; Veregin, R. P. N. ; Kazmaier, P. M.; Hamer, G.K.. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
- [16] Daikh, B.E., Finke, R.G. *J.Am.Chem.Soc.* **1992**, *114*, 2938-2943
- [17] Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3581-3610.
- [18] Grimaldi, S.; Le Moigne, F.; Finet, J.P. ; Tordo, P. ; Plechot M. Brevet WO 9624620, **1996**.
- [19] Grimaldi, S.; Finet, J.P. ; Le Moigne, F.; Zeghdoui, A. ; Tordo, P. ; Benoit, D. ; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1141-1147.
- [20] Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3904-3920.
- [21] Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5929-5940.
- [22] Harth, E.; Van Horn, B.; Hawker, C. J. *Chem. Commun.* **2001**, 823-824.
- [23] Lohmeijer, B.G.G.; Shubert, U.S. *J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 6331-6344.
- [24] Diaz, T.; Fisher, A.; Jonquieres, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2235-2241.

- [25] Nicolas, J. ; Dire, C. ; Mueller, L. ; Belleney, J. ; Charleux, B. ; Marque, S.R.A. ; Bertin, D. ; Magnet, S. ; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274-8282.
- [26] Charleux, B.; Nicolas, J.; Guéret, O. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485-5492.
- [27] Guillaneuf, Y.; Gimes, D.; Marque, S.R.A.; Astolfi, P.; Greci, L. ; Tordo, P. ; Bertin, D. ; *Macromolecules* **2007**, *40*, 3108-3114.
- [28] Gimes, D.; “Nitroxide Mediated Polymerization From Fundamentals to Applications in Materials Science”, Royal Society of Chemistry, **2015**
- [29] Minisci, F. *Rad. Add. Olefins* **1975**, *8*, 165-171.
- [30] Kato, M.; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721-1723.
- [31] Wang, J.-S. ; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [32] Simal, F. ; Demonceau, A. ; Noels, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 538.
- [33] Matyjaszewski, K.; Wei, M.; Xia, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161-8164.
- [34] Lecomte, P. ; Drapier, P. ; Dubois, P. ; Teyssié, P. ; Jérôme, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631-7633.
- [35] Uegaki, H. ; Kotani, Y. ; Kamigaito, M. ; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6756-6761.
- [36] Percec, V. ; Barboiu, B. ; Neumann, A. ; Ronda, J.C. ; Zhao, M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3665-3668.
- [37] Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420-2424.
- [38] Brandts, J.; Van de Geijn, P.; Van Faassen, E.; Boersma, J.; Van Koten, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *584*, 246 – 253.
- [39] Xia, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7692-7696.
- [40] Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3825-3830.
- [41] Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015-4039.
- [42] Chiefari, J. ; Chong, Y.K. ; Ercole, F. ; Krstina, J. ; Jeffery, J. ; Le, T.P.T. ; Mayadunne, R.T.A., Meijs, G. ; Moad, C.L. ; Moad, G. ; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559-5562.
- [43] Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. WO 9858974, **1998**.
- [44] Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; McLeary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5809-5831.
- [45] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Strem Chem.* **2011**, *25*, 2-10.
- [46] Keddie, D.J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321-5342
- [47] Keddie, D.J. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 496-505.
- [48] Cenacchi Pereira, A. M. Thèse de doctorat « Synthesis of anisotropic polymer/inorganic composite particles via RAFT-mediated emulsion polymerization » **2014**.

- [49] Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071–2074.
- [50] Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256–2272.
- [51] Kubo, K.; Goto, A.; Sato, K.; Kwak, Y.; Fukuda, T. *Polymer* **2005**, *46*, 9762–9768.
- [52] Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977–6980.
- [53] Stenzel, M. H. In *Handbook of RAFT polymerization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, **2008**; 315–372.
- [54] Ejaz, M.; Yamago, S.; Ohno, K.; Tsuji, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5934–5936.
- [55] Angot, S.; Ayres, N.; Bon, S. A. F.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 768–774.
- [56] Sedjo, R. A.; Mirous, B. K.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1492–1493.
- [57] Belder, G. F.; ten Brinke, G.; Hadziioannou, G. *Langmuir* **1997**, *13*, 4102–4105.
- [58] Huang, Y.; Liu, Q.; Zhou, X.; Perrier, S.; Zhao, Y., *Macromolecules* **2009**, *42* (15), 5509–5517.
- [59] Sobani, M., Haddadi-Asl, V., Salami-Kalajahi, M., Roghani-Mamaqani, H., Mirshafiei-Langari, S.-A., Khezri, K., *English J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *66*, 337–344.
- [60] Grande, C., Tria, M., Felipe, M., Zuluaga, F., Advincula, R., *English Eur. Phys. J. E* **2011**, *34*, 1–10.
- [61] Baum, M.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 610–615.
- [62] Tsujii, Y., Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8872–8878.
- [63] Li, C. Z.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5929–5936.
- [64] Li, C.; Han, J.; Ryu, C. Y.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3175–3183.
- [65] Cash, B. M.; Wang, L.; Benicewicz, B. C. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2533–2540.
- [66] Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6217–6223.
- [67] Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 6770–6774.
- [68] Zhao, Y. L.; Perrier, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8603–8608.
- [69] Zhao, Y. L.; Perrier, S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9116–9124.
- [70] Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 2084–2089.
- [71] Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Macromol. Rapid. Commun.* **2008**, *29*, 1104–1110.
- [72] Rotzoll, R.; Vana, P. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7656–7666.
- [73] Yang, Y.; Yang, Z.; Zhao, Q.; Cheng, X.; Tjong, S.C.; Li, R.K.Y.; Wang, X.; Xie, X. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 467–484.
- [74] Rowe-Konopacki, M. D.; Boyes, S. G. *Macromolecules* **2007**, *40*, 879–888.
- [75] Sumerlin, B. S.; Lowe, A. B.; Stroud, P. A.; Zhang, P.; Urban, M. W.; McCormick, C. L. *Langmuir* **2003**, *19*, 5559–5562.
- [76] Hojjati, B.; Sui, R. H.; Charpentier, P. A. *Polymer* **2007**, *48*, 5850–5858.

- [77] Boyer, C.; Priyanto, P.; Davis, T. P.; Pissuwan, D.; Bulmus, V.; Kavallaris, M.; Teoh, W. Y.; Amal, R.; Carroll, M.; Woodward, R. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 255–265.
- [78] Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; KloK, H. A. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5437-5527.
- [79] Yu, W. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 5194-5202.
- [80] Zhai, G. Q.; Yu, W. H.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Huang, C. C.; Liaw, D. J. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 1673-1680.
- [81] Peng, Q.; Lai, D. M. Y.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Macromolecules*, **2006**, *39*, 5577-5582.
- [82] Yuan, K.; LÜ, L.L.; Li, Z.; Shi, X. *Chinese Journal of Chemistry*, **2008**, *26*, 1929-1934.
- [83] Rowe-Konopacki, M.; Boyes, G. *Macromolecules*, **2007**, *40*, 879-888.
- [84] Li, L.; Kang, E.; Neoh, K. *Applied Surface Science*, **2008**, *254*, 2600-2604.
- [85] Zamfir, M.; Rodriguez-Emmenegger, C.; Bauer, S.; Barner, L. ; Rosenhahn , A. ; Barder-Kowollik, C. *J. Mater. Chem. B.*, **2013**, *1*, 6027-6034.
- [86] Gurbuz, N.; Demirci, S.; Yavuz, S.; Caykara, T *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2011**, *49*, 423-431.
- [87] Günay, K. A.; Schuewer, N.; Klok, H.-A. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 2186–2192.
- [88] Li, D.; Luo, Y.; Li, B.; Zhu, S.; *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **2008**, *46*, 970-978.
- [89] Huebner, D.; Koch, V.; Ebeling, B.; Mechau, J.; Steinhoff, J.; Vana, P. *J. Polym. Sci. A* **2015**, *53*, 103–113.
- [90] Bourgeat-Lami, E.; Franca, A. J. P. G.; Chaparro, T. C.; Silva, R., D.; Dugas, P.-Y.; Alves, G. M.; Santos, A. M. *Macromolecules* **2016**, *49*, 4431–4440.

Chapitre 5: Polymérisation RAFT par iCVD

Table des matières

5.1	Introduction.....	170
5.2	Synthèse des échantillons fonctionnalisés.....	170
5.2.1	Sélection et synthèse des agents RAFT.....	170
5.2.1.1	L'agent de contrôle CTPPC.....	170
5.2.1.2	Synthèse des macro-RAFTs.....	171
5.2.2	Procédés de greffage.....	176
5.2.2.1	Traitement par plasma O ₂ du substrat de silicium.....	176
5.2.2.2	Réaction de silanisation.....	176
5.2.3	Caractérisations des échantillons.....	179
5.3	Extensions des chaînes en solution.....	185
5.3.1	Réactions en solutions.....	185
5.3.2	Comparaison entre les échantillons fonctionnalisés et le silicium.....	187
5.4	Croissance des polymères en iCVD.....	190
5.4.1	Utilisation de la recette standard.....	190
5.4.2	Les différents procédés employés.....	194
5.4.3	Analyse des échantillons.....	196
5.5	Conclusion et perspectives.....	201
5.6	Bibliographie.....	204

5.1 Introduction

L'iCVD repose sur une réaction de polymérisation radicalaire. Cette caractéristique lui confère les avantages de ce type de polymérisation ce qui lui permet d'être une méthode de dépôt très prometteuse. D'un autre côté, l'iCVD présente aussi les inconvénients inhérents au processus radicalaire comme l'absence de contrôle de la masse molaire des chaînes, notamment pour des couches fines (au début de la croissance les polymères synthétisés ont une faible masse molaire). Dans le chapitre 4, plusieurs méthodes, appelées « polymérisations radicalaires contrôlées » (PRC) ont été évoquées et permettent de contourner ces restrictions. Parmi elles, la polymérisation radicalaire par transfert réversible (RAFT) est apparue comme une voie intéressante à transposer au procédé de dépôt par iCVD. La polymérisation RAFT a déjà été employée pour la croissance de polymères sur des surfaces grâce à l'utilisation d'agents de contrôle sur des substrats de silicium.^[1,2] Cette approche va être appliquée dans ce chapitre. La réalisation des échantillons de silicium fonctionnalisés avec des agents de contrôle sera abordée dans la première partie de ce chapitre. La synthèse des macro-RAFTs, le procédé de greffage choisi ainsi que la caractérisation de ces échantillons seront décrits. La seconde partie de ce chapitre évoquera l'utilisation de ces substrats fonctionnalisés pour la croissance de polymères en solution. Les résultats obtenus seront comparés à ceux observés lors de l'emploi des échantillons dans l'iCVD.

5.2 Synthèse des échantillons fonctionnalisés

Les différentes approches pour ancrer un agent de contrôle sur un substrat ont été évoquées dans le chapitre IV. Parmi les différentes méthodes, l'utilisation d'un macro-RAFT est celle qui a retenue notre attention. En effet, la présence d'un film mince de polymère sur le substrat devrait, dans une certaine mesure, faciliter l'adsorption de monomères et donc la polymérisation à proximité de l'agent de contrôle. La synthèse des macro-RAFTs employés et leur greffage sont décrits dans la suite de ce paragraphe.

5.2.1 Sélection et synthèse des agents RAFT

5.2.1.1 *L'agent de contrôle CTPPC*

Les monomères, utilisés au cours de ces travaux, pour la croissance de films minces en iCVD sont des méthacrylates. L'usage de cette famille de monomères nécessite l'emploi, d'un agent RAFT possédant des groupements R et Z particuliers comme illustré sur la **Figure 1**.^[3]

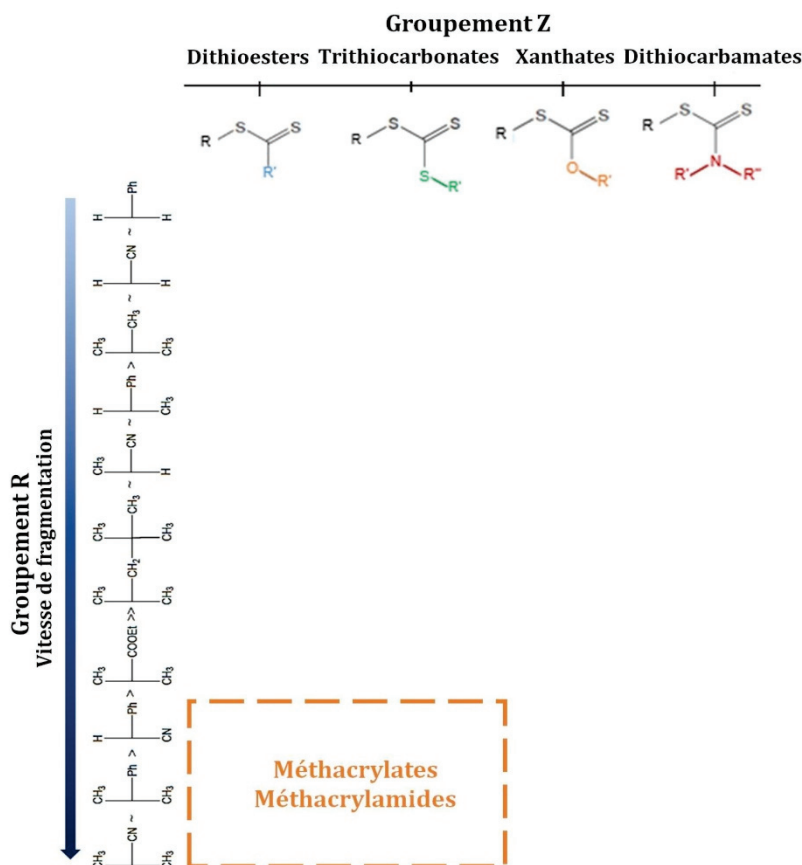


Figure 1: Choix des groupements Z et R d'un agent RAFT adaptés à la polymérisation des méthacrylates [4]

En tenant compte de ces informations, l'agent RAFT qui a été choisi est le 2-cyanopropyl propyl carbonotrithioate (CTPPC) (**Figure 2**). Il a été synthétisé à partir de la réaction entre le 2,2'-Azobis(2-méthylpropionitrile) (AIBN) et le disulfure de bis(propylsulfanylthiocarbonyle) suivant le protocole décrit dans la littérature.^[5,6]

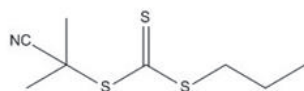


Figure 2 : Structure chimique de l'agent RAFT CTPPC

Ce dernier a été utilisé pour la synthèse des macro-RAFTs utilisés pour la suite des travaux.

5.2.1.2 Synthèse des macro-RAFTs

L'insertion dans le bâti d'iCVD d'un agent de contrôle a été envisagée par greffage de covalent au substrat de silicium. Comme décrit dans le chapitre précédent, l'une des réactions les plus couramment utilisées est la silanisation.^[7] Dans le but de pouvoir réaliser cette réaction, le

méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)-propyle (MPS), dont la structure est donnée dans la **Figure 3**, a été utilisé comme monomère.

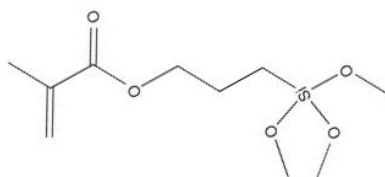


Figure 3: Structure chimique du méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)-propyle

Toutefois, le MPS n'a pas été utilisé seul en raison de la tendance de ses groupements méthoxys (SiOMe) à réagir par condensation entre eux, rendant ainsi l'analyse et la conservation du polymère complexes.^[8,9] Pour pallier cet inconvénient, le npMA a été utilisé comme co-monomère. La synthèse a été réalisée dans le dioxane sous atmosphère inerte. Le ballon contenant le mélange réactionnel a été plongé dans un bain d'huile à 78°C. La quantité de monomère a été fixée à 10 grammes. Les réactions ont été effectuées en présence d'AIBN, de l'agent RAFT et de trioxane. Ce dernier a servi d'étalon interne lors du suivi de la cinétique (conversion des monomères) par RMN. Le ratio molaire [CTPPC]/[AIBN] a été fixé à 10. Afin de définir la quantité d'agent RAFT à ajouter au milieu, une masse molaire cible pour une conversion totale a été prédéfinie et a permis de quantifier les quantités de matières nécessaires suivant les **Equations 5-(I-III)**.

$$DP_n = \frac{M_{cible} - M_{RAFT}}{M_0} \quad \text{Equation (5-I)}$$

$$n_{monomère} = DP_n * n_{RAFT} \quad \text{Equation (5-II)}$$

$$n_{RAFT} = ratio * n_{AIBN} \quad \text{Equation (5-III)}$$

Avec :

DP_n = degré de polymérisation moyen en nombre

M_{cible} = masse molaire moyenne en nombre du polymère désirée ($g \cdot mol^{-1}$)

M_0 = masse molaire du monomère ($g \cdot mol^{-1}$)

M_{RAFT} = masse molaire de l'agent RAFT ($g \cdot mol^{-1}$)

Ratio = ratio molaire RAFT/AIBN choisi

En tenant compte de ce calcul, les deux synthèses de macro-RAFT ont été effectuées dans les conditions résumées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1: Conditions opératoires des synthèses des macro-RAFTs

	npMA/MPS	T (°C)	[Monomère] (mol.L ⁻¹)	CTPPC/AIBN	M _{n,cible} (g.mol ⁻¹)	Durée	Conversion(%)
Macro-RAFT 1	90/10	78	2	10	20000	7h	58
Macro-RAFT 2	90/10	78	2	10	7500	7h30	72

Au cours de la réaction, des prélèvements ont été effectués afin de suivre l'évolution de la conversion et des masses molaires mesurées par RMN ¹H et par SEC respectivement. Les données obtenues pour la synthèse du Macro-RAFT sont résumées dans la **Figure 4**.

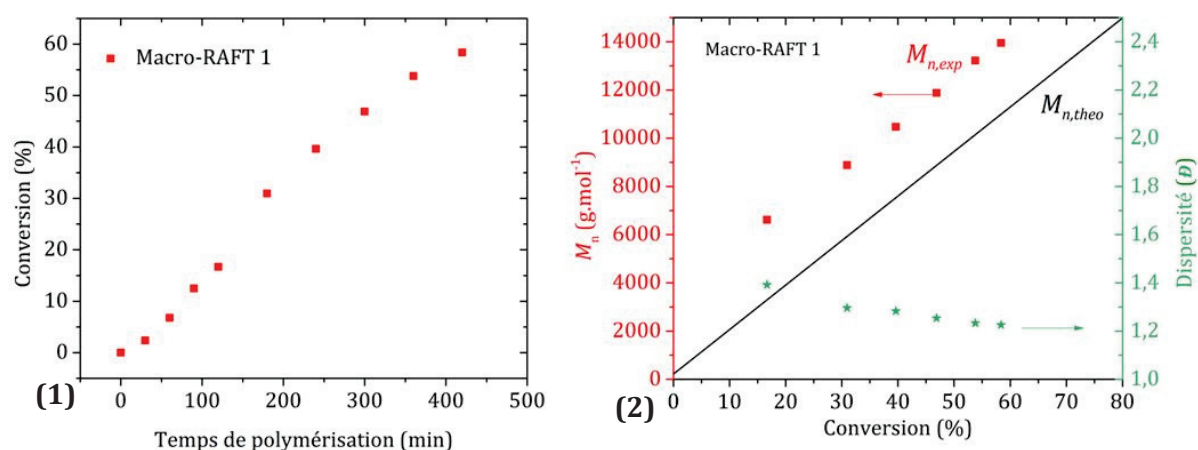


Figure 4 : (1) Evolution de la conversion des monomères en fonction du temps de polymérisation. (2) Evolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion pour la synthèse du Macro-RAFT 1.

A la fin de la polymérisation une conversion de 58% est atteinte. Une légère inhibition est visible pendant les premières 30 min de réaction. Ce phénomène est parfois observé pour les polymérisations RAFT. Il peut être dû à une faible vitesse de fragmentation du radical intermédiaire dans l'étape de pré-équilibre ou à une faible vitesse de réamorçage.^[10,11] En parallèle, l'analyse des masses molaires révèle une augmentation linéaire de M_n avec la conversion en monomère. Ce type de croissance est caractéristique des polymérisations radicalaires contrôlées. Toutefois, les masses molaires expérimentales mesurées sont supérieures à celles théoriques. Ce phénomène a déjà été observé dans la littérature, notamment avec un agent RAFT dont la structure chimique est très proche de celui employé dans notre cas.^[12] L'obtention de masses molaires supérieures à celles attendues serait due à la constante de transfert plus faible des trithiocarbonates dans le cas des méthacrylates comparé à un dithioester par exemple. Lors des premiers instants de la polymérisation, la quantité de chaînes

en croissance est légèrement supérieure à celle des chaînes dormantes. Ainsi, la masse molaire du polymère est gouvernée dans les premiers temps de la polymérisation par un processus « moins » contrôlé, d'où l'obtention de masses molaires initiales plus élevées. Néanmoins, après un temps court, l'équilibre entre les chaînes dormantes et propageantes et le caractère contrôlé de la polymérisation s'installent.^[13] De plus, la faible dispersité, comprise entre 1,4 et 1,2 à la fin de celle-ci, confirme le caractère contrôlé de la synthèse.

L'évolution de la distribution des masses molaires obtenue par SEC, représentée sur la **Figure 5**, montre un décalage complet des chromatogrammes vers les hautes masses molaires avec la conversion. Ce comportement conforte l'idée d'un bon contrôle de la polymérisation.

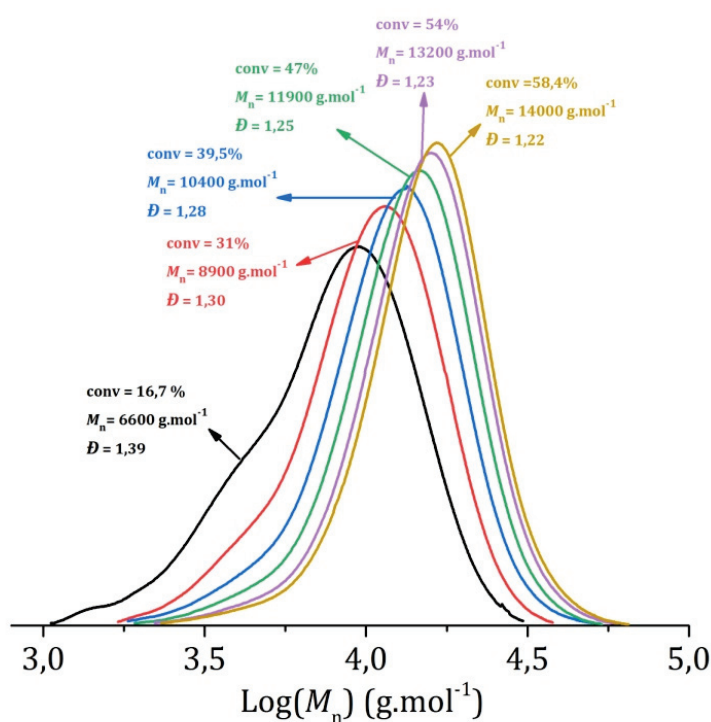


Figure 5 : Evolution de la distribution des masses molaires en fonction de la conversion lors de la synthèse du Macro-RAFT 1

La synthèse du second macro-RAFT présente un comportement similaire au premier comme le montre les analyses représentées sur la **Figure 6**. La cinétique de polymérisation est un peu plus rapide ce qui peut être expliqué par la présence d'une plus grande concentration d'amorceur dans le milieu. Tout comme pour le macro-RAFT 1, les masses molaires augmentent de manière linéaire avec la conversion du monomère. Un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est toujours visible. La dispersité est comprise entre 1,4 et 1,2 ce qui confirme le caractère contrôlé de la polymérisation.

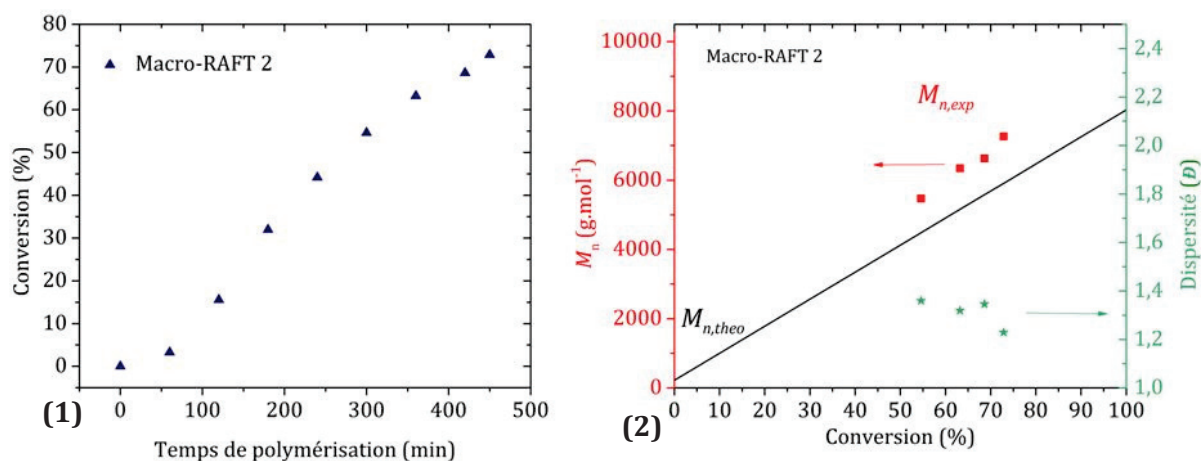


Figure 6 : (1) Evolution de la conversion des monomères en fonction du temps de polymérisation. (2) Evolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion pour la synthèse du Macro-RAFT 2.

Les deux polymérisations en présence d'agent RAFT ont permis la synthèse de deux macro-RAFT possédant des groupements triméthoxysilanes. Une analyse en spectroscopie UV a confirmé la présence du groupement trithiocarbonate qui permet le contrôle de la polymérisation. Les spectres de spectroscopie UV des deux macro-RAFTs sont représentés sur la **Figure 7**. Ils présentent tous les deux une bande d'adsorption à 315 nm qui est caractéristique de la liaison C=S. Cette mesure permet de confirmer que les macro-RAFTs sont fonctionnels.^[9]

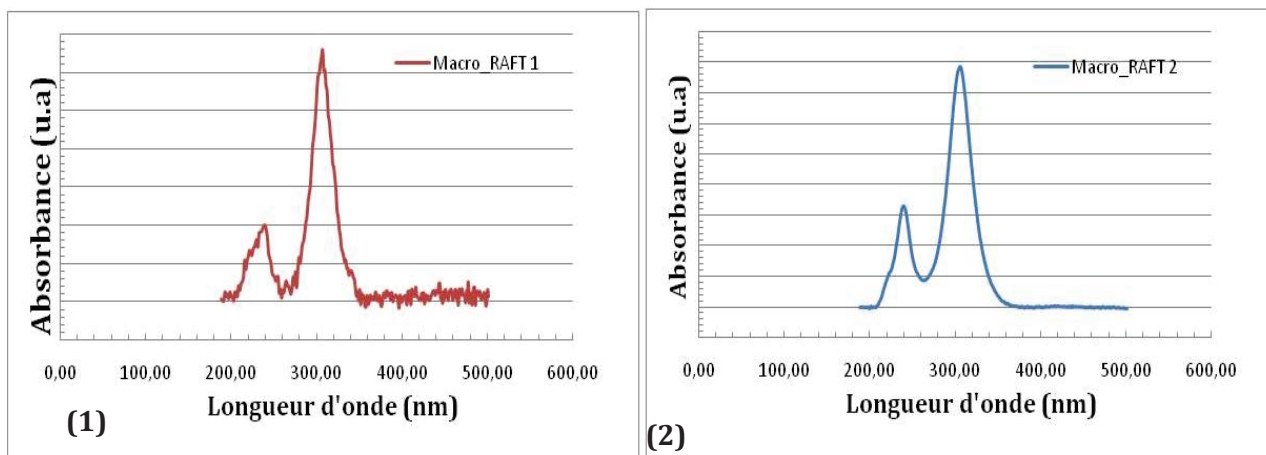


Figure 7: Spectre de spectroscopie UV du macro-RAFT 1 (1) et du macro-RAFT 2 (2)

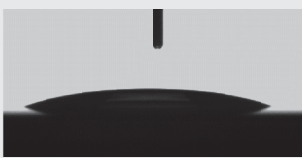

A l'aide des groupements triméthoxysilane les agents ont pu être greffés sur des échantillons de silicium.

5.2.2 Procédés de greffage

5.2.2.1 Traitement par plasma O_2 du substrat de silicium

Comme évoqué lors du chapitre précédent, les substrats de silicium subissent un traitement préalable avant la réaction d'ancrage afin de maximiser la présence de fonctions Si-OH à leur surface. Les deux traitements majoritairement employés dans la littérature sont l'usage de solution piranha et l'emploi d'un plasma d'oxygène. Dans le cadre de ces travaux de thèse, un plasma oxydant a été privilégié. Afin de vérifier de façon qualitative la formation de groupements Si-OH, des mesures d'angles de goutte avant et après traitement du silicium ont été réalisées (**Tableau 2**).

Tableau 2: Mesure de l'angle de goutte d'un échantillon de silicium vierge et silicium traité par plasma O_2 .

Substrat	Angle de goutte (°)	Photo
Silicium	18 (± 2)	
Silicium traitement plasma O_2	6 (± 2)	

Le temps d'attente entre la réalisation du plasma O_2 et l'utilisation des échantillons traités pour la fonctionnalisation doit être le plus court possible. En effet, des mesures de variation d'angles de goutte montrent qu'après 12 heures, le silicium a retrouvé ses propriétés d'origines.

5.2.2.2 Réaction de silanisation

La création des silanols à la surface du silicium permet de réaliser l'ancrage des macro-RAFTs sur le substrat. En parallèle de l'usage des macro-agents de contrôle, le monomère MPS a aussi été utilisé comme agent greffant. En effet, l'utilisation du MPS permettrait de greffer des chaînes de polymère grâce à la réaction avec la liaison vinylique. Les réactions à la surface du silicium sont décrites dans la **Figure 8**.

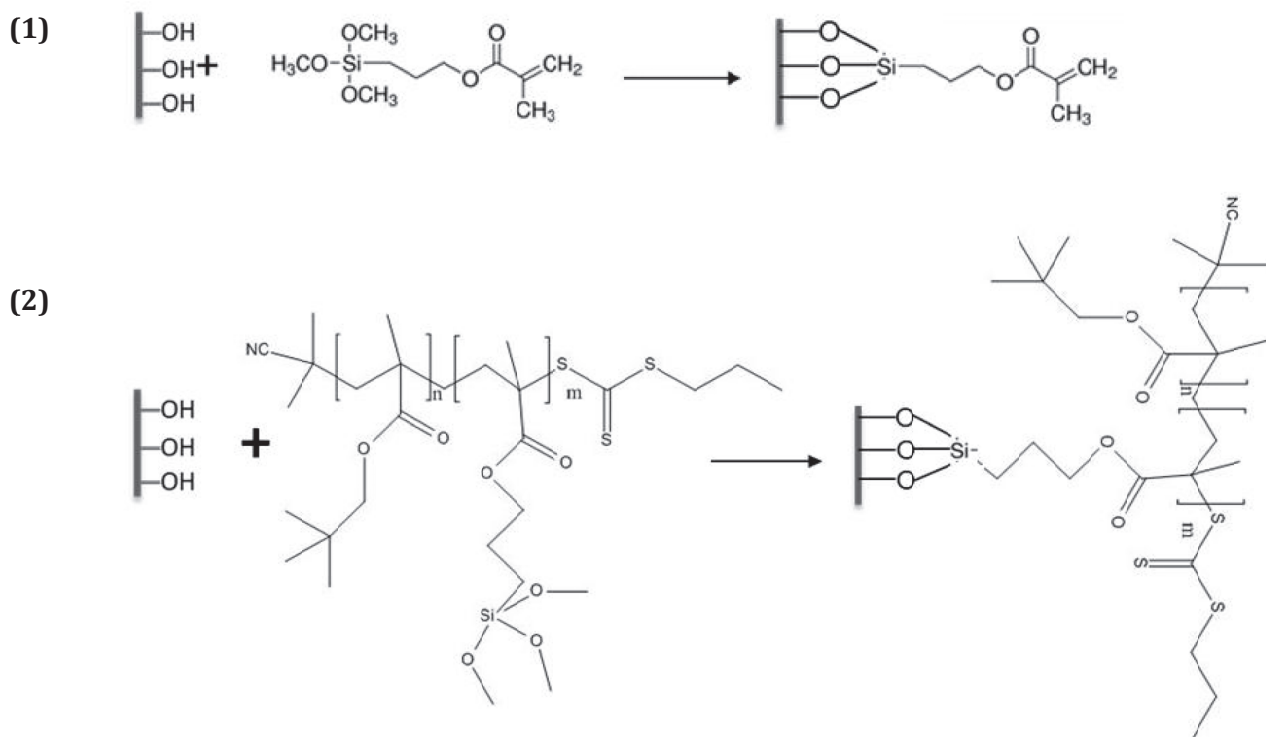


Figure 8 : (1) Réaction de silanisation entre le silicium et le MPS et (2) réaction entre le silicium et le macro-RAFT.

Pour réaliser ces fonctionnalisations, une fois le traitement des échantillons effectués, ceux-ci sont placés dans le réacteur représenté dans la **Figure 9**.



Figure 9: Photos du réacteur employé pour la fonctionnalisation des échantillons de silicium.

Au niveau de la fonctionnalisation, les conditions opératoires décrites dans la littérature pour le greffage des molécules sont très nombreuses, par exemples les durées peuvent aller de 4 à 24 heures.^[14] Dans notre cas, les conditions opératoires choisies sont décrites dans le **Tableau 3**.

Tableau 3: Conditions opératoires employées pour les différentes expériences de fonctionnalisation.

Recette	Solvant	Molécule	Concentration volumique	Durée (h)	Température (°C)
Standard MPS	Toluène	MPS	5% (V/V)	17	21
Standard Macro-RAFT	Toluène	Macro-RAFT	3% (V/V) en utilisant le milieu de polymérisation	17	21
Conc Macro-RAFT	Toluène	Macro-RAFT	10% (V/V) en utilisant le milieu de polymérisation	17	21

Les échantillons employés sont issus de substrats plans de silicium. Cette caractéristique entraîne une surface spécifique moins importante que des particules de silice par exemple. De ce fait, un temps de greffage relativement long a été choisi. En ce qui concerne le greffage du macro-RAFT, le milieu de polymérisation a été utilisé sans modification. Ce choix est dû à la co-condensation des silanes, lorsque l'échantillon est purifié et séché, qui conduit à une réticulation du polymère. Ce phénomène a été observé à l'aide d'une analyse SEC d'un échantillon ayant été stocké 8h après séchage. Le chromatogramme tracé sur la **Figure 10** révèle le début de la réaction et indique la perte correspondante de fonctions silanes qui permettent le greffage.

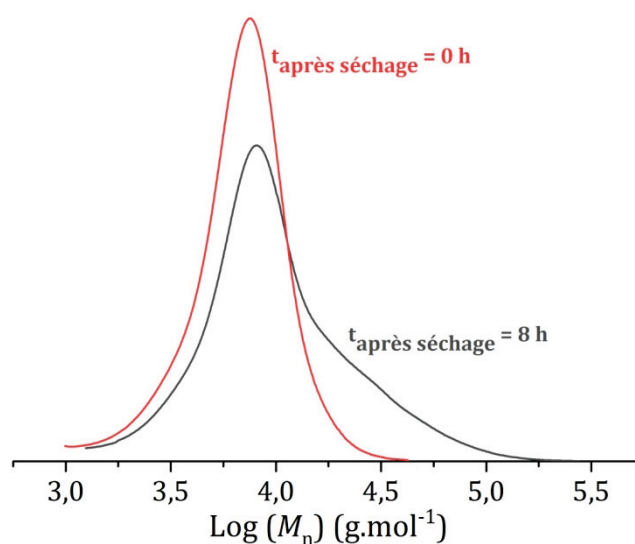


Figure 10: Représentation de l'évolution de la distribution des masses molaires d'un échantillon de Macro-RAFT 2, 8 heures après avoir été séché.

5.2.3 Caractérisations des échantillons

Les différents échantillons synthétisés selon les modes opératoires décrits précédemment ont été caractérisés par plusieurs méthodes.

Mesure de l'angle de goutte

Les premiers essais de greffage ont été réalisés avec le MPS. Ce dernier, en plus d'être un monomère, est un promoteur d'adhérence. Son ancrage doit donc modifier considérablement la tension de surface du substrat et donc son hydrophobie. Pour avoir une première information qualitative sur le succès de la réaction, des mesures d'angle de goutte ont été réalisées sur des coupons de silicium ayant respectivement subis un traitement par plasma O_2 , été plongés dans du toluène pendant 17h et fonctionnalisés (**Figure 11**). Les mesures effectuées confirment une modification de la surface ce qui laisse supposer le greffage du MPS. Le protocole de greffage étant opérationnel, des échantillons ont été réalisés avec les macro-RAFTs.



Figure 11: Mesure de l'angle de goutte pour différents échantillons de silicium.

Caractérisation de l'épaisseur déposée

La mesure de l'angle de goutte sur un échantillon fonctionnalisé avec du MPS confirme une modification de l'état de surface. La mesure de l'épaisseur des films ainsi obtenu est réalisée à la fois en réflectométrie des rayons X (XRR) (Voir Annexe 6) et en ellipsométrie.

Pour la mesure en XRR la densité des macro-RAFTs a été évaluée à 0,95. Les mesures réalisées en XRR sont représentées sur la **Figure 12**. La présence de molécules ancrées à la surface du silicium est confirmée au travers du nombre d'arches qui est relié à l'épaisseur déposée. En effet, le silicium vierge ayant seulement été trempé dans du toluène ne présente aucun signal qui confirmerait l'existence d'une couche mince de faible épaisseur contrairement aux autres échantillons.

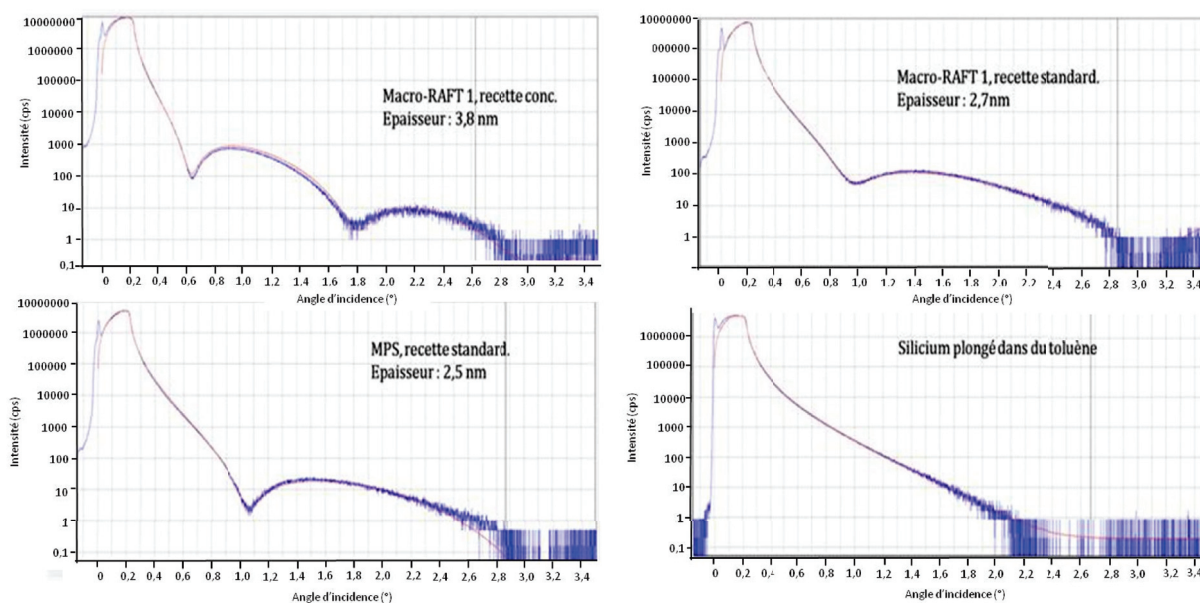


Figure 12: Spectres et modèles des mesures XRR réalisées pour différents échantillons fonctionnalisés ou non.

Les valeurs obtenues sont comparées à celles mesurées par ellipsométrie. Les mesures ont été réalisées en fixant un indice optique égal à celui du P(npMA) synthétisé en iCVD. En effet, le macro-RAFT ayant été synthétisé avec une proportion initiale 90/10 de npMA/MPS, sa structure doit être proche du P(npMA). Le même indice a été utilisé pour le MPS, les groupements chimiques étant relativement proches. Les valeurs mesurées sont regroupées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4: Epaisseur mesurée par ellipsométrie et XRR pour différents échantillons fonctionnalisés

Echantillon	Fonctionnalisation	Epaisseur (nm)	
		Ellipsométrie	XRR
Si-Macro-RAFT 1	Standard	4,2	2,7
Si-MPS	Standard	4,1	2,5
Si-Macro-RAFT 1	Concentrée	6,3	3,8

Les valeurs mesurées sont plus grandes que celles obtenues en XRR. Ce phénomène s'explique par le fait que lors de la mesure en XRR, l'oxyde natif (d'une épaisseur proche de 2 nm) a été retiré ce qui n'est pas le cas en ellipsométrie. Par ailleurs, la mesure et plus particulièrement la modélisation d'épaisseurs aussi faibles en ellipsométrie est délicate. En tenant compte de ce fait, les informations obtenues en ellipsométrie nous permettent de donner des tendances et vérifier si un ancrage a eu lieu où non même si les valeurs ne sont pas très précises.

Caractérisation infrarouge des dépôts

Afin de confirmer la conservation des fonctions chimiques des molécules, les échantillons ont été analysés par infrarouge. L'épaisseur déposée étant très faible, la mesure par FTIR n'est pas adaptée. Toutes les fonctionnalisations ont été réalisées sur du silicium poli double face afin de pouvoir effectuer les analyses par MIR (multiple internal reflexion) (Annexe 2). Cette mesure infrarouge est particulièrement adaptée aux couches de faibles épaisseurs (< 10 nm) mais ne permet pas une analyse correcte des bandes de vibrations à des nombres d'ondes inférieurs à 1500 cm^{-1} .^[15]

Le spectre infrarouge obtenu lors du greffage du MPS est représenté sur la **Figure 13**.

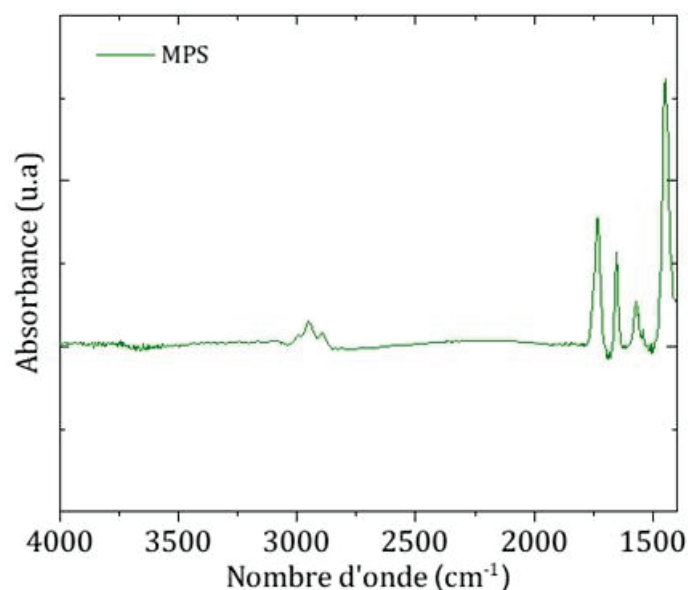


Figure 13: Spectre infrarouge de l'échantillon fonctionnalisé avec du MPS obtenu par mesure par MIR.

Dans cette gamme de nombres d'onde $1500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, quatre bandes de vibrations sont visibles. La première correspond aux liaisons C-H, des groupements CH_2 , CH_3 , qui sont observées entre 2800 et 3000 cm^{-1} . Cette dernière recoupe les vibrations symétriques et asymétriques des liaisons C-H. Les détails figurent dans le **Tableau 5**. La bande signature de la liaison C=O sort également dans cette gamme aux alentours de 1732 cm^{-1} . Elle est caractérisée par une bande étroite et intense. Les deux autres bandes de vibrations aux alentours de 1650 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} sont attribuées à la double liaison C=C du monomère. L'analyse en infrarouge confirme bien le greffage du monomère et surtout l'intégrité de son groupement vinylique.

Les spectres infrarouges des deux macro-RAFTs sont représentés sur la **Figure 14**. Comme attendu, les deux macromolécules sont très similaires. Deux bandes caractéristiques du P(npMA), et plus généralement des poly(méthacrylates), sont présentes dans la gamme observée par MIR. La bande entre 2800 et 3000 cm^{-1} représente les liaisons C-H, des groupements CH_2 , CH_3 . De même que précédemment, le pic caractéristique de la liaison C=O est

visible autour de 1730 cm^{-1} . Cette analyse confirme donc l'ancrage des polymères. Toutefois, la gamme de nombres d'onde disponible par MIR ne permet pas de confirmer l'intégrité du groupement trithiocarbonate. En effet, la bande de vibration caractéristique de la liaison C=S se situe normalement aux alentours de 1065 cm^{-1} et celle de la liaison C-S vers 700 cm^{-1} .

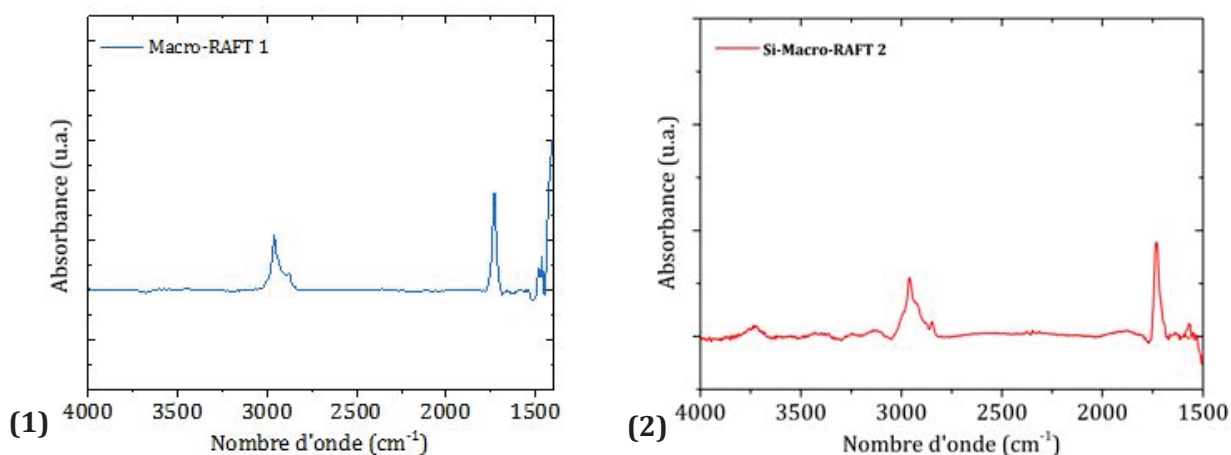


Figure 14: Spectres infrarouges des échantillons fonctionnalisés avec (1) le Macro-RAFT 1 et (2) le Macro-RAFT 2 mesurés par MIR.

Les différentes bandes de vibrations étudiées sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 5: Récapitulatif des différentes bandes de vibrations des liaisons en infrarouge ^[16-19]

Nombre d'onde (cm^{-1})	Vibrations	Environnement
3060	C-H (élongation)	-CH=CH ₂
2960	C-H (élongation asymétrique ν_{as})	CH ₃
2925	C-H (élongation asymétrique ν_{as})	CH ₂
2900	C-H (élongation symétrique ν_{s})	CH ₃
2850	C-H (élongation symétrique ν_{s})	CH ₂
1732	C=O	O-C=O
1700	C=O	O-C=O
1639	C=C (élongation)	-CH=CH ₂
1580	C=C (élongation)	-CH=CH ₂
1065	C=S	C=S
700	C-S	C-S-C=S

Les mesures infrarouges ont permis de confirmer l'ancrage des molécules et dans le cas du MPS de la conservation de la liaison vinylique.

Analyse par spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X permet une analyse de surface et une détermination quantitative des éléments présents. Cette méthode permet de confirmer la conservation de la double liaison C=S après greffage. Un échantillon de silicium fonctionnalisé avec un macro-RAFT 1 ainsi que du silicium ont été analysés. Les spectres globaux des deux matériaux sont représentés sur la **Figure 15** (1). Les spectres ont été récalibrés sur la raie du carbone C1s à 248.8 eV. Normalement, les liaisons impliquant le soufre donnent un signal aux alentours de 228 et 165 eV,^[9,20] mais elles sont très peu visibles pour le macro-RAFT. Toutefois, au niveau du signal C1s, donné dans la **Figure 15** (2), le signal visible à 288 eV correspond à celui de la double liaison C=O ce qui confirme la présence du polymère.

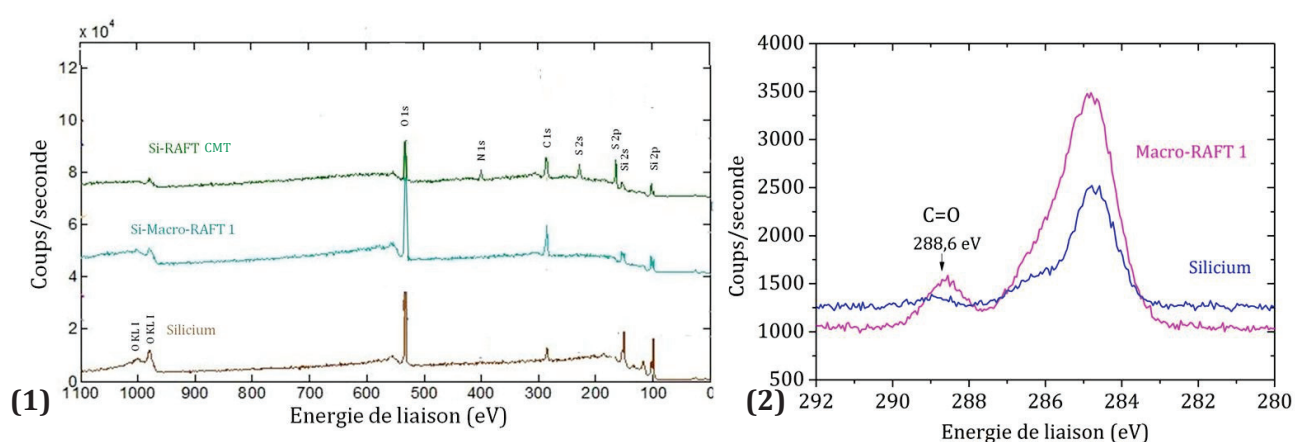


Figure 15: (1) Spectre XPS sur l'ensemble de la gamme d'énergie de liaison. (2) Représentation du signal de la bande C 1s pour le silicium et le silicium fonctionnalisé avec le macro-RAFT.

La difficulté à identifier le soufre est probablement due à la masse molaire des chaînes de macro-RAFT 1. En effet, les chaînes comptent environ 100 unités monomères pour une extrémité de chaîne trithiocarbonyle. La caractérisation par XPS permet de quantifier un élément présent aux alentours de quelques pourcents ce qui n'est pas le cas du soufre. Pour vérifier que le protocole de greffage employé permet la conservation du groupement RAFT, un agent de contrôle moléculaire le cyanométhyl [3-(triméthoxysilyl)propyl] trithiocarbonate (CMT) a également été greffé. Ce dernier est un trithiocarbonate mais ne possède pas un groupement R compatible avec la polymérisation de méthacrylates. Les conditions de greffage sont les mêmes que pour le macro-RAFT. Cette fois-ci le soufre est visible, la bande S2p est fournie dans la **Figure 16**.

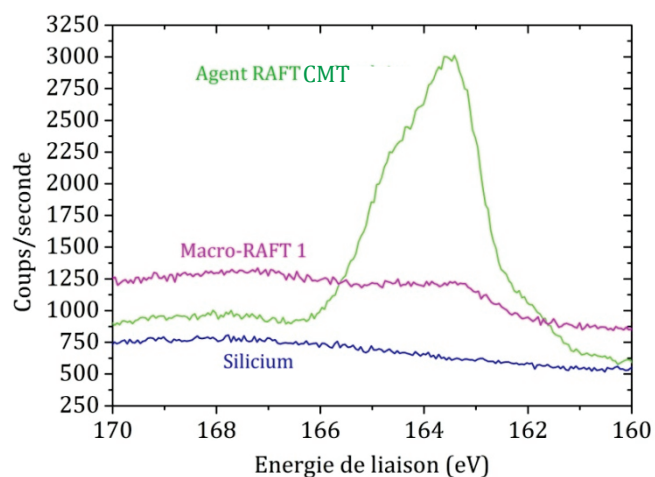


Figure 16: Représentation du signal obtenu par XPS de la bande S2p pour le silicium et le silicium fonctionnalisé avec le macro-RAFT et le CMT

D'après la littérature, pour la caractérisation des agents RAFT les signaux caractéristiques sortent vers 162, 163,5 et 164,5 eV pour respectivement les liaisons C=S et C-S^[9,20] (**Tableau 6**).

Tableau 6 : Bandes de vibration de la liaison S 2p en XPS^[9,20]

Bandes de vibrations	Energie de liaison (eV)	Liaisons associées
S2p	162.0	C=S
S2p	163.5	C-S dans le groupe C-S-S-C
S2p	164.5	C-S dans le groupe -C-S-(C=S)-S-C

La décomposition de la bande S2p pour le CMT représentée sur la **Figure 17**, confirme la présence de liaisons C-S et C=S. Les faibles signaux observés pour le macro-RAFT suggèrent que la conservation du fragment RAFT est probablement réussie.

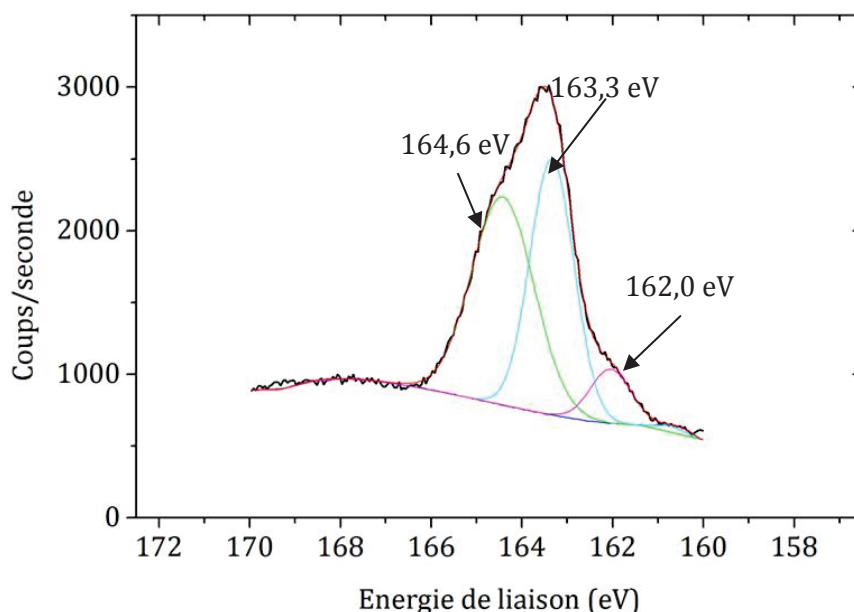


Figure 17: Modélisation de la bande S2p de l'échantillon fonctionnalisé avec du CMT.

L'ensemble des analyses effectuées confirme l'ancrage des molécules et la conservation de leurs groupements fonctionnels. Les échantillons ainsi obtenus ont été utilisés pour des croissances en solution et en iCVD.

5.3 Extensions des chaînes en solution

La croissance de chaînes de polymère à partir de surfaces fonctionnalisées à l'aide d'agents de contrôle a déjà été réalisée à de nombreuses reprises dans la littérature (cf. chapitre 4). Néanmoins, l'emploi de macro-RAFTs greffés de manière covalente comme agent de contrôle n'a été décrite, à notre connaissance, qu'une seule fois par Yang *et al.*^[9] Afin de vérifier que l'approche choisie est opérationnelle, l'extension de chaîne a été envisagée sur des échantillons fonctionnalisés respectivement avec le macro-RAFT 1 et le macro-RAFT 2 en solution avant de l'envisager en iCVD.

5.3.1 Réactions en solutions

La croissance en solution a été réalisée en présence d'un échantillon fonctionnalisé et un coupon de silicium vierge a également été placé dans le réacteur et utilisé comme témoin. La réaction a été réalisée dans un mini-réacteur. Ce dernier est composé d'une double enveloppe ce qui permet la circulation d'eau chauffée à 80°C lors de la polymérisation. La polymérisation s'est déroulée dans du dioxane en présence de méthacrylate de méthyle (MMA), d'AIBN et de CTPPC. En effet, les travaux présents dans la littérature ont mis en évidence l'importance de la présence d'agent de contrôle « libre » dans le mélange réactionnel. Toutefois, cette amélioration ne pourra

pas être apportée lors des polymérisations dans l'iCVD. Les conditions de croissance employées pour les deux études sont résumées dans le **Tableau 7**.

Tableau 7: Conditions opératoires employées pour les différentes expériences de croissance en solution.

Echantillons		[MMA] (mol.L ⁻¹)	T (°C)	[CTTPC] (mol.L ⁻¹)	CTPPC/AIBN	M _{n,cible} (g.mol ⁻¹)	Durée	Conversion (%)
Fonct_1	Si_Macro- RAFT 1	2	80	0,0064	10	30000	6h	39
	Si vierge							
Fonct_2	Si_Macro- RAFT 2	2	80	0,0037	5	55000	6h	51
	Si vierge							

Au cours de la réaction, des prélèvements ont été effectués afin de suivre l'évolution de la conversion et des masses molaires mesurées par RMN ¹H et par SEC respectivement. Les analyses des polymères synthétisés en solution lors des deux réactions sont représentées dans la **Figure 18**. La conversion demeure relativement faible pour les deux polymérisations. Les mesures effectuées par SEC révèlent dans tous les cas une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion. Les dispersités de 1,4 sont légèrement élevées, bien qu'inférieures à 1,5 ce qui confirme le caractère contrôlé de la polymérisation. Cette valeur un peu élevée est probablement due à la faible conversion obtenue.

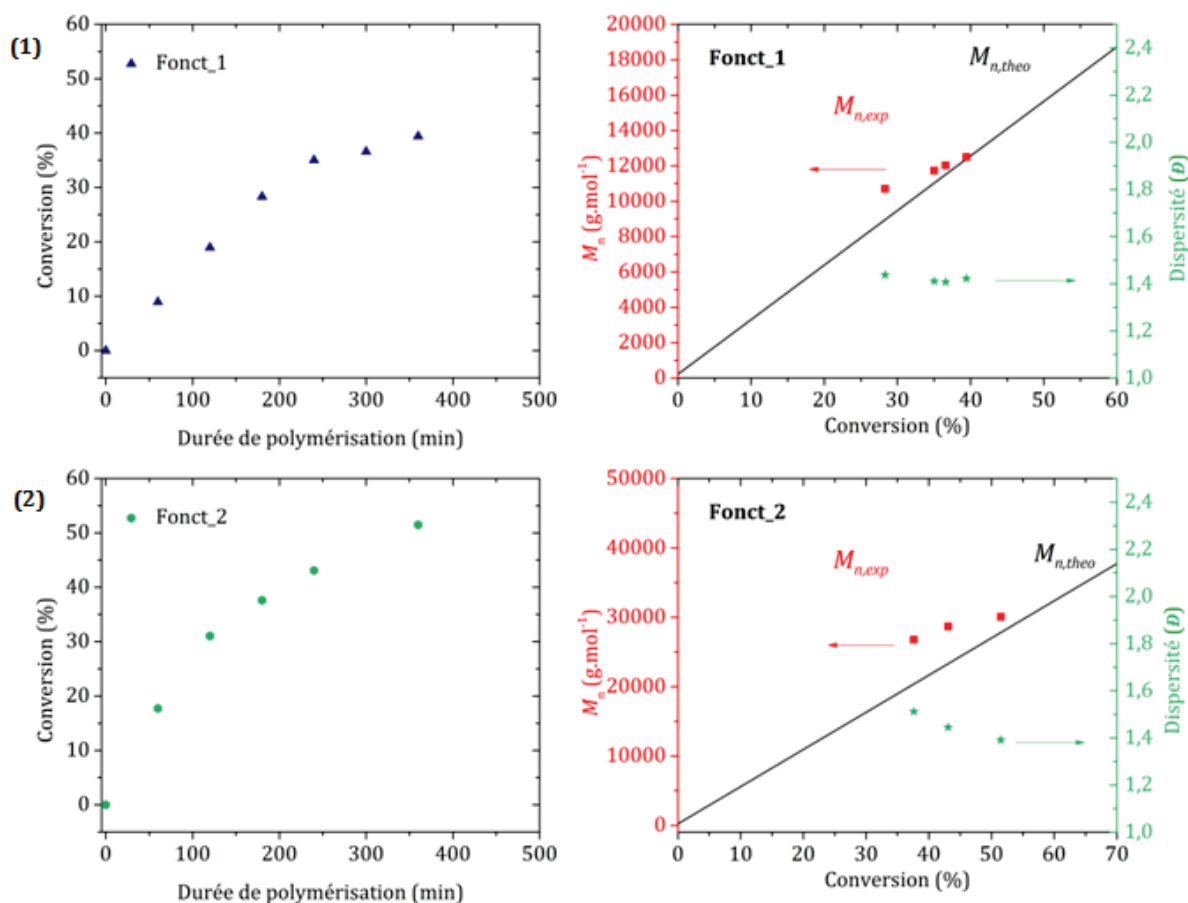


Figure 18 : Evolution de la conversion des monomères en fonction du temps de polymérisation et évolution de la masse molaire et de la dispersité en fonction de la conversion pour les chaînes de polymères présentes dans la solution (1) Fonct_1 et (2) Fonct_2.

L'étude des chaînes synthétisées dans la solution a permis de confirmer la polymérisation contrôlée du P(MMA) dans le milieu réactionnel. Le paragraphe suivant est consacré à l'étude de la croissance sur les échantillons de silicium, fonctionnalisés ou non, présents dans le milieu de polymérisation.

5.3.2 Comparaison entre les échantillons fonctionnalisés et le silicium

Avant d'être plongés dans le milieu réactionnel, les deux échantillons fonctionnalisés avec les agents RAFT ont été pré-mesurés en MIR et ellipsométrie. Une fois la polymérisation en présence des coupons de silicium stoppée, tous les échantillons ont été rincés avec du toluène puis du tétrahydrofurane avant d'être séchés avec un flux d'azote.

Afin de vérifier si les macro-RAFTs P(npMA-co-MPS) greffés sur le support ont bien permis le greffage de chaînes de P(MMA), les échantillons ont été mesurés par spectroscopie infrarouge MIR. La **Figure 19** (1) représente la signature infrarouge du coupon après le greffage du Macro-RAFT 1 sur le silicium tandis que la **Figure 19** (2) montre les signatures du silicium après

rinçage et celle de l'échantillon fonctionnalisé. Dans le cas de l'échantillon possédant le macro-RAFT, le signal de ce dernier a été retiré au résultat obtenu.

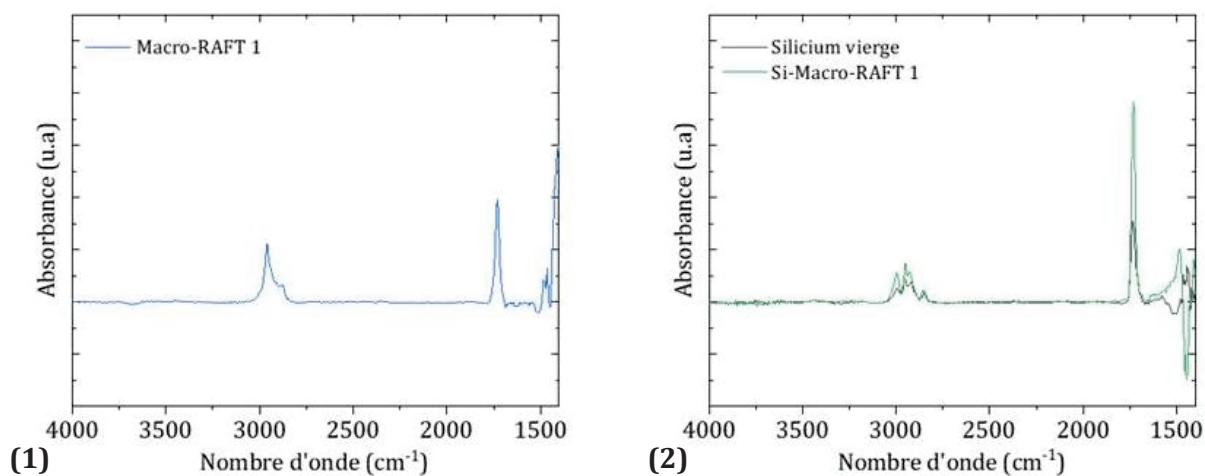


Figure 19: Spectres infrarouges des échantillons fonctionnalisés avec (1) le Macro-RAFT 1 et (2) pour le résultat de l'extension des chaînes greffées sur les substrats suite à la polymérisation en solution sur le silicium vierge et sur l'échantillon fonctionnalisé avec le Macro-RAFT 1 mesurés par MIR.

Le premier constat porte sur la présence d'une signature chimique plus intense sur l'échantillon fonctionnalisé. Ce phénomène suggère la reprise de la croissance de polymère à la surface. De plus, les bandes de vibration caractéristiques des poly(méthacrylates) sont facilement identifiables. Les liaisons C-H et la liaison C=O sortent respectivement entre 2800 et 3000 cm^{-1} et à 1730 cm^{-1} . Du polymère est aussi présent sur l'échantillon de silicium mais en quantité moins importante. Il est possible que ce signal soit dû à du polymère adsorbé et que l'échantillon de silicium n'ait pas été rincé suffisamment.

Pour l'étude réalisée sur le second macro-RAFT, les spectres infrarouges du silicium fonctionnalisé puis des échantillons après la polymérisation sont représentés sur la **Figure 20**. La différence d'intensité est beaucoup plus importante pour ces échantillons. En effet, la quantité de P(MMA) présent sur l'échantillon fonctionnalisé est bien plus importante que sur le silicium. L'analyse infrarouge semble donc confirmer la croissance de chaînes de P(MMA) depuis les macro-RAFTs P(npMA-co-MPS) greffés sur le substrat.

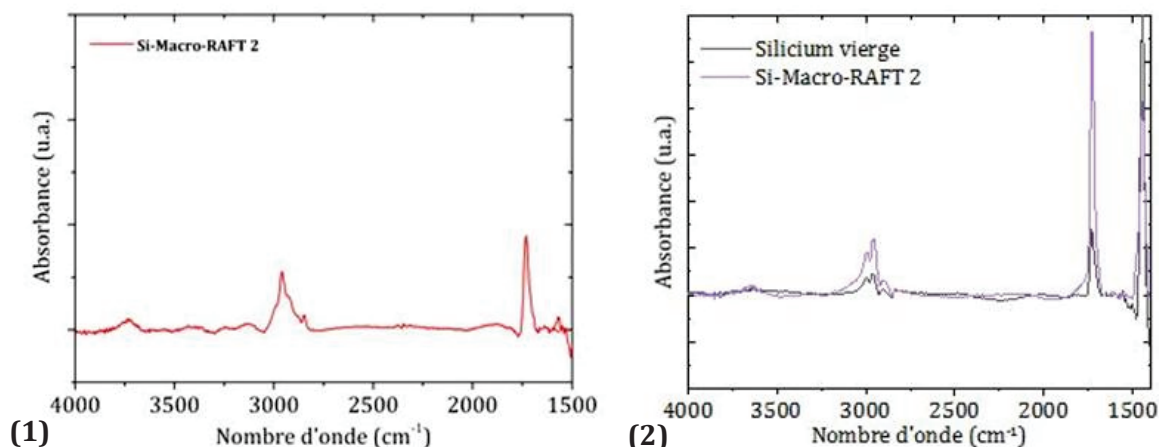


Figure 20: Spectres infrarouges des échantillons fonctionnalisés avec (1) le Macro-RAFT 2 et (2) pour le résultat de l'extension des chaînes greffées sur les substrats suite à la polymérisation en solution sur le silicium vierge et sur l'échantillon fonctionnalisé avec le Macro-RAFT 2 mesurés par MIR.

Les bandes de vibrations des -CH observées pour le macro-RAFT et le polymère synthétisé en solution ne sont pas identiques. En effet, le macro-RAFT possède principalement la signature infrarouge du P(npMA) tandis que le bloc accroché au macro-RAFT est normalement constitué de P(MMA). Pour confirmer que le polymère visible est bien du P(MMA), un P(MMA-co-MPS) a été greffé sur du silicium. La similarité des spectres infrarouge obtenus confirme la croissance de P(MMA) et donc la formation d'un nouveau bloc à la suite du macro-RAFT sur les échantillons fonctionnalisés.

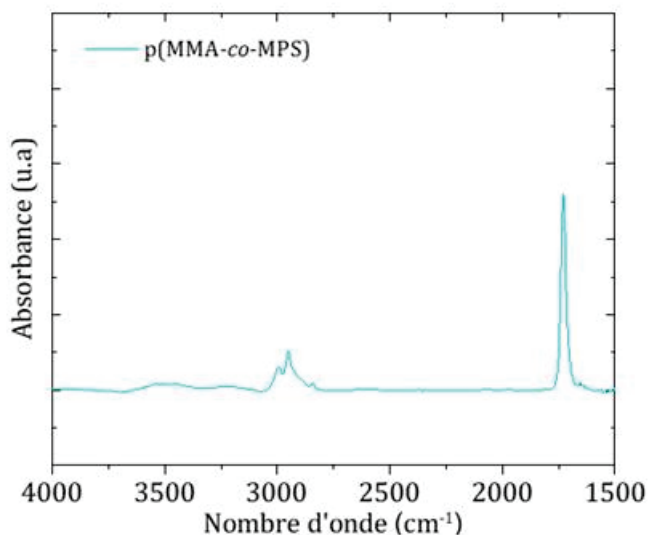


Figure 21: Spectre infrarouge d'un échantillon fonctionnalisé avec le P(MMA-co-MPS) mesuré par MIR

Des mesures en ellipsométrie ont été effectuées avant et après la réaction en solution, confirmant ainsi la croissance de chaînes de polymère à la surface des échantillons fonctionnalisés. Les valeurs obtenues sont récapitulées dans le **Tableau 8**. Les données concordent avec les informations des mesures infrarouges. L'épaisseur ayant augmentée pour les échantillons avec les agents de contrôle en surface mais pas pour le silicium.

Tableau 8 : Récapitulatif des mesures réalisées par ellipsométrie des échantillons avant et après la réaction de croissance en solution et rinçage.

Echantillon	Réaction en solution	Epaisseur avant (nm)	Epaisseur après (nm)
Silicium	Fonct_1	2,1	2,3
Si-Macro-RAFT 1	Fonct_1	4,2	6,5
Silicium	Fonct_2	2,1	2,0
Si-Macro-RAFT 2	Fonct_2	3,8	7,9

Les échantillons fonctionnalisés ont permis la croissance de chaînes ancrées sur la surface grâce à une polymérisation en solution et sont donc opérationnels.

5.4 Croissance des polymères en iCVD

5.4.1 Utilisation de la recette standard

Pour permettre l'emploi de la polymérisation radicalaire contrôlée avec la technique de dépôt par iCVD, les échantillons de silicium fonctionnalisés avec les Macro-RAFTs sont introduits à l'aide d'un holder dans l'équipement. En parallèle, un échantillon fonctionnalisé avec le MPS va aussi être testé pour permettre le greffage covalent des chaînes de polymères *via* la réactivité des doubles liaisons du MPS (cf grafting through, chapitre 4).

Pour le procédé, une durée de dépôt de 500 s a été choisie afin d'obtenir une épaisseur cible de 60 nm sur silicium. Les conditions du dépôt sont celles de la recette « Standard npMA 2 » donnée dans le chapitre 2.

Les échantillons fonctionnalisés ont été mesurés par MIR et ellipsométrie avant la croissance. Après la croissance, les échantillons ont été analysés en ellipsométrie. Il semble que la molécule greffée influe sur le comportement du film et notamment provoque un démouillage et donc une difficulté à mesurer l'épaisseur pour l'échantillon fonctionnalisé avec le MPS. De plus la présence de sous-couche a probablement modifié légèrement la vitesse de dépôt. Les épaisseurs sont récapitulées dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Mesure de l'épaisseur par ellipsométrie avant et après le dépôt de P(npMA) par iCVD

Echantillon	Epaisseur avant dépôt (nm)	Epaisseur après dépôt (nm)
Silicium	2,1	60
Si-Macro-RAFT 1	4,3	55
Si-MPS	4,0	45

La synthèse de P(npMA) a été confirmée à l'aide de mesures infrarouges par MIR. Les spectres représentés sur la **Figure 22** révèlent la synthèse de matériaux très similaires. Pour cette mesure, seul le spectre du silicium a été retiré.

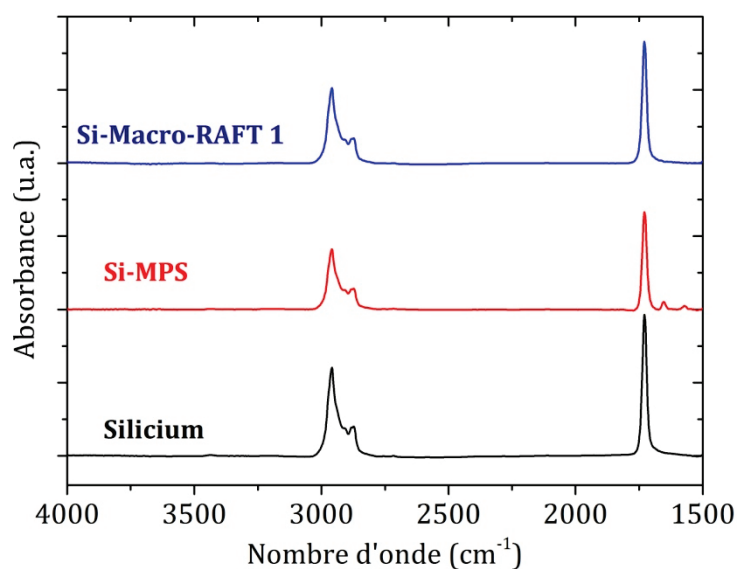


Figure 22 : Spectres infrarouges du P(npMA) déposé par iCVD sur les différents échantillons. Les dépôts ont été réalisés selon les conditions opératoires "Standard npMA 2"

Le polymère déposé présente les mêmes bandes de vibrations entre 1600-3500 cm⁻¹, avec notamment celle des liaisons C-H et celle de la liaison C=O (voir paragraphe 5.2.3). Un léger pic est visible à 1600 cm⁻¹ pour le polymère déposé sur le MPS, il s'agit de liaisons vinyliques. Ces dernières ne sont pas présentes dans les deux autres spectres du polymère, ce qui laisse supposer qu'il s'agit de molécules de MPS qui n'ont pas réagi.

Afin de vérifier si l'ancrage de chaînes de polymère a eu lieu au cours de la réaction, les échantillons ont été rincés puis analysés de nouveau en infrarouge et en ellipsométrie. Les spectres infrarouges représentés sur la **Figure 23**, ont été obtenus en retirant les fonctionnalisations pour les échantillons concernés.

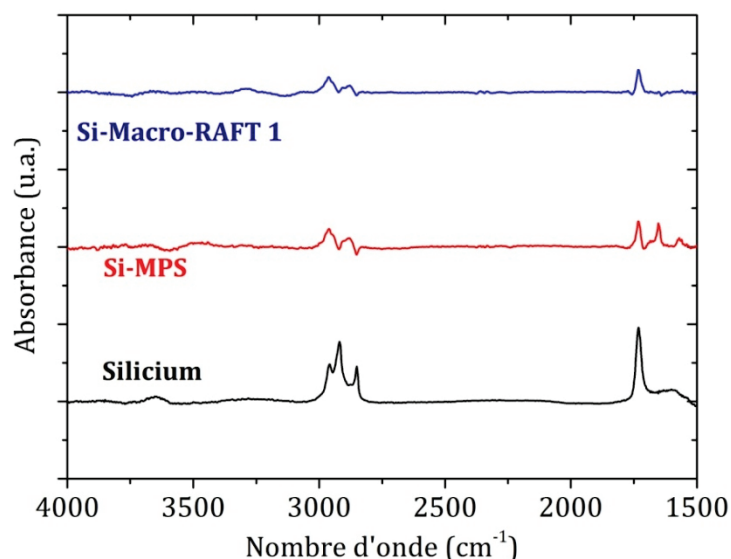


Figure 23: Spectres infrarouges des différents échantillons après rinçage du dépôt de P(npMA).

Le signal obtenu sur silicium est probablement dû à un reste de P(npMA) adsorbé sur la surface et n'ayant pas été retiré lors de l'étape de rinçage. Pour les signatures obtenues sur les échantillons greffés avec le macro-RAFT ou le MPS, aucune croissance significative n'est visible. En effet, contrairement aux résultats obtenus en solution où une quantité de P(MMA) bien supérieure à celle sur silicium est visible (paragraphe 5.3.2), ici la quantité de matière supplémentaire est inférieure ou égale à celle obtenue sur silicium. Le greffage ne semble donc pas avoir fonctionné. De plus, dans le cas du MPS, il n'y a aucun signal négatif aux alentours de 1650 cm^{-1} , là où se situe le pic des liaisons vinylique. L'absence de ce pic laisse entendre que les liaisons vinyliques n'ont pas réagi. La représentation du signal infrarouge obtenu pour l'échantillon Si-MPS où seul le spectre du silicium a été retiré confirme bien toujours la présence des doubles liaisons C=C de celui-ci (**Figure 24**). Cette absence de réaction pourrait être due à la formation d'une couche de npMA, lors de la stabilisation du flux qui empêcherait l'accès à la double liaison vinylique. Au début de la croissance du film, les chaînes formées ont de très faibles masses molaires ce qui laisse suggérer la formation très rapide d'un film qui pourrait gêner l'accès aux liaisons.

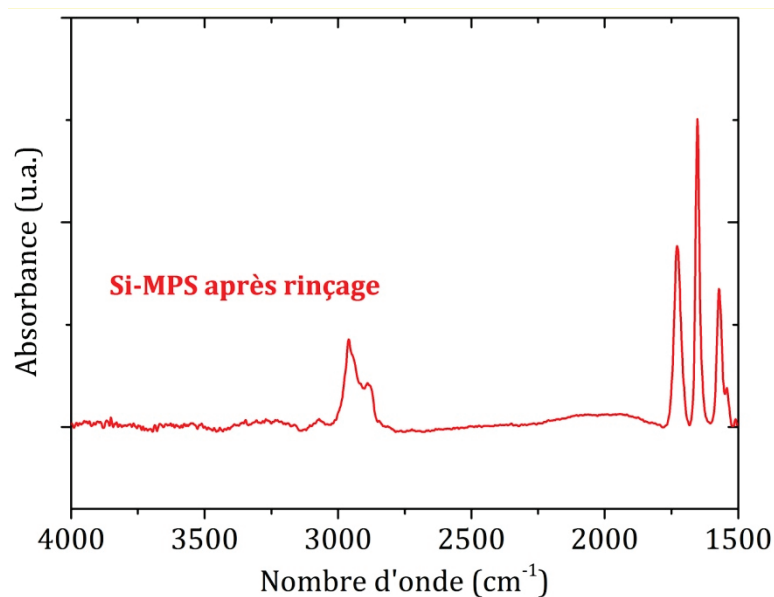


Figure 24 : Spectres infrarouges de l'échantillon fonctionnalisé avec du MPS après rinçage du dépôt de P(npMA).

Par ailleurs, les mesures en ellipsométrie confirment l'absence de greffage de nouvelles chaînes de polymères comme indiqué dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Epaisseurs mesurées par ellipsométrie pour les différents échantillons fonctionnalisés

Echantillon	Epaisseur avant dépôt (nm)	Epaisseur après dépôt (nm)	Epaisseur après rinçage (nm)
Silicium	2,1	60	1,9
Si-Macro-RAFT 1	4,3	55	4,5
Si-MPS	4,0	45	4,8

La croissance de polymère sur les échantillons fonctionnalisés, et notamment celui avec le macro-RAFT à sa surface, n'a pas fonctionné contrairement à la polymérisation en solution. Plusieurs hypothèses pourraient permettre d'expliquer cette différence et de modifier les procédés de dépôt employés en iCVD pour permettre éventuellement le greffage:

- Le ratio RAFT/amorceur est beaucoup plus faible qu'en solution. En effet, des radicaux arrivent en permanence sur la surface alors que la quantité d'agent RAFT est limitée à celle présente à la surface de l'échantillon.
- La température du lieu de polymérisation, proche de 20°C, est faible et ne facilite pas l'étape de propagation.
- Lors de la croissance du film mince de P(npMA), celui-ci agit comme une barrière avec le macro-RAFT dont l'accessibilité est probablement réduite. Les chaînes en croissance

préfèrent réagir avec les monomères adsorbés à la surface et dans le film plutôt qu'avec l'agent de contrôle.

Pour essayer de limiter l'impact possible des trois facteurs évoqués précédemment, de nouveaux procédés de dépôts ont été entrepris par iCVD.

5.4.2 Les différents procédés employés

La première explication possible à la difficulté à mettre en place la RAFT en iCVD, est la gestion du ratio agent RAFT/Amorceur. Ce dernier est normalement à l'avantage de l'agent de contrôle (un ordre de grandeur de 10 est fréquemment employé). Or, dans le cadre de la polymérisation en iCVD ce n'est probablement pas le cas. Pour résoudre ce problème deux procédés différents ont été envisagés.

Réduire la température des filaments

Lors de l'étude de l'impact de la quantité de radicaux sur la masse molaire des chaînes de P(ibMA) synthétisées en iCVD (chapitre 2, paragraphe 2.3.3.4), il a été montré d'après la masse molaire obtenue que la température du filament influençait de façon significative la quantité de radicaux formés.

Un procédé possédant les mêmes conditions de dépôt que le procédé de « standard npMA 2 » à l'exception des filaments qui ont été paramétrés à 2,65A au lieu de 3A, a été testé.

Procédé « pulsé »

Un autre moyen envisagé pour réduire la quantité d'amorceur a été de procéder par une succession de séquences avec des injections de TBPO et de npMA puis uniquement de npMA. L'objectif de ce procédé est de voir si de laisser le film uniquement en présence de monomères et potentiellement d'espèces dormantes permet une addition préférentielle du monomère sur le macro-RAFT plutôt que la formation d'une chaîne dans le film. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles de la recette « Standard npMA 2 » avec une succession de cycles.

Une seconde difficulté envisagée est « l'ensevelissement » des fonctions trithiocarbonate ou des doubles liaisons réactives. En effet, lors des premiers instants, les chaînes formées sont très courtes (4-5 unités monomères) et la formation d'un film dans lequel la majeure partie des chaînes sont « mortes » est envisageable. Par ailleurs, si seules une ou deux unités monomères s'additionnaient au macro-RAFT avant que celui-ci ne soit inaccessible, l'extension pourrait être difficile à caractériser. Pour pallier ce possible inconvénient, une solution envisagée a été de réaliser une succession de dépôts.

Succession de courts dépôts

L'emploi d'agent RAFT doit permettre la reprise de la croissance après que celle-ci ait été arrêtée. Pour éviter la formation d'un film mince composé de chaînes mortes de faibles masses molaires, une succession de dépôts d'une durée de 120 secondes, soit une épaisseur cible de 4 nm, a été réalisée. Entre chaque dépôt, les échantillons de Silicium et de Silicium fonctionnalisé avec du Macro-RAFT ont été sortis de l'équipement et rincés à l'aide de toluène (trois rinçages par face et par échantillon) puis séchés et mesurés par ellipsométrie. Un coupon supplémentaire de silicium a aussi été laissé sans aucun rinçage entre les différents procédés de dépôt. Quatre dépôts de 120 secondes ont été réalisés suivi d'un dernier dépôt d'une durée de 300 secondes. Les conditions de dépôts sont les mêmes que celles de la recette « Standard npMA 2 ».

Injection du TBPO en premier

En parallèle de la recette précédemment décrite, pour limiter l'impact de la condensation du npMA sur le substrat et faciliter l'activation des liaisons des molécules greffées, un dépôt a été effectué en injectant dans un premier temps le TBPO, avec les filaments allumés, sans le npMA. L'objectif est notamment l'étude de l'impact d'un tel traitement sur les liaisons vinyliques du MPS. Les conditions de dépôts sont les mêmes que celles de la recette « Standard npMA 2 » mais pour un dépôt de seulement 100 secondes en présence de npMA.

Dépôt à haute température

Enfin, un dernier dépôt a été réalisé avec une température du porte-substrat à 50°C. L'objectif de ce dépôt est de voir si le procédé RAFT est favorisé par une température plus élevée du milieu de polymérisation. Les autres paramètres opératoires demeurent identiques à la recette « Standard npMA 2 »

Les échantillons étudiés et leur fonctionnalisation sont donnés dans le **Tableau 11**:

Tableau 11: Récapitulatif des différents procédés et des échantillons associés

Procédés	Echantillons	Recette fonctionnalisation
Faible température de filament	Silicium	-
	Si-Macro-RAFT 1	Conc Macro RAFT
Procédé pulsé	Silicium	-
	Si-Macro-RAFT 1	Conc Macro-RAFT
Succession de dépôts	Silicium rincé entre les dépôts	-
	Silicium non rincé entre les dépôts	-
	Si-Macro-RAFT 1	Conc-Macro-RAFT
Injection du TBPO en premier	Silicium	-
	Si-MPS	Standard MPS
	Si-Macro-RAFT 1	Conc-Macro-RAFT
Température élevée	Silicium	-
	Si-Macro-RAFT 1	Standard Macro-RAFT

5.4.3 Analyse des échantillons

Les échantillons produits ont tous été analysés suivant le même protocole que celui décrit dans le paragraphe 5.4.1. Ils ont d'abord été mesurés en MIR et en ellipsométrie avant leur utilisation. Après dépôt, les épaisseurs mesurées sont regroupées dans le **Tableau 12**:

Tableau 12 : Récapitulatif des mesures d'épaisseurs pour les différents procédés et les échantillons associés

Procédés	Echantillons	Épaisseur avant dépôt (nm)	Épaisseur après dépôt (nm)
Faible température de filament	Silicium	1,9	80
	Si-Macro-RAFT 1	6,6	86
Procédé pulsé	Silicium	2,1	136
	Si-Macro-RAFT 1	6,2	140
Succession de dépôts	Silicium rincé entre les dépôts	2,2	-
	Silicium non rincé entre les dépôts	2,3	204
	Si-Macro-RAFT 1	5,3	-
Injection du TBPO en premier	Silicium	2,2	3,0
	Si-MPS	4,1	4,9
Température élevée	Silicium	2,3	6,6
	Si-Macro-RAFT 1	4,1	8,0

Les épaisseurs obtenues varient grandement d'une recette de dépôt à une autre mais la valeur mesurée ne semble pas influencée de manière significative par les fonctionnalisations. Afin de confirmer que pour tous les procédés employés du P(npMA) a bien été obtenu, les spectres infrarouges (MIR) pour chaque coupon de silicium ont été enregistrés et sont représentés sur le graphe de la **Figure 25**. En dehors de l'intensité variant en fonction de l'épaisseur déposée, il n'y a pas de différence significative entre les différents signaux. Le matériau déposé est le même pour les différents procédés.

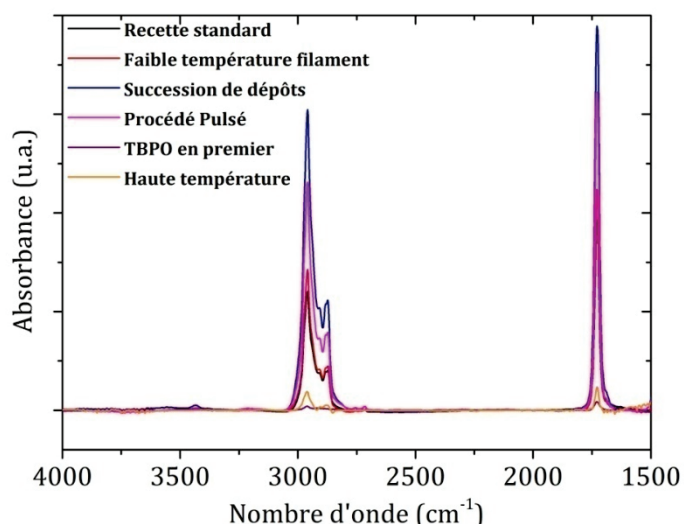


Figure 25 : Spectres infrarouges des dépôts de P(npMA) pour les différents procédés employés

Les coupons ont ensuite été rincés afin de vérifier si la croissance (macro-RAFT) ou l'ancrage (MPS) a fonctionné. Les épaisseurs ont, à nouveau, été mesurées par ellipsométrie (**Tableau 13**).

Tableau 13 : Récapitulatif des mesures d'épaisseurs pour les différents procédés et les échantillons associés après rinçage

Procédés	Echantillons	Epaisseur avant dépôt (nm)	Epaisseur après dépôt (nm)	Epaisseur après rinçage (nm)
Faible température de filament	Silicium	1,9	80	2,2
	Si-Macro-RAFT 1	6,6	86	6,1
Procédé pulsé	Silicium	2,1	136	2,4
	Si-Macro-RAFT 1	6,2	140	5,8
Succession de dépôts	Silicium rincé entre les dépôts	2,2	-	2,3
	Silicium non rincé entre les dépôts	2,3	204	2,3
	Si-Macro-RAFT 1	5,3	-	5,5
Injection du TBPO en premier	Silicium	2,2	3,0	2,0
	Si-MPS	4,1	4,9	4,5
	Si-Macro-RAFT 1	4,3	5,7	4,6
Température élevée	Silicium	2,3	6,6	2,4
	Si-Macro-RAFT 1	4,1	8,0	5,5

Quelle que soit la condition de dépôt employée, l'épaisseur après rinçage est quasiment identique à celle obtenue pour les procédés opérés avec une faible température de filament, pulsé, l'injection du TBPO en premier ainsi que lors d'une succession de dépôts. La seule différence visible est pour la croissance réalisée à température plus élevée avec un changement d'épaisseur de 4,1 à 5,5 nm. Cet écart pourrait être dû soit à la reprise de la croissance et la formation d'un « bloc » de P(npMA) au bout du macro-RAFT soit à une difficulté à retrouver exactement le même lieu de mesure sur l'échantillon. De plus, les épaisseurs étudiées étant à la limite des capacités de l'ellipsométrie, la fiabilité du résultat est discutable. Afin de confirmer les résultats de l'ellipsométrie, des mesures infrarouges après rinçage ont été réalisées pour tous les échantillons.

Les spectres infrarouges des dépôts ayant été réalisés avec une faible température de filament, un procédé pulsé et une succession de dépôt montrent des résultats très similaires. Les trois graphes donnés sur la **Figure 26**, représentent respectivement les spectres obtenus après rinçage pour les procédés (1) avec une faible température de filament, (2) un procédé pulsé et (3) les échantillons rincés entre une succession de dépôts. Lors de l'étude d'échantillons avec des molécules greffées, les spectres des pré-mesures ont été retirés. L'intensité du dépôt sur les

échantillons fonctionnalisés n'est pas plus importante que celle obtenue sur le silicium ce qui confirme l'absence de croissance de chaînes pour ces trois procédés.

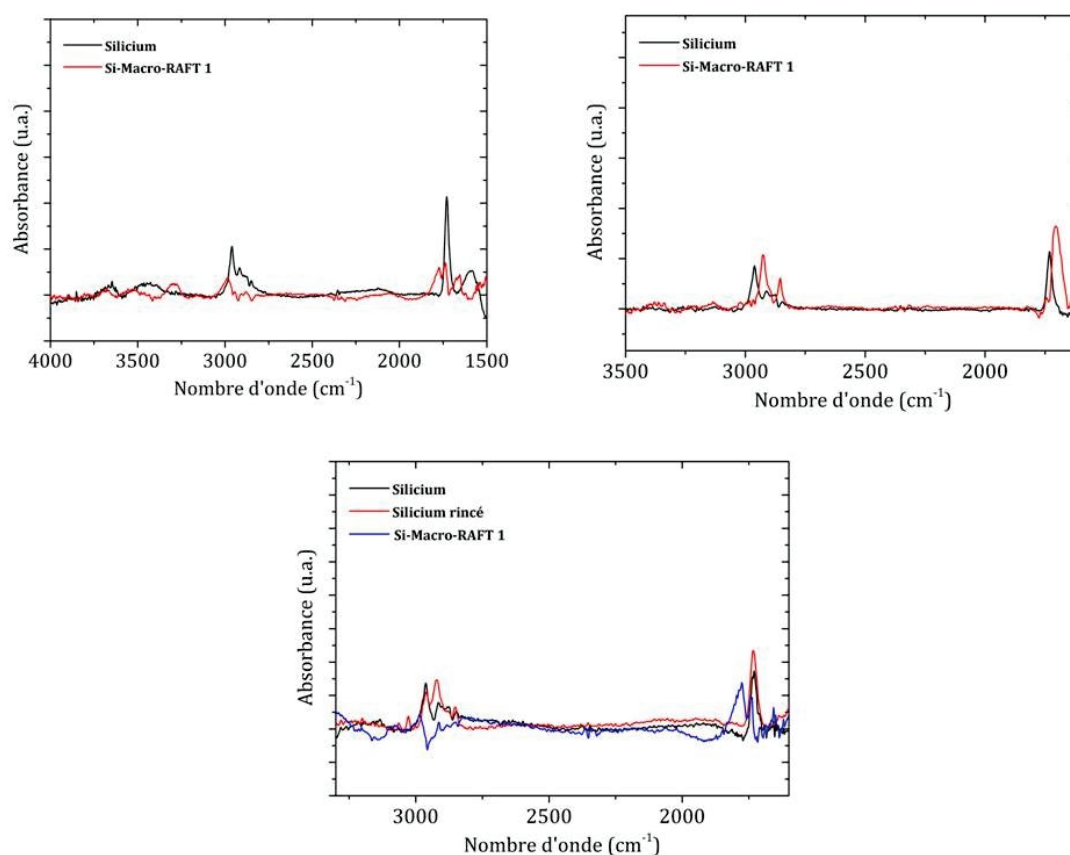


Figure 26: Spectres infrarouges des échantillons rincés de silicium vierge et fonctionnalisés avec le Macro-RAFT 1 pour (1) le procédé avec une faible température de filaments, (2) le procédé pulsé et (3) la succession de dépôts.

Dans le cas de l'injection du TBPO en premier, les spectres de l'échantillon fonctionnalisé avec le MPS avant la croissance du P(npMA) et celui obtenu après le rinçage de l'échantillon dont seule la signature du silicium a été retirée sont représentés la **Figure 27**.

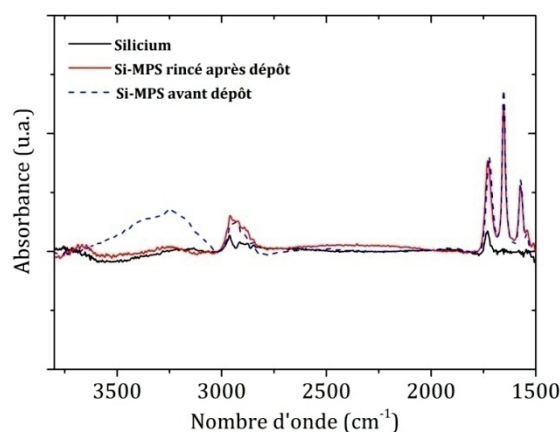


Figure 27: Spectres infrarouges du silicium rincé après dépôt et de l'échantillon fonctionnalisé avec du MPS avant dépôt et rincé après dépôt de P(npMA).

La première information visible est la présence des liaisons vinyliques à 1650 et 1620 cm^{-1} pour le Si-MPS. La présence de ces bandes de vibrations indique que malgré l'envoi de radicaux directement sur la surface, les liaisons vinyliques n'ont pas été consommées. La raison pour laquelle le MPS n'a pas réagi est difficile à identifier. Il a été co-polymérisé sans problème avec le npMA en solution lors de ces travaux de thèse. Les travaux de Huebner *et al.* ont montré que l'emploi de groupements trifonctionnels, comme les méthoxysilanes, pouvait entraîner la formation d'agrégats à la surface.^[21] Cette configuration pourrait rendre difficile l'accès à la double liaison C=C.

Enfin pour le dernier échantillon, réalisé avec une température de surface proche de 50°C, le signal obtenu par le silicium vierge et l'échantillon avec le macro-RAFT sont très proches en termes d'intensité (**Figure 28**). Ce résultat est surprenant compte tenu du changement d'épaisseur observée par ellipsométrie (4,1 vs 5,5 nm) (**Tableau 13**). Il est possible que les valeurs obtenues en ellipsométrie soient trop imprécises compte tenu des faibles épaisseurs analysées. Une autre possibilité est que le nombre d'unités monomères ajoutées soit très faible et l'intensité correspondante également. Le problème peut aussi être dû au fait que la durée de dépôt choisie n'a pas permis d'atteindre une épaisseur conséquente de P(npMA) : uniquement 4 nm sur le coupon fonctionnalisé. Une durée de dépôt plus longue ou une succession de dépôts pourrait permettre d'avoir plus d'informations.

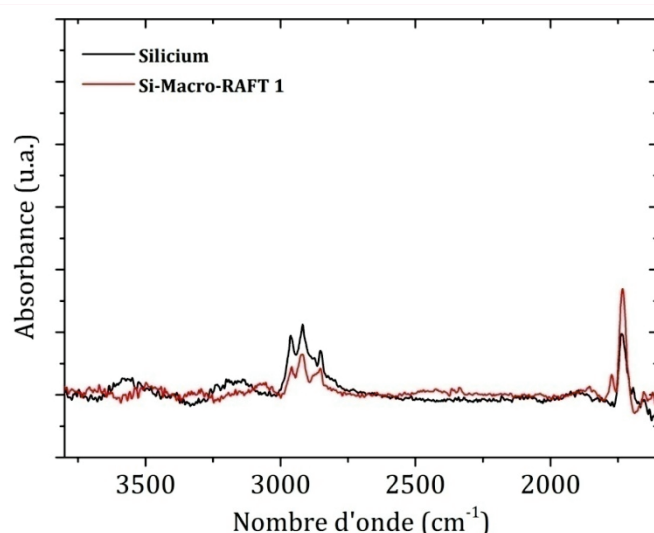


Figure 28: Spectres infrarouges des échantillons rincés de silicium vierge et fonctionnalisé avec le Macro-RAFT 1 après le dépôt de P(npMA) par le procédé à haute température

La modification des procédés n'a pas eu le résultat escompté et visiblement la reprise de la croissance n'a pas eu lieu. Le paragraphe suivant reprend les résultats obtenus dans ce chapitre et discute les observations effectuées sur la croissance en iCVD.

5.5 Conclusion et perspectives

Ce chapitre regroupe les différentes étapes réalisées pour permettre l'utilisation de la polymérisation RAFT en iCVD. Dans un premier temps, des macro-RAFTs, P(npMA-co-MPS) ont été synthétisés en solution à l'aide de l'agent de contrôle CTPPC. Les deux échantillons ainsi obtenus ont alors été greffés sur des substrats de silicium. Des molécules de MPS ont-elles aussi été ancrées à des coupons de silicium. Les échantillons ont été caractérisés par différentes méthodes notamment par ellipsométrie et infrarouge en utilisant la technique de Multiple Internal Reflection (MIR). Ces analyses ont ainsi permis de confirmer le greffage des polymères ainsi que du monomère.

Afin de vérifier l'efficacité des coupons greffés, ces derniers ont été testés lors de la polymérisation du MMA dans le dioxane en présence d'AIBN et de l'agent RAFT CTPPC. La présence de l'agent RAFT en solution permet un meilleur contrôle de la polymérisation.^[22,23] Les caractérisations effectuées sur les polymères en solution (évolution linéaire de la masse molaire avec la conversion et dispersité <1,5) confirment le caractère contrôlé de la polymérisation. De plus, les analyses après rinçage mettent en avant une croissance de p(MMA) sur les échantillons

fonctionnalisés. L'utilisation des macro-RAFTs sur le silicium a permis la croissance de chaînes de polymère ancrées à la surface de celui-ci.

Une fois l'efficacité des coupons confirmée en solution, ces derniers ont été testés en iCVD. Dans un premier temps, les conditions opératoires classiquement employées jusqu'ici ont été privilégiées. Toutefois, après analyse des échantillons, il s'est avéré qu'aucune réaction à la surface n'a eu lieu. En tenant compte de ces informations, plusieurs paramètres du procédé pouvant influencer la possibilité de réaliser une polymérisation radicalaire contrôlée ont été modifiés. La quantité de radicaux a été diminuée dans le but de favoriser le contrôle des chaînes en limitant les réactions de terminaison. Toutefois, les deux procédés employés, en limitant la température du filament ou en injectant de l'amorceur de manière alternée, n'ont pas permis la croissance de chaînes de P(npMA) à la surface des coupons. Il en est de même lors de la réalisation d'une succession de dépôts ou encore en injectant l'amorceur seul en premier.

Une seule piste pourrait laisser envisager une possibilité de croissance. Il s'agit de la réalisation d'un dépôt à 55°C. La modification de la température du milieu réactionnel a pu faciliter la mise en place de l'équilibre du procédé RAFT.

Malgré ces résultats peu concluants, des pistes d'amélioration peuvent donc être envisagées :

- Lors de la polymérisation en solution, de l'agent RAFT « libre » est présent dans la solution, or ce n'est pas le cas lors de la polymérisation en iCVD. Il a été montré à plusieurs reprises dans la littérature que la présence de ce dernier dans le milieu réactionnel impactait grandement la croissance. Toutefois, l'emploi d'un agent de contrôle libre en iCVD est difficile à envisager. Il faudrait l'injecter sous forme de vapeur tout au long du procédé en espérant ne pas le dégrader. De plus, la présence de soufre ne rend pas anodine cette modification. Dans le cas de notre équipement, un ajustement hardware qui consisterait probablement à l'ajout d'une ampoule et d'une ligne d'injection avec le même fonctionnement que celle du TBPO aurait probablement été nécessaire. Une autre solution envisageable pourrait être de déposer sous forme liquide de l'agent RAFT au dessus du macro-RAFT pour que celui-ci se solubilise dans le film de P(npMA) en croissance. Toutefois, la chambre de réaction étant sous vide une forte désorption et donc une contamination de la chambre pourrait avoir lieu.
- La température de la surface semble pouvoir influencer de façon positive la croissance. Il serait intéressant de réaliser des dépôts à plus hautes températures et avec des épaisseurs plus grandes. De plus, combiner ce changement à une diminution de flux de radicaux pourrait être intéressant.
- Les macro-RAFTs employés possèdent des masses molaires élevées (13000 g.mol⁻¹, pour le macro-RAFT 1) comparés à ceux présents dans la littérature. Yang *et al.* parlent d'ailleurs d'oligomères ce qui suggère des masses molaires inférieures à 3000 g.mol⁻¹.^[9]

L'emploi de polymères avec de plus faibles masses molaires permettrait d'avoir plus de fragments RAFT présents par unité de surface. Par ailleurs, au vue de la forte réactivité des liaisons triméthoxys entre elles et des durées de polymérisation et de fonctionnalisation, ces dernières ont probablement réagi entre elles. Il serait intéressant de faire une analyse RMN du silicium pour suivre la conservation des groupements et donc l'efficacité du greffage. Une autre voie intéressante pour résoudre le problème serait de changer le MPS par un monomère possédant une fonction monométhoxysilane. De même, l'emploi d'un agent RAFT moléculaire pourrait être intéressant pour ces raisons.

En parallèle des essais sur les macro-RAFTs, les échantillons de Si-MPS montrent que les doubles liaisons réactives peuvent être difficilement accessibles en raison d'une probable formation d'agglomérats.^[21] Pour autant, la polymérisation en solution ayant permis l'extension des chaînes, il est possible que la masse molaire des polymères et la faible proportion de MPS choisie pour ces derniers limitent la formation d'agrégats.

Comme discuté lors du choix des conditions opératoires et des pistes d'améliorations possibles, l'un des paramètres importants est le ratio RAFT/Amorceur. Il est difficilement contrôlable et est probablement la limite la plus importante pour permettre la réalisation de polymérisation RAFT en iCVD. Par ailleurs, l'usage de techniques de polymérisation radicalaire contrôlée lors de dépôts en phase en gaz a déjà eu lieu pour l'ATRP et la NMP. Dans le cas de l'ATRP, cette méthode est généralement appelée polymérisation sur surface en phase gaz (GASP, gaz-phase-assisted surface polymerization).^[24] Cette méthode repose sur l'ancrage d'amorceur à la surface de l'échantillon. Ce dernier est le plus souvent photo-activé. Elle a permis, grâce à l'emploi du couple Fe(0)/TsCl comme amorceur, la croissance contrôlée par ATRP de P(MMA) sur des particules de fer.^[25] Le temps de croissance des chaînes est bien supérieur à celui envisagé en iCVD. Les polymérisations réalisées par Andou *et al.* ont duré 5 heures.^[25] En ce qui concerne la NMP, Li *et al.* ont développé une technique nommée SI-VDP pour Surface Initiated Vapor Deposition Polymerization.^[26] Cette méthode consiste à fonctionnaliser des échantillons avec du TEMPO, ces derniers sont ensuite placés dans une enceinte sous vide et sont chauffés à 125°C, la source de monomères est ensuite évaporée dans la chambre et permet la réaction. Dans tous ces exemples, la réaction d'amorçage s'effectue directement à la surface et la même molécule/couple assure l'amorçage et le contrôle de la polymérisation. Un meilleur contrôle des radicaux injectés et de la densité de greffage de l'agent RAFT sera donc nécessaire pour réussir à appliquer la RAFT à l'iCVD.

5.6 Bibliographie

- [1] Zhao, Y. L.; Perrier, S. *Macromolecules* **2007**, *40*, 9116–9124.
- [2] Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2084–2089.
- [3] Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Strem Chem.* **2011**, *25*, 2–10.
- [4] Cenacchi Pereira, A. M. Thèse de doctorat « Synthesis of anisotropic polymer/inorganic composite particles via RAFT-mediated emulsion polymerization », Université de Lyon 1, **2014**
- [5] Xu, X.; Smith, A.E.; Kirkland, S.E.; McCormick, C.L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8429-8435.
- [6] Boursier, T.; Chaduc I.; Rieger, J.; D'Agosto, F.; Lansalot, M.; Charleux, B. *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 355-362.
- [7] Li, L.; Kang, E.; Neoh, K. *Applied Surface Science*, **2008**, *254*, 2600-2604.
- [8] Mellon, V.; Rinaldi, D.; Bourgeat-Lami, E.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1591-1598.
- [9] Yang, Y.; Yang, Z.; Zhao, Q.; Cheng, X.; Tjong, S.C.; Li, R.K.Y.; Wang, X.; Xie, X. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 467-484.
- [10] Müller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4326–4333.
- [11] Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 33–38.
- [12] Chaduc, I.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux B. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1241-1247.
- [13] Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT Polymerization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.; **2008**.
- [14] Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; KloK, H. A.; *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5437-5527
- [15] Rochat, N.; Olivier, M.; Chabli, A.; Conne, F.; Lefeuvre, G.; Boll-Burdet, C.; *App. Phys. Let.*, **2000**, *77*(14), 2249-2251.
- [16] Mark, J.E. *Physical Properties of Polymers Handbook*, 2 edition, Springer-Verlag New York, **2007**.
- [17] Coates, J. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd. **2006**.
- [18] Chen, G.; Gupta, M.; Chan, K.; Gleason, K.K. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 2205–2209.
- [19] Nakanishi, K.; Solomon, P.H. *Infrared Absorption Spectroscopy*, 2 edition, Holden-Day, San Francisco. **1997**.
- [20] Boyer, C.; Bulmus, V.; Priyanto, P.; Teoh, W.Y.; Amal, R.; Davis, T.P. *J. Mater. Chem.*, **2009**, *19*, 111–123.
- [21] Huebner, D.; Koch, V.; Ebeling, B.; Mechau, J.; Steinhoff, J.; Vana, P. *J. Polym. Sci. A* **2015**, *53*, 103–113.
- [22] Cash, B. M.; Wang, L.; Benicewicz, B.C. *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2533–2540.
- [23] Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6217–6223.

[24] Nishida, H.; Andou, Y.; Endo, T.; 4, "Gas-Phase-Assisted Surface Polymerization and Thereby Preparation of Polymer Nanocomposites" dans "Synthesis of polymer Nanocomposites", Wiley-VCH, **2012**, p:89-104.

[25] Andou, Y.; Jeong, J.M.; Nishida, H.; Endo, T. *Macromolecules* 2009, **42**, 7930-7935.

[26] Li, J.; Chen, X.; Chang, Y-C. *Langmuir* **2005**, *21*, 9562-9567.

Conclusion et Perspectives

Ces travaux de thèse ont porté sur la synthèse de couches minces de poly(méthacrylates) par un procédé iCVD (dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* ou initiated Chemical Vapor Deposition). Tout d'abord, la comparaison des différentes techniques de synthèse de couches minces de polymère, et plus particulièrement des méthodes de dépôt en phase vapeur, a permis de faire ressortir les avantages de ce nouveau procédé. En effet, la polymérisation en phase vapeur par procédé Gorham se limite à la croissance de parylène,^[1] la technique de dépôt par couche moléculaire est utilisée uniquement pour les polymères synthétisés par polymérisation par étapes^[2] et le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma à la synthèse de « polymères plasma » réticulés pour lesquels les groupements fonctionnels sont difficilement conservés.^[3] L'iCVD permet de compléter ce pannel proposé par les autres méthodes et de synthétiser des couches minces de nouvelles familles de polymères en phase vapeur, comme les poly(méth-)acrylates, les dérivés de polystyrène ou les poly(organo)siliciés). Elle possède de nombreux avantages parmi lesquels se trouvent sa capacité à conserver les fonctions chimiques sensibles des polymères, ses conditions opératoires douces (plus précisément l'emploi de faibles températures < 150°C), sa versatilité et sa conformité.^[4] Les polymères synthétisés par iCVD ont pu, par exemple, être utilisés comme couche sacrificielle afin de permettre la formation de cavité d'air dans une couche mince,^[5] pour fonctionnaliser des membranes^[6] ou comme couche fonctionnelle pour permettre une post-modification de l'état de surface d'un dispositif.^[4]

Le développement de toutes ces nouvelles applications a nécessité une identification des paramètres clés du procédé et une compréhension des cinétiques de croissance des polymères. Les études décrites dans la littérature ont révélé l'importance de certains paramètres (notamment P_m/P_{sat}) sur la vitesse de dépôt et les propriétés des couches minces obtenues (masses molaires des chaînes qui composent le film et conformité du dépôt).^[7,8] Toutefois, la plupart des travaux réalisés reposent sur l'évaluation d'une vitesse de dépôt moyenne.

Afin de mieux comprendre et maîtriser le procédé de synthèse des films minces de polymère par iCVD, une partie de ces travaux de thèse a concerné l'étude de la cinétique de croissance de deux poly(méthacrylates) : le poly(méthacrylate de néo-pentyle)(P(npMA)) et le poly(méthacrylate d'isobutyle) (P(ibMA)). Dans un premier temps, l'évolution de l'épaisseur de P(npMA) déposée en fonction de la durée de dépôt a été étudiée et révèle une cinétique de croissance en deux régimes. Le premier régime est caractérisé par une faible vitesse de dépôt qui augmente jusqu'à ce que l'épaisseur de la couche déposée dépasse une certaine épaisseur

critique. Une fois cette valeur atteinte, le deuxième régime commence. Dans ce dernier, la vitesse de dépôt est constante et plus élevée et une évolution linéaire de l'épaisseur déposée en fonction de la durée du dépôt est observée. Des couches minces du premier et du second régime ont été caractérisées aussi bien au niveau microscopique que macroscopique. Les informations obtenues ont mis en évidence très peu de changement au niveau des propriétés du film mince. Toutefois, l'analyse des masses molaires des chaînes de la couche a montré une évolution également en deux régimes en fonction de l'épaisseur déposée. Dans un premier temps, une augmentation de la masse molaire est observée avant l'atteinte d'un plateau. L'étude réalisée sur le P(ibMA) a révélé un comportement très similaire à celui du P(npMA). Un modèle de croissance avait déjà été proposé par Bonnet *et al.* pour expliquer la croissance en deux temps du P(npMA) et l'évolution des masses molaires.^[9] Au début de la croissance, la concentration en monomère est limitée par l'adsorption de ces derniers sur le silicium. Les polymères synthétisés sont de faibles masses molaires et la vitesse de dépôt est faible. Le film en formation commence alors à se gorger de monomère, ce qui permet la synthèse de chaînes de polymère de plus hautes masses molaires et une augmentation de la vitesse de dépôt. Ce phénomène se produit jusqu'à ce que la couche atteigne une certaine épaisseur appelée épaisseur critique (qui dépend notamment du polymère). Une fois cette valeur atteinte, le milieu de polymérisation devient stable. La concentration en monomère disponible devient constante ainsi que la vitesse de dépôt. Pour compléter ce modèle, nous nous sommes intéressés à la distribution des masses molaires qui met en évidence la présence de différentes populations. Cette distribution et la variation de fréquence de la microbalance à quartz suggèrent un gradient de la concentration en monomère dans la fraction de la couche où se déroule la polymérisation et confirment une quantité de matière constante. La réaction se produit sur une profondeur équivalente à l'épaisseur critique et la quantité de monomères absorbés plus en profondeur est négligeable. Ce modèle est vérifié pour les deux poly(méthacrylates) étudiés et il peut probablement être appliqué à tous les poly(méthacrylates) non réticulés. Il serait intéressant de vérifier s'il peut s'appliquer à la croissance d'autres familles de polymères comme les polyacrylates et les polystyrènes.

Afin de vérifier les hypothèses du modèle de croissance, la cinétique de croissance du P(npMA) et du P(ibMA) sur des sous-couches de polymères a été étudiée. Les travaux sur le P(ibMA) ont permis de montrer que la croissance reprend là où elle a été stoppée. L'emploi d'une sous-couche issue du second régime permet de redémarrer la croissance directement dans le régime permanent avec une vitesse de dépôt constante. Dans le cas d'une sous-couche du premier régime, la croissance se déroule dans le premier régime jusqu'à atteindre l'épaisseur critique. Avec le P(npMA) un résultat similaire est obtenu pour les sous-couches les plus

épaisses (300 nm). Un cas particulier est observé lors de l'emploi d'une sous-couche se situant dans le second régime avec une épaisseur (140 nm) où la modification des distributions des masses molaires est importante. Dans cette configuration, la croissance ne reprend pas directement dans le second régime et un premier régime est identifié. Cette observation laisse supposer, qu'en plus de l'épaisseur de la sous-couche, les propriétés des chaînes de polymère composant la sous-couche influent sur la croissance. Ce résultat semble être en accord avec la vitesse de dépôt plus élevée observée pour le P(ibMA) sur le P(npMA). Il serait intéressant de compléter cette étude avec d'autres conditions de dépôt (comme faire varier le ratio P_m/P_{sat} , la croissance P(npMA) sur P(ibMA)) et d'étudier plus en détail la croissance sur des sous-couches avec une épaisseur centrée autour des valeurs où la masse molaire grandit rapidement. En effet, mieux comprendre ces paramètres pourrait permettre le développement d'un procédé avec des vitesses de dépôt plus élevées.

L'usage de couches minces de polymère, grâce à leur capacité à augmenter localement la concentration en monomère, peut permettre de redémarrer la croissance directement dans le régime permanent. Des films minces de matériaux organosiliciés (SiOCH) poreux et non-poreux ont été utilisés comme sous-couche pour évaluer l'influence de la porosité de la couche sur la croissance. L'étude de la cinétique de croissance de P(npMA) sur les deux catégories de SiOCH et les analyses des couches minces ont mis en évidence que si la porosité n'impactait pas la cinétique (avec un premier régime identique à celui identifié sur le matériau dense), les pores étaient remplis par du P(npMA). L'iCVD s'est ainsi révélée être une méthode efficace pour remplir des pores de 2 nm de diamètre avec du polymère. De plus, des études complémentaires ont permis de montrer que la polymérisation dans les pores se déroule très rapidement (de l'ordre de 10 s) et avant le début de la croissance de la couche de P(npMA) sur le SiOCH poreux. Toutefois, les procédés qui ont été étudiés dans ce manuscrit ne peuvent combler la porosité au delà d'une certaine profondeur. Une optimisation des conditions de dépôt permettrait de dépasser cette limite.

La capacité de l'iCVD à remplir des couches minces de matériaux microporeux très rapidement tout en évitant la formation d'une couche de polymère au dessus de ceux-ci en fait une méthode très intéressante pour faciliter l'intégration des matériaux poreux en microélectronique. En effet, leur porosité rend leur intégration délicate en raison de la dégradation de leur structure et donc de leurs propriétés notamment lors des étapes de gravure. Afin de résoudre ce problème, une approche « Post Porosity Plasma Protection » ou approche P4 a été proposée.^[10] Elle consiste à combler ponctuellement la porosité avec un polymère, faire les étapes d'intégration puis retirer le polymère. Actuellement, la méthode couramment utilisée

pour remplir les pores est le spin coating, mais cette dernière engendre nécessairement la présence d'une couche de polymère qui doit être retirée avant l'intégration des plaques. L'iCVD serait donc un atout pour la mise en place de cette approche. Une étude préliminaire sur des échantillons comblés avec du P(npMA) a permis de montrer que la présence de polymère dans les pores provoque une diminution de la vitesse de gravure et l'analyse infrarouge suggère une amélioration de la conservation de la structure initiale du matériau. Cette étude mérite d'être approfondie en étudiant l'impact du retrait du P(npMA) sur le SiOCH poreux. De plus, une nouvelle campagne dans laquelle les échantillons seraient remplis plus en profondeur et différentes conditions de gravure permettraient de confirmer l'intérêt de l'iCVD pour cette application.

Comme décrit précédemment, lors de la synthèse de couches minces de polymère par iCVD, le contrôle sur la distribution des masses molaires des chaînes est faible et est très impacté par l'épaisseur déposée. De plus, la synthèse d'architectures macromoléculaires complexes n'est pas possible en iCVD. Ces limites sont dues au mécanisme de polymérisation radicalaire mis en jeu dans le procédé de synthèse par iCVD. Depuis les années 80, la communauté scientifique dans le domaine des polymères a développé des techniques de polymérisation permettant de lever ces limites dans les procédés plus conventionnels. Ces techniques sont généralement appelées polymérisations radicalaires contrôlées et reposent sur la création d'un équilibre entre espèces dormantes et macro-radicaux en croissance à l'aide de l'ajout d'un agent de contrôle dans le milieu. Ces méthodes permettent de synthétiser des chaînes avec une masse molaire prédéfinie et qui possèdent des fonctions réactivables à leur extrémité. Après comparaison des principales méthodes existantes, la polymérisation radicalaire par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT) est apparue comme la méthode la plus adaptée au procédé d'iCVD. Dans le but d'appliquer cette méthode à l'iCVD, les différentes voies de polymérisation RAFT sur surface ont été étudiées et une attention particulière a été portée aux approches consistant à ancrer l'agent de contrôle (agent RAFT) sur le substrat sur lequel se déroule la croissance de chaînes. L'utilisation de macro-RAFTs a particulièrement retenu notre attention en raison de l'importance de la présence d'un film mince de polymère sur le substrat en iCVD.^[11]

En tenant compte de ces informations, des macro-RAFTs ont été synthétisés en solution. Ces derniers sont des copolymères de méthacrylate de néo-pentyle et de méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)-propyle (90/10). Les analyses de ces macro-RAFTs ont confirmé que la polymérisation a bien été contrôlée. Les macro-RAFTs ont ensuite été ancrés sur des coupons de silicium préalablement traités par plasma O₂. Le greffage des espèces a été confirmé par plusieurs méthodes, dont l'ellipsométrie spectroscopique, la spectroscopie infrarouge MIR, l'XRR

ou encore l'XPS. Après avoir confirmé le greffage des macro-RAFTs, ces derniers ont été testés lors de la polymérisation du MMA dans le dioxane en présence d'AIBN et de l'agent RAFT CTPPC. La croissance de chaînes de P(MMA) a été mise en évidence pour les deux macro-RAFTs employés. Lors de l'analyse du milieu de polymérisation, le contrôle de la polymérisation a été confirmé. La présence de macro-RAFTs sur le silicium est donc efficace pour permettre la croissance de chaînes de polymère à la surface d'un substrat. Une fois le caractère opérationnel des échantillons confirmé, des essais de croissance de chaînes de P(npMA) à la surface des coupons par iCVD ont été réalisés. Le procédé classique de dépôt de P(npMA) n'a pas permis la croissance de polymères ancrés à la surface. Les principales différences par rapport aux conditions ayant rendu possible la croissance de chaînes lors de l'utilisation des coupons dans un milieu de polymérisation en solution auparavant sont : une grande différence dans le ratio RAFT/amorceur, la température du milieu de polymérisation et l'absence d'agent RAFT libre. Différents procédés ont été testés dans l'optique de diminuer l'impact de certains de ces facteurs (diminution de la température des filaments, procédé alterné, ou encore une température de porte-substrat plus élevée). Toutefois, les analyses par spectroscopie infrarouge et par ellipsométrie n'ont pas révélé de croissance de chaînes. Le résultat le plus prometteur est celui du procédé réalisé à la plus haute température (substrat à 50°C). En effet, même si l'analyse infrarouge ne montre pas la présence d'une quantité de matière supplémentaire, l'ellipsométrie suggère une possible croissance. Malgré ces résultats mitigés, des pistes d'amélioration peuvent être envisagées comme :

- L'ajout d'un agent RAFT libre à la surface de l'échantillon en plus du macro-RAFT ancré à la surface.
- L'utilisation de températures plus élevées lors de la croissance par iCVD.
- L'emploi de macro-RAFTs avec de plus faibles masses molaires pour disposer de plus de fragments RAFT présents par unité de surface. De même, l'emploi d'un agent RAFT moléculaire pourrait être intéressant pour ces raisons.
- L'emploi d'un monomère avec un groupement monométhoxysilane à la place du MPS lors de la synthèse des macro-RAFTs.

Bibliographie

- [1] Gorham, W. F. *J. Polym. Sci. [A1]*. **1966**, *4*, 3027–3039.
- [2] George, S. M.; Yoon, B.; Dameron, A. A. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 498–508.
- [3] De Vos, C.; Vandecasteele, N.; Kakaroglou, A.; Nisol, B.; De Graeve, I.; Van Assche, G.; Van Mele, B.; Terryn, H., *Plasma Process. Polym* **2013**, *10*, 51–59.
- [4] Coclite, A. M.; Howden, R. M.; Borrelli, D. C.; Petruczuk, C. D.; Yang, R.; Yague, J. L.; Ugur, A.; Chen, N.; Lee, S.; Jo, W. J.; Liu, A.; Wang, X.; Gleason, K. K. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5392–5423.
- [5] Chan, K.; Gleason, K.K. *Journal of The Electrochemical Society*, **2006**, *153* (4), C223-C228.
- [6] Ozaydin-Ince, G.; Armagan, E.; Erdogan, H.; Buyukserin, F.; Uzun, L.; Demirel, G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, *5*, 6447–6452.
- [7] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [8] Lau, K.K.S.; Gleason, K.K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3695–3703.
- [9] Bonnet, L.; Altemus, B.; Scarazzini, R.; Veillerot, M.; D’Agosto, F.; Faguet, J.; Jousseume, V. *Mater. Eng.* **2017**, *302* (12), 1700315.
- [10] Frot, T.; Volksen, W.; Purushothaman, S.; Bruce, R.; Dubois, G. *Adv.Mater.* **2011**, *23*, 2828-2832.
- [11] Yang, Y.; Yang, Z.; Zhao, Q.; Cheng, X.; Tjong, S.C.; Li, R.K.Y.; Wang, X.; Xie, X. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 467-484.

Annexes

Table des matières

Annexe 1 : l'ellipsométrie spectroscopique.....	214
Annexe 2 : la spectroscopie infrarouge	215
Annexe 3 : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)	217
Annexe 4 : Ellipsométrie porosimétrie.....	217
Annexe 5 : La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS).....	219
Annexe 6 : La réflectométrie des Rayons X (XRR)	219
Annexe 7 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	220
Annexe 8 : La résonance magnétique nucléaire (RMN)	220
Annexe 9 : Comparaison des deux recettes de dépôt de P(npMA).....	221
Annexe 10 : Diagrammes de Clapeyron du npMA et de l'ibMA.....	223
Bibliographie.....	224

Annexe 1 : l'ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une méthode de caractérisation optique de surface non destructive qui permet de mesurer l'indice de réfraction et l'épaisseur d'une couche mince.

L'ellipsométrie est une méthode basée sur les propriétés de réflexion de la lumière.^[1] Lorsqu'une onde monochromatique polarisée rectilignement est réfléchiée par une surface, son état de polarisation change et devient généralement polarisée elliptiquement comme illustré sur la **Figure 1**.

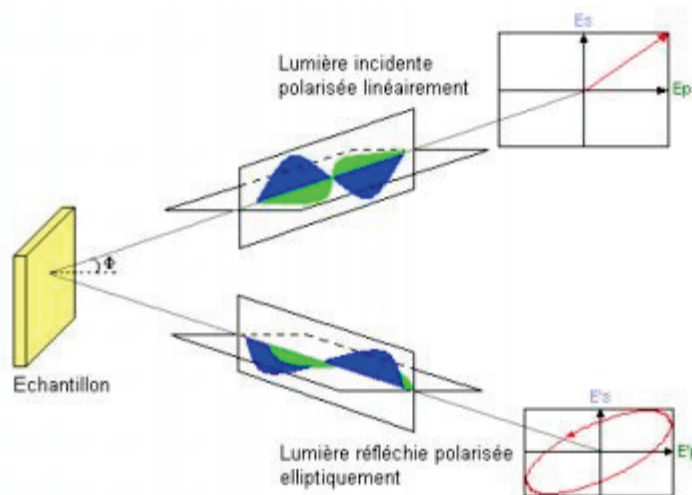


Figure 1: Schéma du principe de fonctionnement de l'ellipsométrie spectroscopique

Les champs électriques de l'onde incidente et réfléchiée peuvent être décomposés selon deux directions propres : une perpendiculaire au plan d'incidence (E_s), l'autre parallèle à ce plan (E_p). Les rapports de réflexion, notés r_s et r_p sont alors calculés suivant l'équation :

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \quad \text{Equation 1}$$

Le ratio de ces deux rapports permet d'avoir accès aux rapports d'amplitude et de phase des ondes E_s et E_p respectivement notés $\tan \psi$ et $\cos \Delta$. Ces grandeurs permettent ensuite à l'aide d'un modèle mathématique de remonter à l'indice de réfraction (n), au coefficient d'extinction et à l'épaisseur du film analysé.

Dans ces travaux de thèse, le modèle utilisé est un modèle de type Cauchy et l'indice de réfraction est calculé selon l'équation suivante (avec λ la longueur d'onde) :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^3} \quad \text{Equation 2}$$

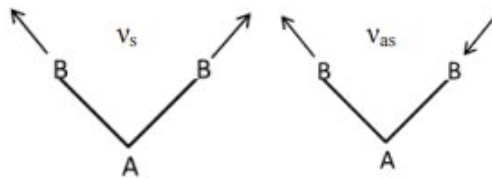
Les indices de réfraction donnés dans le manuscrit sont ceux mesurés pour $\lambda = 633 \text{ nm}$. L'appareil utilisé est un MC2000 de la marque Woollam. Les spectres sont acquis à trois

différents angles (55°, 65° et 75°) sur une gamme de longueurs d'onde allant de 170 nm à 1700 nm.

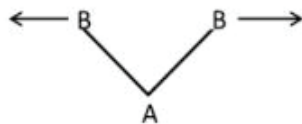
Annexe 2 : la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de caractériser les liaisons chimiques dans la structure d'un film. Elle repose sur l'interaction entre un faisceau infrarouge (onde électromagnétique dont la fréquence est comprise dans le domaine de l'infrarouge) et les modes de vibrations des liaisons présentes dans le matériau.^[2] Différents types de vibrations sont possibles (**Figure 2**).

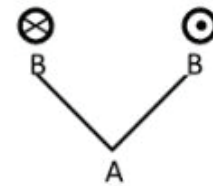
élongation symétrique (ν_s) ou asymétrique (ν_{as})



cisaillement δ



- torsion τ



balancement dans le plan (β) et hors du plan (ω)

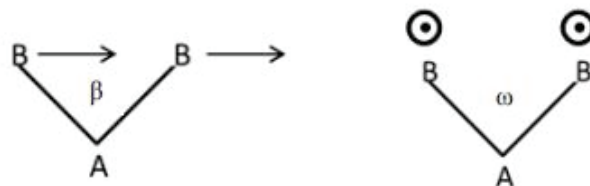


Figure 2: Récapitulatif des différents modes de vibrations des liaisons en infrarouge

Un spectre infrarouge représente la variation de l'intensité du faisceau transmis ou absorbé par le matériau en fonction du nombre d'onde du faisceau incident. A une fréquence donnée correspond ainsi un mode de vibration qui est fonction de la nature chimique des constituants et de leur environnement proche. De plus, l'aire de chaque bande de vibration est proportionnelle au nombre de liaisons présentes dans l'échantillon étudié, ce qui permet de les quantifier.

Dans le cadre de cette thèse, des analyses par Spectroscopie Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR) et par réflexions internes multiples (MIR) ont été effectuées.

Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La source émet un rayonnement polychromatique infrarouge en direction d'une séparatrice de sorte à séparer le faisceau en deux. Le premier faisceau est transmis vers un miroir fixe, tandis que l'autre est envoyé sur un miroir mobile. Les deux faisceaux sont ensuite recombinaés et interfèrent entre eux avant d'être envoyé sur l'échantillon puis détecté, le signal prend le nom d'interférogramme. La différence de chemin optique entre les deux faisceaux est fonction de la position du miroir mobile. A partir de l'interférogramme, la transformée de Fourier permet une conversion en un signal résolu en fréquence. La gamme de nombre d'onde s'étend de 400 à 4000 cm^{-1} . Lors de l'utilisation de cette technique, le substrat de silicium doit être mesuré préalablement de sorte à pouvoir soustraire le signal de ce dernier lors de la mesure de l'échantillon. De cette manière, seule la signature infrarouge du matériau déposé est obtenue. Les analyses ont été effectuées sur l'équipement ACCENT QS 3300. La mesure est réalisée au centre de l'échantillon, par une succession de 64 scans, et avec une résolution de 2 cm^{-1} .

Spectroscopie infrarouge par réflexions internes multiples (MIR)

La spectroscopie infrarouge par MIR a été utilisée principalement pour analyser les fonctionnalisations de surface et donc des dépôts de moins de 10 nm d'épaisseur. Cette technique repose la réflexion du faisceau infrarouge sur la surface du silicium tout le long de l'échantillon.^[3] La précision de l'analyse est directement reliée à la longueur de l'échantillon et celui-ci doit être poli sur les deux faces. En effet, l'arrière de l'échantillon doit aussi être poli de façon à permettre la réflexion du faisceau infrarouge. L'accumulation du signal grâce aux multiples réflexions permet l'obtention d'un signal net même pour de très faibles épaisseurs. L'écart utilisé dans la mesure est de 3,5 cm. Le nombre de scans réalisés par échantillon de 200 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

Au cours de ce manuscrit, une partie des spectres infrarouges présentés ont fait l'objet d'une correction de la ligne de base. Dans le cas où les valeurs de l'intensité des pics sont calculées, ces dernières l'ont été sur le spectre brut sans ligne de base pour éviter d'introduire une erreur sur cette valeur.

Annexe 3 : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour Size Exclusion Chromatography) est une technique chromatographique qui permet de séparer des macromolécules suivant leurs tailles. Elle permet donc d'obtenir des informations sur les masses molaires moyennes en nombre (M_n), les masses molaires moyennes en masses (M_w) et la dispersité ($D = M_w/M_n$) d'un polymère. Le principe de cette méthode de caractérisation repose sur l'emploi de colonnes chromatographiques constituées de pores de quelques nanomètres. La présence de pores permet de retenir plus ou moins longtemps les molécules en fonction de leur taille. Par exemple, les macromolécules les plus grandes ne vont être piégées que par une minorité de pores et sortir rapidement de la colonne. A l'inverse, les macromolécules de faibles masses molaires vont rentrer dans la plupart des pores. Un détecteur est placé en bout de colonne et permet de détecter les signaux envoyés par les chaînes de différentes masses molaires.

Dans le cadre de ces travaux, le solvant utilisé est le tétrahydrofurane (THF) et à un débit de 1 mL.min⁻¹. La pression de la colonne est située autour de 5 Mpa. Avant chaque mesure, une purge des détecteurs (réfractomètre et détecteur UV) est réalisée. Les masses molaires évoquées dans ces travaux sont obtenues grâce à une calibration basée sur un étalonnage réalisé avec des poly(méthacrylate de méthyle) de masses molaires connues. Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel Omniseq.

Pour analyser les couches minces synthétisées par iCVD, les polymères ont été dissouts dans du THF. Pour cela, trois injections de 3 mL de THF sur le substrat de silicium ont été effectuées. Le solvant a été réparti de manière homogène sur la couche et a ensuite été récupéré. Le polymère récupéré a ensuite été séché pour connaître précisément la masse récoltée. Celui-ci a été à nouveau dissout dans du THF à une concentration massique choisie de 4 mg.mL⁻¹. Une fois le mélange à la bonne concentration obtenu, celui-ci a été filtré avant d'être placé dans les vials permettant l'analyse. Pour les films fins (épaisseur < 300 nm), la masse de polymère synthétisé était trop faible pour pouvoir envisager directement l'analyse SEC (sachant que 1,7 mL de solvant ont été nécessaires pour l'analyse). Plusieurs dépôts réalisés dans les mêmes conditions sont réalisés et la quantité de matière récoltée sur les différentes plaques est cumulée.

Annexe 4 : Ellipsométrie porosimétrie

L'ellipsométrie peut, en plus d'être utilisée pour déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'une couche, permettre de caractériser la porosité ou le gonflement d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un solvant. En effet, l'ellipsométrie porosimétrie mesure l'évolution de l'épaisseur et de l'indice de réfraction d'une couche mince mise en présence d'un solvant gazeux

(toluène, méthanol, eau ...) dont la pression partielle varie. Des cycles d'adsorption (injection du solvant) et de désorption (élimination du solvant) du solvant sont réalisés. Le schéma d'un montage d'ellipsométrie porosimétrie est représenté sur la **Figure 3**.

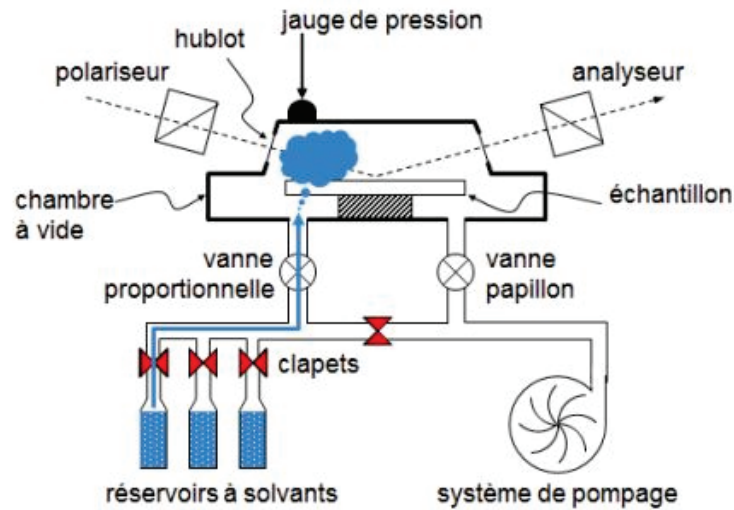


Figure 3: Schéma du montage d'un équipement d'ellipsométrie spectroscopie

Cette technique est principalement utilisée pour déterminer le taux de porosité d'un matériau ainsi que la distribution de la taille des pores. Ces informations sont obtenues en reliant la variation d'indice de réfraction à la quantité de solvant adsorbée par l'intermédiaire des pores. En effet, la présence de solvant dans les pores va avoir un impact lors de la mesure de l'indice de réfraction. Dans les cas des SiOCH étudiés dans cette thèse, la loi de mélange généralement utilisée est la loi de Lorentz-Lorenz donnée dans l'équation 3 :^[4]

$$(1 - V) \frac{n_m^2 - 1}{n_m^2 + 2} + V \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad \text{Equation 3}$$

Avec :

V : volume du gaz adsorbé (cm³)

n_m : indice de réfraction théorique de la matrice du matériau

n_s : indice de réfraction du solvant

n : indice de réfraction mesuré expérimentalement

En pratique l'indice de réfraction de la matrice du matériau (donc non poreux) est très rarement connu, et l'équation utilisée est la suivante : ^[5]

$$V_{rempli}(P_{rel}) = \frac{\frac{n^2(P_{rel})-1}{n^2(P_{rel})+2} \frac{n_i^2-1}{n_i^2+2}}{\frac{n_{sol}^2-1}{n_{sol}^2+2}} \quad \text{Equation 4}$$

Avec :

V_{rempli} : la fraction de porosité ouverte

P_{rel} : la pression relative du solvant

n : indice de réfraction du matériau mesuré pour une valeur de pression relative

n_i : indice de réfraction du matériau mesuré pour une valeur de pression relative nulle

n_{sol} : indice de réfraction du solvant (pour le toluène 1,492^[6])

Par ailleurs, cette technique a aussi été utilisée dans cette étude pour mesurer le gonflement (variation de l'épaisseur) des couches minces de polymères en présence de solvant gazeux.

Pour les différentes analyses, le toluène a été choisi comme solvant. Les mesures ont été réalisées en un point et la pression relative en toluène varie entre 0 et 1.

Annexe 5 : La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

La spectrométrie de masse des ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) est une technique de caractérisation de surface destructive. Elle permet d'obtenir des informations sur la composition moléculaire et élémentaire du matériau. En effet, l'usage d'un canon d'analyse permet la formation d'ions primaires possédant une énergie de quelques centaines d'eV à une dizaine de keV de bombarder la surface de l'échantillon. Ce phénomène engendre l'ionisation des atomes pulvérisés de la surface et ainsi la formation d'ions secondaires. Ceux-ci sont focalisés dans un tube d'analyse. Le temps de parcours nécessaire aux espèces pour traverser l'analyseur est proportionnel à leur masse. L'analyse se traduit par l'obtention d'un spectre de masse où l'intensité est reliée à la masse.^[7]

Pour compléter l'analyse de surface, un deuxième faisceau d'ions peut être couplé au premier dans le but d'abraser la surface de l'échantillon. De cette manière, la composition en profondeur peut être déterminée avec une grande résolution (de l'ordre du nm). Le faisceau est dans ce cas-ci produit par un canon d'abrasion (par exemple Ar_{2000^+}).

Annexe 6 : La réflectométrie des Rayons X (XRR)

La réflectométrie des rayons X est une technique de caractérisation de surface basée sur la réflexion spéculaire d'un faisceau de rayons X mesuré à incidence rasante sur un échantillon plan qui permet de déterminer l'épaisseur, la densité et la rugosité de couches minces. En fonction de son angle d'incidence, une onde va soit être totalement réfléchi sur une surface soit être en partie réfractée dans le film mince du matériau analysé. L'angle à partir duquel l'onde commence à être réfractée est appelé angle critique. Il permet d'accéder à la densité du matériau. De son côté, la variation de l'intensité du faisceau réfléchi permet de remonter à l'épaisseur déposée et à la rugosité du film mince.

Cette technique est particulièrement adaptée pour les couches d'épaisseur inférieure à 300 nm. En effet, au-delà de cette épaisseur l'intensité du faisceau est trop importante, le nombre d'arches devient trop élevé et la modélisation devient complexe.

Annexe 7 : Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoelectrons X est une technique de caractérisation de l'extrême surface (uniquement sur quelques nanomètres de profondeur) qui permet l'identification des éléments chimiques d'un matériau et de leurs environnements de liaisons. Elle repose sur l'utilisation d'un faisceau de rayons X qui interagit avec la surface pour former des photoélectrons. L'énergie cinétique des photoélectrons détectés est définie par l'équation suivante :

$$E_{\text{cinétique}} = h\nu - E_{\text{liaison}} \quad \text{Equation 5}$$

Avec :

$E_{\text{cinétique}}$: Energie cinétique des photoélectrons (eV)

$h\nu$: Energie des photons X incidents (eV)

E_{liaison} : Energie de liaison des photoélectrons (eV)

Or, l'énergie de liaison d'un photoélectron permet de déterminer de quel élément il est issu et de l'orbitale atomique d'où provient l'électron. La mesure des aires des pics détectés permet de déterminer les concentrations relatives des espèces présentes. Il est important de noter que pour qu'un élément soit détecté, sa concentration doit être supérieure à 0,1% dans le matériau analysé. De plus, pour que l'analyse soit quantitative la concentration doit être de l'ordre de 5%. Un spectromètre S-Probe de chez Surface Science Instruments équipé d'une source monochromatique AlK ($h\nu = 1486.6$ eV) a été utilisé.

Annexe 8 : La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une méthode qui permet de déterminer la structure chimique de différents composés synthétisés. Lors de l'analyse, le composé est soumis à un rayonnement électromagnétique. Or, certains noyaux comme le proton ^1H peuvent absorber l'énergie du rayonnement et une fois le champ de radiofréquence arrêté, les noyaux reviennent dans leur état énergétique favorable. Les mesures par RMN du proton réalisées au cours de cette thèse ont été enregistrées à la fréquence de 300 MHz, sur un appareil de modèle BRUKER. Les analyses ont toutes été effectuées dans du chloroforme deutéré et avec 16 scans.

Lors de l'analyse de couche mince de polymère synthétisée par iCVD, le polymère a été retiré en grattant mécaniquement la plaque avec un coupon de silicium sans ajout de solvant autre que celui de l'analyse RMN.

Annexe 9 : Comparaison des deux recettes de dépôt de P(npMA)

Lors de la description des procédés de dépôt employés pour la synthèse de couches minces de P(npMA) par iCVD, il a été évoqué que deux recettes ont été développées au cours de la thèse. Les conditions opératoires des deux procédés sont regroupées dans le **Tableau 1** :

Tableau 1 : Conditions opératoires utilisées pour les recettes "Standard npMA 1" et "Standard npMA 2"

Paramètre	Débit npMA (g.min ⁻¹)	Débit TBPO (sccm)	Débit Ar (sccm)	Pression chambre (Torr)	Température du porte-substrat (°C)	Filament (A)	Température de la chambre (°C)
Standard npMA 1	0,189	4	150	2,00	20	3,5 (~300°C)	100
Standard npMA 2	0,189	4	50	0,75	13	3,0 (~255°C)	85

Les cinétiques de croissance sur silicium des deux recettes sont comparées. Le graphe donné en **Figure 4** représente l'évolution de l'épaisseur déposée en fonction de la durée de dépôt pour les deux procédés.

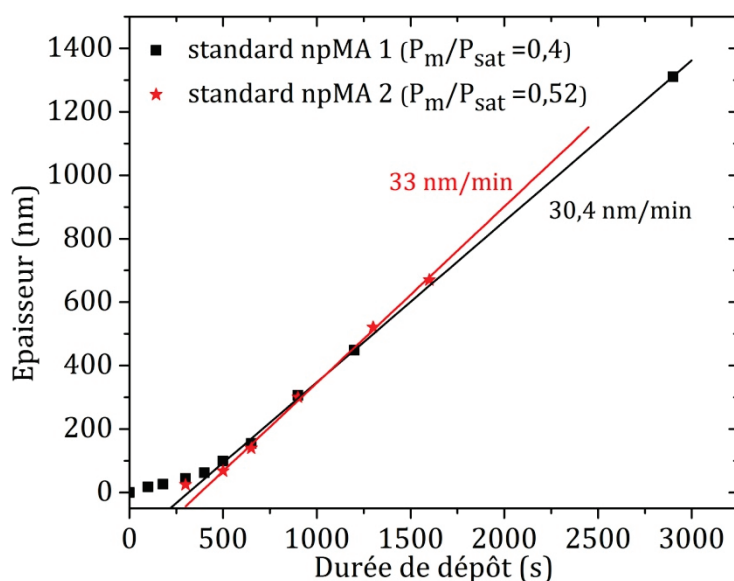


Figure 4 : Evolution de l'épaisseur des films minces de P(npMA) en fonction de la durée de dépôt. Avec : (■) pour les films déposés selon les conditions "Standard npMA 1" et (★) pour les conditions "Standard npMA 2"

La cinétique de dépôt se déroule toujours en deux temps et les deux cinétiques sont très proches. Le changement de régime semble se produire pour une durée de dépôt similaire, aux alentours de 400 s et pour une épaisseur proche de 60 nm ($60 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$). La croissance dans le second régime est légèrement plus élevée. Ce changement peut s'expliquer par la différence du ratio P_m/P_{sat} . Ce résultat est en accord avec les études détaillées dans la littérature, comme celle par exemple de Baxamusa *et al.* sur la croissance du poly(méthacrylate de cyclohexyle).^[8] Néanmoins, le changement de cinétique est relativement faible pour cet écart de P_m/P_{sat} , ce qui peut s'expliquer par le fait que la quantité de radicaux formés a été diminuée en baissant la température du filament de 50°C et que l'évaluation du ratio P_m/P_{sat} reste délicate.

Une analyse infrarouge des couches a été réalisée pour vérifier que le polymère synthétisé est identique. Les spectres de deux couches minces d'épaisseurs similaires (307 et 283 nm) sont donnés dans la **Figure 5** (1). Les deux polymères semblent avoir la même signature chimique. Un léger changement est visible au niveau de l'épaule du pic à 1106 cm^{-1} correspondant au groupement tert-butyle du TBPO. Il est plus intense pour le polymère obtenu par le premier procédé, ce qui est en accord avec la température des filaments employée pour chacun des dépôts.

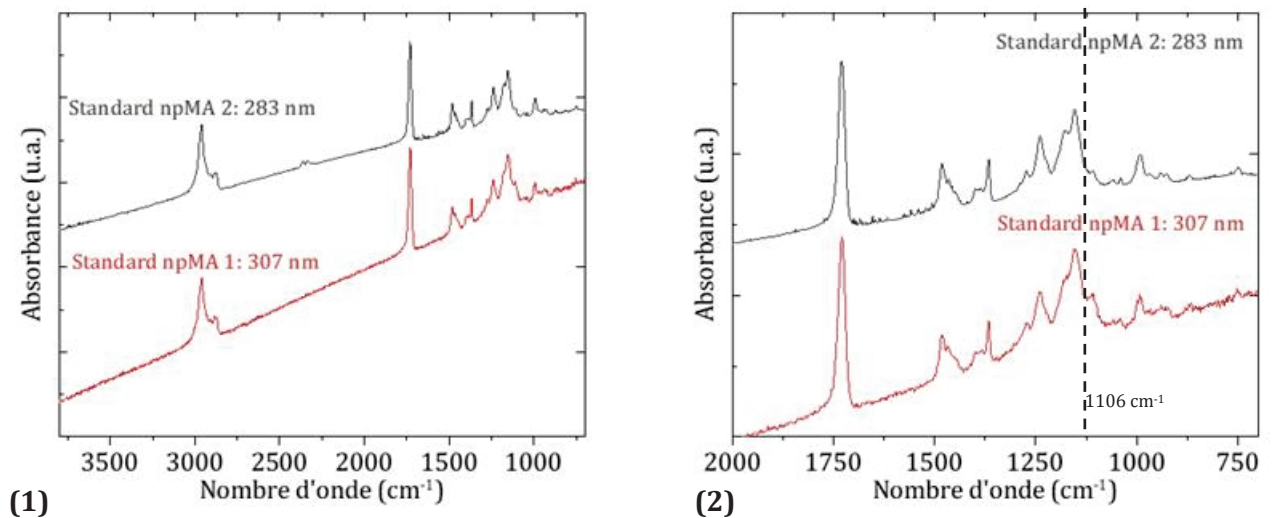


Figure 5 : Spectres infrarouges de couches minces de P(npMA) synthétisées par iCVD selon les procédés "Standard npMA 1" et "Standard npMA 2". Le graphe (1) représente la signature spectrale sur une gamme allant 750 à 3800 cm^{-1} et le graphe (2) est un zoom de la gamme $700\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$

Les deux recettes permettent donc la synthèse de couches minces de P(npMA) comparables, avec des signatures chimiques quasiment identiques et des cinétiques de croissance très proches. Les deux conditions de dépôts ont donc été utilisées sans que le choix de l'une d'elles n'impacte les résultats de manière significative.

Annexe 10 : Diagrammes de Clapeyron du npMA et de l'ibMA

L'un des paramètres principaux du procédé de dépôt par iCVD est le rapport P_m/P_{sat} . La pression de vapeur saturante à une température donnée est une propriété propre à chaque monomère et est définie par la relation :

$$P_{sat} = A \times e^{\left(\frac{-\Delta H_{vap}}{RT_{sub}}\right)} \quad \text{Equation 6}$$

P_{sat} : pression de vapeur saturante du monomère (Torr)

A : constante (Torr)

ΔH_{vap} : enthalpie de vaporisation ($J.mol^{-1}$)

R : constante des gaz parfaits ($8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}$)

T_{sub} : température du substrat (K)

Afin d'obtenir les valeurs de A et ΔH_{vap} pour les deux monomères la relation suivante est utilisée :

$$\ln(P_{sat}) = pente \times \frac{1}{T} + cste \quad \text{Equation 7}$$

Avec :

Pente : $-\Delta H_{vap}/R$

Les valeurs utilisées pour la régression linéaire sont celles de la pression de vapeur saturante à 25°C et la température d'ébullition à pression atmosphérique. Ce qui donne pour les deux monomères les valeurs regroupées dans le **Tableau 2** :

Tableau 2 : Données pour le diagramme de Clapeyron^[9]

	npMA	ibMA
$P_{sat} 1$ (Torr)	0,92	3,63
T 1 (K)	298,15	298,15
$P_{sat} 2$ (Torr)	760	760
T 2 (K)	452,51	428,15
ΔH_{vap} ($J.mol^{-1}$)	48787	43631
cste	19,6	18,9

Bibliographie

- [1] Shurcliff, W.A. Polarized Light: Production and Use. Harvard University Press, **1962**.
- [2] D. R. Anderson, "Infrared, Raman and ultraviolet spectroscopy," in Analysis of Silicones, Wiley-Interscience., New York: A.L. Smith, 1974, p. 247
- [3] Rochat, N.; Olivier, M.; Chabli, A.; Conne, F. ; Lefeuvre, G. ; Boll-Burdet, C. ; *Applied Physics Letters*, **2000**, 77(14), 2249-2251.
- [4] Dultsev, F.N.; Baklanov, M.R.; *Electrochem. Solid-State Lett.*, **1999**, 2, 192–194.
- [5] Licitra, C.; Bouyssou, R.; Chevolleau, T.; Bertin, F. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 5140–5145
- [6] El Sabahy, J. Thèse de doctorat : « Couches minces organosiliciées déposées par PECVD pour la fonctionnalisation de capteurs de gaz », Université Grenoble Alpes, **2016**
- [7] Scarazzini, R. Thèse de doctorat: « ToF-SIMS characterisation of fragile materials used in microelectronic and microsystem devices: validation and enhancement of the chemical information », Université de Grenoble Alpes, **2016**
- [8] Baxamusa, S.H.; Gleason, K.K. *Chem. Vap. Deposition* **2008**, 14, 313–318.
- [9] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, consulté le 25/10/2018

Résumé

Les récentes avancées dans les micros et nanotechnologies ont nécessité le développement de nouvelles techniques de synthèse de films minces de nouveaux matériaux. Parmi eux, les polymères possèdent des propriétés intéressantes, notamment pour des domaines comme la microélectronique ou le biomédical. Pour pallier ce besoin, les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) se sont multipliées. Ces travaux portent sur la synthèse de couches minces de poly(méthacrylates) par une nouvelle méthode de dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* ou initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD). Cette technique possède de nombreux avantages parmi lesquels des conditions opératoires douces (absence de solvant, emploi de faibles températures), sa versatilité et sa conformité. Afin de mieux comprendre le procédé de synthèse des films minces de polymères par iCVD, une partie de ces travaux de thèse concerne l'étude de la cinétique de croissance des poly(méthacrylates). Une cinétique en deux régimes a été identifiée pour les deux polymères étudiés. Les analyses microscopiques et macroscopiques de couches minces issues des deux régimes ont permis la proposition d'un modèle de croissance. Le premier régime, au début de la croissance, est caractérisé par une faible vitesse de dépôt et des polymères de faibles masses molaires. Lorsque le second régime est atteint, la vitesse de dépôt est plus importante et devient constante. Les chaînes synthétisées possèdent des masses molaires plus élevées. Ce changement a pu être expliqué en mettant en avant la capacité du film en formation à se gorger de monomères, ce qui augmente la concentration locale de monomères. La cinétique de croissance des poly(méthacrylates) a aussi été étudiée sur des sous-couches de polymères et d'organosiliciés poreux. L'iCVD s'est révélée être une méthode capable de remplir de manière quasiment instantanée les pores nanométriques d'une couche mince. De plus, pour obtenir un meilleur contrôle de l'architecture macromoléculaire des polymères synthétisés par iCVD, la mise en place d'une technique de polymérisation radicalaire contrôlée est discutée. La dernière partie de cette thèse concerne l'application du procédé de polymérisation RAFT (polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation) en iCVD à l'aide de coupons de silicium fonctionnalisés au préalable avec des agents RAFT.

Mots-clés : iCVD, polymère, couche mince, poly(méthacrylate), cinétique de croissance, organosilicié, RAFT

Abstract

Recent progress in micro and nanotechnologies require the development of new deposition process for various material thin films. Polymers are very interesting candidates for applications in areas such as microelectronic or biomedical. To respond to this need, many Chemical Vapor Deposition (CVD) technologies are studied. This work is focused on a new method called initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD). This deposition method provides many advantages as its soft operational conditions (solvent free, low temperature), versatility and conformity. In order to improve the understanding of growth mechanisms in iCVD, the first part of this work deals with the poly(methacrylates) thin films growth kinetic. The study reveals two-regime growth kinetics. A model for the growth mechanism based on the microscopic and macroscopic analysis of thin layers from the two regimes is proposed. The first regime, at the early stage of the growth, is characterized by a slow deposition rate and the formation of polymers with low molar mass. When the second regime occurs, the deposition rate is higher and constant and polymers exhibit higher molar mass. This evolution can be explained by the ability of the growing film to store monomers, increasing the local monomer concentration. Poly(methacrylates) growth kinetics are also investigated on polymeric and porous organosilicate layers. It appears that iCVD is a deposition method that can fill nanometric pores with polymer really quickly. Moreover, to have a better control on polymer synthesized by iCVD (molar mass, macromolecular architecture), the possibility to use a Controlled Radical Polymerization (PRC) method with iCVD process is discussed. The last part of this work concerns the use of Reversible Addition Fragmentation chain Transfer (RAFT) polymerization with the iCVD process thanks to silicon coupons pre-functionalized with RAFT agents.

Keywords: iCVD, polymer thin film, growth kinetics, poly(methacrylate), organosilicate, RAFT