



HAL
open science

Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs à paramètre d'interaction de Flory-Huggins élevé

Guillaume Pino

► **To cite this version:**

Guillaume Pino. Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs à paramètre d'interaction de Flory-Huggins élevé. Polymères. Université de Bordeaux, 2021. Français. NNT : 2021BORD0098 . tel-03205968

HAL Id: tel-03205968

<https://theses.hal.science/tel-03205968>

Submitted on 22 Apr 2021

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

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

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR DE

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

SPÉCIALITÉ POLYMERES

Par Guillaume PINO

**Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs à
paramètre d'interaction de Flory-Huggins élevé**

Sous la direction du Dr. Cyril Brochon et du Dr. Eric Cloutet

Soutenue le 24 Mars 2021

Membres du jury :

Mme. PONSINET, Virginie	Directrice de recherche, Université de Bordeaux	Présidente
M. BILLON, Laurent	Professeur, Université de Pau et des Pays l'Adour	Rapporteur
M. GIGMES, Didier	Directeur de recherche, Université d'Aix Marseille	Rapporteur
M. BORSALI, Redouane	Directeur de recherche, Université de Grenoble Alpes	Examineur
M. FLEURY, Guillaume	Maître de Conférence, Université de Bordeaux	Invité
M. HADZIIOANNOU, Georges	Professeur, Université de Bordeaux	Invité
M. CLOUTET, Eric	Directeur de recherche, Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. BROCHON, Cyril	Maître de Conférence, Université de Bordeaux	Directeur de thèse

TABLE DES MATIERES GENERALE

Liste des abréviations	1
Introduction générale.....	5
<u>CHAPITRE 1 : Etude bibliographique et approche méthodologique</u>	11
I. Contexte général	17
II. Les techniques de lithographie.....	20
II.1. Les photolithographies.....	20
II.1.1 Photolithographie 193 nm à immersion	22
II.1.2. Photolithographie en extrême UV (EUV).....	23
II.1.3. Conclusion.....	25
II.2. Les lithographies sans masques	25
II.2.1. Lithographie à faisceau d'électrons (e-beam) et d'ions (ion-beam)	26
II.2.2. Lithographie par nano-impression (NIL)	27
II.2.3. Conclusion.....	28
III. Les copolymères à blocs pour la lithographie haute résolution	29
III.1. Introduction	29
III.2. Généralités sur les copolymères à blocs :.....	30
III.3. La séparation de phase.....	31
III.3.1. Considérations thermodynamiques	31
III.3.2. Le diagramme de phase des copolymères à blocs	33
III.3.3. Mesure du paramètre de Flory-Huggins (χ).....	34
III.4. Synthèse des copolymères à blocs.....	42
III.4.1. Polymérisation anionique	42
III.4.2. Polymérisation radicalaire contrôlée	43
III.5. Les limites du PS- <i>b</i> -PMMA	46
III.6. Les copolymères à blocs « high- χ ».....	48
III.6.1. Augmentation de χ par modification chimique.....	48
III.6.2. Modulation de χ : incorporation d'atomes d'oxygène	50
III.6.3. Copolymères à blocs originaux.....	53
III.6.4. Le silicium et les masques durs	58
III.6.5 : Perspectives : Les limites prédictives des BCPs.....	62
IV. Les copolymères à blocs étudiés en auto-assemblage	64
V. Conclusion de l'analyse bibliographique	67
VI. Méthodologie et approche expérimentale.....	68

VI.1. Introduction	68
VI.2. Les paramètres de solubilité	68
VI.2.1 Présentation.....	68
VI.2.2. Méthode de contribution des groupes.....	69
VI.3. Théorie de Flory-Huggins adaptée aux paramètres de solubilité	72
VI.4. Choix rationnel de blocs menant à un χ élevé	76
VII. Références Bibliographiques	79

CHAPITRE 2 : Synthèse de copolymères à blocs poly(4-dihydroxystyrène)-b-poly(4-tertbutylstyrène)

I. Introduction.....	95
II. Synthèse d'un copolymère PDHS-<i>b</i>-PtBS par polymérisation anionique	96
II.1. Synthèse du précurseur PDMOS- <i>b</i> -PtBS.....	97
II.2. Déprotection des groupements méthoxyles	100
II.3. Limitations expérimentales de la polymérisation anionique.....	101
III. Synthèse des PDHS-<i>b</i>-PtBS par polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) ...	104
III.1. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	104
III.2. Synthèse du monomère 3,4-diacetoxystyrène (DAS).....	107
III.3. Synthèse du macro-amorceur PDAS-SG ₁	108
III.3.1. Etude cinétique de la polymérisation du DAS par le nitroxyde SG ₁	108
III.3.2. Caractérisations chimiques des PDAS-SG ₁	112
III.3.3. Caractérisations thermiques des PDAS	113
III.4. Synthèse des copolymères à blocs PDAS- <i>b</i> -PtBS (DAS-tBS).....	115
III.4.1. Etude cinétique de l'addition du bloc PtBS sur le macro-amorceur PDAS-SG ₁	115
III.4.2. Caractérisations chimiques des PDAS- <i>b</i> -PtBS (DAS-tBS)	118
III.4.3. Caractérisations thermiques des DAS-tBS	120
III.5. Synthèse des copolymères à blocs DHS-tBS par modification chimique.....	121
III.5.1. Hydrolyse acide des DAS-tBS.....	121
III.5.2. Caractérisations structurales des DHS-tBS.....	123
III.5.3. Caractérisations thermiques des DHS-tBS	125
IV. Auto-assemblage en masse des copolymères DHS-tBS	128
IV.1. Caractérisations par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).....	128
IV.2. Régimes de ségrégation.....	132

V. Estimation du paramètre d'interaction	134
V.1. Estimation par espacement de domaines et équations de Matsen et Bates.....	135
V.2. Estimation du paramètre d'interaction par RPA.....	136
VI. Conclusion	138
VII. Annexes – Partie Expérimentale	140
VII.1 Caractérisations.....	140
VII.2 Synthèses.....	141
VII.2.1 Synthèse anionique du PDMOS- <i>b</i> -PtBS	141
VII.2.2. Déprotection des PDMOS- <i>b</i> -PtBS via BBr ₃	142
VII.2.3. Synthèse du 3,4-diacetoxystyrène	143
VII.2.4. Synthèse du macro-amorceur PDAS-SG ₁	145
VII.2.5. Synthèse du copolymère à blocs PDAS- <i>b</i> -PtBS	145
VII.2.6. Synthèse des copolymère PDHS- <i>b</i> -PtBS par modification chimique.....	146
VII.3. DSC des homopolymères PtBS, PDAS et PDHS	146
VII.4. Calcul des masses molaires moyennes en nombre par RMN ¹ H.....	147
VII.4.1 Cas des PDMOS- <i>b</i> -PtBS synthétisés par voie anionique.....	147
VII.4.2 Cas de la synthèse par NMP	148
VII.5. Estimation du paramètre de Flory-Huggins $\chi_{\text{PDHS-PtBS}}$	148
VII.5.1 Estimation par espacement de domaine	148
VII.5.2 Estimation par approximation de la phase désordonnée	149
VIII. Références	151

CHAPITRE 3 : Synthèse de copolymères à blocs poly(4-dihydroxystyrène)-*b*-poly(4-triméthylsilylstyrène)

155

I. Introduction	159
II. Synthèse des copolymères PDAS-<i>b</i>-PTMSS (DAS-TMSiS)	160
II.1. Présentation du copolymère	160
II.2. Etude cinétique de l'ajout de PTMSS sur un macro-amorceur PDAS-SG ₁	161
II.3. Caractérisations structurales des DAS-TMSiS	163
II.4. Caractérisations thermiques des DAS-TMSiS.....	165
III. Synthèse des PDHS-<i>b</i>-PTMSS (DHS-TMSiS)	167
III.1. Impact de la présence du bloc PTMSS	167
III.2. Caractérisations structurales des DHS-TMSiS	170
III.3. Caractérisations thermiques des DHS-TMSiS	171

IV. Auto-assemblage en masse des copolymères à blocs DHS-TMSiS	173
IV.1. Analyse des DHS-TMSiS par SAXS	173
IV.2. Effets de la dispersité des blocs sur la morphologie	175
IV.3. Effets de la dispersité sur L_0	177
V. Estimation du paramètre d'interaction	178
V.1. Estimation par espacement de domaine et équations de Matsen et Bates	178
V.2. Estimation par approximation de la phase désordonnée.....	179
VI. Conclusion	180
VII. Annexes	182
VII.1. Caractérisations	182
VII.2. ATG (TGA) de l'homopolymère PTMSS sous différentes conditions.....	183
VII.3. Modes opératoires de synthèses	183
VII.3.1. Synthèse du 4-trimethylsilylstyrène	183
VII.3.2. Synthèse du copolymère à blocs PDAS- <i>b</i> -PTMSS	185
VII.3.3. Synthèse du copolymère à blocs PDHS- <i>b</i> -PTMSS par modification chimique	186
VII.4 Détails des calculs du χ par espacement de domaine.....	187
VII.5 Estimation de $\chi_{PTMSS-PDHS}$ par approximation de la phase désordonnée	188
VIII. Références	190

CHAPITRE 4 : Synthèse de copolymères à blocs poly(4-tertbutylstyrène)-*b*-poly(4-méthylétherglycérol styrène)

195

I. Introduction	199
II. Le poly(4-méthyléthersolketalstyrène) (PMSS) et le poly(4-méthylétherglycérolstyrène) (PMGS)	200
II.1. Présentation des polymères.....	200
II.2. Les homopolymères PMSS et PMGS	201
III. Synthèse des copolymères à blocs PtBS-<i>b</i>-PMSS (tBS-MSS)	204
III.1 Synthèse du macro-amorceur PtBS-SG ₁	204
III.2 Cinétique de synthèse des PtBS- <i>b</i> -PMSS (tBS-MSS).....	205
III.3. Caractérisations chimiques des tBS-MSS	207
III.4. Caractérisations thermiques des tBS-MSS	209
IV. Synthèse des tBS-MGS par modification chimique	211
IV.1 Déprotection des tBS-MSS en milieu acide	211
IV.2 Caractérisations thermiques des tBS-MGS	214
V. Etude de l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs tBS-MGS	216

V.1 Caractérisation des tBS-MGS par diffusion des rayons X aux petits angles.....	216
V.2 Régime de ségrégation.....	219
VI. Conclusion	220
VII. ANNEXES	222
VII.1. Caractérisations	222
VII.2. Synthèses.....	223
VII.2.1. Synthèse du monomère 4-méthyléthersolketal Styrène	223
VII.2.2. Synthèse du macro-amorceur PtBS-SG ₁	224
VII.2.3. Synthèse des copolymères à blocs PtBS- <i>b</i> -PMSS	225
VII.2.4. Synthèse des copolymères PtBS- <i>b</i> -PMGS par modification chimique.....	227
VIII. Références	228

CHAPITRE 5 : Auto-assemblage en films mince 231

I. Introduction	235
II. Principe et techniques utilisées	236
II.1 Mise en forme des films.....	236
II.2 Recuit par vapeurs de solvant	237
II.3 Paramètres influençant l'orientation de l'auto-assemblage	241
III. Auto-assemblage des DHS-tBS	246
III.1. Caractérisations AFM des DHS-tBS en films minces.....	246
III.1.1 DHS-tBS1	246
III.1.2 DHS-tBS2	248
III.2. Fabrication de nano-fils de cuivre à partir de DHS-tBS1	249
IV. Auto-assemblage des DHS-TMSiS	255
IV.1 Caractérisations AFM des DHS-tBS en films minces.....	256
IV.2 Contraste en gravure UV/O ₃ et masque dur	258
IV.3 Perspectives : Fabrication d'un film nanocomposite organisé SiO ₂ /CuO.....	261
V. Auto-assemblage des tBS-MGS	264
VI. Conclusion	267
VII. Annexes	269
VII.1 Mise en forme et caractérisations.....	269
VII.2 Courbe complète des paramètres d'interaction solvant-polymères	270
VII.3 Analyses AFM de DHS-tBS9	271
VII.4 Analyses AFM de tBS-MGS2 après recuit thermique.....	273

VIII. Références.....274

Conclusion Générale et perspectives279

Liste des abréviations

D	Dispersité	DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
%vol	Pourcentage volumique	Ecoh	Energie de cohésion
Å	Angstrom	EUV	Extrême ultra-violet
a	Longueur de chaîne statistique	FET	Transistor à effet de champ
AFM	Microscopie à force atomique	FTIR	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier
AIBN	Azobisisobutyronitrile	J	Joules
ATG	Analyse Thermogravimétrique	K	Kelvin
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes	KDa	Kilodalton
BBr₃	Tribromure de bore	kg/mol	Kilogrammes par moles
BCP	Copolymère à blocs	L₀	Taille d'une période
BPO	Péroxyde de benzoyle	MAMA-SG1	Alkoxyamine composée de l'amorceur acide isobutyrique et du SG1
CHCl₃	Chloforme	\overline{Mn}	Masse molaire en nombre
CuO	Oxyde de cuivre	mN/m²	Millinewton par mètre carré
DAS-tBS	Copolymère à blocs poly(3,4-diacétoxystyrène)-b-poly(4-tertbutylstyrène)	\overline{Mn}_{RMN}	Masse molaire en nombre mesurée par RMN
DAS-TMSiS	Copolymère à blocs poly(3,4-diacétoxystyrène)-b-poly(4-triméthylsilylstyrène)	\overline{Mn}_{SEC}	Masse molaire en nombre mesurée par SEC
DHS-tBS	Copolymère à blocs poly(3,4-dihydroxystyrène)-b-poly(4-tertbutylstyrène)	\overline{Mp}	Masse molaire au pic
DHS-TMSiS	Copolymère à blocs poly(3,4-dihydroxystyrène)-b-poly(4-triméthylsilylstyrène)	MPa	Mégapascal
DMF	N,N-diméthylformamide	N_A	Nombre d'Avogadro
DSA	Auto-assemblage dirigé	NIL	Lithographie par nano-impression
		nm	Nanomètres
		NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
		O₃	Ozone
		ODT	Température d'ordre-désordre

PDAS	Poly(3,4-diacétoxystyrène)	SG₁	N-tert-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde
PDHS	Poly(3,4-dihydroxystyrène)	SiO₂	Dioxyde de silicium
PDMOS	Poly(3,4-diméthoxystyrène)	SSL	Régime de ségrégation forte
PMGS	Poly(4-méthylstyrène glycérol éther)	SVA	Recuit par vapeurs de solvant(s)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyl)	tBS-MGS	Copolymère à blocs poly(4-tertbutylstyrène)-b-poly(4-méthylstyrène glycérol éther)
PMSS	Poly(4-méthylstyrène solketal éther)	tBS-MSS	Copolymère à blocs poly(4-tertbutylstyrène)-b-poly(4-méthylstyrène solketal éther)
ppm	Déplacement chimique en partie par million	TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridin-1-oxyle
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée	Tg	Température de transition vitreuse
PS	polystyrène	THF	Tétrahydrofurane
PtBS	Poly(4-tertbutylstyrène)	TMS	Triméthylsilane
PTFE	Polytétrafluoroéthylène	UV	Ultra-violets
PTMSS	Poly(4-triméthylsilylstyrène)	Vf	Fraction volumique
RAFT	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation	VKH	Van-Krevelen et Hoftyzer
RMN	Résonance magnétique nucléaire	Vref	Volume de référence
RPA	Approximation de la phase désordonnée	WSL	Régime de ségrégation faible
rpm	Tours par minute	wt%	Pourcentage massique
SANS	Diffusion de neutron aux petits angles	X	Rayons X
SAXS	Diffusion de rayons X aux petits angles	XPS	Spectrométrie photoélectronique X
SC	Semi-conducteur	γ	Energie de surface (mN/m ²)
SEC	Chromatographie par exclusion stérique	δ	Paramètre de solubilité (MPa ^{1/2})
SEM	Microscopie électronique à balayage	ρ	Densité (g/cm ³)
		χ	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins

Introduction générale

Les polymères sont aujourd'hui bien connus du grand public grâce à leurs utilisations dans les applications de la vie courante sous la forme de matières plastiques. Bien que cette chimie de commodité soit leur première application en termes de volumes, leur développement les ont menés aujourd'hui à être utilisés dans des applications très techniques telles que l'électronique.

L'industrie électronique, en perpétuel essor, réduit sans cesse la taille des semi-conducteurs dans les puces électroniques afin d'en améliorer les performances et se heurte aux limites de ses techniques de photolithographie. La photolithographie consistant à reproduire l'image d'un masque à la façon d'un pochoir en utilisant un faisceau lumineux, il a été jusqu'ici relativement aisé d'abaisser la taille des semi-conducteurs en réduisant la taille des masques utilisés. Cependant, les dimensions visées aujourd'hui sont si petites que les masques risquent de diffracter la lumière, empêchant de graver précisément les motifs de ces derniers. C'est pourquoi de nouvelles techniques de gravures ont émergé.

Cette industrie, qui jusqu'ici utilisait les polymères en tant que résine photosensible (pour reproduire les motifs d'un masque) pourrait à l'avenir se servir de copolymères à blocs (BCPs). En effet, contrairement aux résines photosensibles, les BCPs ont la faculté de s'auto-organiser en motifs réguliers présentant des périodes (pitches) inférieures à 10 nm, actuellement inatteignables par la photolithographie. L'idée d'utiliser ces BCPs comme masques pour la lithographie a été proposée dès 1995 et consiste à utiliser l'organisation inhérente aux BCPs de façon à former le masque à même le substrat (*cf.* figure I).¹ Ce procédé appelé nanolithographie, très ingénieux et innovant n'utilise pas d'appareils optiques complexes pour focaliser un laser mais une gravure sélective d'un des deux blocs. Il est donc aussi bien moins onéreux en plus d'être adaptable avec les outils actuels de procédés lithographiques.^{2,3}

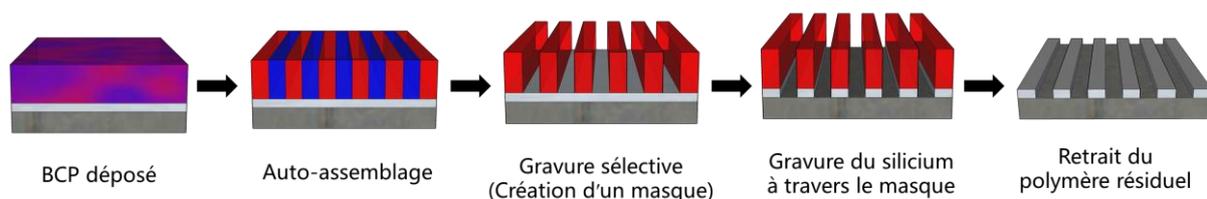


Figure I : Principe de l'utilisation de copolymères à blocs pour la lithographie

Les dimensions des morphologies formées par ces copolymères étant directement liées à leur degré de polymérisation (N), ce dernier doit donc être diminué afin de former des motifs de plus en plus fins. Plus spécifiquement, le copolymère à blocs se sépare sous l'effet enthalpique de l'immiscibilité des deux blocs, représentée par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ). Ce paramètre d'interaction est propre à tout couple de blocs et représente en quelque sorte la force de répulsion mutuelle entre ceux-ci. Toutefois, le BCP est aussi soumis à des effets entropiques poussant vers un mélange désordonné des chaînes afin de leur offrir le plus de conformations possibles. Par conséquent, la séparation est définie par un mélange de ces deux effets antagonistes, appelée « force de ségrégation » et exprimée par le produit χN .⁴ Ce dernier doit, dans le cas théorique d'une chaîne idéale, proposer une valeur supérieure à 10.5 afin que le BCP puisse se ségréger ; ce produit induit qu'à faible N , χ doit être élevé.

Afin d'augmenter le paramètre d'interaction, le polymériste a alors un champ infini de possibilités d'association de monomères pour former des copolymères hydrophile-hydrophobe, organique-inorganique, fluorés ou encore rigide-flexible (« rod-coil »). Au cours des 25 dernières années, de multiples combinaisons ont été proposées par de nombreux groupes de recherche.⁵ Le premier chapitre de ce manuscrit se propose de remettre l'utilisation des BCPs en lithographie dans leur contexte par rapport aux technologies concurrentes et présente un état de l'art des BCPs utilisés en nanolithographie en passant par les méthodes de synthèse de ces derniers. Enfin, ce chapitre propose un modèle empirique permettant de guider le choix des blocs *via* une évaluation du paramètre d'interaction en fonction des paramètres de solubilité des deux blocs.

A partir du second chapitre, l'étude se concentre sur la synthèse de copolymères composés de deux blocs dérivés du styrène, le poly(3,4-dihydroxystyrène) (PDHS) pour la partie hydrophile et le poly(4-*tert*butylstyrène) (PtBS) pour la partie hydrophobe afin de proposer un paramètre d'interaction élevé. Une propriété dite de « masque dur » est ajoutée sur ce copolymère dans le troisième chapitre en échangeant le bloc hydrophobe par du poly(4-triméthylsilylstyrène) (PTMSS). Afin de pallier la très forte cohésion rencontrée sur le bloc PDHS, un troisième copolymère a été étudié où le PDHS est remplacé par un nouveau bloc n'ayant jamais été proposé dans la littérature, le poly(4-méthylétherglycérolstyrène) (PMGS). Cette synthèse d'un copolymère à blocs PtBS-*b*-PMGS est décrite dans le quatrième chapitre. Enfin, un cinquième et dernier chapitre se concentre sur l'étude de leur auto-assemblage sous forme de films minces (*cf.* figure II).

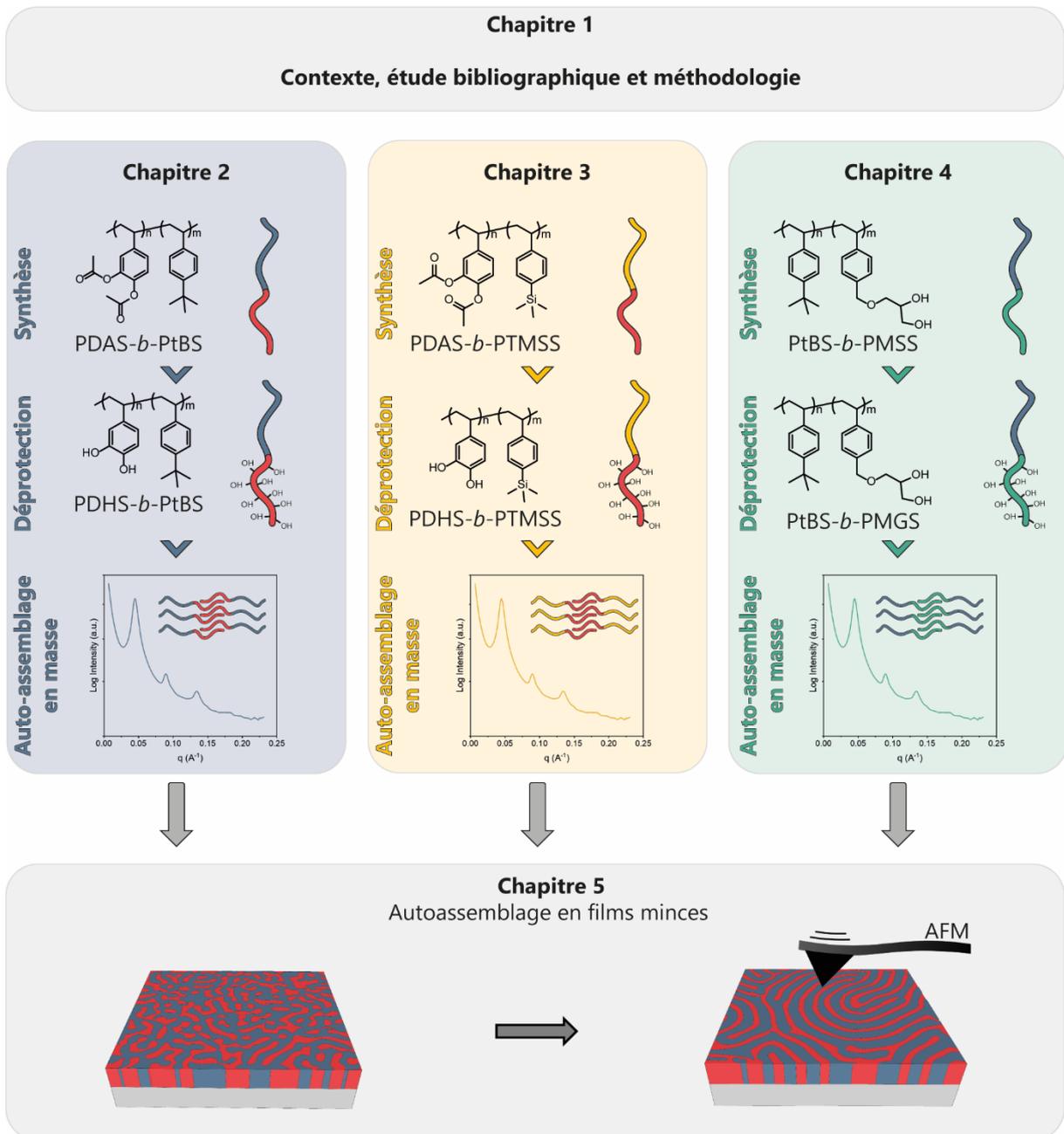


Figure II : Aperçu de la structure de ce manuscrit de thèse.

REFERENCES :

1. Mansky, P., Haikin, P. & Thomas, E. L. Monolayer films of diblock copolymer microdomains for nanolithographic applications. *J. Mater. Sci.* **30**, 1987–1992 (1995).
2. Black, C. T. *et al.* Polymer self assembly in semiconductor microelectronics. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **51**, 605–633 (2006).
3. Morris, M. A. Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication. *Microelectron. Eng.* **132**, 207–217 (2015).
4. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **29**, 1091–1098 (1996).
5. Sinturel, C., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. High χ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Lett.* **4**, 1044–1050 (2015).

Chapitre 1

Etude bibliographique et approche méthodologique

TABLE DES MATIERE

I. Contexte général	17
II. Les techniques de lithographie	20
II.1. Les photolithographies.....	20
II.1.1 Photolithographie 193 nm à immersion	22
II.1.2. Photolithographie en extrême UV (EUV).....	23
II.1.3. Conclusion.....	25
II.2. Les lithographies sans masques	25
II.2.1. Lithographie à faisceau d'électrons (e-beam) et d'ions (ion-beam)	26
II.2.2. Lithographie par nano-impression (NIL)	27
II.2.3. Conclusion.....	28
III. Les copolymères à blocs pour la lithographie haute résolution	29
III.1. Introduction	29
III.2. Généralités sur les copolymères à blocs :.....	30
III.3. La séparation de phase.....	31
III.3.1. Considérations thermodynamiques	31
III.3.2. Le diagramme de phase des copolymères à blocs	33
III.3.3. Mesure du paramètre de Flory-Huggins (χ).....	34
III.4. Synthèse des copolymères à blocs.....	42
III.4.1. Polymérisation anionique	42
III.4.2. Polymérisation radicalaire contrôlée	43
III.5. Les limites du PS- <i>b</i> -PMMA	46
III.6. Les copolymères à blocs « high- χ ».....	48
III.6.1. Augmentation de χ par modification chimique.....	48
III.6.2. Modulation de χ : incorporation d'atomes d'oxygène	50
III.6.3. Copolymères à blocs originaux.....	53
III.6.4. Le silicium et les masques durs	58
III.6.5 : Perspectives : Les limites prédictives des BCPs.....	62
IV. Les copolymères à blocs étudiés en auto-assemblage	64
V. Conclusion de l'analyse bibliographique	67
VI. Méthodologie et approche expérimentale	68
VI.1. Introduction	68

VI.2. Les paramètres de solubilité	68
VI.2.1 Présentation.....	68
VI.2.2. Méthode de contribution des groupes	69
VI.3. Théorie de Flory-Huggins adaptée aux paramètres de solubilité	72
VI.4. Choix rationnel de blocs menant à un χ élevé	76
VII. Références Bibliographiques	79

I. Contexte général

Jamais industrie n'avait connu un essor technologique aussi important que celui des semi-conducteurs (SC). Selon la Semi-conductor Industry Association qui regroupe les principaux fabricants de puces électroniques au Etats Unis, en 2005 le monde avait produit plus de transistors que de grain de riz, et à meilleur prix.¹

En 1969 l'invention du microprocesseur révolutionne l'informatique. Celui-ci est le successeur des capricieuses ampoules à vide qui faisaient fonctionner les premiers calculateurs dans les années 40. L'Intel 4004, le premier circuit imprimé commercialisé en 1971, était doté de 2300 transistors avec une finesse de gravure de 16 μm . En 1972 sortait l'Intel 4040 avec 3000 transistors gravés en 10 μm .

En 1965, G. Moore, fondateur de NM Electronics (ex-Intel) remarque que le nombre de semi-conducteurs sur une puce de silicium double tous les ans et prédit que cette tendance continuera pour les 10 années suivantes. En 1972, il rectifiera sa prédiction à un doublement tous les 18 mois. Depuis, sa prédiction s'est vue vérifiée et reste toujours valable de nos jours (*cf.* figure I-1). Plus qu'une prédiction, la théorie s'est imposée comme une feuille de route pour les industriels.

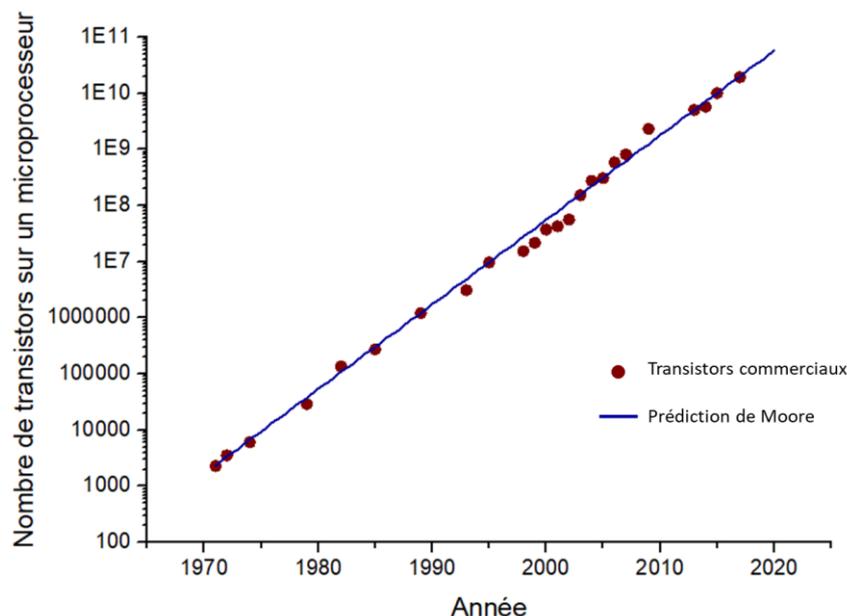


Figure I-1 : Evolution de la loi de Moore. La prédiction est basée sur un doublement tous les 18 mois.²

Réduire la taille des processeurs n'est pas seulement une course technologique. Des semi-conducteurs offrant une taille de grille plus petite (distance entre source et drain) permettent notamment de pouvoir diminuer leur tension de fonctionnement. Ainsi en 1975 un transistor à effet de champ gravé en 1 mm nécessitait une tension de 4V pour fonctionner contre 1,2V pour un transistor gravé en 65 nm.³ Les puces électroniques sont gravées sur une plaquette de silicium monocristallin appelée « wafer » qui peut donc en porter un certain nombre. L'intérêt est donc aussi économique puisqu'avec une finesse de gravure plus petite, sur la même taille de plaquette il est possible de graver plus de puces.

La réduction des coûts par puce fait qu'en 2005, le coût d'un « bit » de mémoire RAM était de 10^{-6} dollars. La réduction de taille permet aussi d'augmenter la fréquence d'horloge, pas directement liée à l'augmentation des performances, mais une plus grande fréquence signifie que les mêmes instructions sont effectuées en moins de temps. L'intégration de plusieurs cœurs est aussi un résultat de cette réduction de la taille ce qui amène une augmentation notable des performances dans les processeurs actuels.

Il existe plusieurs tailles caractéristiques dans un semi-conducteur. La figure I-2 représente la structure et les dimensions importantes d'un transistor à effet de champ type transistor fin à effet de champ (FinFET), majoritairement utilisés de nos jours. La dimension qui nous intéresse ici est la distance entre deux Fins. Cette distance est appelée le pitch.

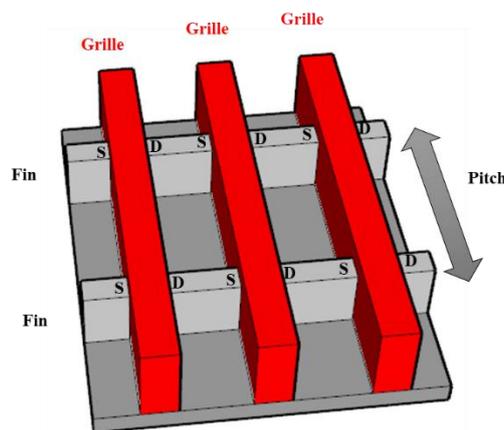


Figure I-2 : Représentation schématique d'un transistor FinFet. La dimension caractéristique intéressante est la distance entre deux Fin, appelée le pitch ou période.

Jusqu'au milieu des années 90 le nom commercial du « nœud technologique » correspondait à la largeur de la grille sur des FET de type plan (planar)⁴ mais les développements industriels réduisant cette taille plus vite que les noms commerciaux évoluaient, cette référence s'est avérée de moins en moins vraie et vendeuse pour les entreprises. De plus, le développement des transistors FinFET permettant un meilleur effet de champ en « enrobant » le Fin en silicium a conduit à une augmentation des dimensions de la grille. Ces changements dans la structure des FETs fait qu'aujourd'hui les noms de nœuds utilisés (14 nm, 10 nm, ...) ne représentent plus aucune taille physique mais seulement des évolutions technologiques.

Pour produire ces transistors de plus en plus petits, les techniques actuelles de photolithographie permettent d'accéder à des tailles de pitch de 34 nm pour la technologie dite « nœud 10 nm » d'Intel ou encore 30 nm pour la technologie « 7 nm » actuellement sur le marché depuis 2019. Pour la prochaine génération de puces « 5 nm » prévue pour 2021-2022 de nouvelles techniques de gravure, plus résolues, sont nécessaires.

Technologie (nœud)	22 nm	14 nm	10 nm	7 nm	5 nm
Pitch moyen (nm)	60	42	34	30	27

Tableau I-1 : Correspondance entre nom des nœuds technologiques et taille moyenne de pitch attendue.

Les deux générations 7 et 10 nm sont réalisées par une technique de photolithographie en immersion détaillée dans la partie suivante. Les prochaines générations ne seront par contre pas réalisables par cette technique, limitée par la diffraction de la lumière. Pour le comprendre, la loi de Rayleigh définit la résolution maximale atteignable pour un tel système.⁵

$$R = k \frac{\lambda}{NA}$$

Équation I-1 : Loi de Rayleigh. Résolution minimale atteignable pour un système optique en fonction de la longueur d'onde.

R est la résolution, k une constante inhérente au procédé avec une valeur minimale de 0.25, λ la longueur d'onde utilisée et NA l'ouverture numérique du système optique ($NA = n \cdot \sin(\Theta)$) avec Θ l'angle du rayon incident et n l'indice de réfraction du milieu autour de la lentille).

C'est l'IRTS (International Technology Roadmap for Semiconductors) en accord avec plusieurs industriels qui propose de dresser une feuille de route des technologies les plus intéressantes pour poursuivre le développement des semi-conducteurs.

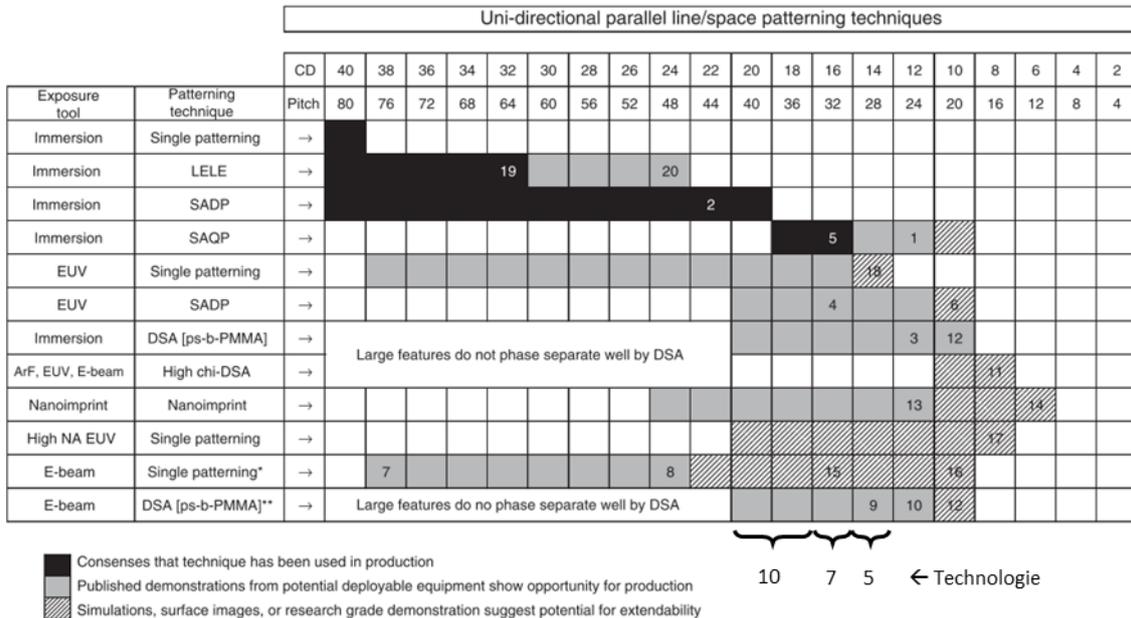


Figure I-3 : Solutions potentielles pour accéder aux différents pitches.⁶ Le nœud 5 nm actuel se situe entre 27 et 30 nm selon les fabricants.

La figure I-3 présente les techniques d'exposition et de fabrication des motifs en surface. Dans la suite de cette étude, les photolithographies comme la 193 nm à immersion utilisée aujourd'hui et la photolithographie en extrême UV sont brièvement décrites. D'autres techniques sans masque comme la lithographie à faisceau d'ions ou d'électrons et par nano-impression pressenties par l'ITRS, sont aussi présentées. Enfin, l'utilisation de copolymères à blocs (DSA sur la figure 3) sur quoi porte cette thèse sera détaillée dans une troisième partie à travers une explication théorique et plusieurs exemples.

II. Les techniques de lithographie

II.1. Les photolithographies

La photolithographie consiste à utiliser un rayonnement lumineux afin de reproduire l'image d'un masque sur un substrat recouvert d'une couche de résine photosensible, à la façon d'un pochoir (cf. figure I-4).

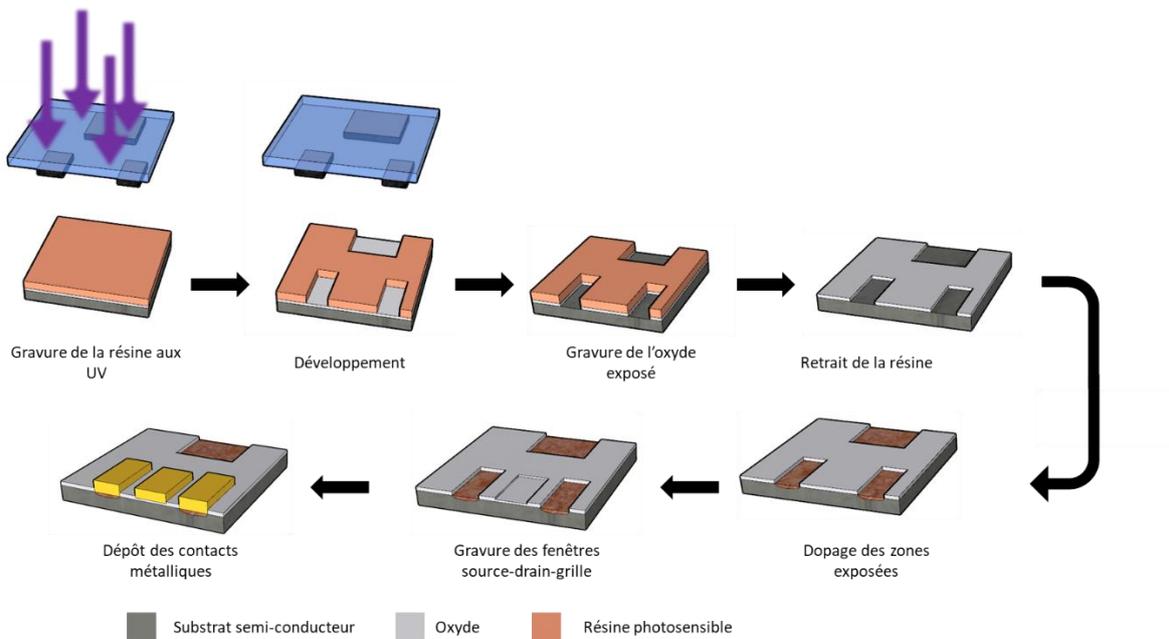


Figure I-4. Représentation schématique de la gravure d'un transistor de type plan (planar) sur un wafer de silicium. La résine représentée ici est négative.

Le substrat est en silicium. Ce matériau présente des propriétés semi-conductrices intrinsèques et est très présent dans la croûte terrestre où il est le deuxième élément le plus présent sur terre après l'oxygène (25% en masse). Il est purifié à l'aide de procédés industriels très onéreux, mis en forme et subit une oxydation de sa surface avant application d'une résine photosensible. Après alignement du masque, un rayonnement est projeté sur le masque puis, au travers de lentilles focalisantes, sur la résine. La résine, déposée par spin-coating peut être positive, c'est-à-dire que les zones exposées deviennent solubles au révélateur ou bien négatives et la résine exposée va devenir insoluble au révélateur. Ce changement intervient le plus souvent par réticulation de la résine exposée.

L'oxyde est ensuite gravé par un procédé acide et la résine une fois retirée laisse apparaître les motifs du masque sur l'oxyde. Le substrat est ensuite dopé par des atomes présentant des déficits (SC type p) ou des excédents (SC type n) d'électrons pour améliorer les propriétés semi-conductrices du substrat. Les contacts métalliques sont ensuite déposés *via* différents procédés.

II.1.1 Photolithographie 193 nm à immersion

C'est la technique actuellement utilisée industriellement pour fabriquer les microprocesseurs. La résolution ne dépendant pas seulement de λ , la course à la réduction de la longueur d'onde s'est arrêtée à une valeur dans l'UV profond de 193nm. La technologie 157 nm n'étant pas arrivée sur le marché à cause (ou grâce) au développement des photolithographies dites « à immersion » augmentant l'ouverture numérique.⁷ Alors qu'il est toujours dans la course pour les nœuds 10 et 7 nm, le 193 nm était a priori bloqué au nœud 45 nm sans procédé en immersion.

L'ouverture numérique étant dépendante de l'indice de réfraction du milieu : $NA = n \sin(\theta)$ (n : indice de réfraction du milieu entourant la lentille, θ = angle d'incidence du rayon) ; l'idée est de graver le substrat après avoir immergé celui-ci dans un milieu liquide à fort indice de réfraction (cf. figure I-5). Ce procédé permet d'augmenter la résolution par un facteur égal à l'indice de réfraction du liquide employé. La technique présente aussi l'avantage économique de pouvoir réutiliser bon nombre d'outils utilisés dans la lithographie 193nm « sèche » comme les masques, les résines photosensibles ou matériaux antireflets.

C'est l'eau qui a été choisie comme liquide d'immersion pour ce procédé en raison de l'absence de toxicité, de son faible coût d'utilisation, de sa transparence à 193nm mais aussi parce que son indice de réfraction s'élève à 1.44 à $\lambda=190$ nm. Attention toutefois, les milieux à trop fort indice de réfraction peuvent se révéler contre-productifs étant donné qu'un autre paramètre, la profondeur de champ du faisceau, entre en compte. La profondeur de champ étant inversement proportionnelle à NA^2 , le procédé devient plus difficile dans le cas de milieu possédant un indice de réfraction trop élevé.

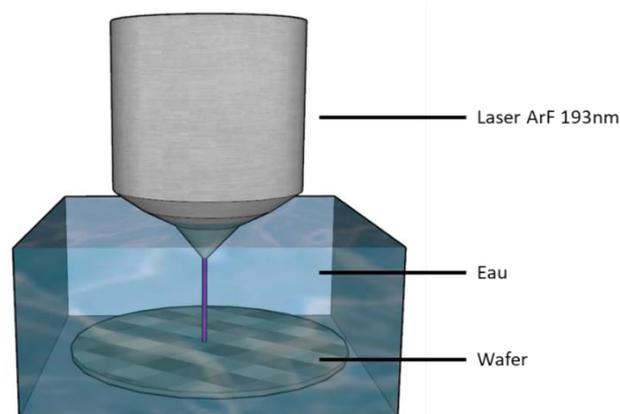


Figure I-5. Représentation du procédé 193nm en immersion

Il est aussi important de noter que le liquide choisi doit présenter une homogénéité parfaite afin de ne créer aucune diffraction du faisceau laser. Aussi, la formation de bulles d'air, la présence de particules ou le dégazage de composés organique issus des résines sont autant de nouveaux paramètres à prendre en compte.

Des techniques dites de « double patterning » ou « quadruple patterning » consistent à graver un premier motif, puis à décaler le faisceau d'une demi-période avant de graver à nouveau. On peut ainsi diviser par deux la périodicité apparente. Ces astuces ont permis d'arriver à des périodicités de l'ordre de 30 nm (technologie 7 nm) sur les derniers transistors semi-conducteurs. L'ajout de ces étapes allonge cependant grandement le temps de fabrication et donc le coût des puces.

Et ensuite ? la lithographie 193 nm en immersion a bénéficié d'améliorations en jouant sur les deux paramètres accessibles de l'équation de Rayleigh mais atteint aujourd'hui ses limites de résolution. Pour permettre l'accès à des dimensions toujours plus petites, les fondeurs (i.e. les fabricants de puces) n'ont plus le choix et poussent la longueur d'onde d'exposition à des valeurs encore plus faibles.

II.1.2. Photolithographie en extrême UV (EUV)

C'est pour répondre à la problématique de diffraction que l'EUV a été développée. Celle-ci propose une longueur d'onde source de 13.4 nm. Cette technologie doit pouvoir répondre aux nœuds 7nm (pitch d'environ 30nm) et 5 nm.

Une telle longueur d'onde ne peut être émise par des laser excimères classiques, celle-ci est obtenue par l'excitation et la relaxation d'électrons issus des couches profondes d'atome lourds (comme dans le cas du Sn^{20+}). Cette ionisation est produite par un puissant laser CO_2 bombardant des gouttelettes d'étain liquide, ceci générant un plasma autour de ces mêmes gouttelettes où la radiation EUV prend place.⁷ Le fonctionnement de la source de radiation permet en outre d'expliquer le coût très élevé d'une telle technologie. La puissance délivrée dépend entre autres paramètres de la puissance du laser CO_2 utilisé et de l'efficacité de la conversion.

Cette technologie est déjà proposée par la société ASML qui, adoptant un laser CO_2 40 KW propose une puissance de sortie de 250 W. Cette puissance permet déjà un flux de fabrication autour de 140 wafers par heure, compatible avec une fabrication à haut volume.

Le principe de fonctionnement est légèrement différent de celui de la photolithographie 193 nm, ici le masque est aussi un miroir (cf. figure I-6). Dans le cas de l'EUV, une grande partie du rayonnement peut être absorbée par la matière. Pour limiter ce phénomène, le masque se compose d'une structure multicouche de Silicium / molybdène. Le motif est reproduit non pas par transmission mais par réflexion du faisceau sur ce miroir multicouche. Le faisceau réfléchi passe ensuite par une succession de lentilles avant d'atteindre la résine photosensible du wafer. Chaque miroir réfléchissant environ 70% de la lumière, la transmission totale est d'environ 4%.

Le masque réfléchissant se compose de motifs absorbant en tantale. Les motifs forment une structure 3D en surface du masque. Le faisceau EUV arrivant en incidence avec un angle de 6° , les réflexions pouvant causer des effets d'ombres ou des aberrations d'images sur le wafer. Ce phénomène est appelé « effet 3D » du masque et peut entraîner des décalages de motifs lors de la gravure.⁸ Le passage de la longueur d'onde d'exposition de 193 nm à 13.5 nm impose aussi l'utilisation de nouvelles résines photosensibles. La résolution sera donc aussi en partie limitée par la sensibilité de ces résines au rayonnement EUV.

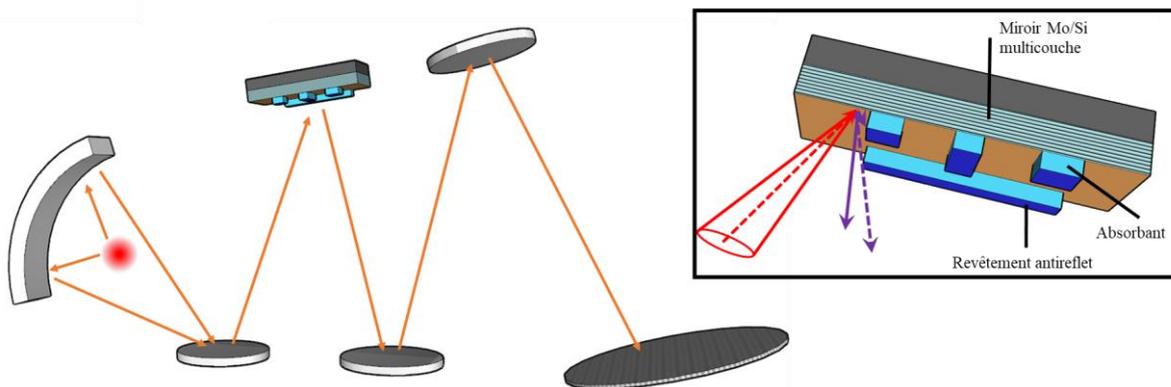


Figure I-6 : Représentation du procédé de lithographie EUV. En encadré : le fonctionnement du masque en tant que miroir. En rouge : faisceau incident, en violet : faisceau réfléchi. Les motifs 3D impliquent un effet d'ombre appelé « effet 3D ».

Le masque, d'une conception très compliquée, impose déjà un coût de fabrication élevé. Celui-ci ne doit aussi présenter aucun défaut, qui pourrait se répéter à chaque motif gravé. La présence de nanoparticules entre deux couches du miroir Mo/Si ou bien une irrégularité topologique sur son substrat peuvent entraîner ce genre de défauts. De plus, les masques devenant de plus en plus petits, ces défauts sont de plus en plus difficiles à déceler.⁹

La société ASML propose déjà des machines de gravure EUV affichant une ouverture numérique de 0.33 et fonctionnant pour la technologie 7 nm. Cependant, les fabricants de puces s'intéressent à cette technologie capable de graver en simple-patterning des tailles autour de 28 nm (noeud 5 nm). Pour aller sous 28 nm, il sera nécessaire d'avoir des ouvertures numériques de 0.55, toujours à l'étude au sein de ASML.¹⁰ L'ouverture numérique plus élevée permettrait de diminuer la complexité du procédé et donc les coûts. Elle est espérée mature à l'horizon 2023 par les industriels.

II.1.3. Conclusion

La photolithographie 193 nm a longtemps été la technique de référence pour la gravure de semi-conducteurs à l'échelle industrielle. Celle-ci a pu évoluer *via* des techniques en immersion et de « double (ou quadruple) patterning » pour pouvoir graver toujours plus petit à partir de la même solution technologique. Les assemblages complexes de laser et de lentilles ont amené le prix des équipements de production à plusieurs millions de dollars. Ces machines sont d'autant plus difficiles à rentabiliser que leur limite de résolution semble déjà atteinte.

Aujourd'hui de nouvelles solutions émergent pour répondre aux besoins de la technologie 5 nm, dont la gravure EUV qui fait ses premiers pas industriels. Néanmoins les coûts restent élevés, notamment à cause du prix de la source EUV ou de la précision de fabrication des masques. Les machines étant très onéreuses, les fondeurs (les fabricants de semi-conducteurs) doivent aussi se projeter sur des marchés et des technologies au-delà du 5 nm pour être vraiment rentables. Pour les tailles attendues au-dessous de 28 nm il sera très difficile de se passer de double-patterning en EUV. En prenant en compte les difficultés physiques comme l'effet 3D des masques EUV, la tâche devient très complexe.

Les recherches s'orientent plutôt vers des lithographies EUV simple patterning à plus grande ouverture numérique. Cette voie paraît extrêmement onéreuse et difficile à réaliser techniquement. Cependant elle pourrait être une excellente technologie de transition vers les lithographies sans masques.

II.2. Les lithographies sans masques

Dans le but de dépasser les limites et coûts imposés par la photolithographie, d'autres procédés ont été imaginés. Ceux-ci proposent de remplacer les photons, qui diffractent facilement ou

encore de supprimer complètement les masques. Ces nouvelles méthodes de gravure permettent de venir graver directement le substrat à l'aide d'ions, d'électrons ou même mécaniquement.

Elles promettent sur le papier de grosses économies (pas de source lumineuse, moins de lentilles, ...) et sont capables d'aller bien au-dessous des tailles limites en photolithographie. Ces techniques sont imaginées comme viables pour le nœud technologique de 5 nm espéré autour de 2021-2023.¹¹

II.2.1. Lithographie à faisceau d'électrons (e-beam) et d'ions (ion-beam)

La lithographie e-beam se propose de graver directement le substrat à l'aide d'un faisceau d'électrons focalisé sur la résine photosensible recouvrant le wafer. Le faisceau d'électrons modifie la solubilité de la résine pour l'étape de développement. Il est ainsi possible d'atteindre des tailles de quelques nanomètres.¹² La gravure du substrat se fait ensuite par des méthodes de lithographie conventionnelles.

Avec un faisceau d'ion la méthode varie peu, elle est représentée figure I-7. Les ions émis vont heurter le substrat, ce qui peut donner lieu à 5 possibles réactions chimiques/physiques : (1) pulvérisation d'atomes de surface, (2) émission d'électrons, (3) déplacement d'atomes dans le solide, (4) émission de photons, et (5) réactions chimiques. De la même façon l'étape de développement va ainsi permettre de laisser des motifs sur le substrat.

Ces deux techniques (e-beam et ion-beam) souffrent néanmoins d'un faible débit de gravure. Les temps d'exposition sont élevés et le volume de transistors produits à l'heure est faible. Pour augmenter les débits la gravure directe multiple est testée, en utilisant >10 000 faisceaux d'électrons qui gravent en parallèle.

Le choix des résines photosensibles aussi toujours primordial. A des résolutions inférieures à 20 nm elles doivent présenter une forte sensibilité aux électrons, présenter une rugosité de bord de ligne (line-edge roughness (LER)) faible tout en étant uniformes dans les dimensions gravées. En d'autres termes la résine doit rapidement réagir avec le faisceau mais laisser des motifs très bien définis derrière elle. Elle doit aussi bien sûr présenter une résistance lors de la gravure de l'oxyde pour pouvoir effectuer le transfert de motif au wafer.

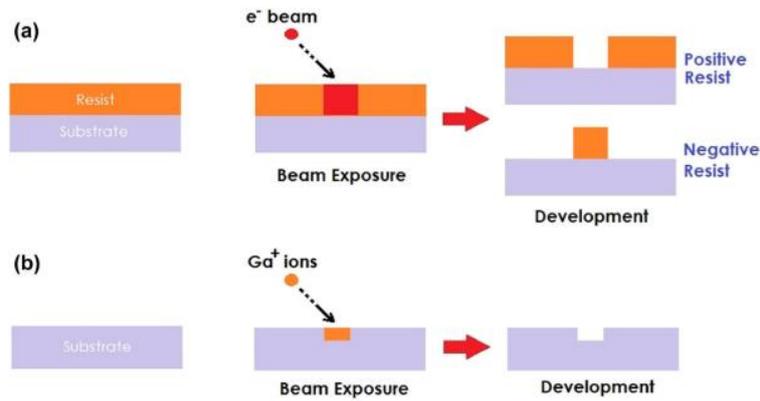


Figure I-7 : Etapes de procédé en lithographie a) e-beam et b) ion-beam. ¹²

Ces deux techniques à écriture directe ont pour avantage d'être très reproductibles, précises et résolues. Ce sont des alliées de choix dans des fabrications de matériaux à forte valeur ajoutée mais à faible volume. Elles sont notamment très adaptées à la fabrication de masques pour la photolithographie ou bien de tampons de nano-impression.

II.2.2. Lithographie par nano-impression (NIL)

La nano-impression (nanoimprint) est une technique de fabrication de motifs présentée par Chou *et al.*¹³ en tant qu'alternative peu onéreuse et capable de très hautes résolutions. L'idée consiste à créer des motifs par pression mécanique d'un « tampon » sur une résine polymère. Cette technique permet ainsi d'éviter les problématiques de coûts qu'imposent les montages complexes de lasers et de lentilles. Le coût de l'utilisation de la NIL est estimée à environ 10-20% du coût de la photolithographie.¹⁴

Plusieurs techniques de NIL existent ; les deux principales sont le gaufrage à chaud et le nanoimprint-UV. Dans le premier cas le semi-conducteur est recouvert d'une résine et fait l'objet d'un préchauffage à une température donnée. Le tampon présentant les motifs du circuit à reproduire est appliqué sur la résine, puis le tampon refroidi est retiré laissant la marque du motif (*cf.* Figure 8a).

Dans le deuxième cas, le semi-conducteur est recouvert d'une couche de résine photo-réticulable et le tampon, constitué d'un matériau transparent, y est appliqué. Une exposition UV fait ensuite réticuler les zones exposées et laisse une trace du motif après retrait du tampon (cf. Figure 8b). Cette dernière technique présente des avantages non négligeables par rapport au gaufrage à chaud : les résines chauffées se dilatent, rendant plus difficile l'alignement. C'est une des problématiques principales de l'utilisation de NIL.

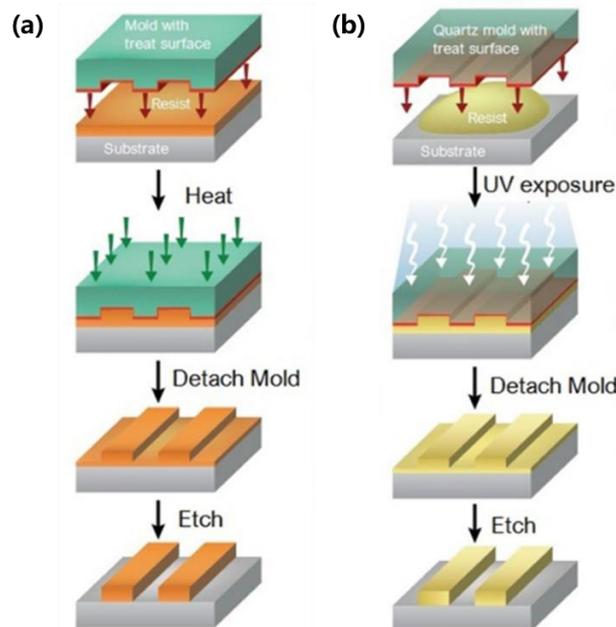


Figure I-8 : Principe de fonctionnement de a) gaufrage à chaud et b) nanoimprint-UV.¹²

Ce procédé permet en quelque sorte une utilisation optimale de la lithographie e-beam (décrite plus haut) en évitant les problématiques de temps de procédé. En 2015, les industriels Toshiba et SK Hynix s'associaient pour tenter de répondre à la question de l'industrialisation du procédé, appuyés par la société Canon pour fabriquer les équipements. Le CEA-Leti, travaillant aussi sur le sujet atteste pouvoir créer des moules de la taille d'un wafer complet avec une précision de 10 nm permettant de graver une plaquette de 20 cm de diamètre en un coup.¹⁵

II.2.3. Conclusion

Alors que l'EUV est déjà en phase de production pour répondre aux nœuds 7 et 5 nm, la conception et son fonctionnement présentent des coûts très élevés retardant toujours plus la rentabilité des procédés. Sans oublier que la loi de Moore la rendra presque obsolète en seulement 4 ans lorsque le nœud 3 nm commencera à faire parler de lui. La viabilité du procédé

est néanmoins assurée par l'afflux de clients et de demandes, notamment pour les processeurs de smartphone.

La nano-impression est quant à elle imaginée pour permettre une très bonne rentabilité par un procédé largement simplifié et plus rapide. Néanmoins beaucoup d'obstacles sont encore à résoudre comme la déformation et l'usure du masque empêchant un procédé « reprendre et copier » (step and repeat) ou encore l'alignement difficile sur le wafer.

Une autre technologie de rupture est aussi envisagée par l'ITRS. Associant les sources d'irradiation des photolithographies, la précision de l'EUV et l'absence de masque des lithographies e-beam ou ion-beam ; l'auto-assemblage de copolymères à blocs est à l'étude pour atteindre des résolutions toujours plus élevées.

III. Les copolymères à blocs pour la lithographie haute résolution

III.1. Introduction

L'IRTS propose dans son rapport de 2015 de s'intéresser à une autre voie, utilisant une propriété apportée par les copolymères à blocs (BCP) : leur capacité à former des structures fines par auto-assemblage.

Pour des raisons thermodynamiques, les copolymères à blocs peuvent former des structures auto-assemblées. Ces structures sont issues d'une séparation de phase entre blocs non-miscibles. Contrairement à une démixtion (macro-séparation de phase) qui aurait lieu dans un mélange de deux homopolymères, celle-ci se fait à l'échelle de la molécule (micro-séparation de phase) avec des copolymères à blocs.

Le principe est représenté figure I-9 : une structure lamellaire issue de l'auto-assemblage d'un copolymère dibloc A-*b*-B peut être organisée à la surface d'un substrat semi-conducteur. Il est ensuite possible par gravure sélective de retirer un des deux blocs du polymère laissant apparaître un masque directement à même le substrat. Il est ensuite possible de graver l'oxyde par un procédé déjà utilisé en photolithographie classique.

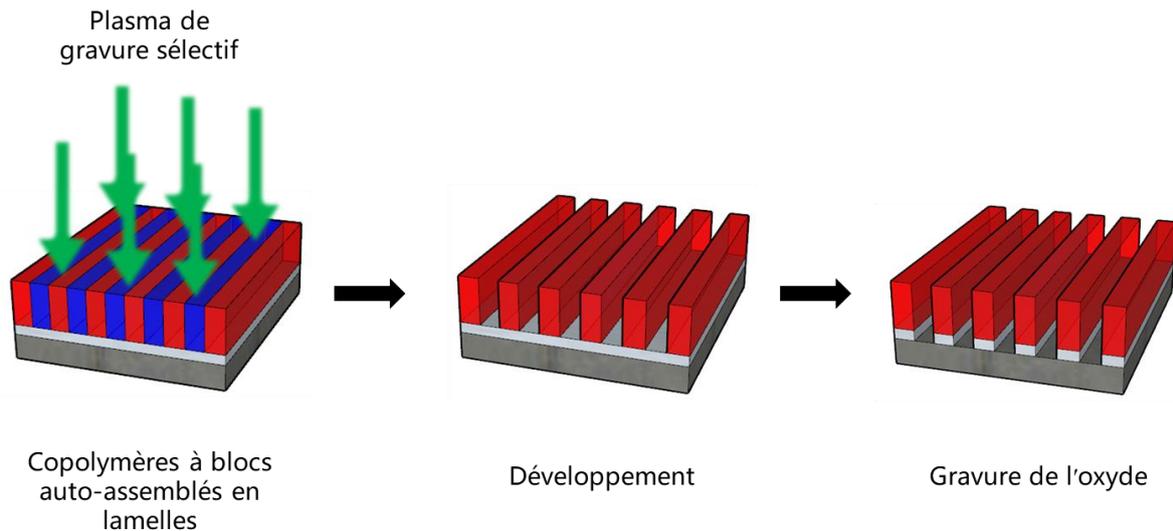


Figure I-9 : Principe de fonctionnement de l'utilisation de copolymères à blocs auto-assemblés en tant que masque de gravure sur un substrat semi-conducteur. Une structure lamellaire d'un BCP A-b-B (en rouge : bloc A, en bleu : bloc B) est représentée sur le substrat.

Les avantages de cette technique sont multiples :

- Plus petite périodicité des motifs (parfois < 10 nm)^{16,17}
- Compatibilité avec les outils actuels de lithographie
- Faible coût des copolymères à blocs¹⁸

La suite de ce chapitre se propose de détailler l'intérêt d'utiliser des copolymères à blocs pour la lithographie. La première partie présentera les copolymères à blocs de façon générale. Une seconde partie étudiera la séparation de phase et la formation de structures périodiques. Les différentes voies de synthèse des copolymères à blocs seront ensuite détaillées. Enfin, une revue de l'état de l'art sur différents copolymères à blocs étudiés en nanolithographie est présentée.

III.2. Généralités sur les copolymères à blocs :

Les copolymères à blocs, sont une catégorie de copolymères qui se compose de deux (ou plusieurs) homopolymères liés entre eux par une liaison covalente de sorte que ceux-ci se retrouvent en blocs dans le polymère (*cf.* figure I-10). Ainsi, contrairement à un copolymère statistique où le mélange de deux monomères peut conduire à de toutes nouvelles propriétés, chaque bloc conserve son identité *i.e.*, même Tg et propriétés de conformations (longueur de chaîne statistique) inchangées.¹⁹



Figure I-10 : En haut : exemple d'un copolymère statistique composé de deux monomères A et B. En bas : structure d'un copolymère composé de monomères A et B sous forme de blocs.

III.3. La séparation de phase

III.3.1. Considérations thermodynamiques

Le mélange de deux homopolymères poly(A) et poly(B) immiscibles mène à une macroséparation de phase conduisant à la coexistence de deux phases : une phase majoritaire en monomère A et un autre en monomère B.

Dans le cas d'une structure copolymère à blocs poly(A-b-B) où les deux blocs poly(A) et poly(B) sont immiscibles, la liaison covalente entre les deux blocs empêche la macro-séparation de phase et mène à la place à une micro-séparation formant des microstructures. L'ordre de grandeur de ces structurations est de l'ordre de grandeur de la molécule et va de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres.

Cette séparation de phase se fait sous contrôle thermodynamique et est traduite par l'énergie de mélange de Gibbs (ΔG_m) qui doit être minimisée pour atteindre l'état d'équilibre du système (cf. équation I-2).²⁰

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_{m,int} - T\Delta S_{m,conf}$$

Équation I-2 : L'énergie de mélange de Gibbs dépend de l'enthalpie de mélange et de deux facteurs entropiques, entropie de mélange et de conformation.

La répulsion entre deux blocs chimiquement différents se traduit par une augmentation de l'enthalpie de mélange ΔH_m . Cette séparation de phase mène à une minimisation des contacts entre les deux blocs et va situer les points de jonction, qui n'ont d'autre choix que de subir cette ségrégation, à l'interface entre les deux blocs ; entraînant par là même une baisse de l'entropie interne du système $S_{m,int}$.

Autour du point de jonction la répulsion des blocs cause aussi un étirement de la chaîne perpendiculaire à la jonction afin d'en minimiser l'impact. Cette conformation entraîne une deuxième perte d'entropie appelée entropie de configuration $S_{m,conf}$.

Lorsque l'enthalpie du système est suffisante pour contrebalancer les effets entropiques - qui eux vont dans le sens d'un mélange entre les phases - alors le système se micro-sépare pour former différentes structures.

L'énergie libre de Gibbs dérivant de la théorie de Flory-Huggins^{21,22} donne l'équation I-3.

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

Équation I-3 : Energie libre de Gibbs dérivant de la théorie de Flory-Huggins.

Avec k_B la constante de Boltzmann, f_A et N_A la fraction volumique et le degré de polymérisation du bloc A respectivement. χ_{AB} est un paramètre exprimant la densité d'énergie d'interaction entre les bloc A et B, il est appelé « paramètre de Flory-Huggins ».

On remarque que l'énergie de mélange ΔG_m est inversement proportionnelle au degré de polymérisation, autrement dit pour les polymères à faible degré de polymérisation le terme entropique sera plus élevé et l'auto-assemblage défavorisé. ΔG_m est au contraire proportionnel au paramètre de Flory-Huggins et plus celui-ci sera élevé, plus la séparation de phase sera favorisée. χ est un paramètre intrinsèque au couple A et B choisi. Plus ces deux blocs polymères seront chimiquement différents et immiscibles, plus χ aura tendance à augmenter. C'est un paramètre inversement proportionnel à la température (cf. équation I-4)

$$\chi(T) = A/T + B$$

Équation I-4 : Paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction de la température.

Dans cette équation, A représente la valeur enthalpique de χ et B sa valeur entropique.²³ Plus la valeur de χ sera élevée et plus la force entraînant la séparation entre les blocs sera forte. Un χ élevé est associé à une meilleure organisation présentant moins de défauts. En effet, plus ce paramètre sera élevé, plus l'énergie interfaciale devra être élevée pour présenter des défauts dans l'auto-assemblage.²⁴

Leibler²⁵, dans les années 1980, a été le premier à proposer une théorie décrivant le phénomène de séparation de phase. Son approche basée sur la théorie du champ moyen a permis d'établir un diagramme de séparation de phase en fonction du pouvoir de ségrégation χN (avec N le degré de polymérisation en volume) et de la fraction volumique des blocs.

Ces travaux ont ensuite été complétés par Matsen et Bates²⁶ menant au diagramme de phase utilisé aujourd'hui comme référence pour décrire les structurations des copolymères à blocs.

III.3.2. Le diagramme de phase des copolymères à blocs

Lorsque le copolymère est symétrique, c'est-à-dire que la fraction volumique du bloc A (f_A) est égale à f_B , les forces de répulsion et d'étirement s'équilibrent pour former une morphologie lamellaire. Dans le cas où une dissymétrie est imposée lors de la synthèse, les blocs s'étireront toujours de la même façon pour garder une interface plane mais les contraintes entropiques pour étirer un bloc seront d'autant plus fortes que celui-ci est long. Ce déséquilibre dans les forces entropiques va courber l'interface entre les domaines. C'est ce phénomène qui est responsable des différentes morphologies observées (*cf.* Figure I-11).

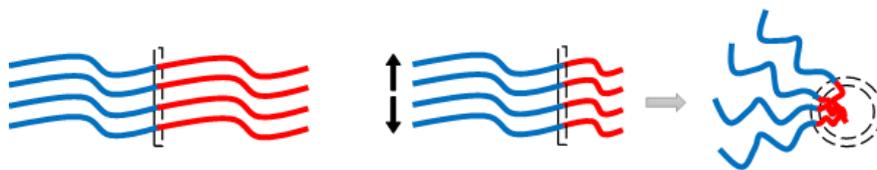


Figure I-11 : Effet de la fraction volumique sur la formation des différentes structures observées

Moduler la fraction volumique d'un bloc par rapport à l'autre permet ainsi l'accès à différentes morphologies (Figure I-12). Parmi celles-ci on trouve des morphologies sphérique (C), cylindrique (H), gyroïde (G) et lamellaire (L). En augmentant encore la fraction volumique, on retrouve ces mêmes structures mais inverses.

Le diagramme théorique de la séparation de phase peut être construit pour une température donnée. Celui-ci dépend de trois paramètres : χ le paramètre de Flory-Huggins, N le degré de polymérisation du dibloc et la fraction volumique de B dans A (Vf_B) ; ces deux derniers paramètres sont imposés lors de la synthèse. Plus le produit χN est élevé, plus le paramètre

enthalpique est important et plus la séparation de phase est favorisée, ce paramètre donne l'état de ségrégation du système alors que la fraction volumique en détermine la morphologie finale.

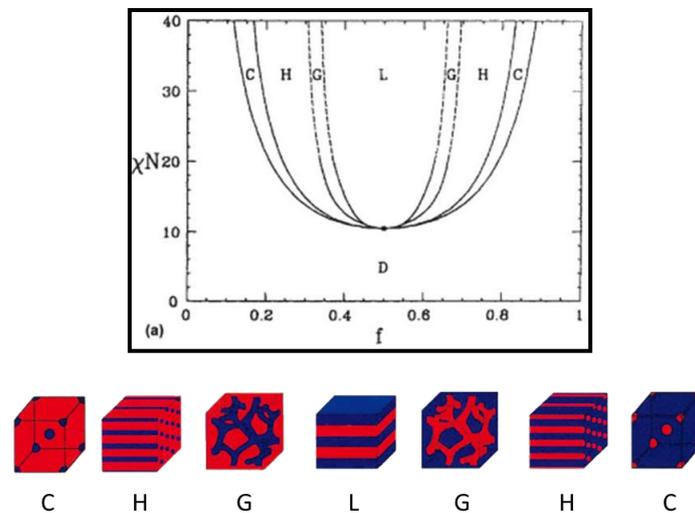


Figure I-12 : Diagramme de phase théorique χN en fonction de la fraction volumique. En dessous les structures associées sont représentées.²⁷

Pour un copolymère symétrique ($Vf_B = Vf_A = 0.5$) la ségrégation est atteinte pour un $\chi N > 10,5$. En dessous de cette limite c'est le paramètre entropique qui l'emporte et le système est dans un état désordonné (D). Il est important de noter que le diagramme est valide à une température donnée, χ en étant dépendant.

Dans le but d'obtenir des résolutions toujours plus élevées il faut des structures de plus en plus fines ce qui, avec les BCP se fait en diminuant le degré de polymérisation. Mais si seul N diminue alors le risque d'entrer dans la zone désordonnée (D) est plus grand. Sur le papier, la solution à ce problème est simple, il suffit d'augmenter χ_{AB} en choisissant des couples de monomères chimiquement très différents.

III.3.3. Mesure du paramètre de Flory-Huggins (χ)

Les couples étudiés dans la littérature se comparent par leur paramètre d'interaction χ . Cependant ce paramètre, très théorique, est difficile à extraire. Certains auteurs se servent des différences de paramètre de solubilité des monomères pour diriger leur choix de monomère indiquant que χ suit la même tendance. En effet, un paramètre de solubilité élevé est souvent synonyme de caractéristiques chimiques très différentes et donc d'un χ élevé lorsque ces deux monomères sont sous forme d'un copolymère à blocs (*cf.* partie VI de ce chapitre).

Les valeurs prédites par les paramètres de solubilité étant souvent différentes de ce qui est observé, χ est le plus souvent mesuré expérimentalement par différentes méthodes. Une première méthode consiste à relever la température d'ordre-désordre (ODT), une seconde utilise la diffusion des rayons X, très adaptée à l'étude des microstructures. Enfin, une dernière méthode utilise une relation mathématique pour estimer ce paramètre. Ces trois méthodes sont présentées dans les paragraphes qui suivent.

III.3.3.1. Extraction de la valeur par rhéologie (méthode ODT)

L'énergie thermique apporte de l'énergie aux chaînes, qui gagnent en liberté de mouvement. Cette propriété est notamment utilisée pour aider la séparation de phase des polymères sous forme de films fins.²⁸ χ étant inversement proportionnel à la température, Il existe pour les copolymères à blocs auto-assemblés une température à laquelle l'énergie apportée est suffisante pour perdre l'organisation et ramener le système sous forme d'un mélange homogène.

Cette température est appelée température d'ordre-désordre (T_{ODT}) et signifie le passage d'un état ordonné (auto-assemblé) à un état désordonné (perte de la morphologie). Par soucis de simplicité il sera considéré que cette température marque le pas entre un état ordonné où les domaines sont fermement ségrégués, et un état homogène où les chaînes sont dissociées en chaînes libres.

Widmayer et Meyer²⁹ ont notamment pu mesurer cette température d'ordre-désordre par rhéologie. En effet, suivant son état ordonné ou non le polymère présente différents comportements viscoélastiques.

Dans l'état ordonné, l'organisation des blocs restreint le déplacement des chaînes. Ceci se traduit par un comportement élastique. Une fois l'ODT franchie, l'énergie apportée est suffisante pour laisser les chaînes s'écouler entre elles, le matériau devient liquide. Sur l'analyse rhéologique ceci se traduit par une brusque chute des modules de conservation (G') (cf. figure I-13). Cette méthodologie a été utilisée par l'équipe de Hillmyer qui a pu estimer un paramètre d'interaction effectif.^{17,30}

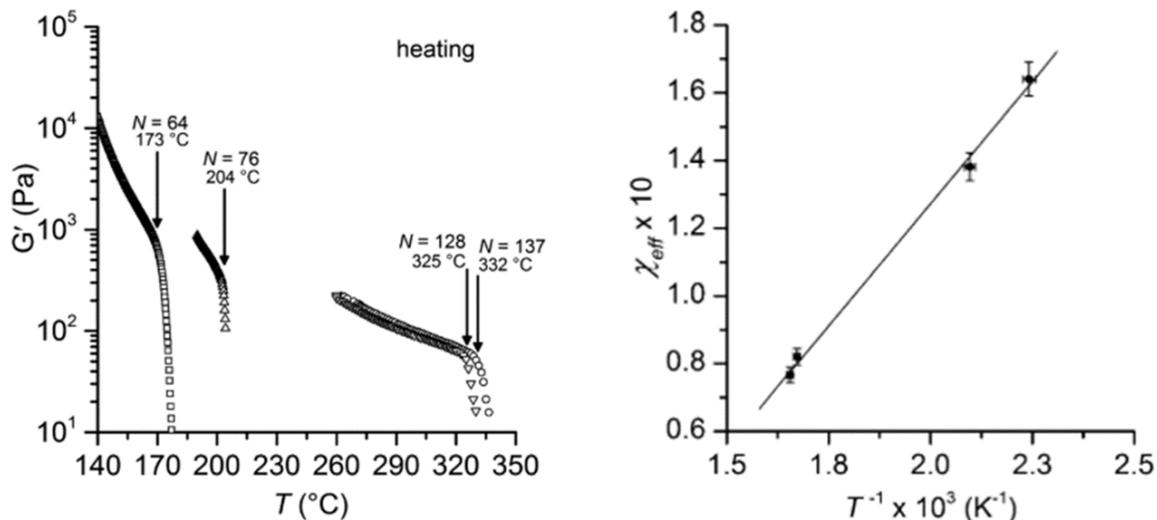


Figure I-13 : Module G' mesuré par rhéologie en fonction de la température pour un BCP de différentes masses. χ_{eff} en fonction de la température à partir des données de rhéologie.¹⁷

Selon la théorie du champ moyen de Leibler, à l'ODT on a $(\chi N)_{ODT} = 10,5$. De façon rigoureuse, cette supposition est uniquement valable pour des copolymères parfaitement symétriques en composition ($f = 0,5$), en conformation (longueur statistique de segment des blocs a et b identiques : $a_a = a_b$) et parfaitement monodisperses ($\mathcal{D} = 1$).

Bien que ces conditions ne soient jamais atteintes dans la réalité, ces estimations restent très précises dans le cadre de la théorie du champ moyen. Dans le cas d'écarts de composition modérés comme par exemple $f = 0,45 - 0,55$ $(\chi N)_{ODT}$ reste égal à 10,5. De la même façon un écart de conformation extrême ($a_a/a_b = 2$) montre un écart de $(\chi N)_{ODT}$ de 5% seulement. Quant à la dispersité, Cooke et Shi³¹ ont montré que l'écart de $(\chi N)_{ODT}$ restait petit pour des polymères avec une dispersité restant faible ($< 1,2$).

Cette mesure est donc extrêmement pratique et bien que ne se confortant pas tout à fait à la théorie du champ moyen elle reste assez précise pour être utilisée en comparaison. Elle est aussi plus facile à mettre en œuvre qu'une analyse complète de SAXS en fonction de la température à condition que les polymères soient stables en température lors de l'analyse rhéologique, cette dernière les soumettant à des températures de plusieurs centaines de degrés Celsius.

III.3.3.2. La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)

Cette analyse consiste à illuminer un échantillon de copolymère à blocs avec un faisceau de rayons X et d'observer le rayonnement diffusé par l'échantillon aux petits angles. Les rayons X vont diffracter suivant les variations de densité électronique au sein du matériau. Si le copolymère présente une séparation de phase alors ces variations seront périodiques suivant la densité électronique de chaque bloc.

III.3.3.2.1. En phase désordonnée : le paramètre de Flory-Huggins

En phase ordonnée la probabilité de trouver un monomère A à proximité d'un monomère B est très faible et il est impossible de mesurer χ_{AB} . A l'inverse lorsque le polymère est désordonné, les interactions aléatoires entre chaînes laissent apparaître un pic de corrélation fortement lié au produit χN .

Un des apports majeurs de la théorie développée par Leibler²⁵ est de permettre la simulation de la forme du pic d'intensité en diffusion de rayon X ou de neutrons. Il est ainsi possible, grâce à l'effet du trou de corrélation présenté par Bates en 1985 de remonter à une valeur de χ .³²

Selon Leibler l'intensité de diffusion d'une phase désordonnée est proportionnelle à la fonction de corrélation $S(q)$, donnée par l'équation I-5.

$$S(q) = \frac{N}{F(q) - 2\chi\phi N}$$

Équation I-5 : Facteur de corrélation proposé par Leibler.²⁵

Avec N le degré de polymérisation, ϕ la fraction volumique et χ le paramètre de Flory-Huggins effectif. $F(q)$ est l'énergie libre du système tel que présentée dans l'équation I-6.

$$F(q) = \frac{g(R)}{g(R_1)g(R_2) - \frac{1}{4}[g(R) - g(R_1) - g(R_2)]^2}$$

Équation I-6 : Energie libre du système

On a $R = R_1^2 + R_2^2$ avec R_i le rayon de giration des chaînes du polymère i . Et $g(x)$ la fonction de Debye :

$$g(x) = \frac{2(q^2 x^2 + e^{-q^2 x^2} - 1)}{q^4 R^4}$$

Équation I-7 : Fonction de Debye

Aux limites, lorsque $qR \gg 1$: $F(q) \rightarrow q^2$ alors $S(q) \rightarrow \frac{1}{q^2}$ et donc tend vers 0.

Lorsque $qR \ll 1$ alors $F(q) \rightarrow \frac{1}{q^2}$ alors $S(q) \rightarrow q^2$ et tend donc vers 0.

Entre les deux fonctions ainsi créés (q^2 et $\frac{1}{q^2}$) la fonction de corrélation montre la formation d'un maximum autour de $R \sim 1$. Cet effet, appelé « trou de corrélation » traduit la plus grande probabilité de trouver un monomère A à proximité d'un autre monomère A. En effet plus l'échantillon sera désordonné, plus cette probabilité sera faible et plus ce pic sera large. Dans ce régime d'étude, la forme du pic de diffusion est liée au produit χN . Quand χN augmente, l'intensité augmente et le pic s'affine.

Le pic obtenu par mesure est donc approché par l'équation théorique en faisant varier les valeurs de χ (*cf.* figure I-14). En relevant des figures de diffraction à différentes températures on peut extraire une fonction $\chi(T)$ qui doit être linéaire.

Il est donc important que cette mesure se fasse dans l'état désordonné et pour s'assurer d'observer une structuration ou non, le BCP est au préalable soumis à un recuit, le plus souvent thermique. Si le matériau affiche un χN élevé alors il s'auto-assemblera sous l'effet de la température, rendant la mesure impossible.

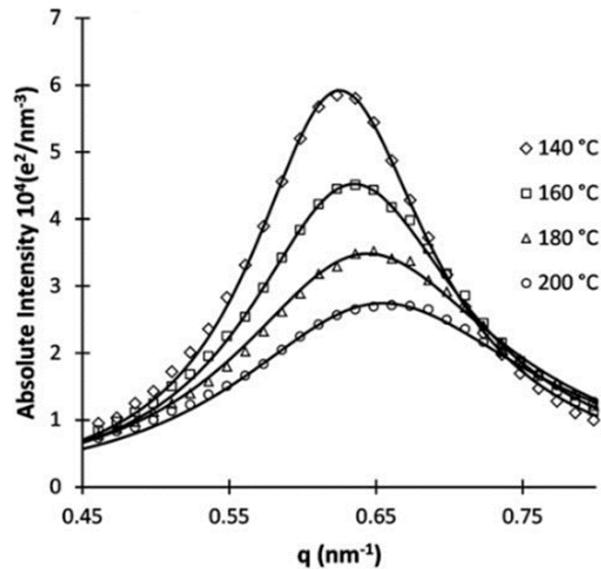


Figure I-14 : Pic d'intensité du trou de corrélation relevé par SAXS à différentes températures (points) et correspondances avec l'ajustement de Leibler (lignes). Durand et al.³³

III.3.3.2.2. En phase ordonnée : la micro-structure

En phase ordonnée les mesures SAXS renseignent aussi sur d'autres propriétés du matériau. La position du pic dépendant principalement du rayon de giration de la chaîne, il renseigne sur la taille caractéristique (périodicité) d , de la microstructure (parfois notée L_0) (cf. équation I-8).

$$d \text{ (nm)} = \frac{2\pi}{q^*}$$

Équation I-8 : période de la structure en fonction de q^* pour une structure lamellaire.

Avec q^* la position du pic de premier ordre en nm^{-1} . A plus grand ordre et si le matériau présente une structuration, il est possible d'observer des pics de Bragg. La position de ces pics par rapport au pic q^* dépend de la structure formée (voir tableau I-2). La figure I-15 montre un exemple de spectre obtenu par SAXS où les pics sont marqués par leur ratio q/q^* .

Morphologie	Ratio q/q^*
Lamelles	1, 2, 3, 4, ...
Cylindres	1, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, ...
Sphères	1, $\sqrt{2}$, $\sqrt{3}$, $\sqrt{4}$, ...

Tableau I-2 : Correspondance entre structures et ratio q/q^* des pics de Bragg observés à plus grand ordre sur des BCP présentant un auto-assemblage

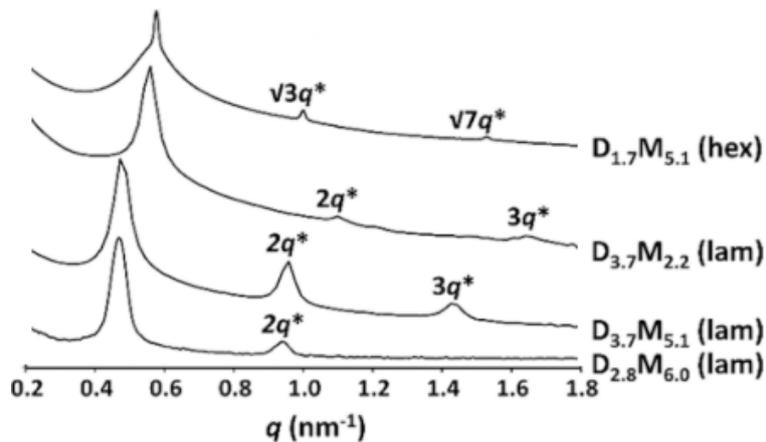


Figure I-15 : Figure de diffraction SAXS sur des copolymères à blocs PDMS-*b*-PMMA avec D_iM_j avec i et j la masse molaire en kg/mol des blocs PDMS et PMMA respectivement.³⁴

III.3.3.3. Estimation par espacement de domaines

La théorie du champ moyen a aussi montré que la taille des domaines ou la périodicité d est proportionnelle à $\chi^{1/6}$ suivant l'équation I-9.

$$d = a \chi^{1/6} N^{2/3}$$

Équation I-9 : période de la structure en fonction du paramètre d'interaction dans le cadre du régime de ségrégation forte (SSL).

Avec a la longueur de chaîne statistique (généralement située entre 0.7 et 1 nm) et N le degré de polymérisation en volume du copolymère. En utilisant une valeur de pitch relevée par SAXS, Hillmyer *et coll.*³⁵ ont pu calculer le paramètre d'interaction du PLA-*b*-PDMS-*b*-PLA et ont estimé une valeur de 1.1 à 393K. Un tel paramètre d'interaction est le plus élevé observé dans

la littérature. Cependant cette valeur est très approximative considérant les erreurs de mesure et le côté empirique de la formule.

La figure I-16 reporte les calculs pour deux copolymères cités dans la littérature. Dans le cas du PS-*b*-PMMA, Sivaniah et al.³⁶ ont synthétisé plusieurs copolymères symétriques. En recalculant le degré de polymérisation donné il est possible de déterminer un χ grâce à l'équation I-10.

$$\chi = \left(\frac{d}{bN^{2/3}} \right)^6$$

Équation I-10 : Calcul du paramètre d'interaction en fonction de d et N.

La valeur moyenne est 0.05, très proche de la valeur de 0.04 largement citée dans la littérature. Le même calcul peut aussi être effectué pour le PCHE-*b*-PMMA présenté par Kennemur et al.¹⁷ Le χ mesuré par détermination de la température d'ordre désordre (rhéologie) est de 0.18 à 150°C très proche de la valeur calculée à 0.17.

Ech	N (118 A ³)	d (AFM) (nm)	d (calc) (nm)	χ (calc)
PS _{15K} -PMMA _{13K}	395	21.2	23.36	0.04
PS _{18K} -PMMA _{18K}	507	27.6	27.62	0.07
PS _{25K} -PMMA _{26K}	718	31.3	34.83	0.04
PS _{38K} -PMMA _{37K}	1058	36.7	45.06	0.02
PS _{37K} -PMMA _{46K}	1165	40.2	48.08	0.02
PS _{50K} -PMMA _{54K}	1464	43.5	55.98	0.01
PS _{70K} -PMMA _{71K}	1987	63	68.63	0.04
PS _{85K} -PMMA _{91K}	2477	74.7	79.50	0.05
PS _{106K} -PMMA _{99K}	2894	98	88.15	0.12
PS _{170K} -PMMA _{168K}	4766	137	122.94	0.10

$\chi_{\text{moy}} = 0.05$

Ech	N (118 A ³)	d (SAXS) (nm)	d (calc) (nm)	χ (calc)
PCHE _{11.6K} -PMMA _{18.8K}	412	32.45	32.6	0.185
PCHE _{6.9K} -PMMA _{12.3K}	259	23.81	24.2	0.198
PCHE _{6.9K} -PMMA _{7.8K}	202	20.18	19.9	0.166
PCHE _{4K} -PMMA _{6.1K}	137	15.58	14.8	0.132
PCHE _{4K} -PMMA _{5.3K}	128	14.89	14.6	0.160
PCHE _{2.2K} -PMMA _{4.5K}	90	11.77	12.2	0.223
PCHE _{2.2K} -PMMA _{3.4K}	76	10.52	10.4	0.168
PCHE _{2K} -PMMA _{2.8K}	64	9.38	9	0.141

$\chi_{\text{moy}} = 0.17$

*Figure I-16 : Tableaux comparant les valeurs d calculées à partir de χ , et de χ calculé à partir de d mesuré pour du PS-*b*-PMMA³⁶ et du PCHE-*b*-PMMA.¹⁷ La valeur moyenne est encadrée.*

Cette équation est issue de la théorie de ségrégation forte (SSL) et ne peut donc pas être strictement appliquée à tous les systèmes. Elle permet néanmoins d'avoir un aperçu de la valeur numérique du paramètre d'interaction assez rapidement à partir de données mesurables facilement.

III.4. Synthèse des copolymères à blocs

Cette partie se propose de présenter les principaux moyens de synthèse des BCP. Dans un premier temps la polymérisation anionique, premier moyen de synthèse des copolymères à blocs, est présentée. La polymérisation radicalaire contrôlée est ensuite discutée au travers de ses trois principales voies : la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT), la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) et la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP).

III.4.1. Polymérisation anionique

La polymérisation anionique est une méthode de synthèse des polymères ayant permis un contrôle sans précédent sur l'architecture de ces matériaux. Permettant un contrôle sur les masses molaires, les bouts de chaînes ou encore le design de chaînes non linéaires, la voie ionique a ouvert la voie à l'obtention de matériaux dotés de propriétés nouvelles.³⁷ Le contrôle sur les masses est issu d'un côté par un amorçage très rapide des chaînes qui croissent linéairement jusqu'à consommation totale du monomère et d'un autre côté par l'absence totale de réaction de transfert et de terminaison.

Cette méthode, présentée par Szwarc³⁸ dans les années 50 a permis un rapide développement des copolymères à blocs. Pour les monomères vinyliques, la méthode consiste à créer un carbanion sur un monomère qui pourra réagir sur un second, donnant ainsi naissance à une chaîne en croissance. L'absence de réaction de terminaison permet une polymérisation parfaitement contrôlée où la masse molaire obtenue peut être prédite en fonction du ratio des concentrations [amorceur] / [monomère]. Les amorceurs utilisés doivent être capables de démarrer toutes les chaînes simultanément pour mener à des polymères tous similaires et donc une dispersité (\bar{M}_w/\bar{M}_n) tendant vers l'unité.

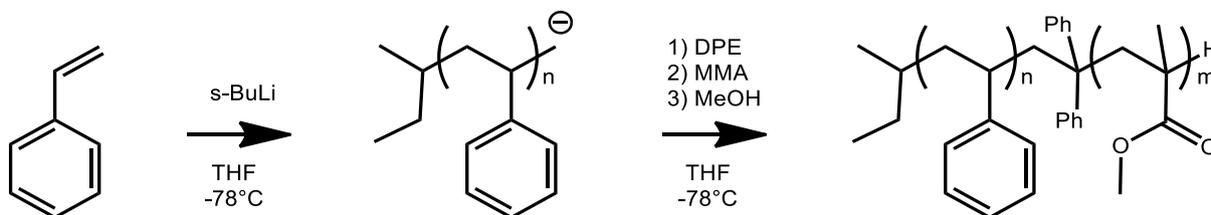


Figure I-17 : Schéma de synthèse par polymérisation anionique du PS-b-PMMA.

Dans le cas d'une polymérisation anionique, l'absence de réactions de terminaison lui donnant son caractère vivant, permet la formation d'un copolymère à blocs par simple ajout d'un deuxième monomère sur l'anion terminal toujours actif du premier bloc. Cette voie de synthèse impose néanmoins une étude de réactivité des monomères les uns par rapport aux autres. En effet, l'anion terminant le bloc A doit pouvoir amorcer le bloc B. Dans l'exemple du PS-*b*-PMMA (*cf.* figure I-17), le premier bloc sera toujours le PS. L'anion styrillithium étant très instable, il amorce très rapidement la polymérisation du MMA ; tellement rapidement que du diphenylethylène (DPE) est utilisé comme régulateur de réactivité pour ne pas attaquer le carbonyle du méthacrylate. L'utilisation de DPE n'est cependant pas toujours nécessaire. Une fois la conversion totale atteinte la réaction est terminée en faisant réagir l'anion terminal avec différents réactifs. Il est ainsi possible de fonctionnaliser le bout de chaîne avec une fonction alcool, acide, amine, ou encore sulfonate ³⁹.

Ces fonctionnalisations trouvent tout leur intérêt dans la synthèse de copolymères triblocs. Par exemple, l'ordre de réactivité permet la synthèse d'un tribloc poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-2-vinylpyridine) PI-*b*-PS-*b*-P2VP ou bien PS-*b*-PI-*b*-P2VP en changeant l'ordre d'addition.⁴⁰ Watanabe et al. ont montré qu'il était néanmoins possible de placer le bloc P2VP au centre d'un tribloc PS-*b*-P2VP-*b*-PB, le PB possédant une réactivité similaire au PI.⁴¹ L'astuce consiste à faire dans un premier temps un dibloc PS-*b*-P2VP-Cl fonctionnalisé par un chlore puis à le coupler avec un anion polybutadiène^{⊖⊕Li}.

La polymérisation anionique permet une synthèse où sont parfaitement contrôlées la masse molaire et la fraction volumique (ou molaire) des blocs tout en affichant une dispersité très faible (< 1.1). Néanmoins cette méthode qui repose sur l'existence d'anions très réactifs en solution impose une grande pureté des monomères et du solvant. Un vide poussé est aussi généralement utilisé pour retirer l'oxygène du milieu, source de réactions de terminaison par couplage des anions.

III.4.2. Polymérisation radicalaire contrôlée

D'autres techniques de polymérisation ont suivi et ont connu un grand essor en permettant d'accéder à des architectures à blocs de façon plus aisée. Ce sont les polymérisations radicalaires dites contrôlées (PRC). En effet, à l'instar des polymérisations ioniques "vivantes", elles permettent de préparer des copolymères à blocs bien définis en termes de taille des blocs et de dispersité notamment. Parmi les PRC, on peut citer la polymérisation par RAFT⁴²

(Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer), par ATRP⁴³ (Atom Transfert Radical polymerization) ou encore NMP⁴⁴ (Nitroxyde Mediated radical Polymerization). Elles se basent sur « l'effet radical persistant » aussi appelé effet Fischer, qui utilise des réactions de terminaisons réversibles. Elles sont nettement moins sensibles que la polymérisation anionique et proposent aussi une faible dispersité, souvent < 1.2 .

Dans une polymérisation radicalaire classique le nombre de radicaux propageant est élevé entraînant des réactions de terminaison et de transfert très présentes. Cela s'explique par des constantes de terminaison et de transfert du même ordre de grandeur que la constante de propagation (ou transfert au monomère). Le contrôle apporté dans les techniques de PRC vient de la limitation de ces réactions de transfert / terminaison en diminuant la durée de vie du radical actif par la mise en place d'un équilibre entre des formes active et dormante (terminaison réversible). La synthèse des BCPs est ensuite assurée par le maintien de la majorité des chaînes dans l'état dormant, qui peuvent donc être réutilisées en tant que macro-amorceurs sur un second monomère.

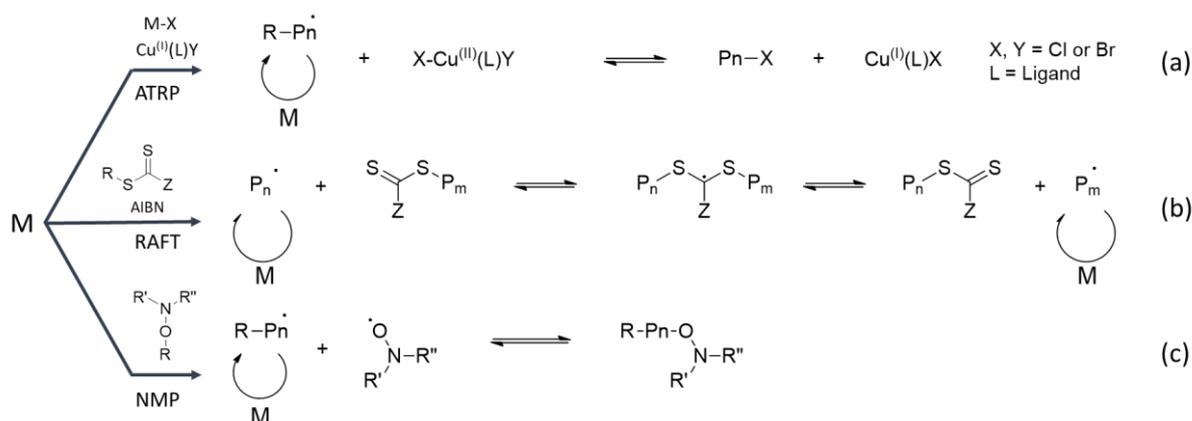


Figure I-18 : Équilibres principaux des polymérisations (a) ATRP, (b) RAFT et (c) NMP.

Parmi les PRC, l'ATRP utilise un atome labile (typiquement du brome ou du chlore) en bout de chaîne, activé par un catalyseur (métal de transition et ligand), afin de laisser apparaître un radical libre en bout de chaîne (figure I-18 (a)). Un équilibre entre deux formes apparaît alors : l'une portant le radical libre en croissance, et une seconde, dormante, portant l'atome en bout de chaîne. Le principal avantage de l'ATRP réside dans sa compatibilité avec une vaste gamme de monomères possédant une double liaison *e.g.*, les monomères dérivés du styrène, de l'acrylate, du méthacrylate ou encore de l'acrylonitrile.⁴³ Cependant, certains monomères

incluant les dérivés de la pyridines nécessitent l'utilisation d'un ligand très fortement lié afin d'éviter une possible complexation avec le catalyseur métallique. L'ATRP a toutefois permis la synthèse de copolymères à blocs à paramètre d'interaction élevé. Cependant l'utilisation d'un catalyseur métallique peut être un inconvénient pour une application en électronique organique requérant une absence totale de contamination métallique dans le matériau polymère final.

La polymérisation RAFT (*cf.* figure I-18 (b)) a aussi démontré ses capacités dans la synthèse de copolymères à blocs, notamment grâce à sa très large compatibilité avec tous types de monomères. En RAFT, le degré de polymérisation (N) est contrôlé par le ratio $[\text{monomère}]_0 / [\text{agent RAFT}]_0$; à faible N , la concentration élevée en agent RAFT permet ainsi un très bon contrôle de la réaction ce qui fait de la RAFT une technique de choix dans la synthèse de polymères de faible masse.⁴⁵ Des monomères méthacryliques⁴⁶, styréniques⁴⁷ ou portant du fluor⁴⁸ ont ainsi montré un bon contrôle en RAFT avec des dispersités (\mathcal{D}) inférieures à 1.1. Il faut toutefois noter la nécessité d'introduire une source de radicaux pour cliver le bout de chaîne tout au long de la réaction. De plus, un agent RAFT n'est souvent efficace que pour une certaine classe de monomère et doit être choisi avec précision, ceux-ci restent aussi commercialement chers. Les dithioesters ou les trithiocarbonates sont les agents RAFT les plus réactifs, ils sont très efficaces (contrôle de N et \mathcal{D} proche de 1) sur les monomères présentant une double liaison activée (riche en électrons) tels que les dérivés méthacryliques ou styréniques. Par comparaison, les agents RAFT présentant des doublets non liants tels que O-alkyl xanthates ou les dithiocarbamates sont moins réactifs. Ces derniers sont plus adaptés aux monomères les moins activés, où la double liaison est adjacente à un carbone saturé comme l'acétate de vinyle ou la N-vinyl pyrrolidone.⁴⁹ De plus, le choix des groupes Z et R de l'agent RAFT est aussi critique pour observer un bon contrôle de la polymérisation tout en maintenant une bonne solubilité de l'agent dans le solvant de réaction.⁴² Pour la synthèse de BCPs, le macro-amorceur portant l'agent RAFT en bout de chaîne peut montrer une faible stabilité en température ou dans le temps, l'agent RAFT pouvant se décomposer en composés soufrés volatils.⁵⁰ La réaction peut aussi former un nombre non négligeable de chaînes mortes si l'amorceur radical est ajouté en trop grande quantité. Ce phénomène, associé au caractère amphiphile des copolymère à χ élevé, peut potentiellement rendre difficile la purification de polymère à faible degré de polymérisation.

La NMP (figure I-18 (c)), découverte au début des années 80, utilise un nitroxyde pour réguler les radicaux lors de la polymérisation. Les nitroxydes sont des radicaux stables pouvant se

recombiner avec un bout de chaîne portant un radical libre, menant à un état dormant. Cette recombinaison est réversible et établit un équilibre de la même manière que pour les polymérisations ATRP et RAFT. La NMP est réputée peu efficace sur les dérivés acryliques et méthacryliques, toutefois, des alkoxyamines plus avancées ont été utilisées pour synthétiser des PMMA et PMA, démontrant la polyvalence de ces nouveaux agents.⁴⁴ Il faut cependant noter que, comme dans le cas de la polymérisation RAFT, le nitroxyde peut nécessiter une synthèse difficile et se limite généralement aux agents NMP disponibles commercialement ou bien aux groupes de recherche spécialisés dans ce type de polymérisation.⁵¹ Cette voie a été utilisée dans le cadre des travaux de recherche de cette thèse et sera rediscutée plus en détails dans le chapitre 2 (partie III.1.).

Il existe bien d'autres types de polymérisations n'utilisant pas de radicaux comme la polymérisation cationique, analogue à la voie anionique mais passant par des intermédiaires de type carbocations.⁵² La polymérisation par ouverture de cycle (ROP) est largement utilisée pour les lactones et carbonates cycliques.^{35,53,54} La ROP utilise un monomère cyclique ouvert par un macro-amorceur ω -fonctionnalisé (typiquement par un -OH) en présence d'un catalyseur. La polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) est aussi largement discutée dans la littérature dans le cadre de la synthèse de brosses de copolymères à blocs. Pour ces techniques le lecteur pourra se référer à la littérature.⁵⁵

En résumé, de nombreuses techniques de polymérisation existent et forment une solide plateforme pour synthétiser des BCPs, affichant toutes leurs propres avantages et inconvénients. Pour les BCPs à χ élevé et faible N, la voie anionique est largement utilisée dans la littérature pour le très bon contrôle qu'elle propose. Les méthodes RAFT et ATRP sont très polyvalentes et permettent parfois d'atteindre des dispersités < 1.1 . En comparaison, la NMP peut être choisie lorsque l'application nécessite l'absence totale de métaux ou de soufre.

III.5. Les limites du PS-*b*-PMMA

Le copolymère à blocs poly(styrene)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-*b*-PMMA) est le copolymère à blocs le plus étudié. Il présente notamment des énergies de surface proches entre le PS et le PMMA permettant un auto-assemblage perpendiculaire à condition que l'interface avec le substrat ait aussi des propriétés neutres.⁵⁶ La synthèse se fait en général par voie anionique en utilisant un amorceur de type base lithiée (*s*-butyllithium) (figure 17). Une des

premières sociétés à entreprendre l'utilisation de ce copolymère à blocs pour former des structures périodiques est IBM en 2007.⁵⁷

Grâce aux composantes entropique et enthalpique du paramètre de Flory-Huggins calculés par Russel *et al*²³, il est possible de calculer un χ de 0.04 à 20°C. A partir de ce χ on peut calculer le degré de polymérisation minimum pour avoir une séparation de phase en structure lamellaire :

$$N = \frac{10.5}{0.04} = 262$$

Sivaniah *et al.*³⁶ ont étudié des polymères PS-*b*-PMMA à la frontière entre phase lamellaire et désordonnée. Avec un N de 274 ($\bar{M}_n = 28\ 000$ g/mol) ils ont obtenu des lamelles de 20 nm, proche de la limite de ce système (voir figure I-19).

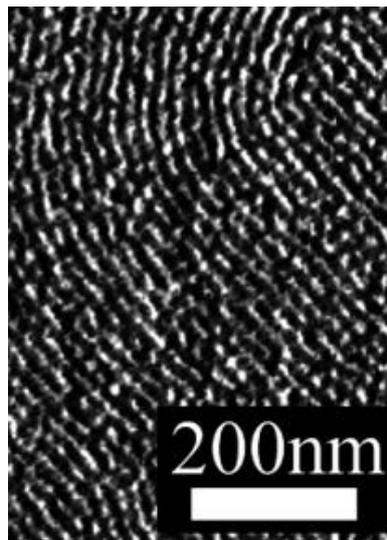


Figure I-19 : Image AFM du copolymère PS_{15K}-*b*-PMMA_{13K}. Sivaniah *et al.*³⁶

Pour la prochaine génération de semi-conducteur cette résolution est trop basse et d'autres systèmes capables de se séparer à plus faible N ont été imaginés.⁵⁸ Pour accéder à des tailles de périodicité plus petites, d'autres couples présentant un paramètre de Flory-Huggins plus élevé ont été imaginés. Ces copolymères présentant une forte incompatibilité entre leurs deux phases sont dits « high- χ ».

III.6. Les copolymères à blocs « high- χ »

Plusieurs méthodes existent pour augmenter le paramètre d'incompatibilité. Il est par exemple possible par modification chimique de moduler la balance hydrophile / hydrophobe sur une même base de polymère. Plusieurs exemples sont discutés dans une première partie.

D'autres types de monomères sont ensuite présentés. Ces derniers utilisent des monomères très hydrophiles comme le polyoxyde d'éthylène (PEO) ou le polyacide lactique (PLA) et hydrophobes comme le poly(4-*tert*butylstyrène) (PtBS) ou le polycyclohexyléthylène (PCHE).

La balance hydrophile-hydrophobe n'est pas le seul paramètre important gouvernant la force de ségrégation. D'autres monomères plus originaux ont aussi été explorés, certains sont présentés dans une troisième partie. Enfin, l'intégration de silicium dans les copolymères pour créer du contraste de gravure est discutée à travers plusieurs exemples.

III.6.1. Augmentation de χ par modification chimique

Pour toutes les raisons précédemment avant, Le PS-*b*-PMMA a servi de base pour créer de nouveaux copolymères présentant un paramètre de Flory-Huggins plus élevé. Le PS hydrogéné ou PCHE a été proposé en 2003 par Cochran et Bates comme alternative saturée au styrène.⁵⁹ L'équipe de Hillmyer¹⁷ s'est basée sur ces travaux pour proposer un BCP (PCHE-*b*-PMMA) (cf. figure I-20).

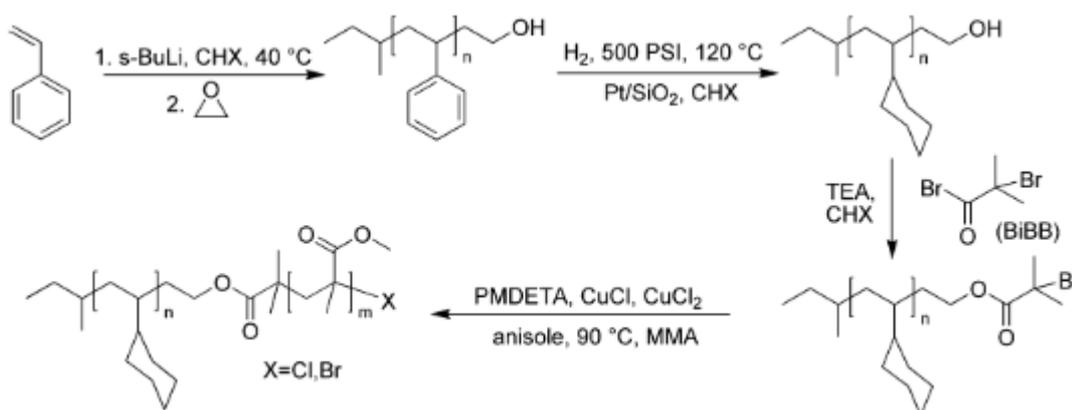


Figure I-20 : Synthèse du copolymère PCHE-*b*-PMMA. Hillmyer & coll.¹⁷

L'équipe a ainsi synthétisé des copolymères de masses molaires allant de 4,9 à 30,6 kg/mol. Le plus petit copolymère symétrique (4,9 kg/mol) a ainsi montré un assemblage dont la périodicité

est de 9 nm. Le paramètre de Flory-Huggins mesuré par détermination de l'ODT *via* rhéologie est de 0.18 à 150°C.

La même stratégie a été utilisée en 2015 par la même équipe associant cette fois un bloc PEO au bloc PCHE. Le bloc PEO présentant une hydrophilie supérieure au MMA, un paramètre d'interaction plus élevé était attendu. Mesuré par rhéologie les auteurs ont obtenu $\chi = 0.22$. Les films structurés, reportés sur la figure I-21, ont par la suite été infiltrés par des précurseurs métalliques qui se logent spécifiquement dans la phase PEO. Cette dernière propriété, utile pour former des masques durs, est discutée dans la partie III.6.4 de ce chapitre.

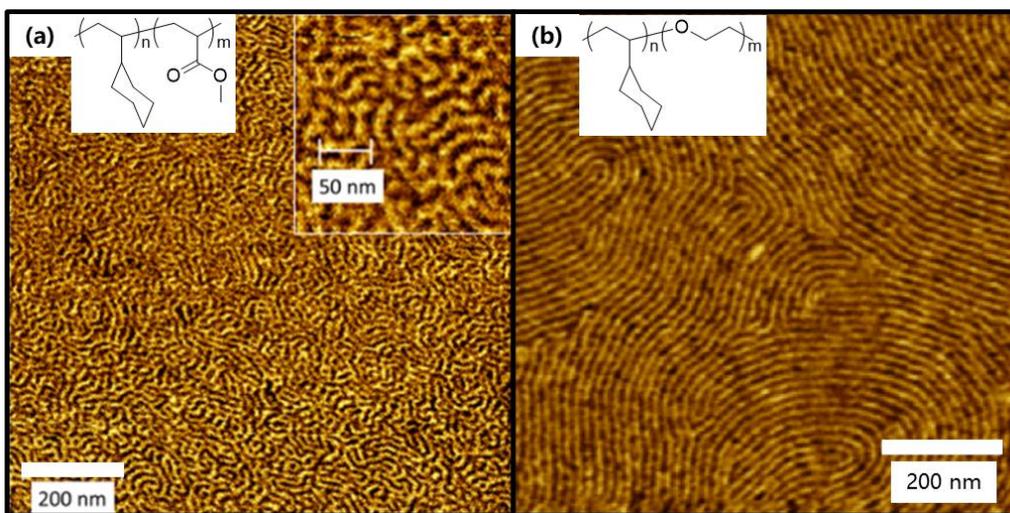


Figure I-21: Images AFM de films minces de : (a) PCHE-*b*-PMMA 10.3 KDa à structure lamellaire présentant des période de 14.8nm¹⁷ (b) PCHE-*b*-PEO 5.9 KDa, lamelle de période ~19nm.³⁰

Zhang et al.⁶⁰ ont synthétisé par RAFT et ATRP des copolymères à blocs polyacrylate et polyméthacrylate de méthyle -*bloc*- polystyrène / poly(*tert*butylstyrène). Dans cette publication il a été proposé de réduire le bloc polyméthacrylate de méthyle afin de mener à des dérivés présentant des alcools pendants (*cf.* figure I-22).

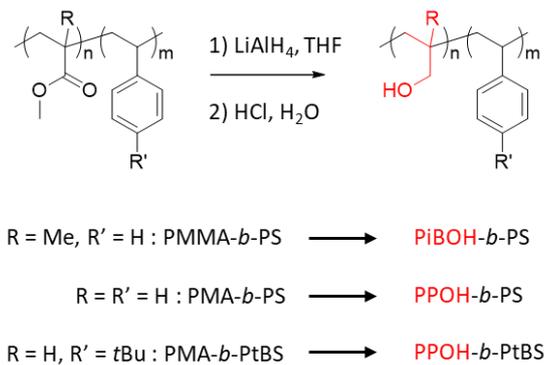


Figure I-22 : Synthèse des BCP PiBOH-*b*-PS, PPOH-*b*-PS et PPOH-*b*-PtBS

- PiBOH-*b*-PS : des polymères ayant une masse molaire allant de 2.1 kDa à 30.7 kDa ont été synthétisés. Le plus petit polymère présentant un auto-assemblage (2.6kDa) a montré un pitch de 7.2 nm en structure lamellaire.
- PPOH-*b*-PS : trois polymères de structures hexagonale sont présentés avec un pitch allant de 7.3 à 7.5nm pour des masses molaires entre 2.2 et 2.8 kDa.
- PPOH-*b*-PtBS : L'incorporation d'un groupement *tert*-butyle permet d'auto-assembler les polymères à χ_N encore plus faible. Des périodes de 6.5 nm ont pu être observées en structure hexagonale (cylindrique).

Les paramètres d'interaction ont été estimés par mesure de l'ODT : $\chi_{\text{PiBOH-}b\text{-PS}} \sim 0.29$, $\chi_{\text{PPOH-}b\text{-PS}} \sim 0.37$ et $\chi_{\text{PPOH-}b\text{-PtBS}}$ estimé comme étant >0.3 . Les auteurs pensent pouvoir appliquer cette stratégie de réduction à d'autres BCP contenant des polyacrylamides ou des polyesters.

III.6.2. Modulation de χ : incorporation d'atomes d'oxygène

L'oxygène, grâce à la polarité de la liaison C-O, peut créer des interactions électrostatiques ou participer à des liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires. Ces forces permettent de jouer sur la balance hydrophile-hydrophobe en modulant la polarité de chaque bloc. Par exemple, le dibloc PS-*b*-PEO présenté par Cochran et Bates présente un $\chi(150^\circ\text{C}) = 0.05$.⁶¹ Depuis, le PEO a été proposé avec d'autres blocs plus hydrophobes que le PS, comme le PCHE présenté plus haut ($\chi_{\text{PCHE-PEO}} = 0.22$) ou encore le polyisoprène (PI) ($\chi_{\text{PI-PEO}} = 0.15$).³⁰

Durand et al.³³ ont synthétisé plusieurs copolymères à blocs par polymérisation anionique : poly(styrene-*b*-trimethylsilylstyrene) (PS-*b*-PTMSS) et poly(styrene-*b*-pentamethyl disilylstyrene) (PS-*b*-PDSS). Ils ont ensuite substitué le PS avec un bloc poly(4-methoxystyrene) (PMOS_t) (cf. figure I-23).

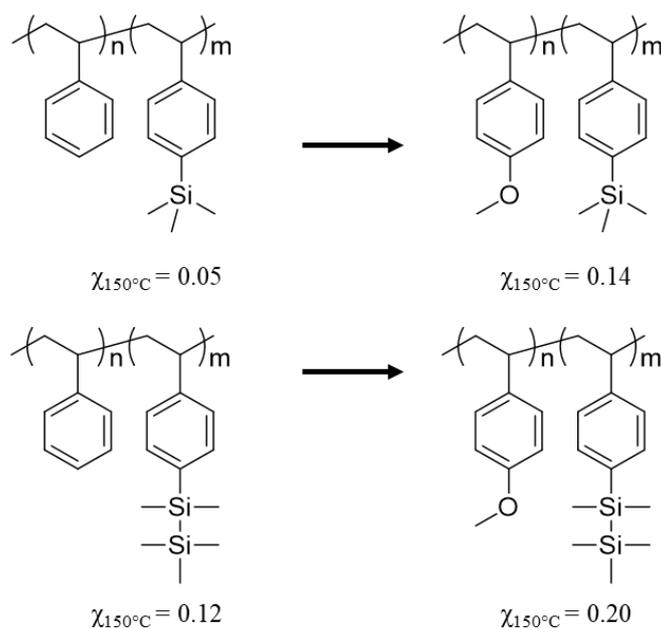


Figure I-23 : En haut PS-*b*-PTMSS et PMOS_t-*b*-PTMSS. En bas PS-*b*-PDSS et PMOS_t-*b*-PDSS. Les valeurs de χ sont reportées pour chaque BCP.

La mesure des paramètres d'interaction par SAXS montre une augmentation induite par l'ajout d'un groupement méthoxy. Les auteurs remarquent que cette propriété additive des groupements peut être utilisée pour guider le design de BCP styréniques à haut χ .

L'équipe de Gopalan⁶² s'est focalisée sur l'utilisation de dérivés styréniques de type phénol. Ils ont montré qu'un copolymère poly(styrene-*b*-4-hydroxystyrène) (PS-*b*-P4HS) synthétisé par voie anionique pouvait montrer des périodicités aussi petites que 11.8 nm. Le 4-hydroxystyrène n'étant pas compatible avec des conditions anioniques en plus d'être sujet à de l'auto-polymérisation, un dérivé précurseur a été utilisé. Ce dérivé est un phénol protégé par un acétal 4-(2-tetrahydropyranloxy). Il est d'abord copolymérisé puis déprotégé en milieu acide pour mener au copolymère PS-*b*-P4HS (cf. figure I-24).

Un des problèmes notés sur ces dérivés polyhydroxystyrène est leur T_g autour de 170-180°C. De plus, Sipos et al.⁶³ ont décrit que le polyhydroxystyrène est sujet à des réactions de

réticulation à haute température. En considérant des températures de recuit thermique efficaces à $T_{\text{recuit}} = T_g + 40^\circ\text{C}$, de telles températures rendent donc délicat l'auto-assemblage par cette méthode.

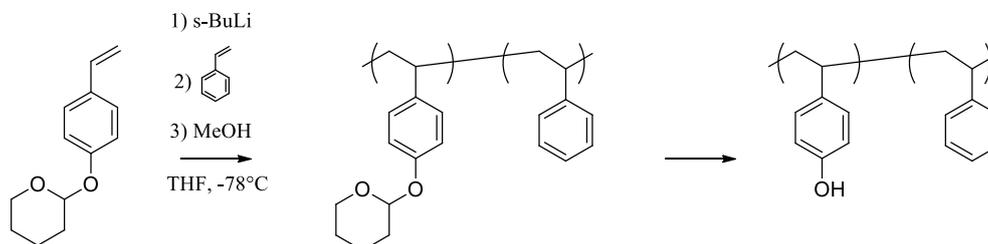


Figure I-24 : Synthèse du PS-*b*-P4HS à partir du dérivé Styrène-OTHP

La même équipe a montré qu'un effet isomère pouvait répondre à cette dernière problématique. En proposant un polymère P3HS à la place du 4HS, les auteurs ont montré que la T_g était diminuée d'environ 20°C . Un copolymère P3HS-*b*-PtBS poly(3-hydroxystyrène-*b*-4-*tert*butylstyrene) a été synthétisé et a montré un pitch aussi petit que 8.8 nm en structure lamellaire.⁶⁴

Kwak et al.⁶⁵ ont supposé que l'utilisation d'un styrène portant deux groupes hydroxyles mènerait à un paramètre d'interaction encore plus élevé. En utilisant un précurseur 3,4-diméthoxystyrène (DMOS) ils ont pu synthétiser par RAFT un dibloc PDMOS-*b*-PS. Les groupements methoxy sont ensuite déprotégés par un traitement au tribromure de bore (BBr_3). Ce dibloc a montré des périodes d'une taille inférieure à 6 nm pour une masse de 2150 g/mol. Le paramètre d'interaction, mesuré par SAXS, a été relevé à une valeur exceptionnellement élevée de 0.7 à 150°C .

Toujours par polymérisation RAFT, Russel & coll.⁴⁶ ont utilisé du solketal methacrylate (SM) pour synthétiser un copolymère PSI-*b*-PS (cf. figure I-25). Le PSM est en réalité un diol protégé par un groupement acétal. L'équipe a ainsi étudié les variations du paramètre de Flory-Huggins en fonction du taux de déprotection.

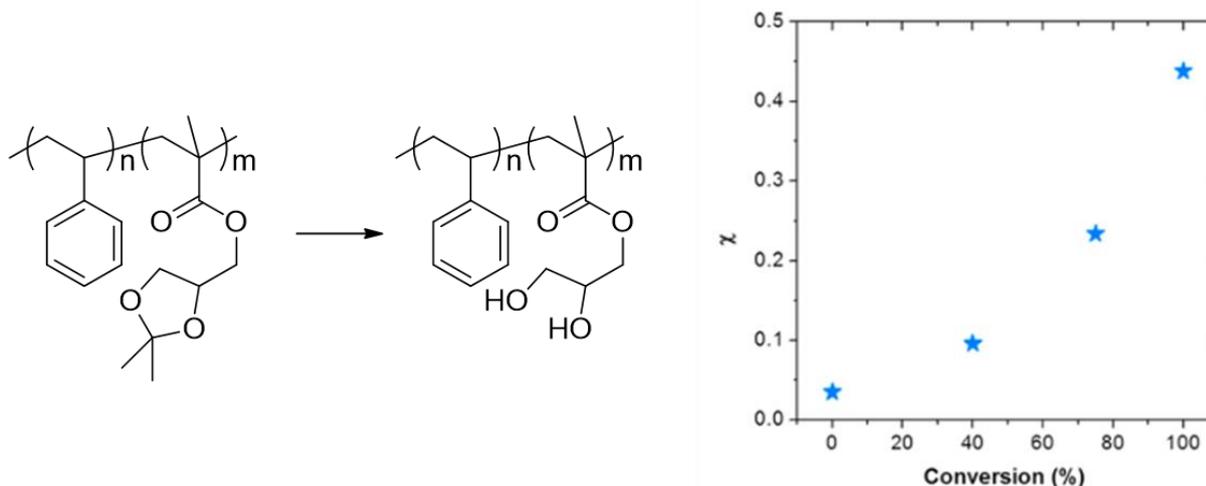


Figure I-25 : Structures des BCPs PS-b-PSM et PS-b-PGM après déprotection. Le graphique représente le paramètre d'interaction mesuré en fonction du taux de déprotection

Le paramètre d'interaction entre les deux structures est multiplié par 13 en passant de 0.03 à 0.44 à 25°C. Le PS-PGM a ainsi permis la formation de structures lamellaires très petites affichant une période de 5.5 nm.

L'incorporation d'atomes d'oxygène dans les structures est une méthode largement utilisée pour augmenter les paramètres d'interaction. Les groupements hydroxyles, très hydrophiles permettent en outre d'augmenter de façon spectaculaire ce paramètre. Cependant ces groupements sont la plupart du temps protégés car représentant des pièges à anions ou à radicaux lors des synthèses. Les acétals sont un moyen simple et rapide d'accéder à des déprotections faisant appel à de la chimie douce (HCl/H₂O) mais nécessitent de synthétiser les monomères. Les dérivés méthoxy sont plus accessibles mais nécessitent une déprotection avec des acides de Lewis très réactifs.

III.6.3. Copolymères à blocs originaux

D'autres copolymères à blocs synthétisés à partir monomères portant des atomes d'azote ou de fluor ou encore biosourcés ont mené à des diblocs plus originaux et leurs auto-assemblages ont été étudiés.

La polyvinylpyridine est un groupement largement utilisé dans la littérature pour former des copolymères diblocs^{66,67} ou triblocs.^{40,68,69} Sous forme de 2-vinylpyridine ou bien 4-vinylpyridine les copolymères PS-*b*-P2VP et PS-*b*-P4VP peuvent être synthétisés par voie anionique. Il est intéressant de noter que deux copolymères comparables de PS-*b*-P2VP et PS-*b*-P4VP ne présenteront pas les mêmes températures d'ordre-désordre, plus élevée dans le cas de la P4VP. La position de l'azote dans le cycle en position 4 induit une plus grande polarisation de la molécule, le bloc s'en trouve rigidifié par des interactions de type électrostatiques. Ces forces se retrouvent dans le paramètre d'interaction, mesuré par Zha et al. et recalculé dans un volume de référence de 118Å³ : $\chi_{\text{PS-P2VP}} = 0.07$ $\chi_{\text{PS-P4VP}} = 0.27$ à 150°C.

Plus tard Sweat et al.⁶⁶ ont synthétisé un copolymère à blocs PtBS-*b*-P2VP par polymérisation anionique. Des lamelles de 9.6 nm visibles sur les images figure I-26 ont été obtenues et $\chi_{\text{PtBS/P2VP}} (150^\circ\text{C}) = 0.11$.

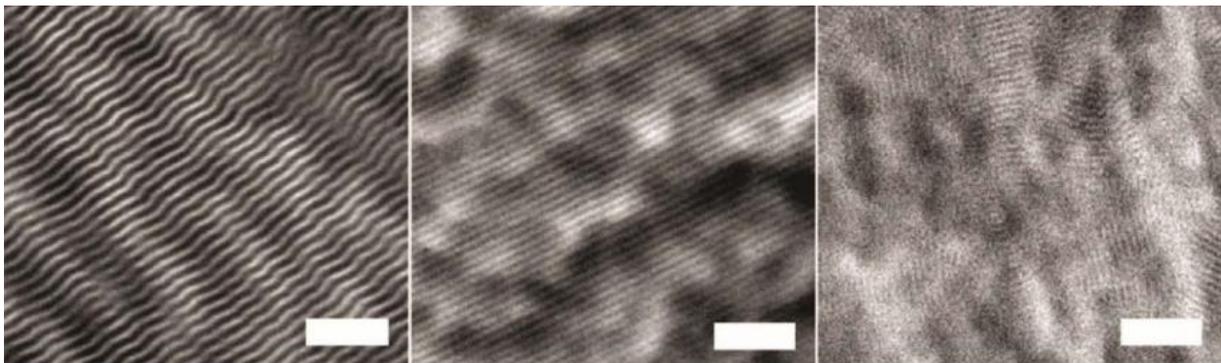


Figure I-26 : Images SEM de PtBS-*b*-P2VP symétriques présentant une structure lamellaire. De gauche à droite $Mn_{\text{BCP}} = 8.9$ kDa, 6 kDa et 4.8 kDa. La barre de mesure représente 100 nm. Sweat et al⁶⁶.

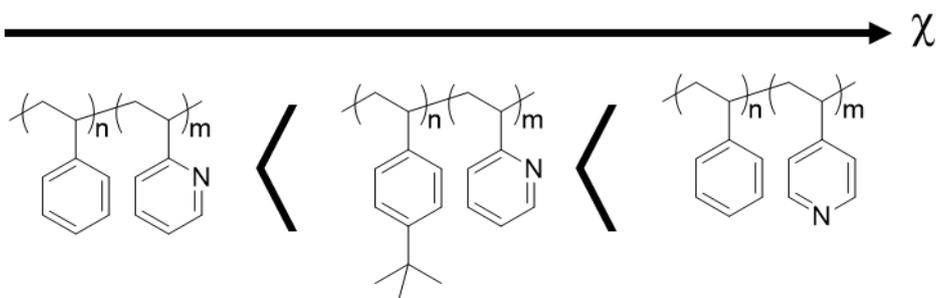


Figure I-27 : Ordre des paramètres d'interaction des dérivés PVP.

Des molécules biosourcées sont aussi à l'étude notamment au travers de sucres tels que des oligosaccharides. Associé à un bloc silylé TMSS très hydrophobe, des cylindres d'une taille critique de 5 nm et des périodes de 11.4 nm ont pu être observées.⁷⁰ Borsali & coll., spécialisés dans l'utilisation de molécules biosourcées, ont utilisé de l'amylose (Mal) fonctionnalisée avec un groupement propargylique (cf. figure I-28).^{71,72} D'un autre côté, du polystyrène synthétisé en conditions anioniques est fonctionnalisé avec un groupement azoture en bout de chaîne. Un couplage par chimie 'clic' catalysée par CuBr/PMDTA permet ensuite la synthèse d'un copolymère à blocs Mal-*b*-PS. La répulsion entre les blocs a permis la formation de domaines d'environ 10 nm pour un peu plus de 40 unités de répétition.

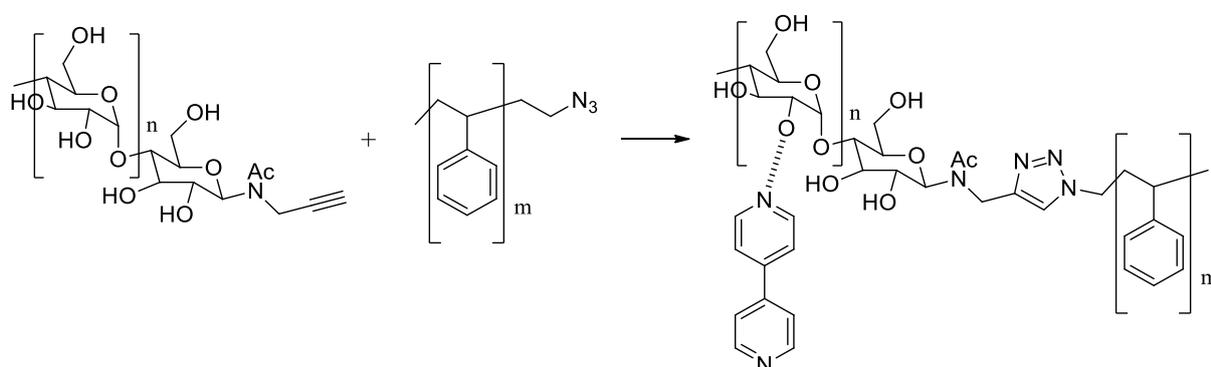


Figure I-28 : Synthèse du copolymère Mal-*b*-PS. La bipyridine forme des liaisons supramoléculaires dans le bloc amylose.

L'ajout de bipyridine (bipy) complexant les sucres permet la formation d'une structure supramoléculaire. Cette complexation induit un changement du produit χ_N tout en modifiant la fraction volumique du bloc : Mal₁₈-*b*-PS₃₇ (avec 18 et 37 les degrés de polymérisation de l'amylose et du PS, respectivement) forme des structures cylindriques alors que Mal₁₈(bipy)-*b*-PS₃₇ forme des lamelles.

Plus récemment, la même équipe a synthétisé des poloxamères dont un des blocs a été remplacé de façon à être biosourcé.⁷³ Les poloxamères sont des copolymères triblocs amphiphiles composés d'un bloc central d'oxyde de propylène (PPO) et de deux blocs externes de PEO. Les auteurs ont ainsi remplacé les blocs externes par des oligosaccharides de type maltose. Ces copolymères Mal-*b*-PPO-*b*-Mal se sont montrés capables de former des structures lamellaires, cylindriques et sphériques avec des périodes aussi petites que 6.4 nm signe d'un paramètre d'interaction élevé. Dans la même idée, Isono *et al.* ont synthétisé un tribloc totalement biosourcé de type rigide-*b*-flexible-*b*-rigide en utilisant du δ -decanolactone en bloc central en

conservant des unités Mal pour les extrémités.⁷⁴ Des BCPs linéaires et branchés ont été créés et ont formés des structures où $L_0 < 14$ nm pour le tribloc linéaire. Ces travaux sont notamment destinés à démontrer que des structures très fines peuvent aussi être obtenues à partir de dérivés entièrement biosourcés.

Une autre voie pour obtenir des copolymères haut- χ consiste en l'utilisation de polymères fluorés. La stabilité thermique des polymères induite par la force des liaisons C-C et C-F associée à la faible énergie de surface issue de la faible polarisabilité du fluor et des liaisons C-F a fait de ces polymères des matériaux d'intérêt.⁷⁵ Le plus gros exemple est le polytétrafluoroéthylène (PTFE), aussi appelé Teflon, largement commercialisé pour ses propriétés antiadhésives.

De plus, les auto-assemblages des polymères impliquant une interdiffusion des chaînes lors de leur séparation de phase, les polymères fluorés ont été vus comme une opportunité de permettre un « glissement » facile des chaînes entre elles. Dans cette optique, Wang et al. ont notamment proposé un poly(pentadecafluorooctylmethacrylate)-*bloc*-poly(hydroxystyrène) (PPDFMA-*b*-PHS). Ce copolymère à blocs présentant un χ très élevé de 0.48 à 150°C s'est ainsi montré capable de s'auto-assembler en moins d'une minute sous l'effet d'un recuit thermique à basse température (80°C).⁴⁸

Les réactions de type anionique avec ajout séquentiel de monomère sont peu décrites dans le cadre de copolymères fluorés ; ainsi certains se font par modification chimique post-polymérisation. Par exemple, Ren et al.⁷⁶ ont modifié un copolymère PS-*b*-PI avec un précurseur de carbène $:CF_2$ pour obtenir un polyisoprene fluoré (FPI) (cf. Figure I-29).

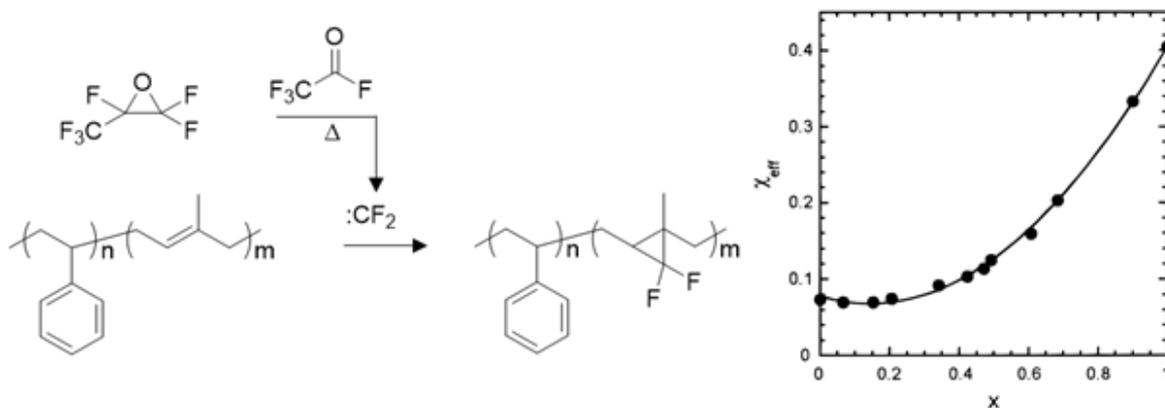


Figure I-29 : Modification chimique du bloc PI et χ calculé en fonction du taux de modification (x).

Ici aussi, le paramètre d'interaction a été calculé en fonction du taux de modification *i.e.*, de fluoration du PI dans ce cas. Il est intéressant de noter que χ diminue à un certain pourcentage de modification avant d'augmenter de nouveau. La courbe montre que la modification rend tout d'abord le FPI plus miscible dans le PS avant de permettre une meilleure séparation. Par ODT ils ont pu mesurer $\chi_{\text{PS-FPI}}(150^\circ\text{C}) = 0.33$ à 100% de modification.

Jo et al.⁷⁷ ont quant à eux modifié un copolymère poly(styrène-*b*-*tert*-butylacrylate) (PS-*b*-PtBA) pour y incorporer un groupement trifluoroethyl (*cf.* Figure I-30). Le copolymère ainsi obtenu a permis de créer des structures de 10 nm de période. Les auteurs notent cependant l'impossibilité d'obtenir des films homogènes de leur plus petit BCP PS-*b*-PTFEA de 6.3 et 8.2 kDa à cause du démouillage rapide du film sur le substrat.

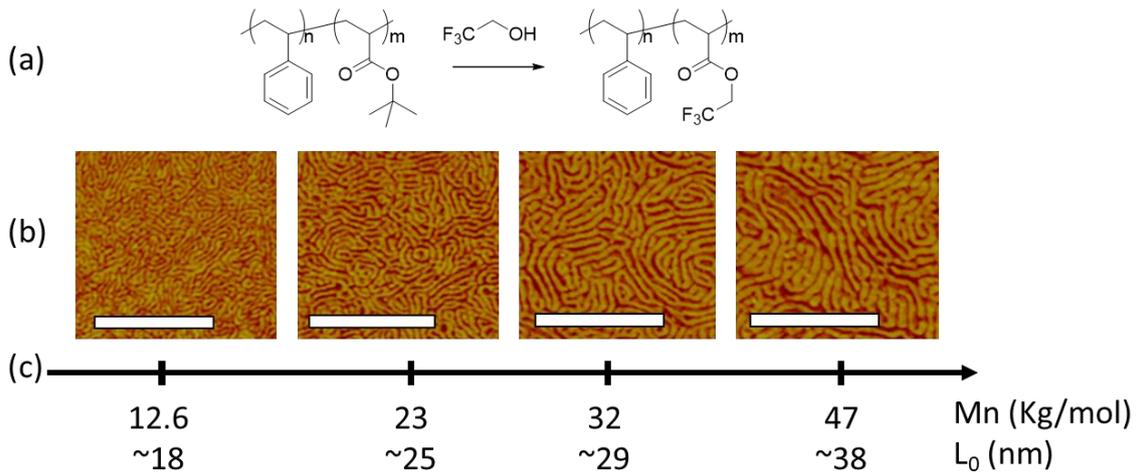


Figure I-30 : (a) Modification chimique du BCP PS-*b*-PtBA. (b) Images AFM de BCP auto-assemblé en lamelles et (c) correspondance entre masse molaire et période mesurée. Images issues de Jo et al.⁷⁷

Cummins et al. ont utilisé un dérivé polyméthacrylate de 2-fluoroéthyl (P2FEMA) sans observer de démouillage à grande échelle sur substrat de silicium.⁷⁸ Les auteurs ont montré que le copolymère PS-*b*-P2FEMA s'auto-assemblait très rapidement (60s sous recuit solvo-thermique) et pouvait former des structures d'environ 15 nm de période grâce à son paramètre d'interaction de 0.13 à 150°C. La phase fluorée pouvant aussi complexer des particules d'aluminium, les auteurs ont pu former un masque dur, propriété souvent obtenue grâce au silicium et présentée dans la partie suivante.

III.6.4. Le silicium et les masques durs

En nanolithographie, l'intérêt ne se porte pas seulement sur des blocs permettant une séparation de phase à faible degré de polymérisation. Pour pouvoir transférer le motif sur le substrat il faut aussi que les blocs présentent un contraste élevé en gravure.

Dans le cas du PS-*b*-PMMA Aissou et al.⁷⁹ ont utilisé un rayonnement UV suivi d'un rinçage pour retirer sélectivement le PMMA. A partir d'une structure cylindrique ils ont ainsi pu créer un masque poreux fait de PS (cf. Figure I-31 (a)). A travers ce masque fait sur wafer de silicium, une fine couche de SiO₂ peut être gravée au moyen d'un plasma HBr ou CF₄ (cf. Figure I-31 (b)).

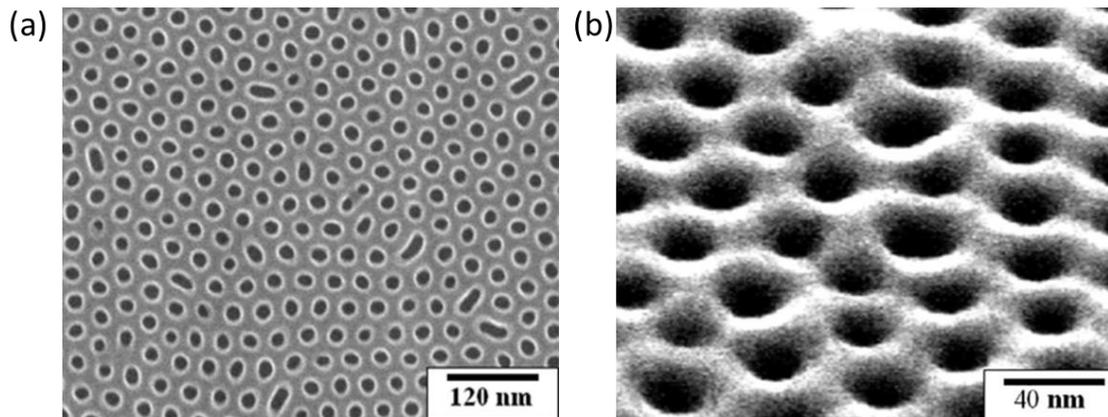


Figure I-31 : Image SEM de (a) structure cylindrique poreuse de PS après retrait du PMMA et (b) substrat de Si après gravure à travers la structure (a). Aissou et al.⁷⁹

Cependant la similarité chimique entre le PS et le PMMA limite le contraste lors des procédés de gravure.⁸⁰ Augmenter l'épaisseur du film permettrait en théorie d'augmenter le contraste cependant, une épaisseur trop importante de film n'est pas favorable à l'auto-assemblage. D'autre part, un faible contraste mêlé à un film trop mince limite les résolutions atteignables par gravure.

Les oxydes métalliques présentent nativement un contraste élevé en gravure par rapport à des équivalents purement organiques. C'est pourquoi l'infiltration sélective de précurseurs d'oxydes métalliques dans le PMMA a été proposée comme moyen d'augmenter le contraste entre les blocs.

Par infiltration séquentielle Singh et al. ont inséré du trimethylaluminium (TMA) dans le PMMA.⁸⁰ L'oxydation de l'aluminium infiltré suivie de la gravure du copolymère leur ont permis de créer des structures faites d'alumine. Ces structures, reportées figure I-32, ont montré une rugosité de bord de ligne (*i.e.*, des structures mieux définies) bien inférieure à un copolymère PS-*b*-PMMA où le PMMA a été retiré.

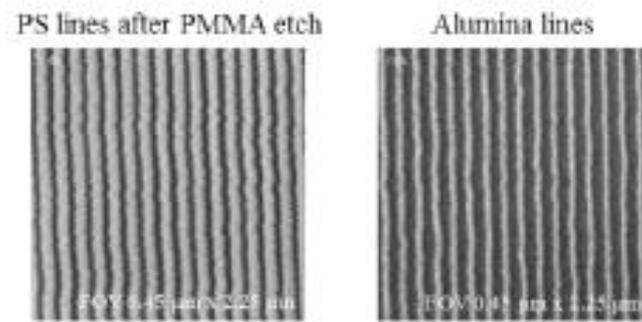


Figure I-32 : Images SEM de lamelles de PS après gravure du PMMA (à gauche) et lamelles d'alumine à partir de PS-PMMA(TMA)

Dès 1973, Roberts décrivait l'utilisation de polyméthylcyclosiloxanes servant de couche résistante à la gravure.⁸¹ De par son intégration aisée dans les structures organiques et sa capacité à former des réseaux Si-O-Si sous conditions oxydantes, le silicium est un élément de choix pour augmenter le contraste de gravure⁸² en plus d'augmenter le paramètre d'incompatibilité entre les blocs.³³

Ainsi Gopalan & coll.⁸³ ont synthétisé un PS-*b*-PMMA comprenant un PMMA modifié par des silesquioxanes polyédriques (PMA(POSS)).

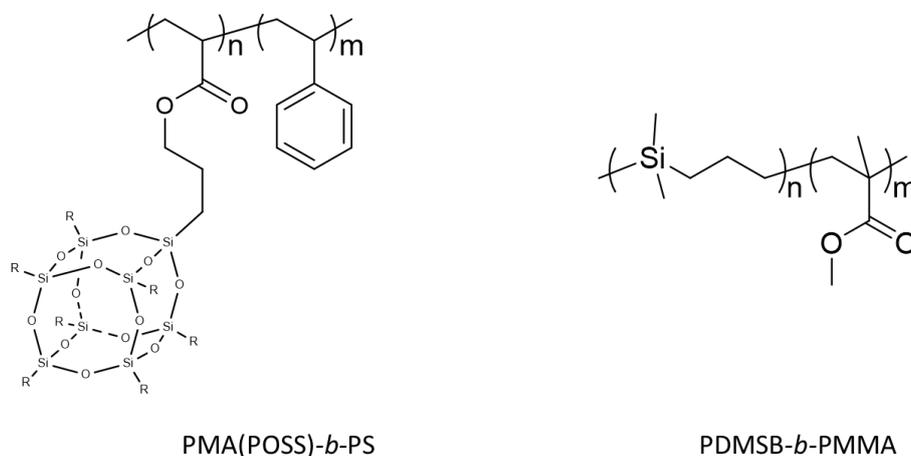


Figure I-33 : Structure des copolymères à blocs PMA(POSS)-*b*-PS et PDMSB-*b*-PMMA

Le monomère diméthylsilacyclobutane (DMSB) a aussi été proposé au sein du LCPO, montrant un exemple d'ouverture de cycle en polymérisation anionique.⁸⁴⁻⁸⁷ Le comportement semi-cristallin du bloc carbosilane a été utilisé afin de promouvoir une séparation de phase très

ordonnée à longue portée sur des substrat pré-gravés. Associé à du PMMA, le PDMSB a montré une vitesse de gravure 15 fois inférieure face à un plasma oxygène.

Les polymères présentés par Durand et al. (cf. partie III.6.2) ont aussi été conçus pour répondre aux besoins de contraste en gravure. Comme attendu, la gravure s'est montrée plus lente sur les dérivés silylés du fait de la formation d'un réseau inorganique de SiO₂ (cf. figure I-34). Il est aussi décrit que le paramètre d'interaction est sensible à la présence de silicium dans les structures ($\chi_{PS-PTMSS} < \chi_{PS-PDSS}$ et $\chi_{PMOST-PTMSS} < \chi_{PMOST-PDSS}$).

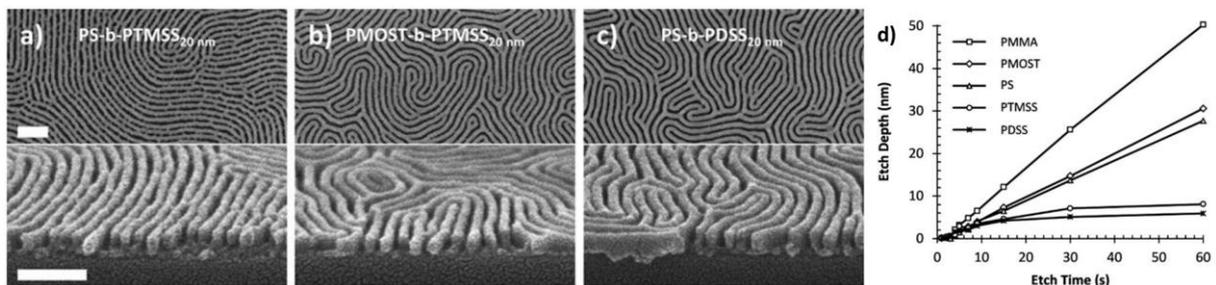


Figure I-34 : Copolymères à blocs après plasma CO₂ : a) PS-b-PTMSS, b) PMOST-b-PTMSS, c) PS-b-PDSS. La périodicité des structures est de 20nm. d) Profil de gravure des homopolymères face au plasma. Durand et al.³³

Cushen et al.⁸⁸ ont réutilisé le bloc PTMSS et l'on associé à du PLA, plus hydrophile. La synthèse est rendue possible en terminant un PTMSS⁻Li issue d'une synthèse anionique avec de l'oxyde d'éthylène. Le polymère terminé par un OH amorce ensuite du lactide. Ce copolymère amphiphile a montré des pitchs de 12.1 nm en morphologie cylindrique. Par SAXS en utilisant la théorie du champ moyen ils ont pu mesurer $\chi_{150^{\circ}\text{C}} = 0.411$.

Plus récemment l'équipe de Gopalan, qui étudie de près les dérivés PHS, a synthétisé un PDMS-b-PHS par déprotection d'un groupement -OTHP⁸⁹. Un polymère de 2.9 kDa a montré des lamelles présentant une période de 7.4 nm.

En associant ces deux derniers exemples il est possible d'obtenir un copolymère présentant un très haut degré d'incompatibilité : le PDMS-b-PLA qui a été décrit à plusieurs reprises dans la littérature^{35,90,91}. Rodwogin et al. ont notamment assemblé un tribloc PLA-b-PDMS-b-PLA de 9.4 kDa pour obtenir des lamelles dont la taille n'est pas donnée mais que l'on peut estimer à 10 nm de période sur les images SEM.³⁵

III.6.5 : Perspectives : Les limites prédictives des BCPs

Pour atteindre des tailles critiques extrêmement petites, les co-oligomères à blocs ont été investigués. Siepman *& coll.* ont exploré la limite des systèmes ségrégués et ont conceptualisé le système parfait menant à la plus petite taille possible en utilisant des modèles informatiques^{92,93}. Les oligomères à blocs amphiphiles, agissant tels des molécules à l'interface entre tensioactif non-ionique et copolymère à blocs ont prédit des structures lamellaires et cylindriques de 3 et 2.1 nm, respectivement. La théorie du champ moyen appliquée à ces oligomères a mené à une valeur de χ de 4.3 à 150°C, soit six fois plus élevée que pour le PS-*b*-PDHS, un des paramètres d'interaction les plus élevés relevés pour un copolymère dibloc.

Pour valider les modèles prédictifs ne prenant pas en compte la dispersité des chaînes synthétisées par voies conventionnelles, Van Genabeek *et al.*⁹¹ ont synthétisé des oligomères diblocs *oligo*(acide lactide)-*b-oligo*(diméthylsiloxane) (*o*LA-*b-o*DMS) et triblocs *o*LA-*b-o*DMS-*b-o*LA via synthèse organique par étapes. Cette synthèse très contrôlée a permis d'obtenir des oligomères présentant une dispersité exceptionnellement proche de 1. Notamment un *o*DMS-*b-o*LA ($N = 32.6$) ayant montré une séparation de phase de morphologie lamellaires de période ~ 6.8 nm, mesurée par SAXS. En comparaison, un BCP comparable mais polydispersé ($\mathcal{D} = 1,15$), d'une masse de 2.5 kg/mol ($N = 33.5$), est quant à lui resté désordonné. D'une manière générale il a été montré que le degré d'organisation des nanostructures était supérieur pour les oligomères monodispersés que pour leurs analogues. Possiblement grâce à une meilleure conformation moléculaire, autrement dit l'auto-assemblage est soumis à moins de stress stérique imposé la différence de longueur des chaînes. Aussi, la température d'ordre-désordre des structures auto-assemblées issues d'oligomères polydispersés s'est montrée plus élevée, suggérant des structures plus stables pour des valeurs de χN faibles.

Cependant, une publication de Hawker *and coll.* accompagnant ce travail a montré une tendance inverse dans le comportement des ODT pour des oligomères *o*DMS-*b-o*MMA. L'équipe a montré que les co-oligomères polydispersés présentaient une ODT plus basse que leurs analogues monodispersés.⁹⁴ Ces deux résultats en contradiction supposent que le comportement des BCPs à faible N n'est pas complètement compris et que les effets des groupements terminaux, des interactions intermoléculaires et des cas non-idéaux (asymétrie conformationnelle, validité des statistiques de chaîne Gaussienne à $N \rightarrow 1$) doivent être fortement considérés.

Ces études pionnières ne sont bien sûr pas destinées à pousser l'utilisation d'oligomères à blocs dans les puces électroniques de demain mais permettent d'étudier les effets de la dispersité sur l'auto-assemblage. Les progrès dans la synthèse contrôlée d'oligomères donnent ainsi l'opportunité de vérifier la validité de la théorie, montrant par là même que de nouvelles stratégies de synthèse seront nécessaires pour continuer à réduire les dimensions des BCPs.

IV. Les copolymères à blocs étudiés en auto-assemblage

Cette dernière partie bibliographique regroupe dans un tableau qui se veut le plus exhaustif possible la plupart des copolymères à blocs étudiés en nanolithographie. Les couples sont présentés avec leur paramètre d'interaction relevé dans la littérature, ainsi que les paramètres α et β permettant de recalculer χ à n'importe quelle température suivant la formule $\chi(T) = \alpha/T + \beta$ avec T en K. Les références ne renvoient pas toujours vers l'étude du copolymère en question mais vers la publication qui calcule χ dans le même volume de référence de 118 A³.

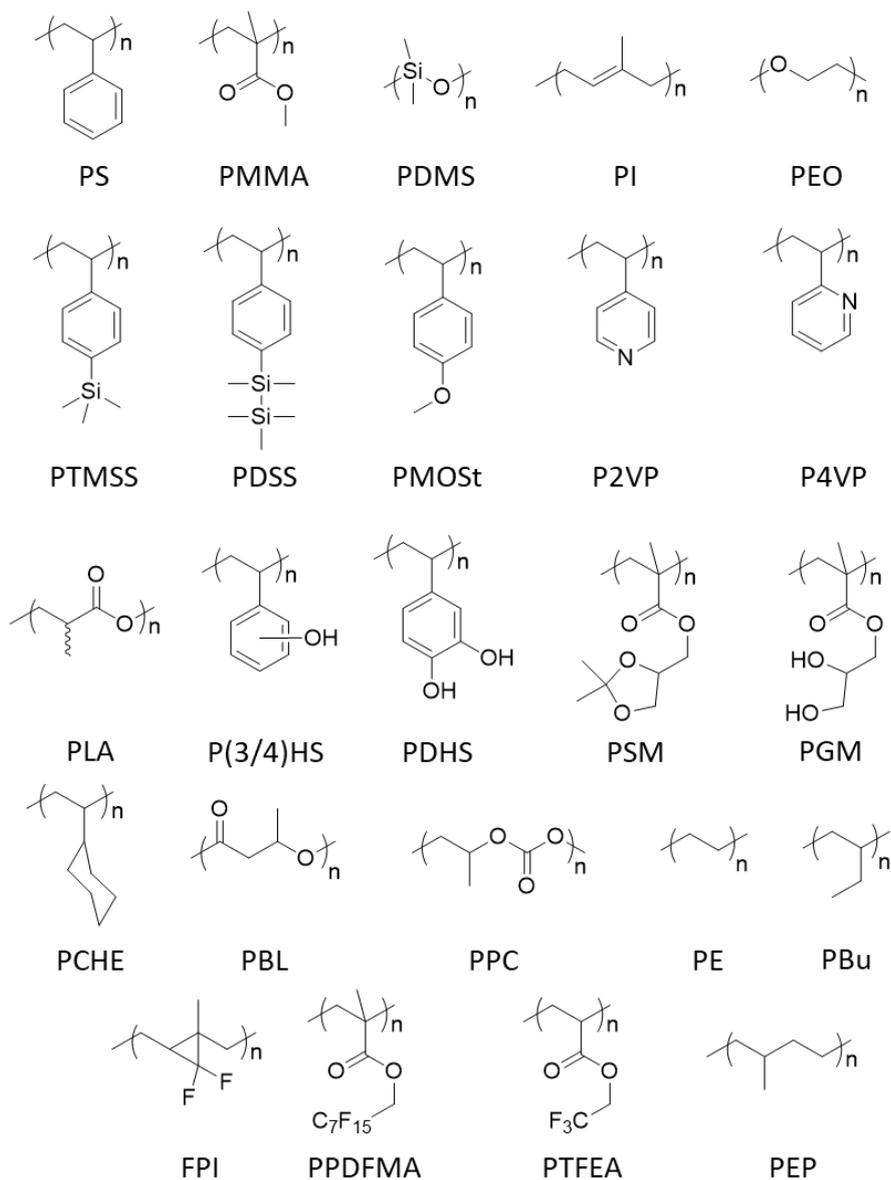


Figure 35. Structures des séquences de polymères utilisées dans les tableaux 3 et

Base	BCP	α	β	$\chi(150^{\circ}\text{C})$	Ref
Styrène	PS- <i>b</i> -PMMA	3.49	0.022	0.03	17
	PS- <i>b</i> -PLA	57.4	-0.061	0.075	17
	PS- <i>b</i> -P4VP	91.14	0.118	0.33	67
	PS- <i>b</i> -P2VP	45.4	-0.024	0.083	66
	PS- <i>b</i> -P4HS	4.39	0.109	0.119	62
	PS- <i>b</i> -PDHS	184.07	0.2845	0.720	65
	PS- <i>b</i> -PI	59.1	-0.071	0.069	17
	PS- <i>b</i> -PEO	29.8	-0.023	0.047	17
	PS- <i>b</i> -PI(F)	86	-0.074	0.129	76
	PS- <i>b</i> -PSM	4.69	0.0196	0.031	46
	PS- <i>b</i> -PGM	36.91	0.3144	0.402	46
	PS- <i>b</i> -PPC	126.4	-0.22	0.079	95
	PS- <i>b</i> -PBL	147.1	-0.291	0.057	54
Poly(cyclohexylethylene) (PCHE)	PCHE- <i>b</i> -PMMA	144	-0.162	0.178	17
	PCHE- <i>b</i> -PEO	192	-0.023	0.0224	30
	PCHE- <i>b</i> -PE	29.4	-0.0174	0.052	61
	PCHE- <i>b</i> -PBu	11.2	-0.0087	0.018	61
	PCHE- <i>b</i> -PEP	15.7	-0.0036	0.034	61

Tableau I-3 : Valeurs de α , β et χ à 150°C pour différents copolymères étudiés en auto-assemblage. Première partie regroupant les BCP styréniques et à base de PCHE.

Base	BCP	α	β	$\chi(150^\circ\text{C})$	Ref
Contenant du Silicium	PTMSS- <i>b</i> -PS	1.46	0.044	0.047	33
	PTMSS- <i>b</i> -PMOS _t	19.38	0.095	0.141	33
	PDSS- <i>b</i> -PS	8.02	0.096	0.115	33
	PDSS- <i>b</i> -PMOS _t	10.17	0.177	0.201	33
	PDMS- <i>b</i> -PS	32.6	0.033	0.11	17
	PDMS- <i>b</i> -PMMA	28	0.13	0.196	34
	PDMS- <i>b</i> -PI	43.6	-0.01	0.093	61
	PDMS- <i>b</i> -P3HS	33.491	0.3126	0.392	89
	PDMS- <i>b</i> -PLA	NA	NA	~1.1	35
	PTMSS- <i>b</i> -PLA	51.3	0.29	0.411	88
Autres BCP	PPDFMA- <i>b</i> -PHS	4.4	0.4742	0.485	48
	PS- <i>b</i> -PTFEA	30.86	0.16	0.233	77
	PtBS- <i>b</i> -PMMA	41.2	-0.044	0.053	16
	PtBS- <i>b</i> -P2VP	67.9	-0.0502	0.11	66
	PI- <i>b</i> -PEO	90	-0.0579	0.155	61
	PBu- <i>b</i> -PE	12	-0.0045	0.024	61
	PBu- <i>b</i> -PEP	4.9	-0.0005	0.011	61
	PE- <i>b</i> -PEP	8.9	-0.0162	0.005	61

Tableau I-4 : Valeurs de α , β et χ à 150°C pour différents copolymères étudiés en auto-assemblage. Deuxième partie regroupant les BCPs contenant du silicium et autres BCP observés.

V. Conclusion de l'analyse bibliographique

La fabrication de semi-conducteurs basée sur des techniques de photolithographie fait aujourd'hui face à des limites physiques difficiles à surpasser. En effet, la course à la réduction des dimensions des transistors se heurte aux limites techniques de la photolithographie UV 193 nm à immersion, bloquée au nœud 7 nm. Pour le nœud 5 nm, déjà en circulation depuis 2020, l'industrie s'est tournée vers l'EUV pour lesquels les prix des techniques de multi-patterning nécessaires aux prochains nœuds se révéleront certainement prohibitifs. Au-delà, les technologies de e-beam et ion-beam proposées sont principalement limitées par de longs temps de procédés, augmentant d'autant les coûts. La nano-impression représente une autre possibilité, s'affranchissant de ces problématiques de temps mais pose d'autres contraintes comme l'alignement du tampon ou le contact avec le substrat potentiellement source de contaminations.

Les copolymères à blocs sont aujourd'hui une voie prometteuse pour l'élaboration des semi-conducteurs de demain.⁹⁶⁻⁹⁸ La structuration des copolymères à l'échelle nanométrique sous forme de films permet de les utiliser comme masque pour des procédés de lithographie. Pour pouvoir accéder à des domaines de périodicité dans les structures toujours plus petites il est indispensable de travailler avec des polymères à faible degré de polymérisation (N). La séparation de phase étant dirigée par le produit χN où χ est le paramètre de Flory-Huggins (ou paramètre d'incompatibilité) ; pour obtenir des structures à faible N il faut augmenter χ .

Le PS-*b*-PMMA est le dibloc le plus étudié en auto-assemblage mais son faible χ (0.03 à 150°C) limite la taille des structures à environ 22 nm.⁵⁶ Pour franchir cette limite, des copolymères présentant un χ plus élevé ont été imaginés, ouvrant ainsi la voie à l'étude des copolymères à blocs high- χ . Beaucoup d'exemples sont présents dans la littérature, modulant χ par modification chimique, à base de monomères biosourcés ou bien associant deux blocs très différents.

Les périodes des structures formées peuvent être aussi petites que 6 nm^{65,91} ce qui représente plusieurs générations de nœuds technologiques d'avance pour la lithographie. Même si beaucoup de BCPs ont déjà été étudiés dans la littérature, ce domaine représente un vaste terrain d'expérimentation pour développer des copolymères originaux pouvant présenter un χ élevé et facilement synthétisables.

VI. Méthodologie et approche expérimentale

VI.1. Introduction

Le nombre très important de monomères disponibles commercialement en plus de ceux potentiellement synthétisables peut rendre flou le choix des blocs intéressants pour obtenir un copolymère à blocs présentant un paramètre d'interaction élevé. D'un point de vue prédictif, le paramètre de Flory-Huggins est difficile à estimer car beaucoup d'interactions sont à prendre en compte (forces de dispersion, rigidité des chaînes, interactions intermoléculaires). Cependant, il a été noté qu'en première approximation la valeur de χ suivait l'amplitude de la différence entre paramètres de solubilité de chaque bloc.^{58,89,99,100}

Le but de cette partie est d'introduire un modèle normalisé permettant de sélectionner des polymères afin d'obtenir des paramètres d'interaction très élevés. Ce modèle est développé à partir des valeurs de χ de copolymères à blocs reportés dans la littérature et corrélés avec leurs paramètres de solubilités. Ces derniers sont eux même présenté dans une analyse de contribution des groupes.

Ce modèle se propose de justifier le choix des copolymères à blocs qui seront synthétisés et étudiés dans les chapitres 2 et 3 de ce manuscrit mais aussi de permettre une meilleure compréhension du lien entre paramètres d'interaction et de solubilité.

VI.2. Les paramètres de solubilité

VI.2.1 Présentation

Les paramètres de solubilité des polymères sont largement utilisés dans l'industrie pour sélectionner la qualité d'un solvant pour un polymère. Hildebrand et Scott¹⁰¹ ont été les premiers à proposer un formalisme rendant compte de la qualité d'un solvant par l'intermédiaire de paramètres de solubilité.

Le paramètre de solubilité d'Hildebrand (δ) est défini comme la racine carré de la densité d'énergie de cohésion (*cf.* équation I-11). Celle-ci correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer une molécule de son état liquide à l'état gazeux dans lequel tous les liens maintenant l'état liquide sont rompus.

$$\delta = \sqrt{\frac{E_{coh}}{V}}$$

Équation I-11 : Paramètre de solubilité d'Hildebrand

Avec V le volume molaire et E_{coh} l'énergie de cohésion, δ s'exprime en $\text{MPa}^{1/2}$. Il est prédit que pour que deux composés soient miscibles, leurs paramètres de solubilité doivent être similaires et donc la différence entre eux faible. Le paramètre de solubilité peut être mesuré expérimentalement en relevant la valeur de l'énergie de cohésion (égale à l'énergie de vaporisation) en J/cm^3 .

Cependant le paramètre de solubilité total ne peut être pris en compte seul. Par exemple le nitrométhane et l'éthanol ont des valeurs de paramètre de solubilité d'Hildebrand quasi similaire (25.1 et 26.1 $\text{MPa}^{1/2}$, respectivement) mais leurs affinités chimiques sont très différentes. L'éthanol est soluble dans l'eau ce qui n'est pas le cas du nitrométhane.

C'est pour remédier à ces incertitudes que Hansen¹⁰² a proposé en 1967 une méthode qui prend en compte trois composantes dans l'expression du paramètre de solubilité : une composante atomique de dispersion (δ_d), une composante polaire due aux interactions dipôle-dipôle dictées par la polarité de la molécule (δ_p) et une dernière composante inhérente à la présence potentielle de liaisons hydrogène (δ_{hb}). Ces trois composantes permettent de situer chaque solvant dans une représentation tridimensionnelle et ainsi de quantifier les différents types d'interactions. Le paramètre de solubilité d'un polymère peut ensuite être déterminé en testant la solubilité du polymère dans plusieurs solvants, créant une « zone de solubilité ». On peut ensuite calculer le paramètre de solubilité total en utilisant l'équation I-12.

$$\delta_{tot} = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_{hb}^2}$$

Équation I-12 : Paramètre de solubilité total proposé par Hansen

VI.2.2. Méthode de contribution des groupes

Pour éviter les expériences fastidieuses de tests de solubilité, il existe plusieurs démarches de calcul de ces paramètres de solubilité basées sur une méthode additive de contribution des groupes. Concrètement, chaque groupe chimique apporte sa contribution à l'énergie de cohésion et la somme de celles-ci est égale à l'énergie de cohésion totale. Plusieurs auteurs ont proposé des modèles ; ainsi la littérature référence les modèles de Hoy¹⁰³, Fedors¹⁰⁴, Small¹⁰⁵ ou encore Van Krevelen et Hoftyzer¹⁰⁶ (VKH) parmi d'autres.¹⁰⁷

La méthode VKH utilise des données basées sur l'énergie de cohésion des polymères et est donc celle qui sera utilisée pour la suite de cette étude, elle présente en moyenne une précision de 10% par rapport aux valeurs expérimentales. Le paramètre de solubilité total est donné par

la somme des contributions de chaque groupe pondéré par leur occurrence et normalisées par le volume molaire du polymère (cf. équation I-13).

$$\delta = \left(\frac{\sum_i n_i E_i}{V} \right)^{1/2}$$

Équation I-13 : Paramètre de solubilité selon une méthode de contribution des groupes

Avec n_i le nombre d'occurrences du groupe i et E_i la contribution à l'énergie de cohésion apportée par ce groupement. Les valeurs de contributions de chaque groupe sont référencées par Van Krevelen.¹⁰⁶

Exemple : Le polystyrène avec $M = 104$ g/mol et $\rho(298K) = 1.04$ g/cm³

Groupe	E (J/mol)	n
-CH ₂ -	4 190	1
-CH<	420	1
Phenyl	31 000	1

Tableau I-5 : contribution des groupes à l'énergie de cohésion pour le polystyrène

La somme des $n_i E_i$ donne une énergie de cohésion de 35 610 J/mol correspondant à la valeur calculée par Bicerano pour le PS avec ce modèle.¹⁰⁸ Le paramètre de solubilité est donc de :

$$\delta = \sqrt{\frac{35\,610}{104/1.04}} = 18.8 \text{ MPa}^{1/2}$$

Le paramètre calculé est très proche de ceux relevés dans la littérature ($17.4 < \delta_{PS} < 19$). De façon à normaliser les calculs, tous les paramètres de solubilité sont calculés suivant ce modèle. Le tableau I-6 référence les paramètres de solubilité calculés suivant la méthode VKH des polymères utilisés en nanolithographie (cf. tableaux I-3 et I-4 dans la partie Bibliographie).

polymère	M (g/mol)	ρ (25°C) (g/cm ³)	δ (MPa ^{1/2}) ^a	polymère	M (g/mol)	ρ (25°C) (g/cm ³)	δ (MPa ^{1/2}) ^a
PS	104	1.04	18.8	PDMS	74	0.965	14.5
PMMA	100	1.17	19.1	PTMSS	176	0.97	16.4
PLA	72	1.29	20.5	PDSS	234	0.94	15.4
PEO	44	1.13	19.4	PTFEA	154	1.40	16.6
P4HS	120	1.15	21.8	PPDFMA	468	1.76	15.96
PDHS	136	1.14	22.4	PSM	200	1.06	17.3
PMOS _t	134	1.06	19.3	PGM	160	1.185	22.8
PI	68	0.83	16.7	PEP	70	0.79	16
PCHE	110	0.932	16.9	PBu	56	0.81	16.3
PtBS	160	0.95	17.8	PE	28	0.78	15.3
PEO	44	1.13	19.4	P2VP	105	1.14	21.3
PPC	102	1.26	20.5	P4VP	105	1.11	22.5

Tableau I-6 : Polymères référencés dans la littérature concernant l'auto-assemblage. a) Calculé avec le modèle VKH sauf pour P2VP et P4VP issus des ref. ¹⁰⁹ et ¹¹⁰, respectivement.

En considérant seulement une différence de paramètres de solubilité il est effectivement possible d'observer une tendance, $\chi_{\text{experimental}}$ augmentant en même temps que la différence entre paramètres de solubilité augmente (cf. figure I-36). $\chi_{\text{experimental}}$ est ici tiré des valeurs des tableaux I-3 et I-4 et calculé à 150°C. Cette tendance est représentée sur la figure I-36 pour 32 BCPs de la littérature. La figure montre bien la dépendance entre différence en paramètres de solubilité et χ mais ne permet pas de définir une véritable relation entre les deux. Afin d'affiner le modèle, il est possible d'utiliser la relation de Flory-Huggins adaptée aux paramètres de solubilité.

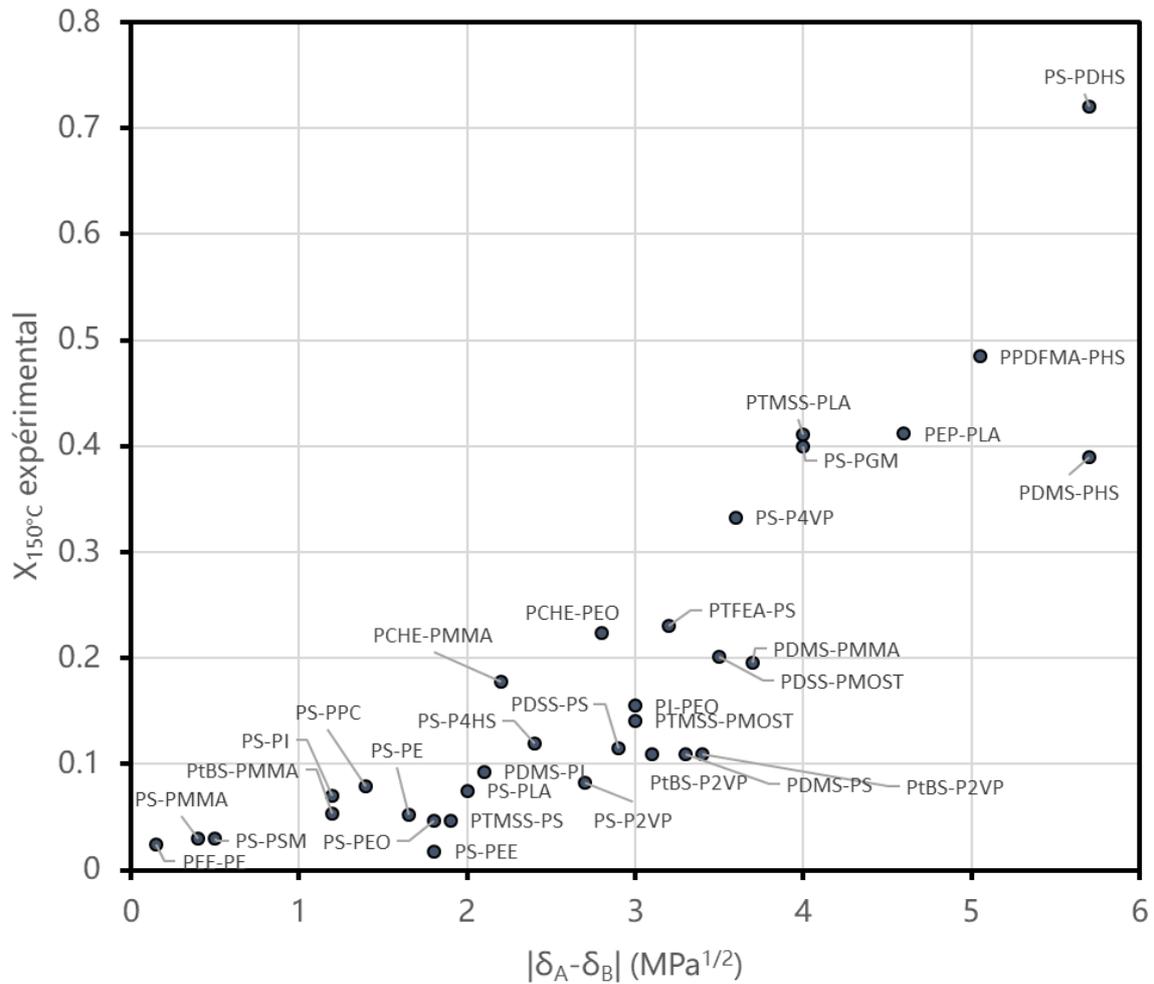


Figure I-36 : paramètres de Flory-Huggins mesurés à 150°C pour différents copolymères à blocs en fonction de la différence des paramètres de solubilité.

VI.3. Théorie de Flory-Huggins adaptée aux paramètres de solubilité

Le paramètre d'interaction entre deux polymères est divisé en deux contributions enthalpique et entropique¹¹¹ présenté équation I-14 et déjà discuté en partie III.3.1.

$$\chi_{12} = \frac{\chi_H}{T} + \chi_s$$

Équation I-14 : Paramètre d'interaction de Flory-Huggins en fonction de ses paramètres enthalpique et entropique.

Pour les systèmes où les forces dispersives sont prédominantes alors $\chi_{12} \sim \chi_H$. L'équation I-5 présente la relation entre le paramètre de Flory-Huggins χ et les paramètres de solubilité selon la théorie des solutions régulières.¹¹²

$$\chi_{12} = \chi_H = \frac{V_m}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2$$

Équation I-15 : Paramètre d'interaction en fonction des paramètres de solubilité.

Avec V_m le volume molaire du polymère et δ_1 et δ_2 les paramètres de solubilités du polymère 1 et du solvant, respectivement. Dans le cas d'une interaction polymère1-polymère2 il est possible de prendre les paramètres de solubilités des polymère 1 et 2, respectivement. Ainsi on peut estimer un paramètre d'interaction à partir de données calculées sur chacun des polymères.¹¹³

Le volume molaire est pris tel que :

$$V_m = \sqrt{V_{m1}^2 + V_{m2}^2} \text{ avec } V_{mi} = \frac{M_i}{\rho_i}$$

Le paramètre d'interaction est dans la littérature normalisé dans un volume de référence. Dans cette équation, M_i est donc la masse molaire normalisée dans ce même volume de 118 \AA^3 de l'unité de répétition du polymère i et ρ_i la densité du polymère i .

Exemple : Calcul du paramètre d'interaction entre le PTMSS et le PLA :

$$M_{118\text{\AA}^3}(\text{g/mol}) = \frac{118 * Na * \rho}{10^{24}}$$

On obtient $M_{118\text{\AA}^3, \text{TMSS}} = 68.69 \text{ g/mol}$ et $M_{118\text{\AA}^3, \text{LA}} = 91.64 \text{ g/mol}$

Avec $\rho_{\text{PTMSS}} = 0.96 \text{ g/cm}^3$ et $\rho_{\text{PLA}} = 1.29 \text{ g/cm}^3$, à 298 K on a :

$$\chi_{12} = \frac{\sqrt{\frac{68.69}{0.96} * \frac{91.64}{1.29}}}{8.314 * 298} * (16.4 - 20.5)^2 = 0.48$$

Comparable à la valeur mesurée par les auteurs $\chi_{\text{PTMSS-b-PLA}}(298\text{K}) = 0.46$

Pour les paramètres d'interaction référencés dans la littérature et calculés dans un volume de référence de 118\AA^3 , le tableau I-7 présente un échantillon de BCPs avec leurs valeurs de χ calculées par ce modèle et mesurées expérimentalement.

Copolymères à blocs	$\chi_{(150^{\circ}\text{C})}$ calculé	$\chi_{(150^{\circ}\text{C})}$ mesuré
PS-PMMA	0.003	0.03
PS-PLA	0.079	0.075
PS-PEO	0.064	0.047
PS-P4VP	0.262	0.333
PS-P4HS	0.116	0.119
PS-PSM	0.005	0.03
PS-PGM	0.326	0.4
PS-PPC	0.040	0.079
PS-PE	0.055	0.052
PS-PEE	0.065	0.018
PEE-PE	0.000	0.024
PEP-PLA	0.418	0.412
PCHE-PMMA	0.097	0.178
PCHE-PEO	0.162	0.224
PtBS-PMMA	0.029	0.053
PtBS-P2VP	0.232	0.11
PS-P2VP	0.147	0.083
PS-PDHS	0.656	0.72
PPDFMA-PHS	0.527	0.485
PS-PI	0.029	0.070
PtBS-P2VP	0.193	0.110
PTFEA-PS	0.207	0.23
PI-PEO	0.177	0.155
PTMSS-PLA	0.305	0.411
PDMS-PS	0.212	0.11
PDSS-PS	0.169	0.115
PDMS-PMMA	0.264	0.196
PTMSS-PMOST	0.179	0.141
PDSS-PMOST	0.243	0.201
PTMSS-PS	0.073	0.047
PDMS-PHS	0.633	0.390
PDMS-PI	0.086	0.093

Tableau I-7 : Paramètres d'interaction χ calculés via le modèle des paramètres de solubilité et χ expérimentaux.

Les plus gros écarts entre valeurs mesurées et estimées concernent principalement les BCPs pour lesquels les paramètres de solubilité sont quasi-similaires. Dans ce cas $(\delta_1 - \delta_2)^2$ est très faible et χ_{calc} l'est encore plus. Les calculs montrent aussi une dépendance beaucoup moins marquée pour les copolymères silylés. En effet, la présence de silicium dans les structures fait notablement baisser le paramètre de solubilité dudit bloc ce qui augmente le terme $(\delta_A - \delta_B)^2$ dans l'équation I-15. Cet effet du silicium sur δ tend à surestimer le paramètre d'interaction calculé.

Néanmoins, en traçant ces données pour 23 BCPs sans silicium dont le χ_{exp} est référencé dans la littérature dans un volume de référence de 118 A³, on obtient les points présentés figure I-37.

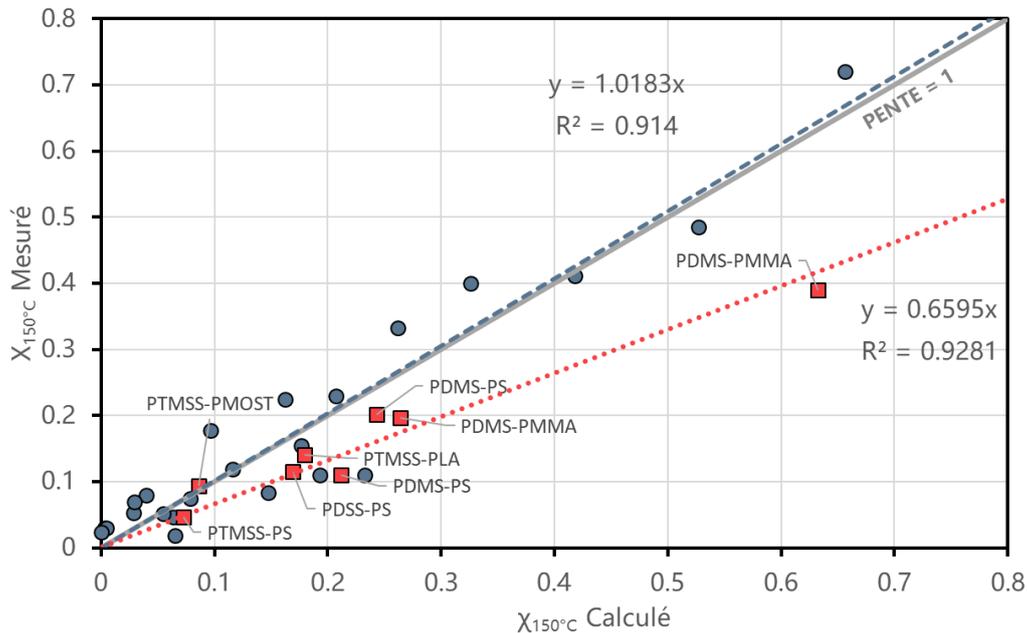


Figure I-37 : χ calculé avec le modèle des paramètres de solubilité en fonction de χ expérimental. En pointillé la courbe de tendance.

La pente de la courbe de tendance obtenue par régression linéaire est quasiment égale à 1, synonyme d'un bon accord entre prédiction et théorie. Le coefficient de corrélation de 0.91 montre aussi une très bonne correspondance entre les données. Les copolymères contenant du silicium y sont présentés séparément (carrés rouges) et confirment une dépendance beaucoup moins marquée avec les paramètres de solubilité comparé aux BCPs totalement organiques. Cette dernière observation entre en contradiction avec l'assertion disant que l'introduction de silicium augmente nécessairement le χ .⁸² Ce dernier effet a été observé sur les copolymères PS-*b*-PTMSS et PS-*b*-PDSS³³ mais n'est pas vérifié par ce modèle.

Ce modèle, purement théorique et prédictif donne des valeurs numériques permettant d'estimer un ordre de grandeur du paramètre d'interaction, néanmoins il ne permet en aucun cas d'en tirer une valeur numérique correcte. Une première source d'erreur provient du fait que ce modèle ne tient pas compte de la partie entropique du paramètre d'interaction. Il ne prend pas non plus en compte les forces dues à la conformation ou à la configuration de la chaîne comme par exemple la rigidité des blocs, la présence de liaisons intermoléculaires (hydrogène ou polaires par exemple) ou encore la cristallinité des blocs.

De plus, ce modèle ne prend pas en compte la méthode de mesure de χ . La méthode choisie (calcul, SANS, SAXS, turbidité, ...) fait en effet varier la valeur relevée¹¹⁴. $\chi_{\text{PS-PMMA}}$ (25°C) passe en effet à 0.014 mesuré par turbidité à 0.043 par SAXS soit une variation de 300%. Même à méthode similaire mais auteurs différents la valeur peut varier.

Enfin, les paramètres de solubilité ne proposent pas une valeur fixe mais une gamme, suivant le modèle de calcul utilisé : $17.4 < \delta_{\text{PS}} < 19$ et $18.6 < \delta_{\text{PMMA}} < 26.2$ référencés par Van Krevelen¹⁰⁶. Une telle différence donne un χ_{calc} situé entre 0 et 1.6 couvrant forcément la valeur expérimentale la plus couramment utilisée et référencée dans un volume de 118\AA^3 ($\chi_{\text{exp PS-PMMA}} = 0.034$)¹⁷.

Néanmoins, en utilisant un modèle de calcul commun, cette méthode permet de guider le choix de monomères intéressants pour obtenir des BCPs à haut paramètre de Flory-Huggins.

VI.4. Choix rationnel de blocs menant à un χ élevé

En se basant sur le modèle des paramètres de solubilité mais aussi sur d'autres propriétés il est possible d'établir un cahier des charges du copolymère à blocs utile en nanolithographie. Dans l'idéal ce copolymère doit :

- Présenter un χ élevé
- Avoir un monomère disponible / facile à synthétiser
- Présenter une polymérisation efficace (conversion élevée)
- Avoir des blocs présentant des réactivités similaires permettant de synthétiser des copolymères statistiques
- Présenter un auto-assemblage aisé par recuit thermique ou par vapeurs de solvant
- Présenter une différence de contraste en gravure pour faciliter le transfert de motif

Cette liste est non exhaustive et beaucoup d'autres paramètres entrent en ligne de compte comme par exemple un auto-assemblage utilisant préférentiellement le recuit thermique et des températures de transition vitreuse et de dégradation adaptées à un procédé aisé. L'auto-assemblage doit aussi dans l'idéal former des structures hors du plan sans avoir recours à des sous-couches ou surcouches.

En se limitant aux propriétés listées, il a été décidé d'utiliser des blocs à base de styrène. Kwak *et al.*¹¹⁵ ont déjà montré, pour du poly(styrène)-*b*-(3,4-dihydroxystyrène) (PS-*b*-PDHS), un χ très élevé de 0.7 pouvant présenter des structures de 6 nm de période. Cette valeur est une des

plus élevées reportées dans la littérature, le bloc PDHS est donc un bon candidat pour former un bloc hydrophile.

Le bloc PS est quant à lui remplacé par un bloc présentant un paramètre de solubilité plus faible : le *tert*-butylstyrène (*t*BS). Un autre bloc hydrophobe est aussi proposé ; un monomère styrénique contenant du silicium et permettant ainsi d'obtenir un plus grand contraste de gravure : Le 4-(triméthylsilyl)styrene (TMSS) déjà proposé par Durand *et al*³³. Les copolymères à blocs proposés sont présentés figure I-38.

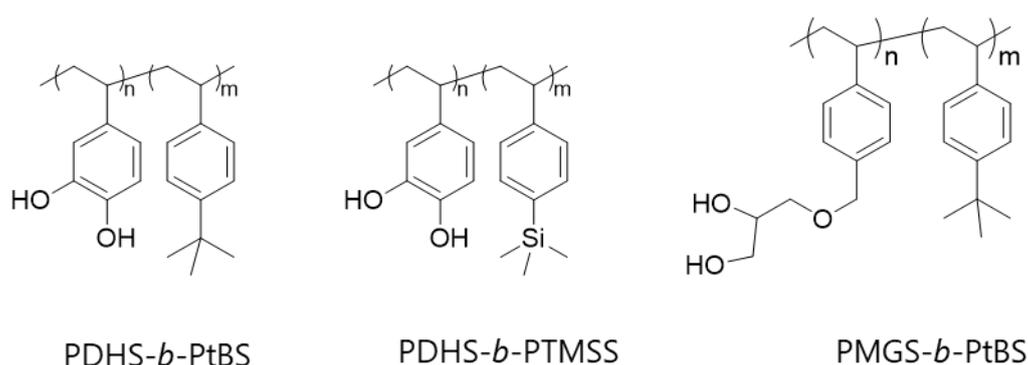


Figure I-38 : Structures des copolymères à blocs proposés dans le cadre de ces travaux.

Le paramètre d'interaction estimé pour PDHS-*b*-PtBS suivant ce modèle des paramètres de solubilité doit se situer autour de 0.78. Pour PDHS-*b*-PTMSS ce dernier est estimé à 1.03 selon le modèle des polymères organiques et 0.67 selon la pente correspondante aux polymères silylés. L'utilisation de monomères présentant une réactivité similaire *i.e.*, tous étant des dérivés styréniques, permet la formation de copolymères statistiques. Ces derniers peuvent servir de sous-couche pour neutraliser ces interactions préférentielles.^{97,116,117}

Le 4-(méthyléthyl glycérol styrène)-*b*-4-(*tert*butylstyrène) (PMGS-*b*-PtBS) est analogue aux PDHS-*b*-PtBS mais composé d'un bloc hydrophile différent. Ce BCP a été conçu suite aux limitations rencontrées lors de l'étude des copolymères contenant du PDHS, notamment la haute Tg de ce dernier. La paramètre d'interaction calculé à partir des δ de ces blocs composant ce BCP prédit une valeur de $\chi \approx 0.36$ ce qui reste une valeur très élevée.

Les chapitres 2, 3 et 4 de ce manuscrit se proposent donc de présenter la synthèse de ces copolymères à blocs originaux. Chacun de ces trois chapitres s'articule autour de trois grands axes : synthèse des copolymères à blocs précurseurs, modification chimique du BCP afin de révéler les fonctions hydroxyles et auto-assemblage en masse.

Le chapitre 2 se focalise sur la synthèse du PDHS-*b*-PtBS en tant que copolymère à blocs à paramètre d'interaction élevé. Le chapitre 3 présentera l'incorporation de silicium dans la structure à travers la synthèse du copolymère à blocs PDHS-*b*-PTMSS. Enfin, le chapitre 4 présente les résultats préliminaires obtenus avec le PtBS-*b*-PMGS.

Pour terminer, le chapitre 5 se concentre sur les auto-assemblages en films minces de ces copolymères à blocs. Enfin, l'infiltration spécifique de précurseurs métalliques dans le PDHS est étudiée afin de mener à la formation d'un masque dur.

VII. Références Bibliographiques

- (1) SEMICONDUCTOR INDUSTRY ASSOCIATION; SIA. *2005 ANNUAL REPORT*; 2005.
- (2) Roser, M.; Ritchie, H. Technological Progress <https://ourworldindata.org/technological-progress>.
- (3) Matherat, P. *Une Histoire de La Microélectronique*; 2007. <https://doi.org/cel-00157199>.
- (4) Wikichip. technology node https://en.wikichip.org/wiki/technology_node.
- (5) Sanders, D. P. Advances in Patterning Materials for 193 Nm Immersion Lithography. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (1), 321–360. <https://doi.org/10.1021/cr900244n>.
- (6) Neisser, M.; Wurm, S. ITRS Lithography Roadmap: 2015 Challenges. *Adv. Opt. Technol.* **2015**, *4* (4), 235–240. <https://doi.org/10.1515/aot-2015-0036>.
- (7) Fu, N.; Liu, Y.; Ma, X.; Chen, Z. EUV Lithography: State-of-the-Art Review. *J. Microelectron. Manuf.* **2019**, *2* (2), 1–6. <https://doi.org/10.33079/jomm.19020202>.
- (8) Lapedus, M. Next EUV Issue: Mask 3D Effects.
- (9) Lapedus, M. Finding Defects In EUV Masks <https://semiengineering.com/finding-defects-in-euv-masks/>.
- (10) Lapedus, M. Multi-Patterning EUV Vs. High-NA EUV <https://semiengineering.com/multi-patterning-euv-vs-high-na-euv/>.
- (11) Cutress, I. Intel's Manufacturing Roadmap from 2019 to 2029: Back Porting, 7nm, 5nm, 3nm, 2nm, and 1.4 nm <https://www.anandtech.com/show/15217/intels-manufacturing-roadmap-from-2019-to-2029>.
- (12) Hasan, R. M. M.; Luo, X. Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices. *Nanomanufacturing Metrol.* **2018**, *1* (2), 67–81. <https://doi.org/10.1007/s41871-018-0016-9>.
- (13) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. Imprint of Sub-25 Nm Vias and Trenches in Polymers. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (July), 3114. <https://doi.org/10.1063/1.114851>.
- (14) Kreindl, G.; Glinsner, T.; Miller, R. Making a Good Impression. *Nat. Photonics* **2010**, *4* (1), 27–28. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.252>.
- (15) Gourgon, C.; Perret, C.; Tallal, J.; Lazzarino, F.; Landis, S.; Joubert, O.; Pelzer, R. Uniformity across 200 Mm Silicon Wafers Printed by Nanoimprint Lithography. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2005**, *38* (1), 70–73. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/1/012>.
- (16) Kennemur, J. G.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Synthesis, Thermodynamics, and Dynamics of Poly(4- Tert -Butylstyrene- b -Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **2012**, *45* (17), 7228–7236. <https://doi.org/10.1021/ma301047y>.
- (17) Kennemur, J. G.; Yao, L.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. Sub-5 Nm Domains in Ordered Poly(Cyclohexylethylene)- Block -Poly(Methyl Methacrylate) Block Polymers for Lithography. *Macromolecules* **2014**, *47* (4), 1411–1418. <https://doi.org/10.1021/ma4020164>.
- (18) Vanderheyden, A.; Jurajda, D.; Guerrero, D. DSA: Progress toward Industry Acceptance. *2017 Int. Symp. VLSI Technol. Syst. Appl. VLSI-TSA 2017* **2017**, 1–2.

- <https://doi.org/10.1109/VLSI-TSA.2017.7942464>.
- (19) Boyd, D. a. *Block Copolymer Lithography*; Elsevier B.V., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53874-1.00013-5>.
 - (20) Bates, F. Block Copolymer Thermodynamics: Theory And Experiment. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41* (1), 525–557. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.41.1.525>.
 - (21) Flory, P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 51–61. <https://doi.org/10.1007/s12045-017-0481-2>.
 - (22) Huggins, M. L. Some Properties of Solutions of Long-Chain Compounds. *J. Phys. Chem.* **1942**, *46* (1), 151–158. <https://doi.org/10.1021/j150415a018>.
 - (23) Russell, T. P.; Hjelm, R. P.; Seeger, P. A. Temperature Dependence of the Interaction Parameter of Polystyrene and Poly(Methyl Methacrylate). *Macromolecules* **1990**, *23* (3), 890–893. <https://doi.org/10.1021/ma00205a033>.
 - (24) Jung, Y. S.; Chang, J. B.; Verploegen, E.; Berggren, K. K.; Ross, C. A. A Path to Ultranarrow Patterns Using Self-Assembled Lithography. *Nano Lett.* **2010**, *10* (3), 1000–1005. <https://doi.org/10.1021/nl904141r>.
 - (25) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617. <https://doi.org/10.1021/ma60078a047>.
 - (26) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091–1098. <https://doi.org/10.1021/ma951138i>.
 - (27) Wang, X.; Goswami, M.; Kumar, R.; Sumpter, B. G.; Mays, J. Morphologies of Block Copolymers Composed of Charged and Neutral Blocks. *Soft Matter* **2012**, *8* (11), 3036–3052. <https://doi.org/10.1039/c2sm07223h>.
 - (28) Albert, J. N. L.; Epps, T. H. Self-Assembly of Block Copolymer Thin Films. *Mater. Today* **2010**, *13* (6), 24–33. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(10\)70106-1](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(10)70106-1).
 - (29) Widmaier, J. M.; Meyer, G. C. Structural Evolution of an ABA Poly(Styrene-*b*-Isoprene) Block Copolymer with Temperature. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18* (11), 2217–2225. <https://doi.org/10.1002/pol.1980.180181106>.
 - (30) Schulze, M. W.; Sinturel, C.; Hillmyer, M. A. Poly(Cyclohexylethylene)-Block-Poly(Ethylene Oxide) Block Polymers for Metal Oxide Templating. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (9), 1027–1032. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00458>.
 - (31) Cooke, D. M.; Shi, A. C. Effects of Polydispersity on Phase Behavior of Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2006**, *39* (19), 6661–6671. <https://doi.org/10.1021/ma060717s>.
 - (32) Bates, F. S. Measurement of the Correlation Hole in Homogeneous Block Copolymer Melts. *Macromolecules* **1985**, *18* (3), 525–528. <https://doi.org/10.1021/ma00145a037>.
 - (33) Durand, W. J.; Blachut, G.; Maher, M. J.; Sirard, S.; Tein, S.; Carlson, M. C.; Asano, Y.; Zhou, S. X.; Lane, A. P.; Bates, C. M.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. Design of High- χ Block Copolymers for Lithography. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2015**, *53* (2), 344–352. <https://doi.org/10.1002/pola.27370>.

- (34) Luo, Y.; Montarnal, D.; Kim, S.; Shi, W.; Barteau, K. P.; Pester, C. W.; Hustad, P. D.; Christianson, M. D.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Poly(Dimethylsiloxane-*b*-Methyl Methacrylate): A Promising Candidate for Sub-10 Nm Patterning. *Macromolecules* **2015**, *48* (11), 3422–3430. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00518>.
- (35) Rodwogin, M. D.; Spanjers, C. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. Polylactide–Poly(Dimethylsiloxane)–Polylactide Triblock Copolymers as Multifunctional Materials for Nanolithographic Applications. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 725–732. <https://doi.org/10.1021/nn901190a>.
- (36) Sivaniah, E.; Matsubara, S.; Zhao, Y.; Hashimoto, T.; Fukunaga, K.; Kramer, E. J.; Mates, T. E. Symmetric Diblock Copolymer Thin Films on Rough Substrates: Microdomain Periodicity in Pure and Blended Films. *Macromolecules* **2008**, *41* (7), 2584–2592. <https://doi.org/10.1021/ma702465t>.
- (37) Jérôme, R.; Tong, J. Recent Developments in Anionic Polymerization. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **1998**, *3* (6), 573–578. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(98\)80028-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(98)80028-4).
- (38) SZWARC, M. ‘Living’ Polymers. *Nature* **1956**, *178* (4543), 1168–1169. <https://doi.org/10.1038/1781168a0>.
- (39) Pagliarulo, A.; Hutchings, L. R. End-Functionalized Chains via Anionic Polymerization: Can the Problems with Using Diphenylethylene Derivatives Be Solved by Using Bisphenol F? *Macromol. Chem. Phys.* **2018**, *219* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1002/macp.201700386>.
- (40) Matsushita, Y.; Tamura, M.; Noda, I. Tricontinuous Double-Diamond Structure Formed by a Styrene–Isoprene–2-Vinylpyridine Triblock Copolymer. *Macromolecules* **1994**, *27* (13), 3680–3682. <https://doi.org/10.1021/ma00091a036>.
- (41) Watanabe, H.; Shimura, T.; Kotaka, T.; Tirrell, M. Synthesis, Characterization, and Surface Structures of Styrene–2-Vinylpyridine–Butadiene Three-Block Polymers. *Macromolecules* **1993**, *26* (24), 6338–6345. <https://doi.org/10.1021/ma00076a006>.
- (42) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Radical Addition-Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis. *Polymer (Guildf.)* **2008**, *49* (5), 1079–1131. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.020>.
- (43) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; 2003.
- (44) Moad, G.; Rizzardo, E. *Nitroxide Mediated Polymerization: From Fundamentals to Applications in Materials Science*; 2016.
- (45) Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization - A User Guide. *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>.
- (46) Yu, D. M.; Mapas, J. K. D.; Kim, H.; Choi, J.; Ribbe, A. E.; Rzaev, J.; Russell, T. P. Evaluation of the Interaction Parameter for Poly(Solketal Methacrylate)-Block-Polystyrene Copolymers. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 1031–1040. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02221>.
- (47) Kwak, J.; Mishra, A. K.; Lee, J.; Lee, K. S.; Choi, C.; Maiti, S.; Kim, M.; Kim, J. K. Fabrication of Sub-3 Nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for

- Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules* **2017**, *50* (17), 6813–6818. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00945>.
- (48) Wang, C.; Li, X.; Deng, H. Synthesis of a Fluoromethacrylate Hydroxystyrene Block Copolymer Capable of Rapidly Forming Sub-5 Nm Domains at Low Temperatures. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8* (4), 368–373. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00178>.
- (49) Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. RAFT Agent Design and Synthesis. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5321–5342. <https://doi.org/10.1021/ma300410v>.
- (50) Willcock, H.; O'Reilly, R. K. End Group Removal and Modification of RAFT Polymers. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (2), 149–157. <https://doi.org/10.1039/B9PY00340A>.
- (51) Grubbs, R. B. Nitroxide-Mediated Radical Polymerization: Limitations and Versatility. *Polym. Rev.* **2011**, *51* (2), 104–137. <https://doi.org/10.1080/15583724.2011.566405>.
- (52) Aoshima, S.; Kanaoka, S. A Renaissance in Living Cationic Polymerization. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5245–5287. <https://doi.org/10.1021/cr900225g>.
- (53) Baruth, A.; Seo, M.; Lin, C. H.; Walster, K.; Shankar, A.; Hillmyer, M. A.; Leighton, C. Optimization of Long-Range Order in Solvent Vapor Annealed Poly(Styrene)- Block - Poly(Lactide) Thin Films for Nanolithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (16), 13770–13781. <https://doi.org/10.1021/am503199d>.
- (54) Kayser, F.; Fleury, G.; Thongkham, S.; Navarro, C.; Martin-Vaca, B.; Bourissou, D. Microphase Separation of Polybutyrolactone-Based Block Copolymers with Sub-20 Nm Domains. *Macromolecules* **2018**, *51* (16), 6534–6541. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00739>.
- (55) Choinopoulos, I. Grubbs' and Schrock's Catalysts, Ring Opening Metathesis Polymerization and Molecular Brushes-Synthesis, Characterization, Properties and Applications. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11* (2), 1–31. <https://doi.org/10.3390/polym11020298>.
- (56) Wan, L.; Ruiz, R.; Gao, H.; Patel, K. C.; Albrecht, T. R.; Yin, J.; Kim, J.; Cao, Y.; Lin, G. The Limits of Lamellae-Forming PS- b -PMMA Block Copolymers for Lithography. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7506–7514. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02613>.
- (57) Albany NanoTech College of Nanoscale Science and. IBM Brings Nature To Computer Chip Manufacturing <https://www.sciencedaily.com/releases/2007/05/070503114306.htm>.
- (58) Sinturel, C.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. High χ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (9), 1044–1050. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.5b00472>.
- (59) Cochran, E. W.; Bates, F. S. Thermodynamic Behavior of Poly(Cyclohexylethylene) in Polyolefin Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2002**, *35* (19), 7368–7374. <https://doi.org/10.1021/ma020227+>.
- (60) Zhang, W.; Huang, M.; Abdullatif, S. Al; Chen, M.; Shao-Horn, Y.; Johnson, J. A. Reduction of (Meth)Acrylate-Based Block Copolymers Provides Access to Self-Assembled Materials with Ultrasmall Domains. *Macromolecules* **2018**, *51* (17), 6757–6763. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01588>.
- (61) Cochran, E. W.; Morse, D. C.; Bates, F. S. Design of ABC Triblock Copolymers near

- the ODT with the Random Phase Approximation. *Macromolecules* **2003**, *36* (3), 782–792. <https://doi.org/10.1021/ma020651a>.
- (62) Sweat, D. P.; Kim, M.; Schmitt, A. K.; Perroni, D. V.; Fry, C. G.; Mahanthappa, M. K.; Gopalan, P. Phase Behavior of Poly(4-Hydroxystyrene-Block-Styrene) Synthesized by Living Anionic Polymerization of an Acetal Protected Monomer. *Macromolecules* **2014**, *47* (18), 6302–6310. <https://doi.org/10.1021/ma501126t>.
- (63) Sipos, L.; Som, A.; Faust, R.; Richard, R.; Schwarz, M.; Ranade, S.; Boden, M.; Chan, K. Controlled Delivery of Paclitaxel from Stent Coatings Using Poly(Hydroxystyrene-*b*-Isobutylene-*b*-Hydroxystyrene) and Its Acetylated Derivative. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (5), 2570–2582. <https://doi.org/10.1021/bm050299j>.
- (64) Copolymers, H. B.; Kanimozhi, C.; Kim, M.; Larson, S. R.; Choi, J. W.; Choo, Y.; Sweat, D. P.; Osuji, C. O.; Gopalan, P. Isomeric Effect Enabled Thermally Driven Self-Assembly of Hydroxystyrene-Based Block Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (7), 833–838. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00376>.
- (65) Kwak, J.; Kumar Mishra, A.; Lee, J.; Seong Lee, K.; Choi, C.; Maiti, S.; Kim, M.; Kon Kim, J. Fabrication of Sub-3 Nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules* **2017**, *50*, 6813–6818. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00945>.
- (66) Sweat, D. P.; Kim, M.; Larson, S. R.; Choi, J. W.; Choo, Y.; Osuji, C. O.; Gopalan, P. Rational Design of a Block Copolymer with a High Interaction Parameter. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6687–6696. <https://doi.org/10.1021/ma501597g>.
- (67) Zha, W.; Han, C. D.; Lee, D. H.; Han, S. H.; Kim, J. K.; Kang, J. H.; Park, C. Origin of the Difference in Order-Disorder Transition Temperature between Polystyrene-Block-Poly(2-Vinylpyridine) and Polystyrene-Block-Poly(4-Vinylpyridine) Copolymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (6), 2109–2119. <https://doi.org/10.1021/ma062516u>.
- (68) Mogi, Y.; Mori, K.; Kotsuji, H.; Matsushita, Y.; Noda, I.; Han, C. C. Molecular Weight Dependence of the Lamellar Domain Spacing of ABC Triblock Copolymers and Their Chain Conformations in Lamellar Domains. *Macromolecules* **1993**, *26* (19), 5169–5173. <https://doi.org/10.1021/ma00071a029>.
- (69) Ekizoglou, N.; Hadjichristidis, N. Benzyl Potassium: An Efficient One-Pot Initiator for the Synthesis of Block Co- and Terpolymers of Ethylenoxide. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2001**, *39* (8), 1198. <https://doi.org/10.1002/pola.1097>.
- (70) Cushen, J. D.; Otsuka, I.; Bates, C. M.; Halila, S.; Fort, S.; Rochas, C.; Easley, J. A.; Rausch, E. L.; Thio, A.; Borsali, R.; Willson, C. G.; Ellison, C. J. Oligosaccharide/Silicon-Containing Block Copolymers with 5 Nm Features for Lithographic Applications. *ACS Nano* **2012**, *6* (4), 3424–3433. <https://doi.org/10.1021/nn300459r>.
- (71) Aissou, K.; Otsuka, I.; Rochas, C.; Fort, S.; Halila, S.; Borsali, R. Nano-Organization of Amylose-*b*-Polystyrene Block Copolymer Films Doped with Bipyridine. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 4098–4103. <https://doi.org/10.1021/la104936k>.
- (72) Otsuka, I.; Fuchise, K.; Halila, S.; Fort, S.; Aissou, K.; Pignot-Paintrand, I.; Chen, Y.; Narumi, A.; Kakuchi, T.; Borsali, R. Thermoresponsive Vesicular Morphologies Obtained by Self-Assemblies of Hybrid Oligosaccharide-Block-Poly(N-Isopropylacrylamide) Copolymer Systems. *Langmuir* **2010**, *26* (4), 2325–2332.

<https://doi.org/10.1021/la902743y>.

- (73) Mumtaz, M.; Takagi, Y.; Mamiya, H.; Tajima, K.; Bouilhac, C.; Isono, T.; Satoh, T.; Borsali, R. Sweet Pluronic Poly(Propylene Oxide)-b-Oligosaccharide Block Copolymer Systems: Toward Sub-4 Nm Thin-Film Nanopattern Resolution. *Eur. Polym. J.* **2020**, *134* (June), 109831. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109831>.
- (74) Isono, T.; Nakahira, S.; Hsieh, H. C.; Katsuhara, S.; Mamiya, H.; Yamamoto, T.; Chen, W. C.; Borsali, R.; Tajima, K.; Satoh, T. Carbohydrates as Hard Segments for Sustainable Elastomers: Carbohydrates Direct the Self-Assembly and Mechanical Properties of Fully Bio-Based Block Copolymers. *Macromolecules* **2020**, *53* (13), 5408–5417. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00611>.
- (75) Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P. Synthesis and Self-Assembly of Fluorinated Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2002**, *40* (1), 1–8. <https://doi.org/10.1002/pola.10074>.
- (76) Ren, Y.; Lodge, T. P.; Hillmyer, M. A. Synthesis, Characterization, and Interaction Strengths of Difluorocarbene-Modified Polystyrene–Polyisoprene Block Copolymers. *Macromolecules* **2000**, *33* (3), 866–876. <https://doi.org/10.1021/ma9917085>.
- (77) Jo, S.; Jeon, S.; Jun, T.; Park, C.; Ryu, D. Y. Fluorine-Containing Styrenic Block Copolymers toward High χ and Perpendicular Lamellae in Thin Films. *Macromolecules* **2018**, *51* (18), 7152–7159. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01325>.
- (78) Cummins, C.; Mantione, D.; Cruciani, F.; Pino, G.; Demazy, N.; Shi, Y.; Portale, G.; Hadziioannou, G.; Fleury, G. Rapid Self-Assembly and Sequential Infiltration Synthesis of High χ Fluorine-Containing Block Copolymers. *Macromolecules* **2020**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01148>.
- (79) Aissou, K.; Kogelschatz, M.; Baron, T.; Gentile, P. Self-Assembled Block Polymer Templates as High Resolution Lithographic Masks. *Surf. Sci.* **2007**, *601* (13), 2611–2614. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.12.017>.
- (80) Singh, A.; Knaepen, W.; Sayan, S.; el Otell, Z.; Chan, B. T.; Maes, J. W.; Gronheid, R. Impact of Sequential Infiltration Synthesis on Pattern Fidelity of DSA Lines. *Adv. Patterning Mater. Process.* **XXXII** **2015**, *9425*, 94250N. <https://doi.org/10.1117/12.2086091>.
- (81) Roberts, E. D. The Preparation and Properties of a Polysiloxane Electron Resist. *J. Electrochem. Soc.* **1973**, *120* (12), 1716. <https://doi.org/10.1149/1.2403351>.
- (82) Lo, T. Y.; Krishnan, M. R.; Lu, K. Y.; Ho, R. M. Silicon-Containing Block Copolymers for Lithographic Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *77*, 19–68. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.10.002>.
- (83) Hirai, T.; Leolukman, M.; Liu, C. C.; Han, E.; Kim, Y. J.; Ishida, Y.; Hayakawa, T.; Kakimoto, M. A.; Nealey, P. F.; Gopalan, P. One-Step Direct-Patterning Template Utilizing Self-Assembly of POSS-Containing Block Copolymers. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (43), 4334–4338. <https://doi.org/10.1002/adma.200900518>.
- (84) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Portale, G.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Templated Sub-100-Nm-Thick Double-Gyroid Structure from Si-Containing Block Copolymer Thin Films. *Small* **2017**, *13* (20), 1–6. <https://doi.org/10.1002/sml.201603777>.

- (85) Aissou, K.; Kwon, W.; Mumtaz, M.; Antoine, S.; Maret, M.; Portale, G.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Archimedean Tilings and Hierarchical Lamellar Morphology Formed by Semicrystalline Miktoarm Star Terpolymer Thin Films. *ACS Nano* **2016**, *10* (4), 4055–4061. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06728>.
- (86) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Marcasuzaa, P.; Brochon, C.; Cloutet, E.; Fleury, G.; Hadziioannou, G. Highly Ordered Nanoring Arrays Formed by Templated Si-Containing Triblock Terpolymer Thin Films. *Small* **2017**, *13* (12), 1–6. <https://doi.org/10.1002/sml.201603184>.
- (87) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Fleury, G.; Portale, G.; Navarro, C.; Cloutet, E.; Brochon, C.; Ross, C. A.; Hadziioannou, G. Sub-10 Nm Features Obtained from Directed Self-Assembly of Semicrystalline Polycarbosilane-Based Block Copolymer Thin Films. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (2), 261–265. <https://doi.org/10.1002/adma.201404077>.
- (88) Cushen, J. D.; Bates, C. M.; Rausch, E. L.; Dean, L. M.; Zhou, S. X.; Willson, C. G.; Ellison, C. J. Thin Film Self-Assembly of Poly(Trimethylsilylstyrene-*b*-d, l-Lactide) with Sub-10 Nm Domains. *Macromolecules* **2012**, *45* (21), 8722–8728. <https://doi.org/10.1021/ma301238j>.
- (89) Azuma, K.; Sun, J.; Choo, Y.; Rokhlenko, Y.; Dwyer, J. H.; Schweitzer, B.; Hayakawa, T.; Osuji, C. O.; Gopalan, P. Self-Assembly of an Ultrahigh- χ Block Copolymer with Versatile Etch Selectivity. *Macromolecules* **2018**, *51* (16), 6460–6467. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01409>.
- (90) Pitet, L. M.; Wuister, S. F.; Peeters, E.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Meijer, E. W. Well-Organized Dense Arrays of Nanodomains in Thin Films of Poly(Dimethylsiloxane)-*b*-Poly(Lactide) Diblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (20), 8289–8295. <https://doi.org/10.1021/ma401719p>.
- (91) Van Genabeek, B.; De Waal, B. F. M.; Gosens, M. M. J.; Pitet, L. M.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. Synthesis and Self-Assembly of Discrete Dimethylsiloxane-Lactic Acid Diblock Co-Oligomers: The Dononacontamer and Its Shorter Homologues. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (12), 4210–4218. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b00629>.
- (92) Chen, Q. P.; Barreda, L.; Oquendo, L. E.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.; Siepmann, J. I. Computational Design of High- χ Block Oligomers for Accessing 1 Nm Domains. *ACS Nano* **2018**, *12* (5), 4351–4361. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b09122>.
- (93) Barreda, L.; Shen, Z.; Chen, Q. P.; Lodge, T. P.; Siepmann, J. I.; Hillmyer, M. A. Synthesis, Simulation, and Self-Assembly of a Model Amphiphile to Push the Limits of Block Polymer Nanopatterning. *Nano Lett.* **2019**, *19* (7), 4458–4462. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01248>.
- (94) Oschmann, B.; Lawrence, J.; Schulze, M. W.; Ren, J. M.; Anastasaki, A.; Luo, Y.; Nothling, M. D.; Pester, C. W.; Delaney, K. T.; Connal, L. A.; McGrath, A. J.; Clark, P. G.; Bates, C. M.; Hawker, C. J. Effects of Tailored Dispersity on the Self-Assembly of Dimethylsiloxane-Methyl Methacrylate Block Co-Oligomers. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (7), 668–673. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00262>.
- (95) Yang, G. W.; Wu, G. P.; Chen, X.; Xiong, S.; Arges, C. G.; Ji, S.; Nealey, P. F.; Lu, X. B.; Darensbourg, D. J.; Xu, Z. K. Directed Self-Assembly of Polystyrene-*b*-Poly(Propylene Carbonate) on Chemical Patterns via Thermal Annealing for Next Generation Lithography. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 1233–1239.

- <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b05059>.
- (96) Jeong, S. J.; Kim, J. Y.; Kim, B. H.; Moon, H. S.; Kim, S. O. Directed Self-Assembly of Block Copolymers for next Generation Nanolithography. *Mater. Today* **2013**, *16* (12), 468–476. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.11.002>.
- (97) Black, C. T.; Guarini, K. W.; Ruiz, R.; Sikorski, E. M.; Babich, I. V.; Sandstrom, R. L.; Zhang, Y. Polymer Self Assembly in Semiconductor Microelectronics. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **2006**, *51* (5), 605–633. <https://doi.org/10.1109/IEDM.2006.346806>.
- (98) Morris, M. A. Directed Self-Assembly of Block Copolymers for Nanocircuitry Fabrication. *Microelectron. Eng.* **2015**, *132*, 207–217. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2014.08.009>.
- (99) Jeong, J. W.; Park, W. I.; Kim, M.-J.; Ross, C. A.; Jung, Y. S. Highly Tunable Self-Assembled Nanostructures from a Poly(2-Vinylpyridine- b -Dimethylsiloxane) Block Copolymer. *Nano Lett.* **2011**, *11* (10), 4095–4101. <https://doi.org/10.1021/nl2016224>.
- (100) Sweat, D. P.; Yu, X.; Kim, M.; Gopalan, P. Synthesis of Poly(4-Hydroxystyrene)-Based Block Copolymers Containing Acid-Sensitive Blocks by Living Anionic Polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2014**, *52* (10), 1458–1468. <https://doi.org/10.1002/pola.27138>.
- (101) Hildebrand, J. H.; Scott, R. L. *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3rd Ed.; New York, 1950.
- (102) Hansen, C. M. *Hansen Solubility Parameters (HSP)*, CRC Press.; 2011; Vol. 118.
- (103) Hoy, K. L. Solubility Parameter as a Design Parameter for Water-Borne Polymers and Coatings. *J. Coat. Fabr.* **1989**, *19* (19, July), 53–67.
- (104) Fedors, R. F. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14* (2), 147–154. <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>.
- (105) Small, P. A. Some Factors Affecting the Solubility of Polymers. *J. Appl. Chem.* **2007**, *3* (2), 71–80. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010030205>.
- (106) VAN KREVELEN, D. W. *COHESIVE PROPERTIES AND SOLUBILITY*; Elsevier, 1997. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-82877-4.50014-7>.
- (107) BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; E, E. A. G. *Polymer Handbook, 4th Edition*; 1999.
- (108) Bicerano, J. Prediction of Polymers, Third Edition , Revised and Expanded. *CRC Press* **2002**, 746.
- (109) Cheremisinoff, N. P. *Handbook of Polymer Science and Technology, Volume 4*; 1989.
- (110) Kennemur, J. G. Poly(Vinylpyridine) Segments in Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Versatility. *Macromolecules* **2019**, *52* (4), 1354–1370. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01661>.
- (111) BATES, F. S. Polymer-Polymer Phase Behavior. *Science (80-.)*. **1991**, *251* (4996), 898–905. <https://doi.org/10.1126/science.251.4996.898>.
- (112) Lindvig, T.; Michelsen, M. L.; Kontogeorgis, G. M. A Flory-Huggins Model Based on

- the Hansen Solubility Parameters. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *203* (1–2), 247–260. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(02\)00184-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(02)00184-X).
- (113) Bates, F. S.; Hillmyer, M. a.; Lodge, T. P.; Bates, C. M.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. Multiblock Polymers: Panacea or Pandora's Box? *Science* (80-.). **2012**, *336* (6080), 434–440. <https://doi.org/10.1126/science.1215368>.
- (114) Miquelard-Garnier, G.; Roland, S. Beware of the Flory Parameter to Characterize Polymer-Polymer Interactions: A Critical Reexamination of the Experimental Literature. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 111–124. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.009>.
- (115) Kwak, J.; Mishra, A. K.; Lee, J.; Lee, K. S.; Choi, C.; Maiti, S.; Kim, M.; Kim, J. K. Fabrication of Sub-3 Nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules* **2017**, *50* (17), 6813–6818. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00945>.
- (116) Jarnagin, N. D.; Yeh, W.-M.; Cheng, J.; Peters, A.; Lawson, R. A.; Tolbert, L. M.; Henderson, C. L. PS-b-PHOST as a High χ Block Copolymers for Directed Self Assembly: Optimization of Underlayer and Solvent Anneal Processes. *Altern. Lithogr. Technol. V* **2013**, *8680* (Figure 1), 86801X. <https://doi.org/10.1117/12.2021420>.
- (117) Stein, G. E.; Mahadevapuram, N.; Mitra, I. Controlling Interfacial Interactions for Directed Self Assembly of Block Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53* (2), 96–102. <https://doi.org/10.1002/polb.23502>.

Chapitre 2

Synthèse de copolymères à blocs

poly(4-dihydroxystyrène)-*b*-poly(4-*tert*butylstyrène)

(DHS-tBS)

Un copolymère à blocs à paramètre d'interaction élevé

TABLE DES MATIERES

I. Introduction	95
II. Synthèse d'un copolymère PDHS-<i>b</i>-PtBS par polymérisation anionique	96
II.1. Synthèse du précurseur PDMOS- <i>b</i> -PtBS.....	97
II.2. Déprotection des groupements méthoxyles	100
II.3. Limitations expérimentales de la polymérisation anionique.....	101
III. Synthèse des PDHS-<i>b</i>-PtBS par polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) ...	104
III.1. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	104
III.2. Synthèse du monomère 3,4-diacetoxystyrene (DAS).....	107
III.3. Synthèse du macro-amorceur PDAS-SG ₁	108
III.3.1. Etude cinétique de la polymérisation du DAS par le nitroxyde SG ₁	108
III.3.2. Caractérisations chimiques des PDAS-SG ₁	112
III.3.3. Caractérisations thermiques des PDAS	113
III.4. Synthèse des copolymères à blocs PDAS- <i>b</i> -PtBS (DAS- <i>t</i> BS).....	115
III.4.1. Etude cinétique de l'addition du bloc PtBS sur le macro-amorceur PDAS-SG ₁	115
III.4.2. Caractérisations chimiques des PDAS- <i>b</i> -PtBS (DAS- <i>t</i> BS)	118
III.4.3. Caractérisations thermiques des DAS- <i>t</i> BS	120
III.5. Synthèse des copolymères à blocs DHS- <i>t</i> BS par modification chimique	121
III.5.1. Hydrolyse acide des DAS- <i>t</i> BS	121
III.5.2. Caractérisations structurales des DHS- <i>t</i> BS	123
III.5.3. Caractérisations thermiques des DHS- <i>t</i> BS	125
IV. Auto-assemblage en masse des copolymères DHS-<i>t</i>BS	128
IV.1. Caractérisations par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).....	128
IV.2. Régimes de ségrégation.....	132
V. Estimation du paramètre d'interaction	134
V.1. Estimation par espacement de domaines et équations de Matsen et Bates.....	135
V.2. Estimation du paramètre d'interaction par RPA.....	136
VI. Conclusion	138
VII. Annexes – Partie Expérimentale	140
VII.1 Caractérisations	140
VII.2 Synthèses.....	141
VII.2.1 Synthèse anionique du PDMOS- <i>b</i> -PtBS	141

VII.2.2. Déprotection des PDMOS- <i>b</i> -PtBS via BBr ₃	142
VII.2.3. Synthèse du 3,4-diacetoxystyrène	143
VII.2.4. Synthèse du macro-amorceur PDAS-SG ₁	145
VII.2.5. Synthèse du copolymère à blocs PDAS- <i>b</i> -PtBS	145
VII.2.6. Synthèse des copolymère PDHS- <i>b</i> -PtBS par modification chimique.....	146
VII.3. DSC des homopolymères PtBS, PDAS et PDHS	146
VII.4. Calcul des masses molaires moyennes en nombre par RMN ¹ H.....	147
VII.4.1 Cas des PDMOS- <i>b</i> -PtBS synthétisés par voie anionique.....	147
VII.4.2 Cas de la synthèse par NMP	148
VII.5. Estimation du paramètre de Flory-Huggins $\chi_{\text{PDHS-PtBS}}$	148
VII.5.1 Estimation par espacement de domaine	148
VII.5.2 Estimation par approximation de la phase désordonnée	149
VIII. Références.....	151

I. Introduction

Ce chapitre présente la synthèse de copolymères à blocs (BCPs) conçus pour présenter un paramètre d'interaction élevé. Comme discuté dans la partie méthodologie, ces copolymères à blocs se composent d'un bloc de poly(3,4-dihydroxystyrène) hydrophile et d'un bloc hydrophobe, le poly(*tert*-butylstyrène).

La synthèse par voie anionique de poly(*tert*butylstyrène)-*bloc*-poly(3,4-diméthoxystyrène) (PtBS-*b*-PDMOS) est dans un premier temps proposée. La conversion totale du monomère apportée par cette méthode présente l'intérêt majeur de pouvoir parfaitement contrôler la masse molaire et la composition finale du copolymère à blocs en plus de proposer une dispersité très faible ($\mathcal{D} < 1.1$). Le poly(diméthoxystyrène) (PDMOS) étant un bloc précurseur du dérivé catéchol il est déprotégé par un acide de Lewis dans une étape post polymérisation. Cependant, les nombreux défis rencontrés lors de la synthèse mais aussi lors de l'étape de déprotection nous ont amené à utiliser d'une méthode de synthèse plus polyvalente, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). Cette voie radicalaire n'empêchant pas complètement les réactions de terminaison et de transfert elle est moins contrôlée *i.e.*, \mathcal{D} un peu plus élevé.

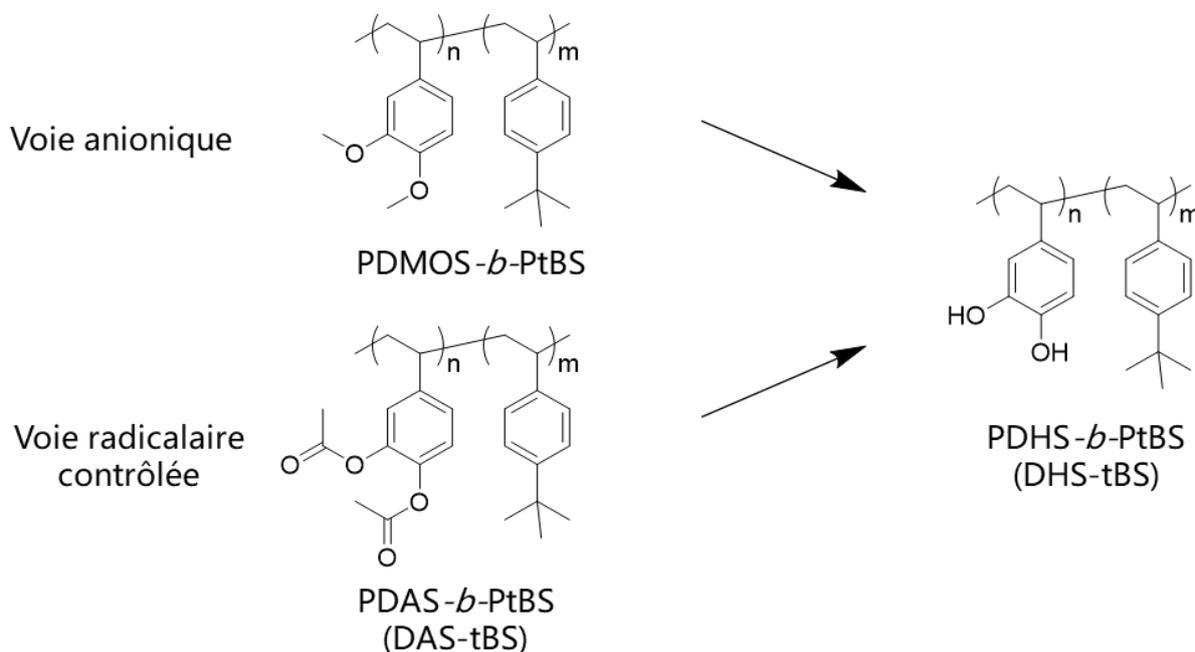


Figure II-1 : Structures des copolymères à blocs précurseurs par voie anionique et radicalaire contrôlée et du PDHS-*b*-PtBS ciblé.

Cette voie de polymérisation utilise un radical stable pouvant se recombinaison avec les chaînes en croissance, menant à un équilibre entre chaînes dormantes et radical propageant. Cet équilibre permet un comportement de polymérisation « pseudo-vivant » ainsi que l'ajout

successif de monomères sur une chaîne dormante pour synthétiser des copolymères à blocs (BCPs). Ce chapitre propose aussi la synthèse d'un nouveau monomère biosourcé précurseur du PDHS, le 3,4-diacétoxystyrène (DAS). Ce monomère permet de se passer d'acides de Lewis et mène à la formation de groupements catéchols par une chimie plus douce et catalysée par les acides de Brønsted.

Ainsi, plusieurs copolymères PDAS-*b*-PtBS (DAS-*t*BS) ont été synthétisés, caractérisés et enfin déprotégés pour mener aux copolymères amphiphiles PDHS-*b*-PtBS (DHS-*t*BS). Les BCPs sont ensuite analysés en SAXS afin d'étudier leur comportement de séparation de phase en structures ordonnées.

Enfin, le paramètre d'interaction entre les blocs est estimé par calcul par espacement de domaine ainsi que par approximation du trou de corrélation.

II. Synthèse d'un copolymère PDHS-*b*-PtBS par polymérisation anionique

La polymérisation anionique est la voie privilégiée pour synthétiser des copolymères à blocs car elle permet un parfait contrôle de la masse molaire et de la fraction volumique de chacun des blocs et propose une \bar{D} très proche de l'unité. Cette voie de synthèse a donc été étudiée en premier lieu. Le contrôle est rendu possible par l'absence de réactions de terminaisons de chaînes et de transfert (polymérisation vivante) permettant aux chaînes de croître jusqu'à consommation totale du monomère. Si la vitesse de propagation est négligeable devant la vitesse d'amorçage, les chaînes commencent à croître en même temps et la masse molaire moyenne en nombre peut être contrôlée en faisant varier le rapport des concentrations entre l'amorceur et le monomère. Dans ce cas la conversion affiche une dépendance linéaire avec degré de polymérisation expliquée par l'équation II-1.

$$DP_n(t) = \frac{[M(t)]}{[I]_0} * conversion(t)$$

Équation II-1: Degré de polymérisation en fonction de la conversion à un instant t dans le cas d'une polymérisation vivante.

D'un côté purement expérimental, les composés hydroxylés ne sont pas compatibles avec la polymérisation anionique car les protons de ces fonctions présentent un pK_a bien trop faible et réagissent avec les carbanions très réactifs présents en bout de chaîne.

Pour accéder à des copolymères contenant le dihydroxystyrène il est donc nécessaire d'utiliser un précurseur où le groupement OH est protégé et sera révélé dans une modification post-polymérisation. Le précurseur 3,4-diméthoxystyrène (DMOS) a été proposé par Kwak *et al.*¹ dans la synthèse d'un copolymère poly(styrène)-*bloc*-poly(3,4-diméthoxystyrène) (PS-*b*-PDMOS) par voie RAFT. Les groupements méthoxyles du DMOS peuvent être clivés par réaction avec du BBr₃, cette voie est utilisée par les auteurs pour mener au dihydroxystyrène. Les PDHS-*b*-PS ont montré un paramètre d'interaction exceptionnellement élevé de 0.7 ainsi que la formation de structures de taille critique < 3 nm. Le monomère est aussi disponible commercialement ce qui évite une étape de synthèse.

II.1. Synthèse du précurseur PDMOS-*b*-PtBS

Le schéma de synthèse anionique est représenté figure II-2 et deux diblocs représentatifs synthétisés suivant le protocole décrit en annexe de ce chapitre partie VII.2.1 sont présentés dans le tableau II.1.

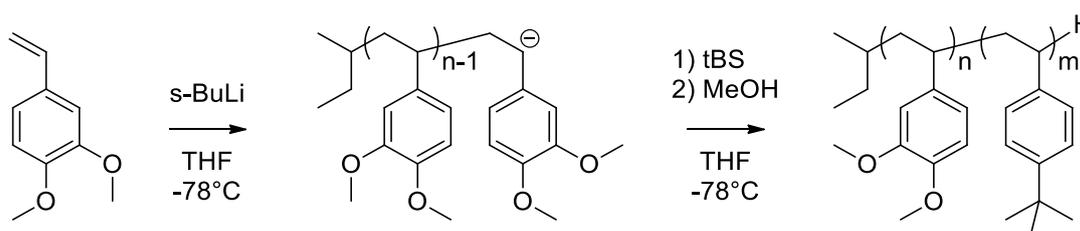


Figure II-2 : Schéma de réaction de polymérisation anionique du PDMOS-*b*-PtBS

Nom	Mn visée (kg/mol)	Vf visée (% _{PDMOS/PtBS})	Mn _{rms} ^a (kg/mol)	Mn _{GPC} ^b (kg/mol)	Mp _{GPC} ^b (g/mol)	Đ ^b	Vol. fraction ^c (% _{PDMOS/PtBS})
PDMOS-PtBS01	20	30/70	12	12	12.8	1.2	39/61
PDMOS-PtBS02	20	70/30	9.6	10	10.6	1.2	55/45

Tableau II-1 : Caractéristiques des polymères PDMOS-*b*-PtBS synthétisés par voie anionique. ^aMn_{rms} obtenues par intégration des signaux de bouts de chaînes entre 0.5 et 0.75 ppm (6H) et les signaux polymères des groupements méthoxy à 3.2-4ppm (6H). ^bObtenues par SEC dans le THF, détection RI, standards PS. ^cFraction volumique calculée en prenant des valeurs de densité de 1.1 g/cm³ et 0.95 pour les PDMOS et PtBS, respectivement.

Les deux copolymères PDMOS-*b*-PtBS01 et 02 n'affichent pas les fractions volumiques visées et présentent des valeurs de dispersités (\mathcal{D}) plutôt élevées par rapport à ce qui est généralement obtenu par polymérisation anionique. En effet lorsque la polymérisation répond à toutes les conditions la rendant « vivante » (addition seulement sur les bouts de chaînes, réactivité similaire de tous les bouts de chaînes, amorçage instantané de tous les bouts de chaîne, pas de transfert / terminaison et propagation irréversible) il est possible d'atteindre des valeurs de dispersités très faibles, ordinairement <1.1 .² Les valeurs relevées semblent donc montrer un défaut de réamorçage du deuxième monomère tBS, pouvant potentiellement provenir d'impuretés. Par exemple, Sweat *et al.* ont observé $\mathcal{D} < 1.05$ sur des BCPs poly(4-hydroxystyrène)-*b*-PtBS synthétisés par polymérisation anionique.³

Une analyse RMN ^1H est menée pour confirmer la structure du copolymère. Sur la figure II-3, les signaux des protons du squelette carboné apparaissent entre 1.3 et 2.2 ppm (signal **d**), le signal des 9 protons *tert*-butyles apparaît entre 1.2 et 1.3 ppm (signal **c**), les signaux CH_3 des groupements $-\text{OMe}$ à 3.6 ppm (signal **b**) et les protons aromatiques entre 5.5 et 7.2 ppm (signal **a**). La fraction volumique entre les deux blocs est calculée en intégrant les protons méthoxyles du PDMOS et aromatiques des deux blocs.

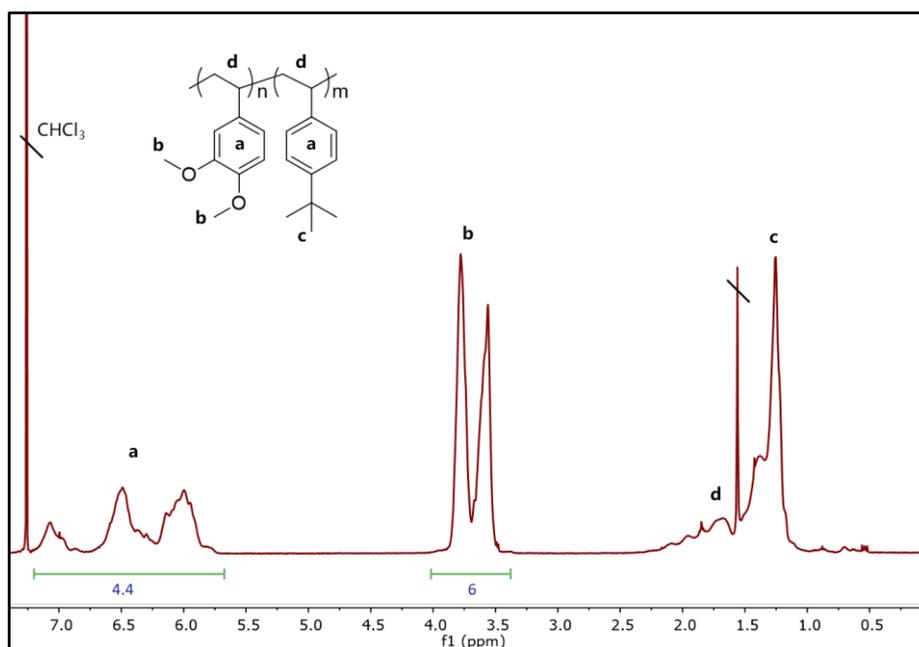


Figure II-3 : RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) du copolymère à blocs PDMOS-PtBS01.

Une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des deux copolymères à blocs est présentée figure II-4. Les analyses montrent une distribution principale monomodale mais aussi la présence d'un épaulement à faible volume d'éluion. L'intégration de ces épaulements

correspondant à deux fois la masse molaire du signal principal, ces signaux manifestent la présence de copolymères à blocs ayant couplé (environ 6%), très probablement lors de l'étape de terminaison avec le méthanol. Il s'agit de copolymères à blocs de type (A-*b*-B)-*couplage*-(B-*b*-A) qui doivent donc en effet présenter une masse double par rapport au simple copolymère à blocs A-*b*-B.

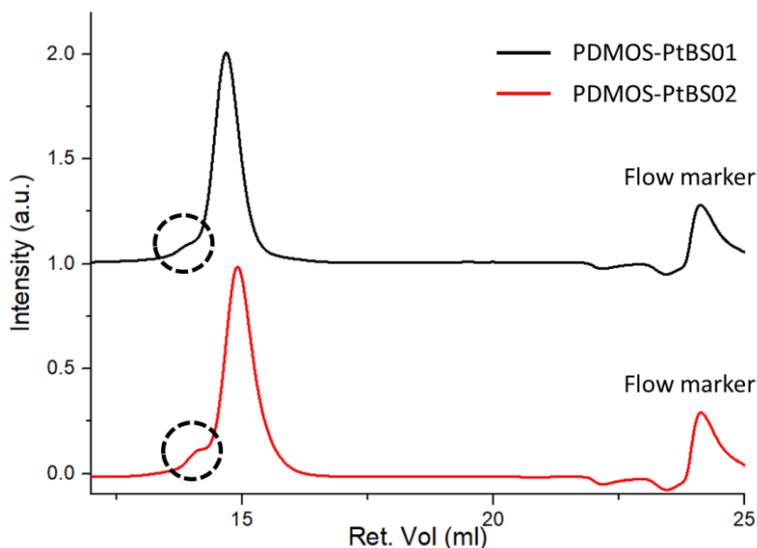


Figure II-4 : Chromatogrammes SEC dans le THF de PDMOS-*b*-PtBS01 et 02. Les épaulements sont marqués dans des cercles pointillés.

L'utilisation de dérivés styréniques, ayant des réactivités similaires, permet de se passer d'un régulateur entre les deux blocs. Contrairement au PS-*b*-PMMA qui utilise du 1,1-diphényléthylène entre les deux blocs, afin de diminuer la réactivité du centre actif, l'ajout du second bloc se fait ici directement sur l'anion styryllithium du premier.

Cependant, l'ordre d'addition des monomères en polymérisation anionique est important. Ce dernier est contrôlé par les pKa des protons capturés par l'amorceur. Il doit se faire en commençant par les pKa les plus élevés afin de permettre un bon réamorçage du second bloc par l'anion terminal du premier. En résumé, pour un copolymère A-*b*-B, l'anion A⁻ doit être moins stable que l'anion B⁻.

Dans le cas présent le DMOS est capable d'amorcer le *tert*-butylstyrène, grâce aux effets donneurs mésomères des groupements -OMe. Les formes mésomères du diméthoxystyryllithium figure II-5 montrent la présence d'un anion en alpha de l'oxygène, une forme très instable. La structure moins stable de l'anion PDMOS⁻ rend possible l'amorçage du tBS ce qui est un avantage au regard des conditions expérimentales car le DMOS est largement

plus difficile à purifier que le tBS. Le fait d'utiliser le DMOS en premier permet de faire un « point zéro » consistant à ajouter l'amorceur goutte à goutte jusqu'au maintien d'espèces actives en solution, passant outre la présence d'impuretés dans le monomère (*cf.* partie II.3).

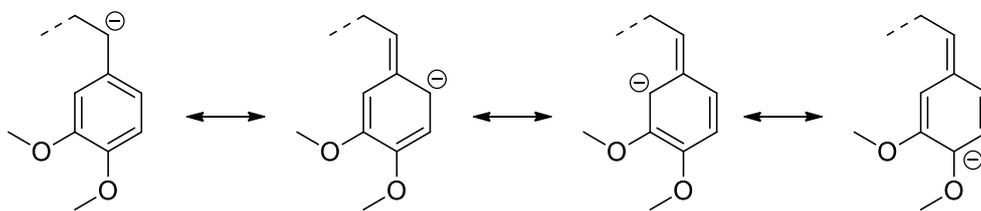


Figure II-5 : Structures mésomères de l'anion 3,4-diméthoxystyryllithium

II.2. Déprotection des groupements méthoxyles

La déprotection des groupements méthoxyles est réalisée dans une étape post-polymérisation pour révéler le polydihydroxystyrène. Le schéma de la réaction est présenté figure II-6. Cette étape de déprotection utilise du tribromure de bore (BBr_3), un acide de Lewis très réactif qui, dans un état intermédiaire, va remplacer les méthyles par des groupements dibromures de bore ($-\text{BBr}_2$) qui seront à leur tour hydrolysés lors de la précipitation du polymère dans l'eau. Le protocole de cette étape est présenté en annexe VII.2.2.

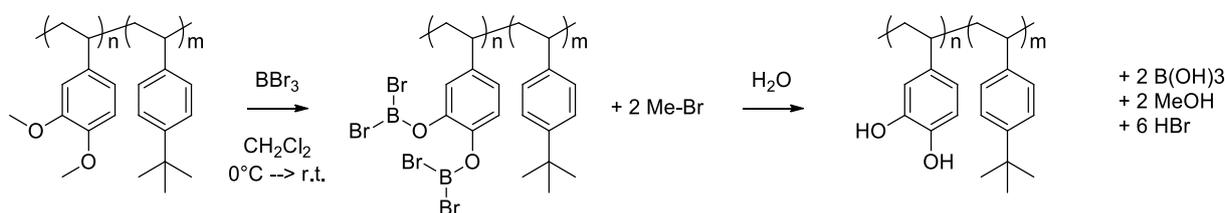


Figure II-6 : Schéma de réaction de déprotection du PDMOS à l'aide de BBr_3

La figure II-7 montre les spectres RMN ^1H du PDMOS-PtBS01 avant et après déprotection, il est possible d'y observer la disparition des signaux des groupements méthoxy à 3.5 ppm. Un changement de solubilité du BCP est aussi noté. En effet, il n'est plus soluble dans le chloroforme car trop hydrophile, il est donc préparé dans du THF- d_8 pour les analyses RMN.

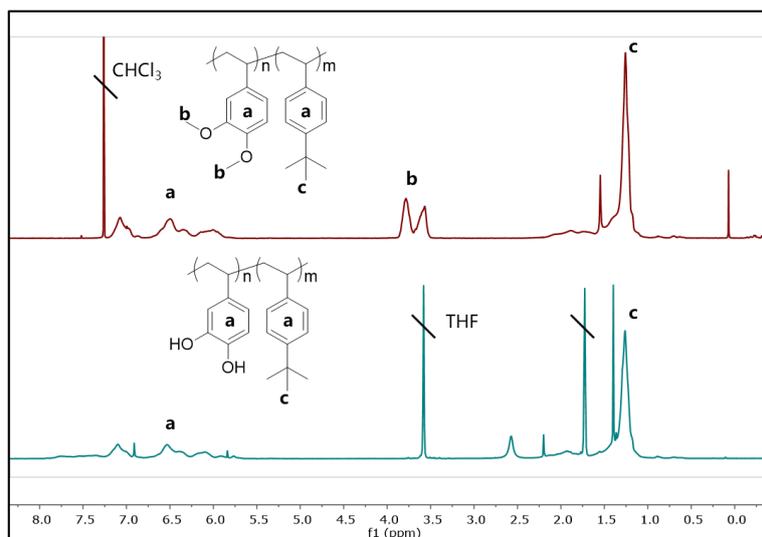


Figure II-7 : RMN ^1H (THF, 400 MHz,) comparative avant déprotection (PDMOS-*b*-PtBS) dans le CDCl_3 (en haut), et après déprotection au BBr_3 (PDHS-*b*-PtBS) dans le THF- d_8 (en bas).

Quelques copolymères à blocs ont donc pu être obtenus par polymérisation anionique, dont deux ont été présentés dans cette partie. Cependant, plusieurs limitations expérimentales lors de ces synthèses ont rendu les expérimentations non fiables et peu répétables.

II.3. Limitations expérimentales de la polymérisation anionique

La haute réactivité des anions terminant les chaînes en croissance impose des monomères et des solvants de puretés élevées. Ce niveau de pureté est généralement atteint par plusieurs distillations sous vide des monomères et solvants. Par exemple le styrène est purifié par distillation sous vide en chauffant le monomère à environ 40°C , à cette température le monomère est stable. Le DMOS quant à lui se distille à 115°C sous le même vide, du fait de son point d'ébullition très élevé dans des conditions normales de pression (autour de 250°C à 760 mmHg). Ainsi, la distillation peut entraîner d'autres type d'impureté en même temps que le monomère, limitant de ce fait l'efficacité de la purification. De plus, à ces températures, de l'auto-amorçage thermique du monomère est observé, faisant perdre environ 30% de la masse de monomère à purifier à chaque préparation.

Concernant la polymérisation, les centres actifs styryllithium présentent une coloration jaune-orange dans le THF, le maintien de cette coloration sur la durée est le signe d'un bon déroulement de la polymérisation. Or, lors de nombreuses synthèses réalisées une perte de cette coloration a été observée en cours de réaction, signe de la perte des centres actifs. Cette

désactivation de la réaction peut être liée à la difficulté d'opérer dans un milieu totalement anhydre tout au long de la réaction (pollution sur la ligne d'argon, fuites, impuretés...).

Un autre problème récurrent consiste en la présence de résidus d'homopolymères visibles lors des analyses SEC, signalant l'occurrence de réaction de terminaison. Des réactions de couplage peuvent aussi avoir lieu lors de l'ajout de méthanol non totalement dégazé ou bien par introduction d'oxygène *via* la ligne d'argon. La figure II-8 présente les signaux SEC d'un PDMOS-*b*-PtBS présentant ces défauts de synthèse.

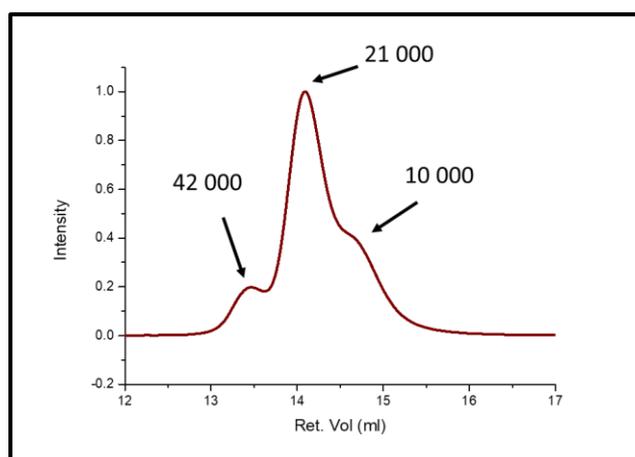


Figure II-8 : Trace SEC (THF, détection RI) d'un PDMOS-*b*-PtBS ($\overline{M}_{n\text{visé}} = 20$ kg/mol) synthétisé par voie anionique et montrant des traces de résidus d'homopolymère et de couplage. Les nombres représentent les \overline{M}_p de chaque signal par rapport à un standard PS.

De plus, lors des analyses SEC, les copolymères PDHS-*b*-PtBS qui ont été déprotégés via BBr_3 restent difficilement solubles et ne présentent aucun signal en détection RI et UV. Un exemple est présenté figure II-9.

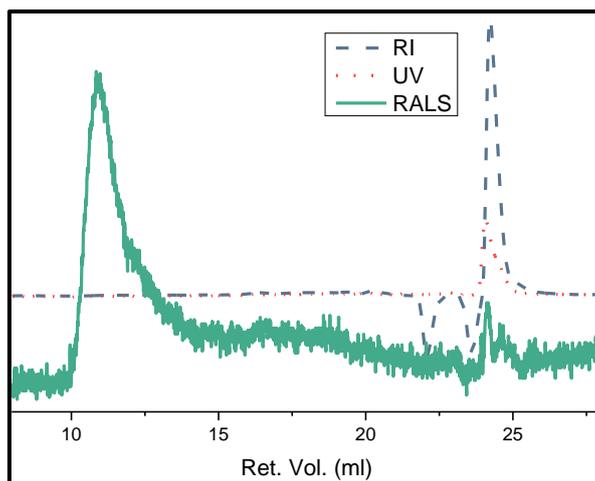


Figure II-9 : Chromatogramme SEC dans le THF et signaux RI (tirets rouges), UV (pointillés violets) et diffusion de lumière (vert) de PDHS-PtBS01, le signal RALS est décalé pour plus de clarté.

L'absence de signal en détections RI et UV empêche toute intégration pour obtenir une masse. Le capteur RALS (diffusion de lumière) montre pourtant bien le polymère circuler dans la colonne. Ce phénomène n'a pas été observé par Kwak et al. au cours de la synthèse du PDHS-*b*-PS via la même méthode de synthèse utilisant BBr_3 . Ce dernier est probablement responsable des difficultés rencontrées dans notre cas des PDMOS-*b*-PtBS.

Pour résoudre ce problème, le monomère DMOS, précurseur du PDHS est remplacé par le 3,4-diacetoxystyrène (DAS) requérant des conditions de déprotection plus douces. Le principe est de protéger les deux groupements alcools par des acétates (voir figure II-14). Les esters ainsi formés peuvent être clivés post-polymérisation par une catalyse acide ou en milieu basique.

Toutefois, le DAS n'est cependant pas compatible avec la synthèse anionique où l'anion terminal attaquerait les carbonyles portés par le cycle aromatique. De plus, ce monomère ne résout pas les problèmes de purification rencontrés dans le cas du PDMOS car, se présentant sous la forme d'une huile, sa température d'ébullition reste trop élevée pour effectuer une distillation efficace. C'est pourquoi les copolymères à blocs seront par la suite synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée.

III. Synthèse des PDHS-*b*-PtBS par polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC)

III.1. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

Dans le but de se passer des conditions drastiques inhérentes à la polymérisation anionique, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes a été utilisée. Comme décrit dans le chapitre 1, la polymérisation radicalaire contrôlée permet une croissance des chaînes via un radical qui oscille lui-même entre deux formes, active et dormante : c'est l'effet radical persistant décrit par H. Fischer.⁴ Un radical persistant est relativement stable et ne peut pas réagir sur lui-même mais peut se coupler avec un radical transitoire (une chaîne en croissance). C'est le couplage entre le radical persistant et le radical transitoire qui va créer une chaîne dormante.

Ce couplage étant réversible, un équilibre apparaît alors, augmentant drastiquement la durée de vie des radicaux de chaînes en croissance. Ce phénomène permet d'obtenir un caractère « pseudo-vivant » des chaînes en croissance, synonyme d'une très faible apparition de réactions de transfert et de terminaison. Le mécanisme de la NMP est présenté figure II-10.

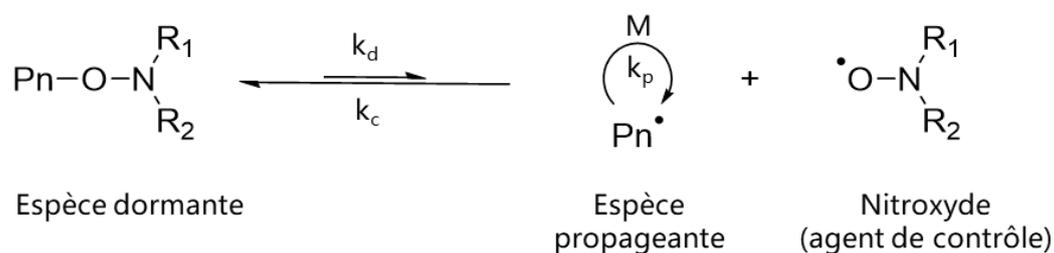


Figure II-10 : Équilibre principal régissant la polymérisation contrôlée par les nitroxydes avec k_d , k_c et k_p les constantes respectives de dissociation, de recombinaison et de propagation.

L'autre avantage de la polymérisation NMP est sa facilité de mise en œuvre : pas besoin de distiller les monomères avant polymérisation et, lors de l'utilisation d'alkoxyamine, absence d'une source de radicaux externes. En effet, un nitroxyde comme le (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO) (cf. Figure II-11) permet de contrôler une polymérisation radicalaire en couplant les radicaux transitoires mais ne permet pas de l'amorcer. Dans ces conditions une source externe de radicaux comme de l'azobisisobutyronitrile (AIBN)^{5,6} ou bien du peroxyde de benzoyle (BPO)⁷ par exemple doit être ajoutée au mélange réactionnel afin de permettre un amorçage des chaînes.

Par contraste, les alkoxyamines sont des molécules « 2 en 1 » qui se scindent en un radical transitoire qui amorce la réaction et un nitroxyde (contrôleur). L'agent NMP utilisé dans cette étude est le MAMA-SG₁ présenté figure II-11. Aussi appelé « Blocbuilder », c'est une alkoxyamine commercialisée par la société ARKEMA qui a montré un très bon contrôle de la polymérisation des dérivés styréniques.⁸ La forme tertiaire du radical formée par la dissociation de l'alkoxyamine ainsi que le fort encombrement stérique imposé par les groupements *tert*-butyles donnent une énergie de dissociation de la liaison C-O-N faible (125.5 kJ.mol⁻¹ contre 132.9 pour le TEMPO).

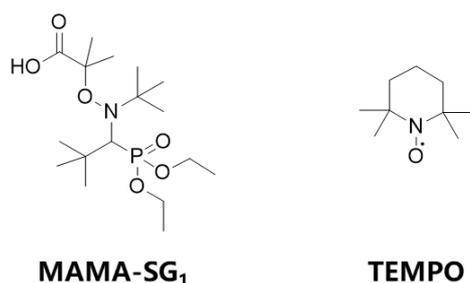


Figure II-11 : Structures du MAMA-SG₁ et du TEMPO

Le (TEMPO) est l'agent NMP commercial le plus connu et peut donc être utilisé afin de comparer les variations sur les constantes k_c et k_d . La constante de dissociation k_d est plus élevée pour le groupement SG₁ ($\sim 10 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) que pour le TEMPO ($\sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). De plus, la constante de combinaison radical nitroxyde – radical carboné k_c est aussi plus faible pour un système PS-SG₁ ($\sim 6 \cdot 10^5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que pour un système PS-TEMPO ($\sim 8 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ce qui rend compte d'une liaison C-O-N plus faible pour le SG₁. La constante d'équilibre $K = k_d/k_c$ qui rend compte de la proportion en espèces dans le milieu est donc plus élevée pour le SG₁.⁹ Cette constante d'équilibre doit être faible afin d'obtenir une faible concentration en espèces actives tout au long de la polymérisation limitant ainsi l'apparition de réaction de terminaison et de transfert. K doit se situer entre 10^{-7} et $10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour pouvoir observer une polymérisation contrôlée. Les valeurs de K pour ces deux contrôleurs NMP sont de l'ordre de 10^{-11} et $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour le PS-TEMPO et le PS-SG₁, respectivement. La dissociation facilitée pour le SG₁ traduit une plus grande proportion de radicaux propageant et permet ainsi des temps de polymérisation plus courts (environ 3h pour le PS). Avant ces étapes de contrôle l'amorçage de la réaction est aussi assuré par le MAMA-SG₁ qui, sous l'effet de la température, se décompose en un radical transitoire et un radical persistant (*cf.* figure II-12).

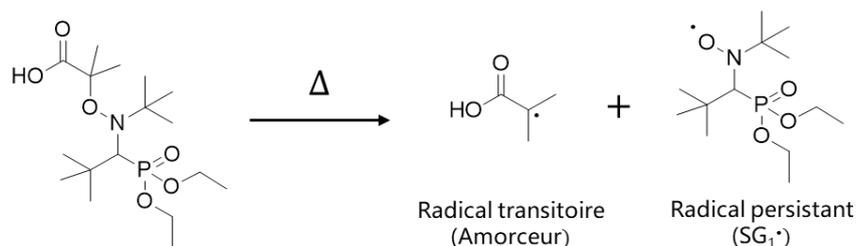


Figure II-12 : Dissociation thermique du blocbuilder MAMA-SG₁ créant le radical transitoire amorceur et le radical persistant contrôleur.

Le radical acide isopropylique, très réactif, amorce très rapidement les premières chaînes et le nombre de radicaux transitoires augmente significativement. Cette étape d'amorçage doit être rapide pour amorcer toutes les chaînes au même moment. Le déroulement d'une polymérisation de ce type est décrit dans un diagramme proposé par Fischer (figure II-13).

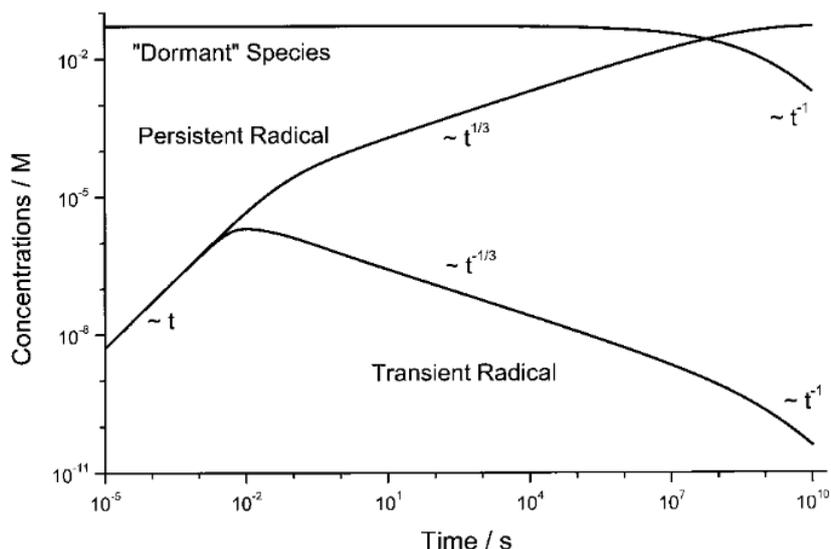


Figure II-13 : Concentration en radicaux transitoires et persistant en fonction du temps sur une double échelle logarithmique. Issu de Fischer⁴

Au début de la réaction l'amorçage est rapide et les concentrations en espèces actives et radicaux persistants évoluent de concert. Les premières chaînes oligomères en croissance tendent à se coupler très rapidement du fait de la réactivité des radicaux, si bien que la concentration en radical persistant SG₁[•] augmente dans le milieu.

Cette accumulation en radicaux persistants (contrôleur) augmente la probabilité de rencontre avec une chaîne en croissance aux dépens des réactions de terminaison. C'est à ce moment que le contrôle de la polymérisation prend place. La figure II-13 montre toutefois une décroissance

des centres actifs tout au long de la polymérisation une fois passé l'étape d'amorçage. En effet même si les centres actifs sont très rapidement couplés avec le SG₁, la présence de réactions de transfert et de terminaison reste inévitable, ce qui se traduit par une décroissance des centres actifs en $t^{-1/3}$. Cet état est donc qualifié de quasi-équilibre.

Au bout d'un certain temps, les réactions de transfert et de terminaison auront consommé tous les radicaux transitoires et la concentration en espèces dormantes chute alors jusqu'à devenir nulle. Quant aux radicaux persistants [SG₁·], leur quantité tend vers la concentration en amorceur imposée en début de réaction. Ce comportement explique l'impossibilité d'atteindre une conversion de 100% pour garder un bon contrôle de la réaction (dispersité limitée) ainsi que le besoin de garder un maximum de chaînes dans l'état dormant.

Ces chaînes dormantes peuvent être isolées et stockées afin de pouvoir y ajouter un second monomère. Ainsi, des homopolymères PDAS terminées par le SG₁ seront utilisées en tant que macro-amorceurs pour le *tert*-butylstyrène pour former les copolymères à blocs. Les synthèses du monomère DAS puis des homopolymères PDAS-SG₁ et enfin des copolymères à blocs PDAS-*b*-PtBS et PDHS-*b*-PtBS sont présentés dans la suite de ce chapitre

III.2. Synthèse du monomère 3,4-diacetoxystyrène (DAS)

Le 3,4-diacetoxystyrène est synthétisé à partir de l'acide caféique, un dérivé d'acide cinnamique présentant des catéchols en positions 3 et 4. La décarboxylation de ces dérivés pour obtenir des styrènes fonctionnels est largement étudiée depuis les années 50.¹⁰⁻¹²

La synthèse de ce monomère est détaillée dans l'annexe VII.2.3. Celle-ci a été réalisée à l'échelle de la dizaine de grammes mais une montée en échelle est possible. La procédure générale issue de Takeshima *et al*¹³, est présentée sur la figure II-14.

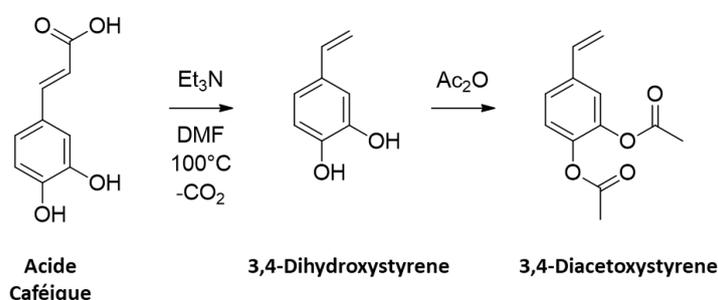


Figure II-14 : Schéma de synthèse du monomère 3,4-Diacetoxystyrène

Le mécanisme, présenté figure II-15, adapté par Nomura *et al.*¹⁴ est basé sur le modèle proposé par Cohen et Jones¹⁵ dans les années 60 sur l'acide *p*-hydroxycinnamique. Ce dernier fait

intervenir le groupement alcool en position 4 du cycle aromatique ce qui fait que tous les acides cinnamiques (notamment ceux portant un groupement -OMe en position 4) ne sont pas compatibles avec cette synthèse.

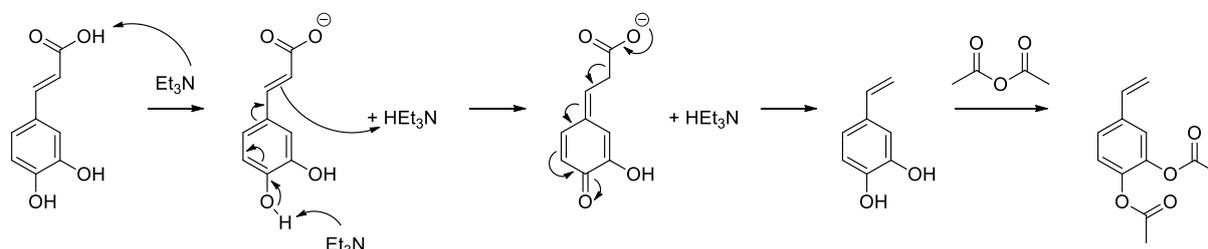


Figure II-15 : Mécanisme de synthèse du 3,4-diacetoxystyrène par décarboxylation de l'acide 3,4-hydroxycinnamique.

Sur le monomère le catéchol est protégé par deux groupements acétates. En effet, les catéchols sont des groupement dits « pièges à radicaux » utilisés notamment pour conserver les monomères commerciaux en bouteille et qui par conséquent empêchent toute polymérisation radicalaire.¹⁶ De plus, les 4-vinylphénols ou 4-hydroxystyrènes auto-polymérisent très rapidement, même à 0°C¹⁷, ce qui empêcherait dans tous les cas un stockage du monomère. Les groupements acétates pourront par la suite être déprotégés par catalyse acide dans une étape post-polymérisation.

III.3. Synthèse du macro-amorceur PDAS-SG₁

La première étape de la fabrication d'un copolymère à blocs par NMP est la synthèse du premier bloc. Des tests préliminaires ont montré que le polymère PDAS terminé par le nitroxyde présentait un meilleur réamorçage du PtBS que si la réaction était réalisée dans l'ordre inverse. Cet homopolymère est donc synthétisé en premier.

III.3.1. Etude cinétique de la polymérisation du DAS par le nitroxyde SG₁

Afin d'optimiser les temps de polymérisation, une étude cinétique a été menée sur la polymérisation du DAS contrôlée par les nitroxydes. Le mode opératoire de la polymérisation en milieu solvant présenté en annexe VII.2.4 est reproduit et des échantillons sont prélevés à intervalles réguliers. L'équation II-2 montre la dépendance linéaire entre $\ln([M]_0/[M](t))$ (calculé grâce à la conversion à l'instant t) et le temps :

$$\ln \frac{[M]_0}{[M](t)} = K_p \cdot [P^*] \cdot t = \ln \left(\frac{1}{1 - C(t)} \right)$$

Équation II-2 : $\ln([M]_0/[M])$ en fonction de la conversion $C(t)$

Avec $C(t)$ la conversion à l'instant t et M_0 et $M(t)$ la concentration en monomère à t_0 et t respectivement. Par analyse RMN ^1H d'un prélèvement du milieu réactionnel au cours de la polymérisation il est possible de calculer la conversion par intégration des signaux du monomère par rapport à ceux du polymère.

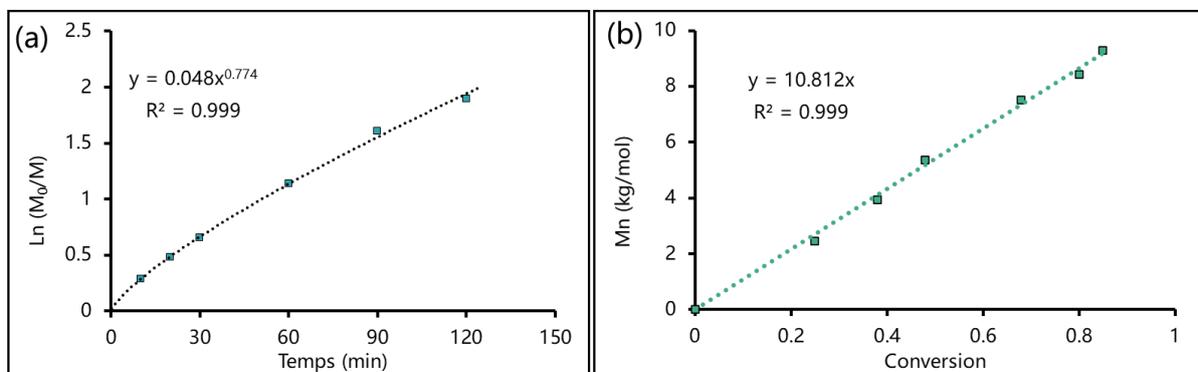


Figure II-16 : (a) $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps t . (b) Masse molaire en nombre mesurée par RMN ^1H en fonction de la conversion.

La figure II-16-a montre que $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps affiche une tendance en $t^{-3/4}$ mais cette tendance est quasi-similaire à une dépendance $t^{-2/3}$. Le système suit donc un état quasi-stationnaire comme analysé par Ficher. Cependant, ce dernier ne suit pas une dépendance en $t^{1/3}$ mais en $t^{2/3}$ déjà observée par Boutevin¹⁸ et Fukuda¹⁹ dans une analyse expérimentale de la polymérisation en présence de SG_1 . L'évolution de la masse molaire suit aussi une dépendance linéaire en fonction de la conversion ce qui correspond bien au comportement d'une polymérisation contrôlée (cf. figure II-16-b).

Ce phénomène traduit une polymérisation sans excès de nitroxyde (contrôleur) en début de polymérisation et présentant un amorçage thermique du monomère négligeable par rapport à la vitesse de polymérisation. Dans ces conditions Fukuda présente l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{M_0}{M}\right) = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{K[I]_0}{3k_r}\right)^{1/3} t^{2/3}$$

Équation II-3 : $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps en l'absence de nitroxydes en début de réaction et amorçage thermique négligeable.

Avec K_p , K et K_r les constantes de propagation, d'équilibre ($K = K_d/K_c$) et de recombinaison, respectivement et $[I]_0$ la concentration initiale en amorceur/agent de contrôle.

La figure II-17 présente la cinétique de polymérisation d'un PDAS ($\overline{Mn}_{visé} = 20$ kg/mol) dans le cas où un agent contrôleur $SG_1 \cdot$ est ajouté en début de réaction afin de maximiser le contrôle et de fortement limiter la décroissance de la concentration du radical propageant. Dans ce cas l'équation devient :

$$\ln \left(\frac{M_0}{M} \right) = k_p \left(\frac{K[I]_0}{[N \cdot]_0} \right) t$$

Équation II-4 : $\ln(M_0/M)$ lorsqu'un excès de nitroxyde est présent en début de réaction.

Avec $[N \cdot]_0$ la concentration initiale en $SG_1 \cdot$ dans le milieu. Dans des conditions présentant un excès de nitroxyde ($n_{SG_1 \cdot} = 4.5 * n_{blocbuilder}$) une dépendance linéaire de $\ln(M_0/M)$ et de \overline{Mn} dans le temps est effectivement expérimentalement observée (cf. figure II-17).

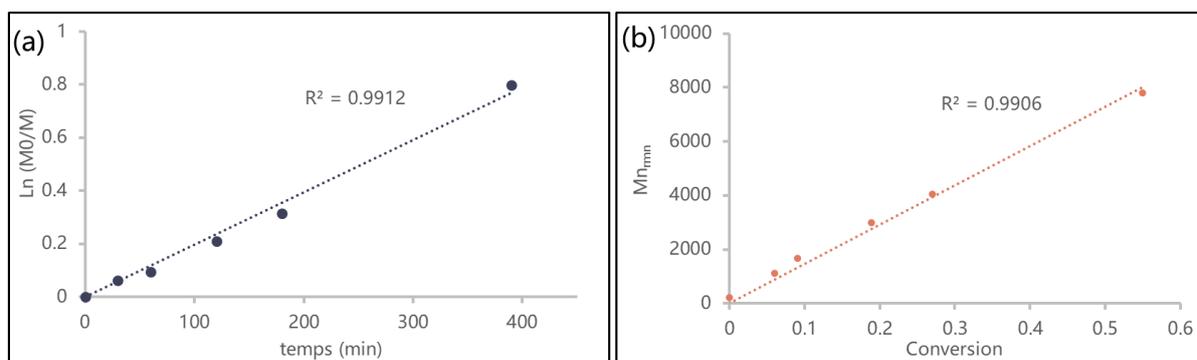


Figure II-17 : a) $\ln(M_0/M)$ et b) conversion en fonction du temps dans le cas où un excès de nitroxyde initial est présent dans le milieu. (b) \overline{Mn} mesuré par RMN 1H en fonction de la conversion.

Cependant la réaction est largement plus lente : la conversion atteint difficilement plus de 50% après 6h30 de réaction. Cette méthode n'est donc pas retenue pour la polymérisation du premier bloc PDAS. La polymérisation est effectuée sans ajout de nitroxyde en début de réaction. Le schéma de synthèse est présenté figure II-18.

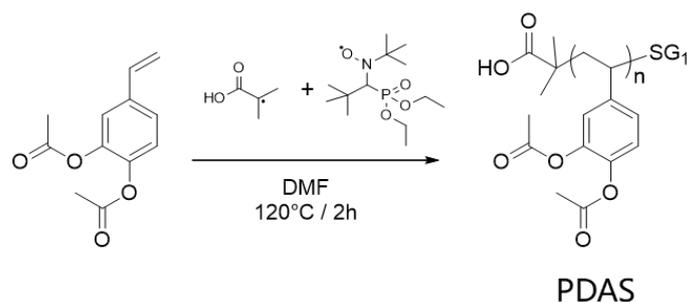


Figure II-18 : Schéma de synthèse du premier bloc PDAS-SG₁ dans les conditions utilisées dans cette étude.

Plusieurs macro-amorceurs PDAS ont été synthétisés au cours de ces travaux, le tableau II-2 présente leurs caractéristiques.

BCP	$\overline{Mn}_{\text{visé}}$ (kg/mol)	$\overline{Mn}_{\text{SEC}}^a$ (kg/mol)	$\overline{Mp}_{\text{SEC}}^a$ (kg/mol)	$\overline{Mn}_{\text{rnm}}^b$ (kg/mol)	N_{PDAS}^b	\overline{D}^a
PDAS ₁₀₆	50	17.1	19.6	N.D	N.D	1.1
PDAS ₈₄	30	13.4	15.5	N.D	N.D	1.1
PDAS ₃₇	12	8.2	9.1	8.5	37	1.1
PDAS ₃₂	8	6	6.9	7.4	32	1.2
PDAS ₃₄	10	6	7	7.8	34	1.2
PDAS ₃₀	5	4	4.6	6.9	30	1.2
PDAS ₁₇	4	3.3	3.6	4.1	17	1.2
PDAS ₁₂	2.5	2.3	2.5	3	12	1.2
PDAS ₆	1.5	1.7	1.8	1.7	6	1.1

Tableau II-2 : Masses molaires et dispersités des macro-amorceurs PDAS-SG₁. Les BCP sont notés PDAS_i avec *i* le degré de polymérisation. ^aMesuré par SEC, calibration PS, détection RI. ^bCalculé par ¹H RMN.

Les masses molaires observées sont proches de celles visées semblant ainsi démontrer un bon contrôle de la polymérisation pour les faibles masses molaires. Pour les masses molaires élevées (PDAS₁₀₆ et PDAS₈₄), \overline{Mn} mesurées par SEC et RMN s'éloignent des masses visées. Il est possible que la longueur des chaînes entraîne une forte viscosité du milieu limitant la conversion. Cet effet a déjà été observé par Cauet *et al.* dans le cadre de la polymérisation du *p*-acétoxystyrene en RAFT.²⁰

III.3.2. Caractérisations chimiques des PDAS-SG₁

La masse molaire déterminée par RMN ($M_{n, \text{RMN}}$) est calculée en intégrant le signal du proton en alpha de l'azote à 3.2 ppm ou bien celui entre 0.6 et 0.8 ppm (18 H) des deux groupements *tert*-butyles de l'alkoxyamine MAMA-SG₁, selon le signal le plus visible. Dans le tableau « N.D » apparaît quand la masse n'a pas pu être calculée. Pour les masses molaires élevées il faut noter que les signaux des bouts de chaînes se confondent en partie avec le bruit et introduisent beaucoup trop d'incertitudes sur les valeurs d'intégrales.

Sur la figure II-19 le spectre RMN du polymère PDAS5 montre l'élargissement des signaux, typique de l'analyse RMN des polymères. Il est possible de retrouver les protons aromatiques entre 6 et 7.3 ppm et les signaux des protons du groupement acétate à 2.2 ppm. La méthode d'intégration des bouts de chaînes est détaillée en annexe partie VII.4.2.

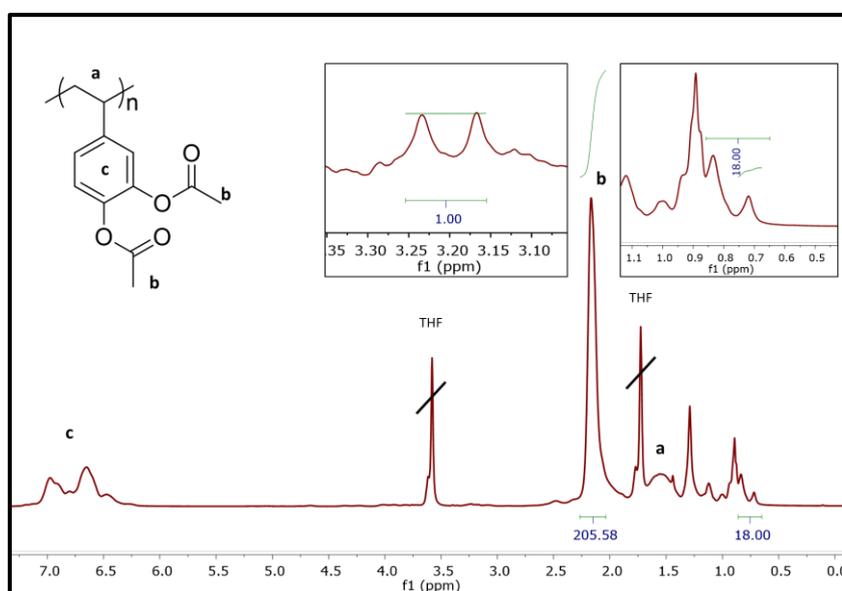


Figure II-19 : Analyse RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) du PDAS5. Deux agrandissements montrent l'intégration des bouts de chaînes.

La PRC se traduit par une distribution des masses suivant une loi de Poisson (cf. équation II-5).²¹ La PRC offre donc des avantages non négligeables sur le mode opératoire tout en observant peu ou pas de perte de contrôle, les dispersités restent donc contenues, proposant des valeurs situées entre 1.1 et 1.2. Les analyses par SEC se présentent donc sous la forme de signaux monomodaux (cf. figure II-20).

$$\mathcal{D} = 1 + 1/D_{P_n}$$

Équation II-5 : Equation de \mathcal{D} dans le cas d'une distribution de poisson attendue avec une PRC.

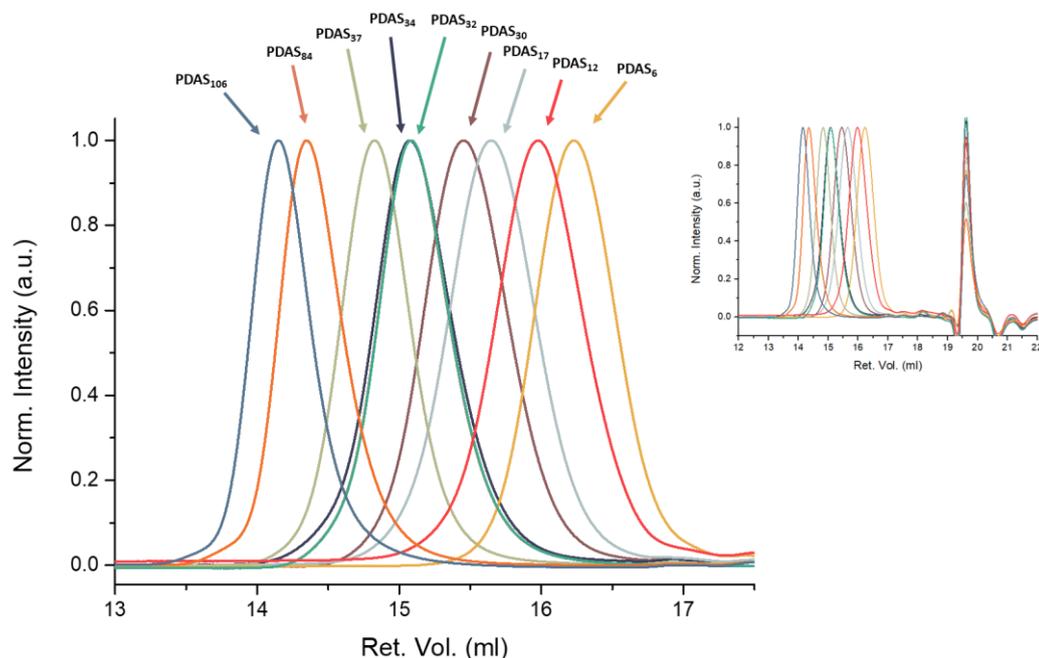


Figure II-20 : Analyses SEC normalisées dans le THF (détection RI) des différents homopolymères PDAS. Tous les signaux sont unifiés via le 'flow marker' (solvant référence).

III.3.3. Caractérisations thermiques des PDAS

La stabilité thermique du polymère est étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Afin de s'assurer d'atteindre la décomposition totale, le PDAS est soumis à une montée en température de 20 à 900°C sous air avec une rampe de 10°C/min.

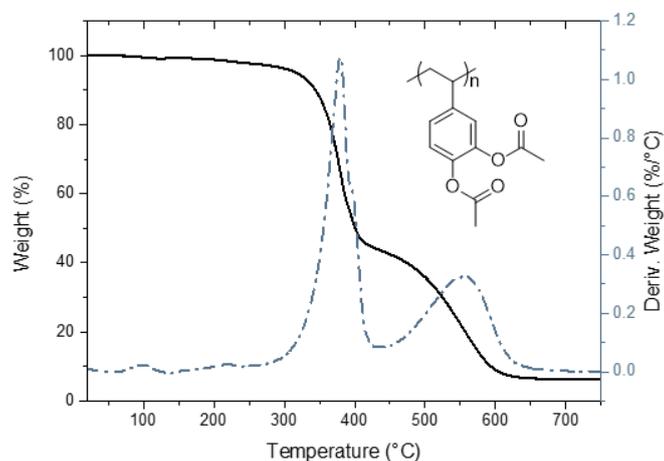


Figure II-21 : Analyse thermogravimétrique et dérivée de l'homopolymère PDAS1 sous air, avec une rampe de 10°C/min.

L'analyse thermogravimétrique figure II-21 sous air permet d'observer une première dégradation de 54.8% de la masse à environ 380°C. Cette perte permet de calculer une masse molaire du composé détruit à 125 g/mol ce qui correspond non seulement au départ des groupement acétates mais aussi à une déshydratation du composé menant à un résidu de type polystyrène. La pyrolyse totale du polymère s'observe à 550°C.

Le même homopolymère est aussi analysé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Il faut noter au préalable qu'aucune valeur de Tg n'est disponible pour le poly(diacetoxystyrène) dans la littérature. Cependant Nakamura *et al.*²² ont présenté les effets sur la Tg de divers substituants sur le PS et notamment des groupements acétates selon leur position sur le cycle aromatique. Les auteurs ont relevé des valeurs de Tg de 128°C (groupement acétate en ortho, P2AS), 72°C (méta, P3AS) et 113°C (para, P4AS). Ces différences sont principalement imputées à l'incidence de la position du groupement sur la mobilité de la chaîne.

L'homopolymère PDAS est soumis à trois cycles d'analyse : une première montée en température destinée à effacer l'histoire thermique du polymère puis une descente et une seconde montée servant d'analyse. La figure II-22 présente l'analyse DSC de l'homopolymère lors de ces deux derniers cycles.

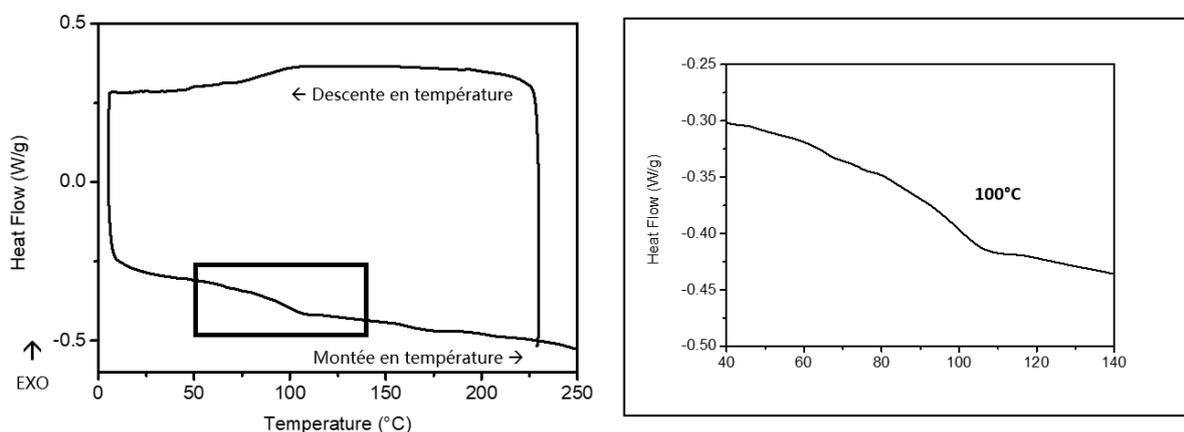


Figure II-22 : Tracés DSC (Exo en haut) lors du refroidissement et du second cycle de chauffe de l'homopolymère PDAS5 avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. Un zoom présente la transition vitreuse

Une Tg est observable à 100°C, se situant entre celles correspondantes aux P3AS et P4AS.

Les homopolymères PDAS synthétisés sont en réalité des chaînes dormantes, terminés par des groupements SG_1 . Celui-ci pourra de nouveau se cliver sous l'effet de la température, créant un nouveau radical capable d'amorcer le 4-*tert*butylstyrène. L'addition séquentielle de monomères sur les macro-amorceurs permet ainsi la synthèse de BCPs, présentée dans la partie suivante.

III.4. Synthèse des copolymères à blocs PDAS-*b*-PtBS (DAS-tBS)

Les copolymères à blocs sont synthétisés par addition sur le macro-amorceur présenté dans la partie précédente. Le schéma de synthèse est présenté figure II-23. Ceux-ci sont nommés DAS-tBS pour poly[(DiAcetoxyStyrène)-*b*-(*tert*ButylStyrène)].

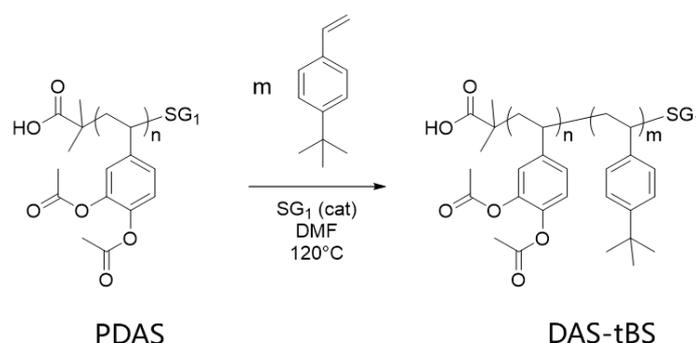


Figure II-23 : Schéma de synthèse du dibloc DAS-tBS par voie NMP.

La synthèse du copolymère se fait dans des conditions quasi-similaires à l'homopolymère PDAS. Seule la quantité de solvant utilisée varie pour permettre une bonne solubilité et une bonne diffusion des monomères dans le milieu ainsi que l'utilisation de catalyseur radical SG_1^\bullet , qui permet un meilleur contrôle de la polymérisation.

Comme discuté dans la partie III.1., l'absence de contrôleur en début de réaction provoque le couplage rapide des premiers centres actifs. Dans le but de pouvoir maximiser le contrôle de la fraction volumique finale des blocs dans le copolymère, il est important de limiter au maximum la quantité de chaînes mortes en début de réaction. C'est donc pour garder le meilleur contrôle possible du ratio entre les deux blocs que 10%_{mol} de SG_1^\bullet sont ajoutés en début de copolymérisation.

III.4.1. Etude cinétique de l'addition du bloc PtBS sur le macro-amorceur PDAS- SG_1

Une étude cinétique de polymérisation du second bloc est réalisée pour déterminer le moment optimal où la fraction volumique du second bloc atteint la valeur désirée. La conversion ainsi

que la masse molaire en nombre sont calculées en prélevant des aliquots du copolymère à différents temps de réaction puis en les analysant par RMN ^1H .

Afin de mesurer la cinétique d'addition, un PDAS-SG1 présentant une $\overline{Mn} = 27400$ g/mol est copolymérisé avec le tBS. La fraction volumique de tBS dans le copolymère à 100% de conversion est de 60%_{vol}. La conversion n'étant pas totale en fin de réaction, la fraction visée se situe en réalité à 40%_{vol}.

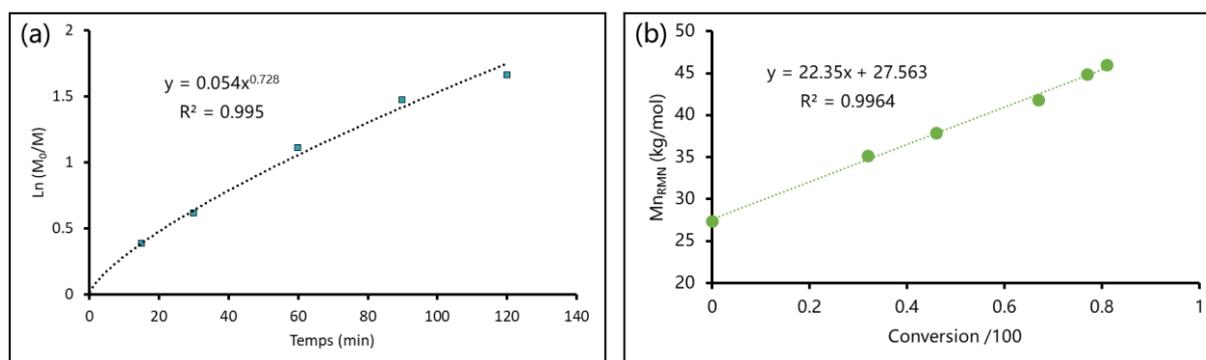


Figure II-24 : (a) $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps (b) \overline{Mn} mesurée par RMN ^1H en fonction de la conversion.

Sur la figure II-24-a. il est possible de remarquer une tendance en $t^{-2/3}$ malgré la présence de contrôleur SG₁. Cette tendance tend à montrer qu'une quantité d'amorceur de 10%_{mol} par rapport au macro-amorceur PDAS-SG₁ n'est pas suffisante pour se trouver en situation d'excès de contrôleur et l'équation de Fukuda est toujours vérifiée. La figure II-24-b montre quant à elle une croissance linéaire des chaînes (donc de la masse molaire) en fonction de la conversion, synonyme d'une polymérisation contrôlée.

La figure II-25 montre la proportion volumique de PtBS ajoutée au PDAS en fonction du temps de réaction. Ces analyses s'effectuant sur des bruts de réaction très bruités, une incertitude de $\pm 2.5\%$ est prise en compte sur le graphique. La fraction volumique visée de 60%_{vol} n'est théoriquement atteignable qu'à 100% de conversion et conduit après 90 min à environ 46%_{vol} de PtBS. La conversion obtenue après 90 min est de 75% soit une fraction volumique théorique de $0.75(\%_{\text{conv}}) * 0.6(\%_{\text{PtBS,théo}}) = 0.45(\%_{\text{PtBS}})$ très proche de la valeur expérimentale.

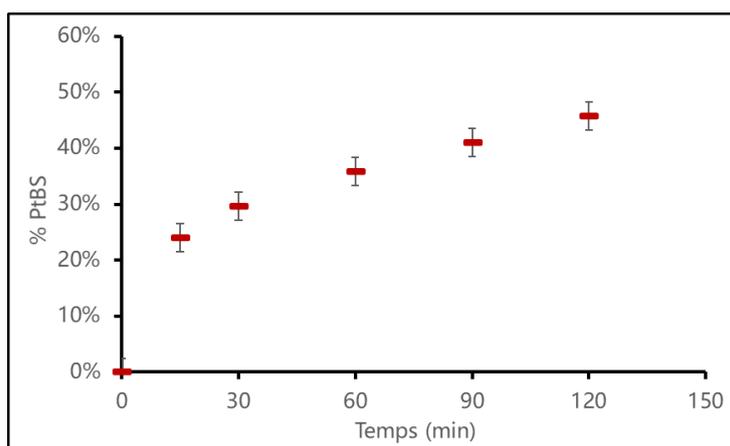


Figure II-25 : Pourcentage volumique de PtBS additionné au macro-amorceur en fonction du temps. Mesuré par RMN ^1H d'aliqots prélevés à différent temps de réaction en considérant une erreur de mesure de $\pm 2.5\%_{\text{vol}}$.

Cette étape d'optimisation a permis de déterminer les conditions expérimentales optimales la synthèse des diblocs. Pour les diblocs présentés dans la suite de cette étude la fraction volumique visée est de 20% supérieure à celle attendue à 100% de conversion et la réaction stoppée après 1h30. Le mode opératoire est présenté en annexe partie VII.2.5.

Les copolymères à blocs obtenus sont présentés tableau II-3. Ces BCPs couvrent des masses molaires allant de ~ 2.5 kg/mol à 40 kg/mol.

BCP	PDAS macro-amorceur	$\overline{Mn}_{\text{rnm}}^a$ (kg/mol)	$\overline{Mn}_{\text{SEC}}^b$ (kg/mol)	N_{PDAS}	N_{PtBS}	Đ^b	% $_{\text{vol}}$ PDAS/PtBS a
DAS-tBS1	PDAS ₁₀₆	N.D	38.4	N.D	N.D	1.4	39/61
DAS-tBS2	PDAS ₈₄	N.D	27.8	N.D	N.D	1.4	47/53
DAS-tBS3	PDAS ₈₄	N.D	26.7	N.D	N.D	1.3	45/55
DAS-tBS4	PDAS ₃₇	12.6	10.6	34	34	1.2	54/46
DAS-tBS5	PDAS ₃₂	9.8	8.8	32	30	1.15	65/35
DAS-tBS6	PDAS ₃₄	10.9	13.2	37	19	1.15	66/34
DAS-tBS7	PDAS ₃₀	9.7	6	30	15	1.1	68/32
DAS-tBS8	PDAS ₁₇	5.8	6	17	15	1.1	59/41
DAS-tBS9	PDAS ₁₂	5.5	5	12	18	1.1	41/59
DAS-tBS10	PDAS ₆	2.5	2.8	6.1	6.6	1.15	50/50

Tableau II-3 : Tableau récapitulatif des BCPs utilisés dans la suite de ce chapitre.

$^a\overline{Mn}_{\text{rnm}}$ obtenues par intégration des signaux en bout de chaîne dans le CDCl_3 et fractions volumiques calculées en utilisant des valeurs de densités de 0.95 et 1.2 g/cm^3 pour le PtBS et le PDAS, respectivement.

b Obtenu par SEC dans le THF, détection RI et étalons PS.

III.4.2. Caractérisations chimiques des PDAS-*b*-PtBS (DAS-tBS)

En SEC, l'ajout du second bloc provoque bien un décalage vers de plus faibles volumes de rétention. Le signal reste monomodal signe d'un bon amorçage du tBS par le macroamorceur PDAS-SG₁. On note toutefois l'apparition d'un petit épaulement sur le dibloc, synonyme de la présence de quelques réactions de couplage. Le tableau II-3 montre que \bar{M}_w est plus élevé pour les fortes masses, ce qui peut être expliqué par la viscosité du milieu qui limite le mouvement des chaînes dans le milieu défavorisant la recombinaison avec le radical contrôleur entraînant une augmentation des réactions de terminaison.

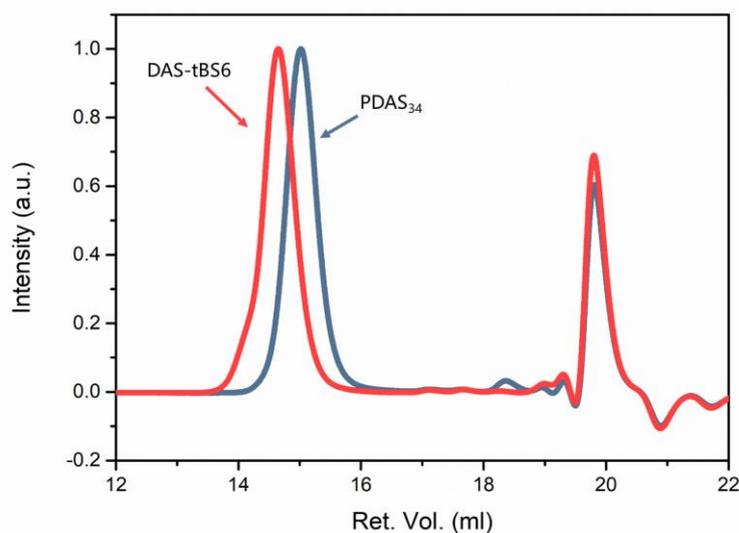


Figure II-26 : Signaux SEC normalisés dans le THF (détection RI) de l'homopolymère PDAS₃₄ (Bleu) et du dibloc DAS-tBS₆ (Rouge) correspondant.

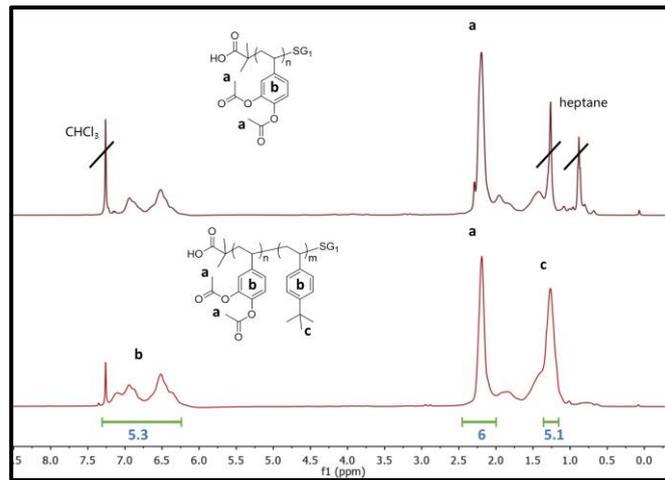


Figure II-27 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz) du DAS-*t*BS 6. La valeur des intégrations pour le PDAS7 et le PtBS compte pour 6 et 9 protons respectivement. La fraction volumique calculée est $V_{fPDAS/PtBS} (\%) = 66/34$.

En RMN ^1H il est possible d'observer l'apparition d'un signal à 1.27 ppm issu des 9 protons *tert*-butyle (*t*Bu) du second bloc (cf. figure II-27 signal c). Un troisième signal s'ajoute aussi dans la région des protons aromatiques qui correspond aux protons en position meta du *tert*-butylstyryène. En intégrant les signaux (c) des groupements *t*Bu à 1.27 ppm et (a) du groupement acetoxy à 2.2 ppm, il est possible d'obtenir les fractions volumiques de chaque bloc en utilisant la formule de l'équation II-6.

$$\%_{vol,PDAS} = 1 - \%_{vol,PtBS} = \frac{\int a}{\int a + \int c} * 100$$

Équation II-6 : Formule utilisée pour le calcul du pourcentage volumique de PDAS à partir des intégrations en RMN ^1H .

Avec V_{m_i} le volume molaire du polymère *i* tel que $V_{m_i} = \frac{M_i}{\rho_i}$ avec M_i et ρ_i la masse molaire et la densité du polymère *i*, respectivement. Le bloc PDAS sera par la suite déprotégé en polydihydroxystyrene (PDHS) avant auto-assemblage, ce qui entraînera une perte d'environ 10% en ratio volumique. La densité du PDAS de 1.2 g/cm³ étant plus élevée que celle du PDHS (1.14 g/cm³), il est nécessaire de tenir compte de cette différence pour contrôler les morphologies visées. Cela signifie qu'il faut obtenir des ratios $PDAS/PtBS = 60\%/40\%$ afin d'avoir une fraction de 50/50 (morphologie lamellaire) sur le polymère déprotégé. De la même

façon, obtenir 20% ou 60% de PtBS mène à des ratios correspondants à des morphologies cylindriques (ratio 30/70 ou 70/30).

III.4.3. Caractérisations thermiques des DAS-tBS

De la même façon que pour l'homopolymère, les diblocs protégés DAS-tBS sont caractérisés thermiquement. L'ATG de DAS-tBS6 est présentée figure II-28. Des ATG d'homopolymères synthétisés séparément permettent de confirmer que les températures de décompositions du copolymère à blocs DAS-tBS6 correspondent aux décompositions successives des blocs qui le composent.

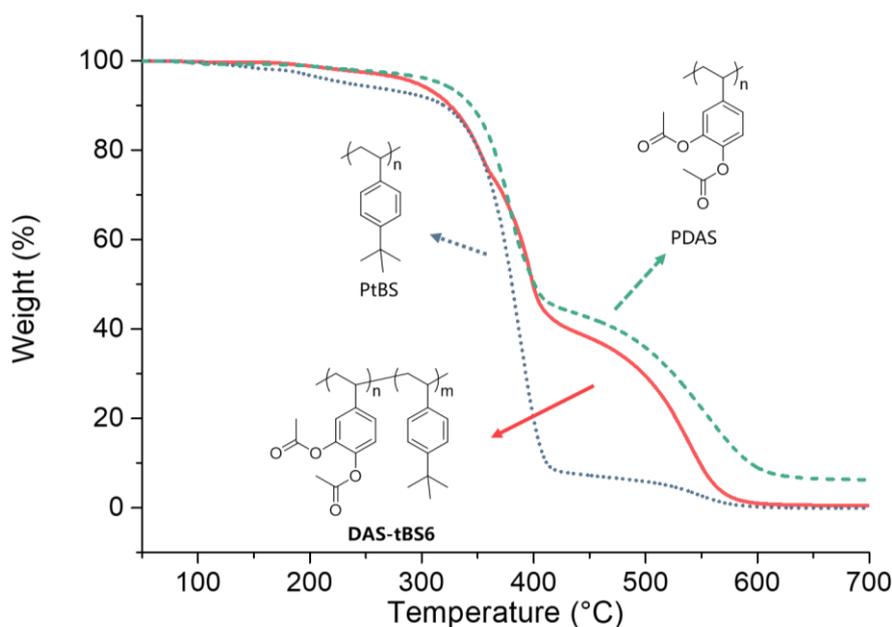


Figure II-28 : Analyse thermogravimétrique sous air (rampe 10°C/min) du copolymère DAS-tBS6 et d'homopolymères PDAS (17 kg/mol) et PtBS (7.6 kg/mol).

La DSC des copolymères à blocs peut parfois montrer deux valeurs de T_g , chacune étant relative au bloc correspondant. En effet dans les copolymères à blocs chaque bloc garde ses caractéristiques. Toutefois, l'observation de deux T_g n'est possible que si les deux blocs sont ségrégués. Dans la partie précédente, il a été noté que la T_g du PDAS se situe à environ 100°C. Pour le PtBS cette valeur est référencée entre 125 et 150°C dans la littérature²³ et mesurée à ~140°C pour un homopolymère ($\overline{M}_n = 12$ kg/mol) (cf. partie VII.3).

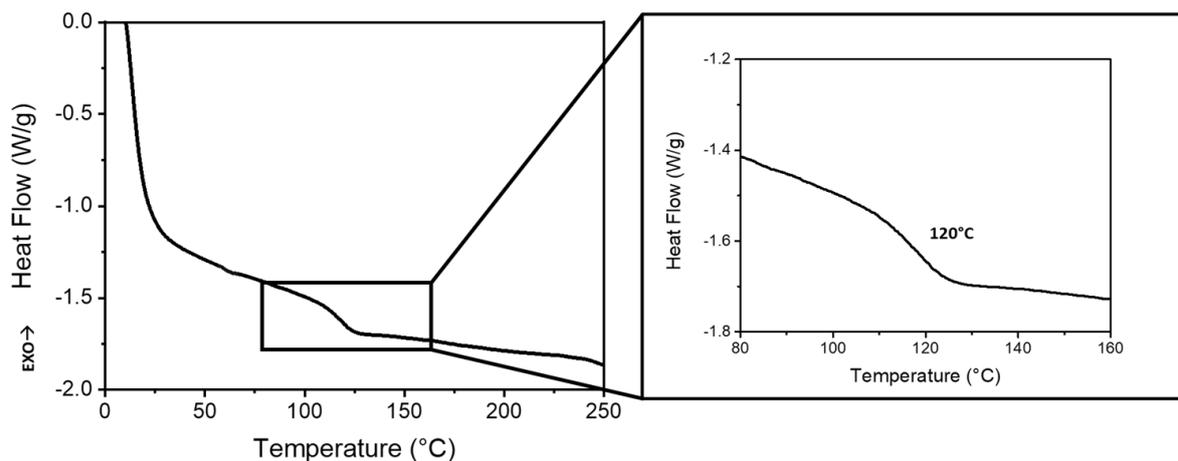


Figure II-29 : Analyse DSC (exo up) de DAS-tBS8 avec une rampe de 10°C/min.

DAS-tBS8 est étudié en DSC, il subit une première montée en température à 150°C puis une seconde jusqu'à 270°C. La figure II-29 présente les tracés DSC lors de cette seconde montée en température. Dans le cas des copolymères DAS-tBS, une seule T_g a été observée. Celle-ci se situe en moyenne entre 110 et 150°C selon la masse molaire totale du copolymère, valeur comprise entre T_g_{PDAS} et T_g_{PtBS}, ce qui semble montrer que le copolymère à blocs n'est pas ségrégué. Il est aussi intéressant de noter que jusqu'à 250°C aucune dégradation de la partie acétate n'a été observée, en accord avec les analyses par ATG.

Cette partie a montré la synthèse de copolymères à blocs précurseurs. Les DAS-tBS1, 2, 3 et 9 ont été préparés de façon à obtenir une fraction volumique de PtBS de 0.6 avant déprotection mais cette valeur est seulement clairement atteinte pour DAS-tBS 1 et 9. L'augmentation du volume du bloc PtBS suite à la déprotection doit mener à V_f_{PtBS} = 0.7, correspondant à des structures cylindriques dans les copolymères PDHS-*b*-PtBS. La partie suivante présente l'hydrolyse acide des groupements acétates menant à ces derniers.

III.5. Synthèse des copolymères à blocs DHS-tBS par modification chimique

III.5.1. Hydrolyse acide des DAS-tBS

Dans le but d'augmenter la répulsion entre les deux blocs, le diacétoxystyrène est déprotégé pour mener au poly(3,4-dihydroxystyrène). Ces copolymères utiliseront la nomenclature « DHS-tBS » pour poly[(DiHydroxyStyrène)-*b*-poly(tertButylStyrène)]. L'hydrolyse de l'acétate s'effectue dans des conditions douces, en passant par une catalyse acide. Le protocole est présenté en annexe VII.2.6 et le mécanisme est présenté figure II-30.

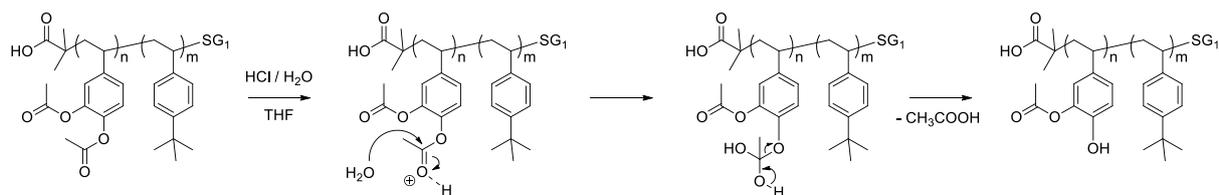


Figure II-30 : Mécanisme d'hydrolyse de l'acétate en milieu acide du bloc PDAS.

Pour plus de clarté, un seul groupement est déprotégé sur ce schéma.

Le mécanisme montre un dégagement d'acide acétique d'odeur caractéristique qui se produit lors de la transformation. Le polymère est ensuite précipité dans un mélange eau/méthanol ou bien seulement dans l'eau pour les plus petits copolymères ($\overline{Mn} < 5000$ g/mol). Cette étape génère généralement des pertes de polymère utilisable de l'ordre de 5% pour les hautes masses et jusqu'à 20% pour les faibles masses, qui précipitent plus difficilement. En effet, le dibloc résultant étant très amphiphile, certaines chaînes restent en suspension dans les solvants organiques ou même, dans une moindre mesure, dans l'eau.

Le tableau II-4 présente les caractéristiques des DHS-tBS avec leurs précurseurs DAS-tBS correspondants. Comme attendu, une légère baisse de \overline{Mn}_{GPC} et de \overline{Mn}_{RMN} est observée après déprotection. La fraction volumique finale est aussi modifiée, en accord avec la différence de densité entre PDAS et PDHS.

BCP	\overline{Mn}_{SEC}^a (Mp) (kg/mol)	\overline{Mn}_{rnm}^b (kg/mol)	\overline{D}^a	% _{vol} PDAS(PDHS)/PtBS ^b
DAS-tBS1	38.4	NA	1.4	39/61
DHS-tBS1	9.8 (28.8)	NA	2	29/71
DAS-tBS2	27.8	NA	1.4	47/53
DHS-tBS2	6.7 (15.5)	NA	1.7	37/63
DAS-tBS3	26.7	NA	1.3	45/55
DHS-tBS3	5.1 (12.8)	NA	1.7	35/65
DAS-tBS4	10.6	12.6	1.2	54/46
DHS-tBS4	3.8 (8.2)	10	1.3	44/56
DAS-tBS5	8.9	9.8	1.15	65/35
DHS-tBS5	5.5 (8.2)	9.2	1.3	55/45
DAS-tBS6	13.2	10.9	1.15	66/34
DHS-tBS6	7.1 (11)	8	1.3	56/44
DAS-tBS7	6	9.7	1.1	68/32
DHS-tBS7	4.7 (6)	6.5	1.3	58/42
DAS-tBS8	5.1	5.8	1.15	59/41
DHS-tBS8	4.2 (5)	4.7	1.3	49/51
DAS-tBS9	5	5.5	1.1	41/59
DHS-tBS9	4.1 (4.7)	4.5	1.1	31/69
DAS-tBS10	2.8	2.5	1.15	50/50
DHS-tBS10	2.5 (2.8)	1.8	1.15	40/60

Tableau II-4 : Table des copolymères à blocs PDAS-*b*-PtBS (DAS-tBS) et PDHS-*b*-PtBS (DHS-tBS) correspondants après déprotection. ^a \overline{Mn} et \overline{D} obtenues par SEC dans le THF, détection RI. ^b \overline{Mn}_{rnm} et fraction volumique obtenues par RMN ¹H dans le CDCl₃ et le THF-*d*₈, les densités utilisées sont de 0.95, 1.2 et 1.14 g/cm³ pour le PtBS, PDAS et PDHS, respectivement. ^c \overline{Mn}_{rnm} calculée à partir des valeurs de N_{PDAS} et N_{PtBS} .

III.5.2. Caractérisations structurales des DHS-tBS

Plus précisément, sur le tableau II-4, les valeurs de \overline{Mn}_{SEC} s'éloignent nettement des valeurs obtenues par RMN. Ces dernières sont calculées à partir des degrés de polymérisation N de chaque bloc avant déprotection et en supposant une déprotection totale, en accord avec l'analyse RMN. En effet, les fonctions alcools du polymère créent des polymères fortement cohésifs.²⁴ Ainsi, sur certaines analyses SEC une « trainée » sur le signal est observée, qui décroît

lentement une fois le pic passé, cet effet est visible sur la figure II-32. L'intégration de ce large signal tend à réduire la masse moyenne en nombre et à augmenter \bar{D} .

Pour les masses molaires élevées, un bloc PDHS plus long implique plus d'interactions avec la colonne, ce qui tend à expliquer que \bar{D} augmente d'autant plus après déprotection pour les polymères DHS-tBS1-3. C'est pourquoi la masse au pic est indiquée entre parenthèses pour les DHS-tBS : celle-ci renseigne sur la masse moyenne là où l'intensité est la plus élevée. Enfin, la masse molaire déterminée par SEC n'est que relative, qui plus est lors de l'analyse de polymères portant des groupements cohésifs. Pour ces raisons, les masses calculées par RMN sont considérées comme plus précises et seront utilisées dans la suite de l'étude.

La perte des groupements acétates a été confirmée par une analyse RMN ^1H du polymère. Sur les spectres comparatifs avant/après déprotection figure II-31, la disparition du signal des groupements acétates à 2.2 ppm confirme la disparition de ces derniers. De plus, l'apparition de nouveaux signaux au-delà de 7.2 ppm (signal d) attribuables aux protons phénoliques confirme la déprotection.

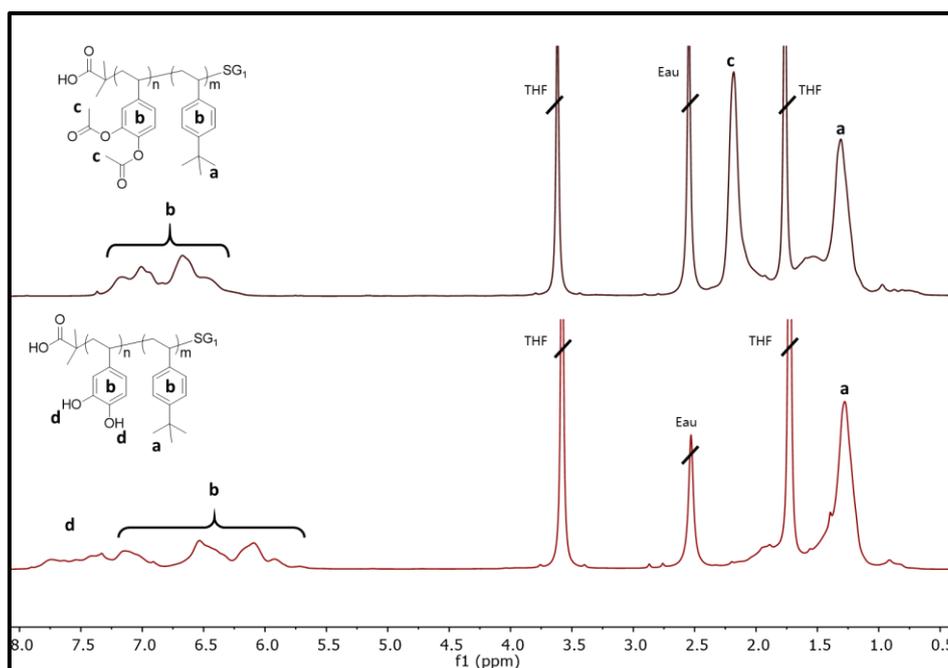


Figure II-31 : Signaux RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8) avant déprotection d'un PDAS-*b*-PtBS (en haut) et PDHS-*b*-PtBS (en bas), après traitement acide.

Sur les tracés SEC (cf. figure II-32) cela se traduit par une augmentation du volume de rétention et logiquement, les signaux des DHS-tBS se situent entre ceux du DAS-tBS et de l'homopolymère PDAS.

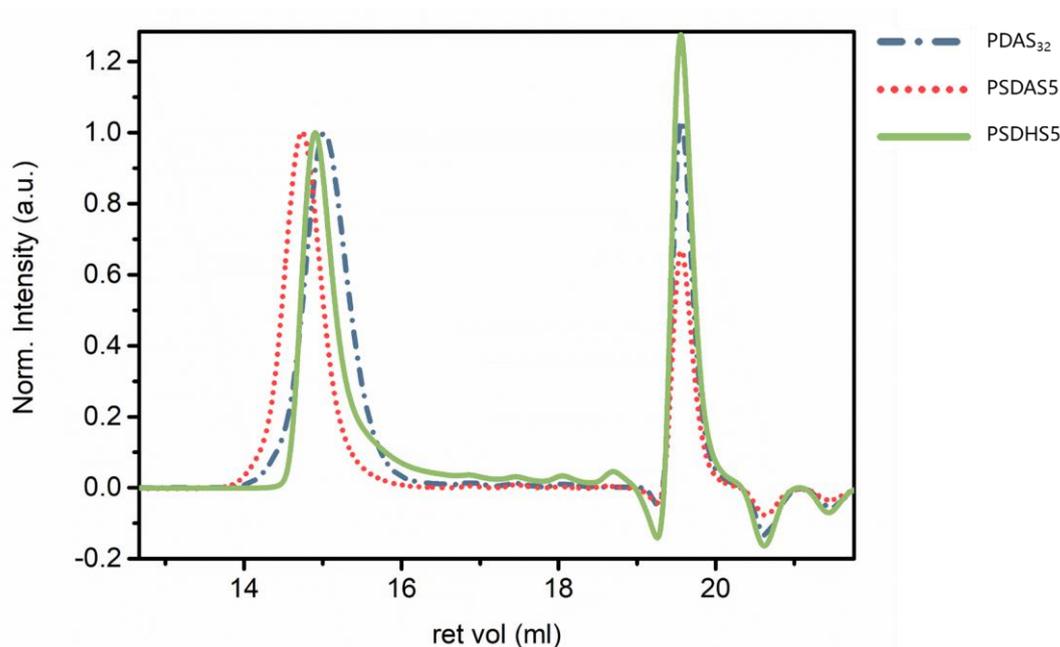


Figure II-32 : Tracés SEC normalisés dans le THF (détection RI) des polymères PDAS (bleu, trait pointillé), DAS-*t*BS (rouge, pointillés ronds) et DHS-*t*BS (vert, trait plein) correspondants.

III.5.3. Caractérisations thermiques des DHS-*t*BS

L'analyse thermogravimétrique figure II-33 montre l'analyse ATG sous air de DHS-*t*BS1 et de deux homopolymères PtBS et PDHS de 20 à 700°C selon une rampe de 10°C/min. La superposition des thermogrammes permet de confirmer que chaque dégradation du DHS-*t*BS est attribuable à chacun de ses blocs.

Entre 50 et 200°C des résidus de solvant s'évaporent. En effet les catéchols du polymère PDHS induisent de nombreuses liaisons hydrogène qui peuvent complexer des solvants, notamment lors de la précipitation dans l'eau de ces derniers. A 350°C une seconde perte de masse intervient, qui résulte de la déshydratation des catéchols sur le bloc PDHS. A plus haute température le polymère continue de se dégrader jusqu'à ~650°C.

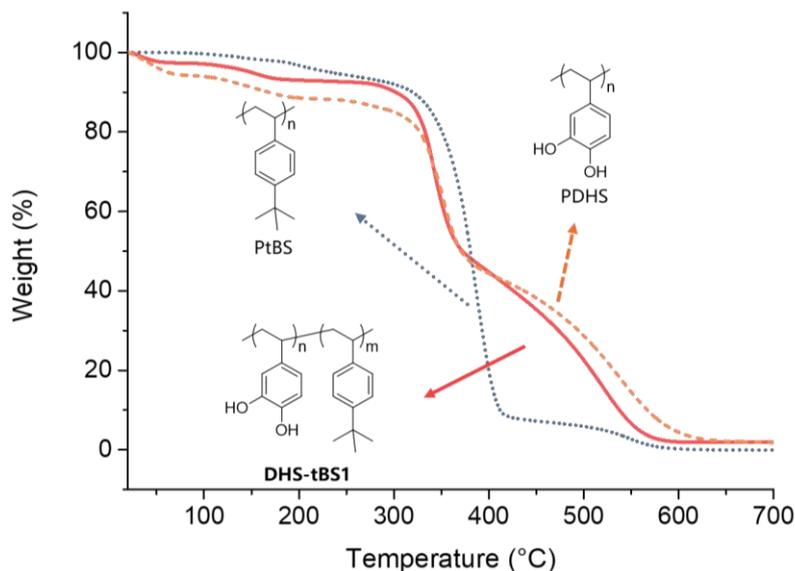


Figure II-33 : Analyse ATG sous air (rampe 10°C/min) de DHS-tBS1 (rouge, trait plein) et de deux homopolymères PtBS (bleu, pointillés ronds) et PDHS (orange, pointillés) correspondants aux différents blocs.

La Tg des copolymères à blocs est par la suite évaluée par analyse DSC. Un effet notable est attendu sur la Tg du bloc PDAS suite à la déprotection des groupements acétates. Une Tg située entre 160 et 180°C est en effet attendue, c'est la valeur relevée par Nakamura et al. sur les dérivés hydroxystyrènes.²² Leurs analyses ont montré une Tg se situant à ~167°C pour le poly(3-hydroxystyrène) et à ~182°C pour le poly(4-hydroxystyrène) de 30 et 31 kg/mol, respectivement.

Dans les faits cette Tg est très difficile à détecter. Le bloc dihydroxy est en effet très cohésif et les chaînes ont peu de mobilités les unes par rapport aux autres. Il est néanmoins possible d'observer deux Tg sur le thermogramme de DHS-tBS4 (voir figure II-34).

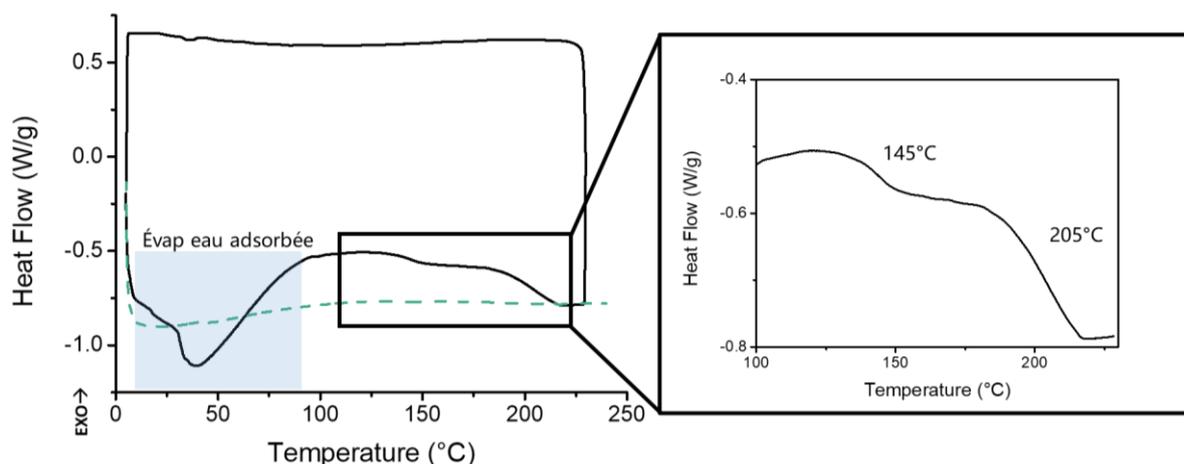


Figure II-34 : Analyse DSC (rampe 10°C/min) de DHS-tBS4 durant le premier cycle de montée en température et de descente (trait plein) et lors du second cycle de montée en température (trait pointillés)

Ce thermogramme représente deux cycles de chauffe du copolymère. Lors du premier cycle il est possible d'observer un large signal endothermique caractéristique de l'évaporation d'un solvant, phénomène déjà discuté sur les analyses ATG. Une première transition vitreuse apparaît à 145°C, température correspondant au bloc PtBS, suivie d'une seconde à 205°C, cette dernière correspondant au bloc PDHS.

Sur des homopolymères PDHS synthétisés en parallèle, une Tg a pu être mesurée à ~160°C dès lors que $\overline{Mn}_{\text{PDHS}} > 1.2 \text{ kg/mol}$ (cf. annexe en partie VI.3) et 180°C lorsque $\overline{Mn}_{\text{PDHS}} > 2 \text{ kg/mol}$. A titre de comparaison, le poly(4-hydroxystyrène) a montré une Tg à ~190°C lorsque $\overline{Mn} > 10 \text{ kg/mol}$.²⁵ Il n'est donc pas surprenant de trouver une Tg à ~200°C pour le 3,4-dihydroxystyrène. Cette valeur correspond à celles mesurées et calculées sur du polydihydroxystyrène par Mori et al.²⁶ sans toutefois préciser les masses molaires correspondantes.

Il est intéressant de noter que lors du second cycle de chauffe, aucune transition n'est de nouveau observée alors qu'aucun phénomène de réticulation n'ait été montré par l'analyse au préalable. La littérature montre en effet que les dérivés polymères du 4-hydroxystyrène peuvent réticuler lorsqu'ils sont soumis à de hautes températures.^{27,28} Ces caractérisations ont permis de confirmer des valeurs de Tg se situant entre 120-150°C pour le PtBS et entre 160-200°C pour le PDHS.

En résumé, les copolymères à blocs DAS-tBS synthétisés ont été déprotégés, et la perte des groupements acétates pour former des catéchols a été confirmée par RMN ¹H. Les analyses SEC, ATG et DSC sont aussi toutes conformes avec les propriétés attendues suite à la

modification du bloc. Ces BCPs hautement amphiphiles doivent présenter une séparation de phase en masse et un paramètre d'interaction élevé. Ces deux caractéristiques sont discutées dans la suite de ce chapitre.

IV. Auto-assemblage en masse des copolymères DHS-tBS

IV.1. Caractérisations par diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

L'analyse de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) consiste à envoyer un faisceau de rayons X dans le matériau et à relever les signaux de diffusion émis par celui-ci à différents angles. Aux petits angles (0.1° à 5°) cette diffusion permet d'obtenir des informations sur des caractéristiques structurelles de l'ordre du nanomètre. Si le matériau irradié présente une microstructuration, alors la diffusion en sera affectée.

Avant analyse, les copolymères sous forme de poudres sont soumis à un recuit thermique. Ce recuit se fait à une température supérieure à la T_g afin de donner assez de liberté aux chaînes pour s'auto-assembler selon une configuration thermodynamiquement stable. Il est aussi possible de faire un dépôt dit de « drop-casting » consistant à déposer goutte à goutte une solution concentrée du copolymère à blocs dans un solvant volatil. En s'évaporant le solvant laisse aux chaînes assez de liberté pour s'auto-assembler. Cette dernière méthode a été retenue car donnant les meilleurs résultats en SAXS mais peut cependant mener à des structures métastables. En effet le solvant, en gonflant le polymère, peut modifier le ratio volumique des blocs. Cet effet est rediscuté dans le chapitre 5 lors de la présentation des méthodes de recuit.

A titre d'exemple, la figure II-35 représente la figure de diffraction du copolymère à blocs DHS-tBS4. Le pic de diffusion du premier ordre est appelé q^* . A plus grand ordre, plusieurs autres pics de réflexion sont visibles, ceux-ci renseignent sur la structure. Des rapport q/q^* (1, 2, 3) des réflexions à plus grand ordre sont synonyme d'une structure lamellaire. Le pic q^* permet d'obtenir une mesure de la période du réseau L_0 par la formule : $L_0 (nm) = \frac{2\pi}{q^*(nm^{-1})}$ pour les morphologies lamellaires. Le pic de premier ordre donne ainsi une période de 13.7 nm.

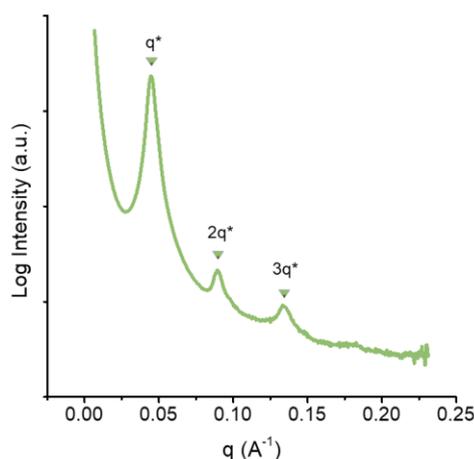


Figure II-35 : Analyse SAXS de DHS-tBS4. La position des pics indique une structure lamellaire.

Les spectres de diffusion SAXS des copolymères DHS-tBS1-10 sont présentés figure II-36 et leurs caractéristiques dans le tableau II-5.

BCP	Mn _{RMN} (kg/mol) ^a	Đ ^a	Vol. Fract PDHS/PtBS ^b	N _{tot} ^c	Morphologie ^d	L ₀ ^d (nm)
DHS-tBS1	(28.8)	2	29/71	NA	Lam	44
DHS-tBS2	(15.5)	1.7	37/63	NA	Lam	34
DHS-tBS3	(12.8)	1.7	35/65	NA	Lam	30.5
DHS-tBS4	10	1.3	44/56	138	Lam	13.7
DHS-tBS5	9.2	1.3	55/45	125	Lam	13.1
DHS-tBS6	8	1.3	56/44	107	Lam	11.8
DHS-tBS7	6.5	1.3	58/42	86	Lam	9.8
DHS-tBS8	4.7	1.3	49/51	80	Lam	8.3
DHS-tBS9	4.5	1.1	31/69	63	NA	(7)
DHS-tBS10	1.8	1.15	40/60	26	Dis	(6)

Tableau II-5 : Tableau présentant les DHS-tBS1-10 avec la morphologie obtenue par SAXS et la taille de période. ^aMesurée par RMN par intégration des bouts de chaîne. Entre parenthèses : M_p obtenue par SEC dans le THF, détection RI ^bObtenu par SEC dans le THF, détection RI. ^cDegré de polymérisation total recalculé dans un volume de 118Å³. ^dMorphologie déduite des pics d'ordre >1 et L₀ calculée par la formule $L_0 = 2\pi/q^*$

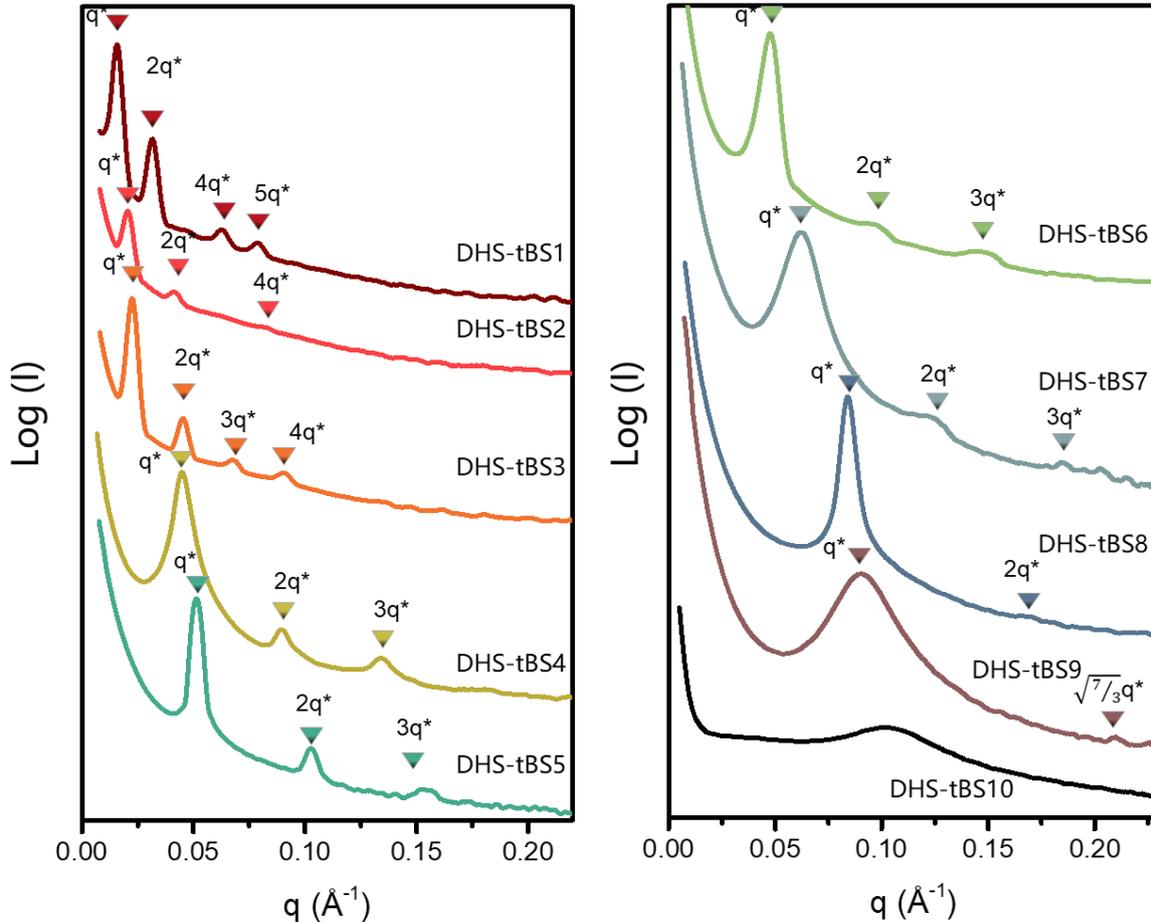


Figure II-36 : Analyses SAXS superposées des BCPs présentés dans cette étude.
Les pics de diffusion sont marqués par leurs ratios q/q^* .

Pour certains copolymères les pics de diffusions d'ordre >1 sont parfois difficiles à discerner. Les intensités de ces pics sont liées à l'ordre translationnel des structures, c'est-à-dire la taille des grains présentant un même ordre. Ici, la faible intensité des signaux laisse suggérer que l'ordre dans les structures est faible.

Les spectres de diffusion montrent que les copolymères conçus pour présenter une morphologie cylindrique (DHS-tBS1, DHS-tBS2 et DHS-tBS3) se séparent en masse sous forme de lamelles. Ce comportement laisse présager une large fenêtre du domaine lamellaire sur le diagramme de phase. Ces échantillons sont aussi ceux qui présentent la dispersité la plus élevée. Cette plus grande différence sur les distributions de taille de chaîne décale la fenêtre des fractions volumiques donnant lieu à la morphologie lamellaire. Dans le cas de copolymères diblocs, Lynd et Hillmyer ont montré que la fenêtre du domaine lamellaire pouvait s'étendre de $V_f = 0.27 - 0.73$ pour un copolymère qui présenterait une dispersité de 2.²⁹ De plus, les auteurs concluent que si le bloc le plus dispersé est aussi le bloc majoritaire, alors la morphologie favorisée sera

celle présentant la courbure interfaciale la plus faible, soit des lamelles par rapport à des cylindres.

Afin de vérifier cette théorie il est possible de calculer la dispersité du second bloc pour chacun des copolymères grâce à l'équation II-7.

$$\mathcal{D}_{AB} = w_A^2 (\mathcal{D}_A - 1) + w_B^2 (\mathcal{D}_B - 1) + 1$$

Équation II-7 : Dispersité \mathcal{D} d'un copolymère dibloc en fonction des \mathcal{D} de chacun de ses blocs.³⁰

Avec \mathcal{D}_i et w_i la dispersité et la fraction massique du bloc i , respectivement et \mathcal{D}_{AB} la dispersité du copolymère à blocs. Les valeurs de \mathcal{D}_A et \mathcal{D}_{AB} sont relevées par SEC dans le THF en détection RI. Néanmoins, pour éviter de surestimer les dispersités en évitant les effets de traînées dans les signaux SEC dus aux catéchols, il est supposé une déprotection totale dans l'équation II-7, soit $\mathcal{D}_A = \mathcal{D}_{PDAS}$ (et non \mathcal{D}_{PDHS}) et $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_{PtBS}$. Les valeurs de \mathcal{D}_{PDHS} mesurées et \mathcal{D}_{PtBS} calculées sont présentées dans la figure II-37.

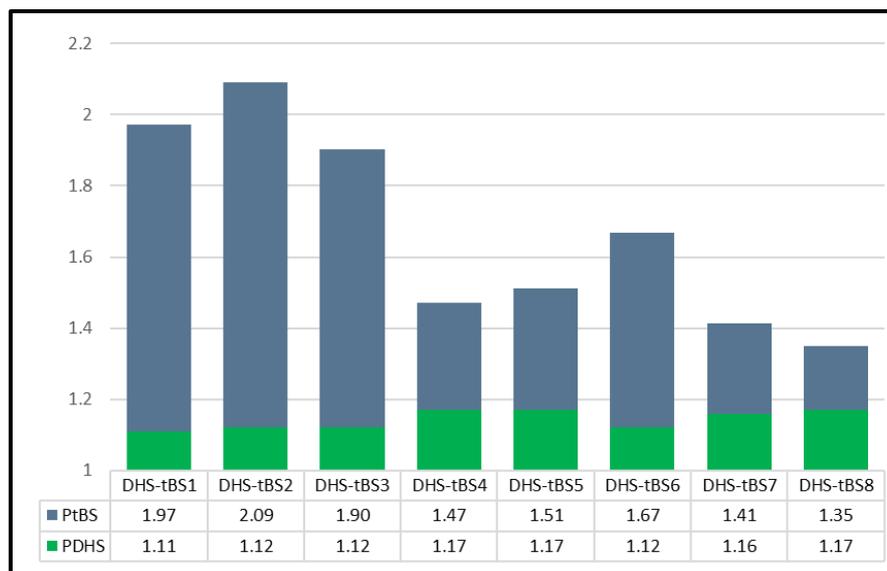


Figure II-37 : Dispersité des blocs PDHS et PtBS pour les DHS-tBS1-8 calculées par l'équation II-7.

Les dispersités calculées pour le second bloc montrent des valeurs plus élevées pour les DHS-tBS1, 2 et 3, ce qui peut s'expliquer lors de la polymérisation par les masses élevées mises en jeu, comme discuté en partie III.3.2. Le bloc PtBS est majoritaire pour ces trois copolymères, il est donc possible de supposer que l'interface se courbe plus en direction de ce dernier, plus disperse, afin de favoriser énergétiquement l'auto-assemblage à rester dans une structure

lamellaire. En effet, sur le bloc disperse, les chaînes les plus longues s'étireront moins de façon à correspondre à la longueur moyenne des chaînes, ce qui réduira d'autant le volume qu'elles occupent.³¹ L'obtention de structures lamellaires à ces fractions volumiques, en préservant une moindre courbure interfaciale vers le bloc présentant la dispersité la plus élevée, est bien en accord avec les théories de Lynd et Hillmyer. Une représentation ainsi que de plus amples détails sur les effets de la dispersité des blocs sur l'auto-assemblage sont proposés lors de l'analyse des PDHS-*b*-PTMSS dans le chapitre 3 (partie IV.2).

Sur le signal de DHS-tBS8 il est difficile d'interpréter la structure. La forme fine et intense du pic q^* laisse penser que la structure est ordonnée mais $2q^*$ est très peu intense. L'intensité de ce signal est liée au facteur de forme de la morphologie et peut donc être faible. Dans ce cas, les pics de second ordre n'apparaissent pas en SAXS. Le pic de 3^{ème} ordre $3q^*$ qui aurait pu permettre de confirmer la structure devrait se situer à 0.250 \AA^{-1} , soit au-delà des limites de l'analyse effectuée.

Le cas de DHS-tBS9 est surprenant car celui-ci présente un signal q^* large mais aussi un second signal très peu intense à $\sqrt{7/3}q^*$ correspondant à une structure gyroïde. Cependant l'analyse SAXS est trop peu résolue pour conclure à la présence de cette morphologie. Ce copolymère et son auto-assemblage sous forme de film fin sont rediscutés dans le chapitre 5.

IV.2. Régimes de ségrégation

Comme décrit dans le chapitre bibliographique, le produit χN est une mesure de la force de ségrégation entre les deux blocs. Il existe deux principaux régimes de ségrégation : le régime de ségrégation faible (weak segregation limit, WSL) lorsque $\chi N \approx 10.5$ et le régime de ségrégation forte (strong segregation limit, SSL) lorsque $\chi N \gg 10.5$. Les copolymères se situant dans la SSL se séparent en structures bien définies et permettent donc une meilleure résolution en minimisant l'interface entre les deux blocs (*cf.* figure II-38).³²

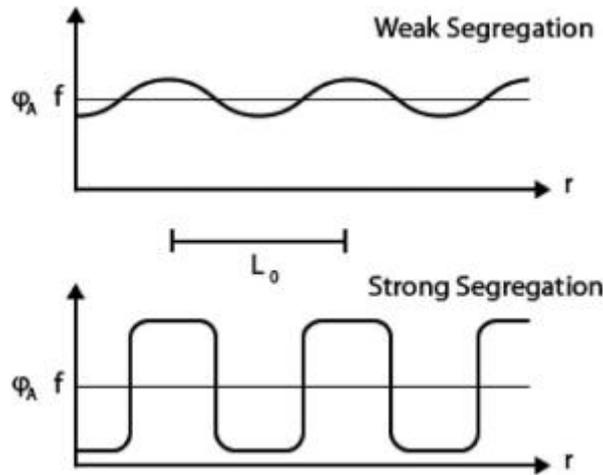


Figure II-38 Proportion théorique de bloc A (ϕ_A) et stœchiométrie (f) dans un BCP symétrique en fonction de la position (r) suivant les régimes de ségrégation faible et fort. L_0 est la taille de période de la morphologie.³²

La période (L_0) et le degré de polymérisation (N) vérifient une loi de proportionnalité mais celle-ci est différente suivant le régime de ségrégation. La théorie de la SSL prédit que $L_0 \propto N^{2/3}$ alors que la WSL prédit $L_0 \propto N^{1/2}$. Il est important de noter que dans le calcul de χN , N est dépendant d'un volume de référence (V_{ref}) souvent arbitraire. V_{ref} est souvent pris à 118 \AA^3 de façon à pouvoir comparer les valeurs de χ des différents BCPs.

A partir des valeurs de degré de polymérisation du tableau II-3 il est possible de calculer un degré de polymérisation total $N_{\text{tot,BCP}}$ du BCP normalisé dans un V_{ref} de 118 \AA^3 (équation II-8).

$$N_{\text{tot,BCP}} = \sum_i \frac{N_i * M_i}{M_i^{118\text{\AA}^3}}$$

Équation II-8 : Calcul du degré total de polymérisation normalisé dans un volume de 118 \AA^3 .

Avec N_i et M_i les degrés de polymérisation et la masse molaire du polymère i , respectivement et $M_i^{118\text{\AA}^3}$ la masse molaire ramenée à un volume de 118 \AA^3 telle que :

$$M_i^{118\text{\AA}^3} (\text{g/mol}) = \frac{118 * M_i}{Vm (\text{\AA}^3)}$$

Équation II-9 : Masse molaire d'un monomère i normalisée dans un volume de 118 \AA^3 . Vm est le volume molaire du monomère en \AA^3 .

La figure II-39 représente un graphique en double échelle logarithmique $\ln(L_0)$ en fonction de $\ln(N^{1/18\text{Å}^3})$ pour les copolymères les plus symétriques ($f = 0.5 \pm 0.07$).

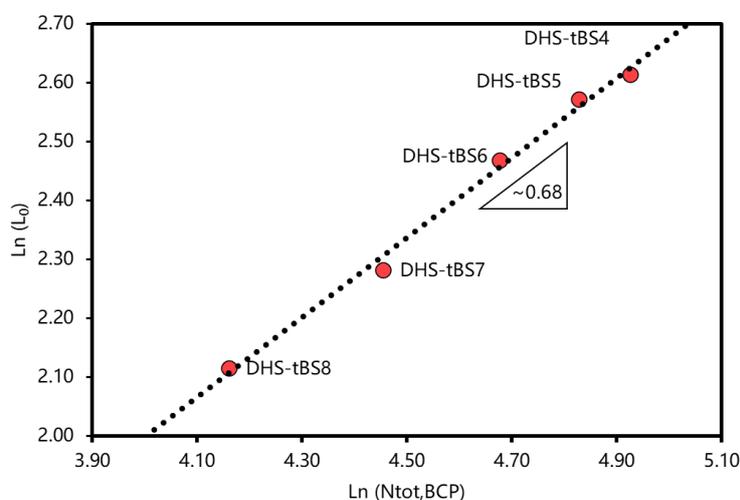


Figure II-39 : $\ln(L_0)$ mesuré par SAXS en fonction de $\ln(N)$ dans un volume de 118Å^3 pour les copolymères symétriques DHS-tBS4-8.

La pente de la droite permet de confirmer une dépendance de L_0 en $N^{-2/3}$ montrant que ces copolymères à blocs se situent bien dans le régime de ségrégation forte sur la gamme de masses molaires étudiée.

V. Estimation du paramètre d'interaction

Plusieurs méthodes existent pour mesurer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ , elles sont décrites en partie bibliographique (cf. Chapitre 1, partie III.3.3).

L'extraction de la valeur par mesures viscoélastiques de l'ODT n'a pas pu être effectuée sur ces échantillons, la forte cohésion et la T_g élevée des blocs n'ayant pas permis de fabriquer des échantillons assez homogènes pour la mesure. De même, une mesure en SAXS nécessite un appareil capable de monter à des températures $>200^\circ\text{C}$ et des polymères stables jusqu'à leur T_{ODT} qui peut se trouver au-delà de 330°C .³³ Cette méthode n'est donc pas compatible avec les copolymères à blocs DHS-tBS qui peuvent réticuler ou se détériorer avant d'atteindre leur ODT.

Le paramètre d'interaction a donc dans un premier temps été estimé par la méthode des espacements de domaines, eux même mesurés par SAXS.

V.1. Estimation par espacement de domaines et équations de Matsen et Bates

La SSL prédit en effet $d = a\chi^{1/6}N^{2/3}$ (cf chapitre I partie III.3.3.3), formule à partir de laquelle il est possible d'extraire une valeur du paramètre d'interaction grâce à une mesure de l'espacement de domaine. Ici, a est la longueur de chaîne statistique de l'ordre de 1 nm.³⁴ Ce terme est lié à des pertes d'entropie dues aux étirements des chaînes des blocs du copolymère imposées par la ségrégation des blocs.

Matsen et Bates³⁵ ont repris les calculs dérivants de la théorie de la ségrégation forte de Semenov³⁶ à la base de cette dépendance de L_0 en fonction de $N^{2/3}$. Leurs équations donnent toujours une dépendance en $\chi^{1/6} N^{2/3}$ mais détaillent aussi plus précisément le facteur a en impliquant les fractions volumiques des blocs et les asymétries de conformation i.e. la différence en longueur de chaîne statistique des blocs A et B (a_A et a_B). L'équation II-10 présente la formule de calcul de χ extraite des formules de Matsen et Bates.

$$\chi = \left[\frac{R}{a \left(\frac{\beta}{2(\alpha^A + \alpha^B)} \right)^{1/3} N^{2/3}} \right]^6$$

Équation II-10 : Dépendance de la taille de la période en fonction de χ et N dans la théorie de la ségrégation forte.³⁵

Avec R une mesure de la taille des domaines dépendant de la structure mesurée, pour les lamelles : $R = L_0/2$ avec L_0 la taille de la période mesurée par SAXS. Les autres facteurs dépendent de la morphologie et de la longueur de chaîne statistique. Des détails concernant ces facteurs et les calculs effectués sont disponibles en partie VII.5.1.

Ces calculs restent des approximations car la méthode impose en outre de connaître la longueur de chaîne statistique pour chaque bloc du copolymère. Ferry³⁷ a rapporté les valeurs de a pour plusieurs polymères, l'auteur a notamment listé les valeurs pour le PS ($a = 0.74\text{nm}$), le PMMA ($a = 0.68\text{ nm}$) ou encore le PDMS ($a = 0.62\text{ nm}$). En moyenne les valeurs fournies donnent $a \sim 0.7$, c'est aussi la valeur utilisée par Black et al.³⁸ pour le PS-*b*-PMMA dans le cadre d'une analyse en SSL où a_{PS} et a_{PMMA} sont toutes deux prises à 0.7 nm.

Le facteur a est une moyenne quadratique des longueurs de chaîne statistique de chaque bloc polymère, ainsi de faibles variations de a fait largement varier χ . Ainsi, dans le but d'optimiser ces calculs, des valeurs de a_{PDHS} et de a_{PtBS} plus proches de la réalité ont été recherchées. Pour

PtBS, Kennemur *et al.* proposent une valeur à 0.77nm, plus élevée que le PS en raison des groupements *tert*-butyles qui diminuent la densité du polymère.³⁹

Kwak et al.¹ sont les seuls à référencer l'utilisation de poly(3,4-dihydroxystyrène) dans le cadre de copolymères à blocs pour la lithographie. Les auteurs ne donnent pas directement la valeur de a_{PDHS} utilisée pour effectuer leur correspondance avec la théorie de Leibler mais il est possible de remonter à une valeur en faisant le calcul inverse en partant de leur valeur de $\chi_{\text{PDHS-PS}}$ à 290K. La valeur recalculée donne $a_{\text{PDHS}} = 0.82$ nm, mais dans le but de conserver une marge d'erreur sur le calcul, une variation de 10% sur cette valeur est prise en compte. Les valeurs de χ pour les polymères DHS-tBS4 à 8 sont moyennées et les résultats sont présentés dans le tableau II-6.

a_{PDHS} (nm)	0.74	0.82	0.9
$\chi_{\text{PtBS-PDHS}}$	0.90	0.66	0.50

Tableau II-6 : Paramètres d'interaction calculés selon plusieurs valeurs de a_{PDHS} .

En considérant une erreur de 10% sur la valeur de a_{PDHS} un paramètre d'interaction est calculé entre 0.5 et 0.9 avec une valeur probablement plus proche de 0.7, ce qui le situe dans la même gamme que le PDHS-*b*-PS. Ces calculs montrent aussi que la première approximation par les paramètres de solubilités ($\chi = 0.77$) n'est pas très éloignée de cette valeur calculée à partir de données empiriques.

Cependant cette valeur présente une très forte incertitude. En effet, en plus des longueurs de chaînes statistiques, il a été montré que l'espacement de domaine était aussi sensible à la dispersité des blocs. Ainsi, une dispersité élevée augmente la taille des domaines correspondant au bloc disperse entre 10-20%.⁴⁰ Une telle variation représente une véritable incertitude pour le calcul dans lequel cette valeur est élevée à la puissance 6. Plus spécifiquement, une variation de L_0 de 10% donne une variation de χ de 30%.

C'est pourquoi le paramètre d'interaction a aussi été estimé par approximation de la phase désordonnée (RPA) proposée par Leibler.

V.2. Estimation du paramètre d'interaction par RPA

L'analyse par RPA permet d'utiliser un BCP désordonné afin d'y faire correspondre la fonction de corrélation aux données empiriques en faisant varier χ (cf. figure II-40).

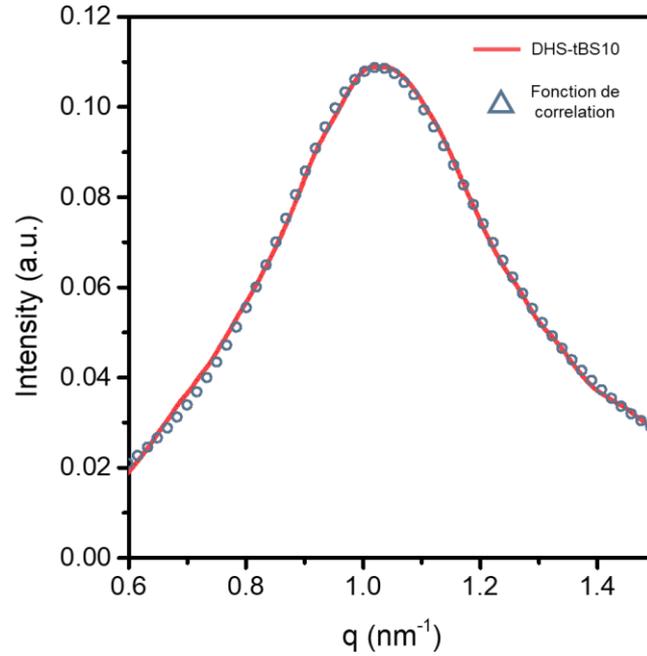


Figure II-40 : Zoom du pic q^* de diffusion SAXS de DHS-tBS10 à 293K (rouge, trait plein) et meilleure correspondance avec la fonction de corrélation dérivée de la théorie du champ moyen (ronds bleus).

DHS-tBS10 a ainsi été analysé par cette méthode. Pour pouvoir faire correspondre la figure de diffusion, certains paramètres sont fixés pour le calcul, ceux-ci sont présentés dans le tableau II-7. La dispersité du second bloc (PtBS) est calculée à partir de l'équation 10 et de \mathfrak{D}_{PDAS} en considérant une déprotection totale et donc $\mathfrak{D}_{PDAS} = \mathfrak{D}_{PDHS}$.

	N	\mathfrak{D}	M_0 (g/mol)	ρ (g/cm³)
PtBS	5.9	1.44	160	0.95
PDHS	6.6	1.11	136	1.14

Tableau II-7 : Paramètres utilisés pour l'approximation RPA, correspondants à DHS-tBS10.

Les paramètres fixés pour cette estimation sont présentés dans le tableau II-7. Les longueurs de chaîne statistiques ont été laissées libre de varier afin de faire correspondre les courbes. Ces dernières sont recalculées à $a_{PDHS} = 1$ et $a_{PtBS} = 1.09$ proches des valeurs proposées plus haut. Ces valeurs sont aussi appelées à varier dans la littérature pour estimer χ , par exemple Grant Willson *and coll.* ont fait varier la valeur de a pour le poly(4-triméthylsilylstyrène) (PTMSS) pour faire correspondre les courbes de SAXS désordonnées avec les équations de Leibler. Ainsi,

les auteurs ont calculé $a_{\text{PTMSS}} = 0.47$ nm pour le BCP PTMSS-*b*-PLA⁴¹ et $a_{\text{PTMSS}} = 0.88$ nm pour PTMSS-*b*-PS.⁴²

Le paramètre d'interaction est ici mesuré à partir d'une seule mesure de diffusion des rayons X faite à 25°C mais permet toutefois de confirmer une valeur autour de 0.71. La valeur est proche de l'approximation par espacement de domaine et montre que cette dernière méthode reste assez précise dans le cas des DHS-tBS présentés ici.

VI. Conclusion

L'objectif initial ce chapitre consistait en la synthèse de copolymères à blocs PDHS-*b*-PtBS. Une première méthode de polymérisation anionique a été utilisée mais celle-ci a montré ses limites expérimentales. En effet, les conditions très précises que requiert cette voie de synthèse sont un frein au développement de polymères originaux fabriqués à partir de monomères difficiles à purifier. De plus, le DMOS, monomère commercial précurseur du PDHS doit être déprotégé dans une étape post-polymérisation à l'aide d'un acide de Lewis. Ce dernier est très réactif et peut détériorer le polymère ou causer des réactions secondaires.

C'est pourquoi une nouvelle méthode de synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes a été utilisée. De plus, un monomère substitutif au DMOS a été proposée pour mener à l'obtention du dérivé catéchol dans des conditions plus douces catalysée par du HCl. Le choix s'est porté sur le 3,4-diacetoxystyrène qui a montré un très bon contrôle de sa polymérisation en NMP. Ces polymères ont été caractérisés par RMN, SEC, ATG et DSC afin d'en connaître les principales caractéristiques.

L'homopolymère PDAS a par la suite été utilisé comme macro-amorceur afin de réaliser la polymérisation du second monomère tBS. Les conditions optimisées ont mené à un bon contrôle des fractions volumiques finales de chaque bloc. Ces copolymères à blocs ont été caractérisés de la même façon que pour les PDAS.

La déprotection des groupements acétate a été réalisée dans des conditions douces et catalysées. L'obtention du dérivé catéchol a été confirmée par RMN. Les analyses ATG et DSC montrent aussi des températures de décomposition et de transitions vitreuses proches de ce qui est attendu pour des polyvinylphénols.

L'auto-assemblage en masse a ensuite été étudié par SAXS. Certains BCPs ont formé des structures présentant une périodicité $L_0 < 10$ nm. Par exemple deux copolymères présentés

ayant des masses molaires de 6.5 et 4.7 kg/mol ont montré la formation de structures lamellaire de 9.8 et 8.3 nm respectivement.

Les valeurs relevées de L_0 ont aussi permis de confirmer une bonne correspondance avec la théorie de la ségrégation forte où $L_0 \propto N^{2/3}$. Cette correspondance permet ainsi d'utiliser la relation entre le degré de polymérisation et le paramètre d'interaction afin d'estimer ce dernier. Le calcul a donné un $\chi \sim 0.7$ soit 22 fois la valeur correspondant au copolymère de référence PS-*b*-PMMA. Cette valeur a été confirmée par l'analyse du pic de diffusion SAXS d'un copolymère désordonné en utilisant l'approche de l'approximation de la phase désordonnée.

VII. Annexes – Partie Expérimentale

VII.1 Caractérisations

Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Les fractions volumiques des blocs PDAS et PtBS sont calculées à partir des fractions molaires estimées par RMN ^1H sur un appareil Bruker AC-400 NMR à température ambiante. Les produits sont solubilisés dans des solvants deutérés appropriés. Pour les analyses dans le CDCl_3 la référence utilisée pour calibrer le spectre est le signal résiduel du chloroforme à $\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm alors que dans le THF- d_8 , $\delta_{\text{H}} = 3.58$ ppm a été pris comme référence.

Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses SEC ont été effectuées dans un appareil Viscotek TDAmix de Malvern Instrument composé d'un quadruple détecteur (TDA) incluant un détecteur à diffusion de lumière à angles droit (90°) (RALS) et petit angle (7°) (LALS), un viscosimètre différentiel, un réflectomètre différentiel (RI) et un spectromètre UV à barrette de diode.

Le solvant utilisé est le THF avec un flux de 0.8 ml/min et du TCB est utilisé comme marqueur. Tous les polymères sont injectés après filtration à travers un filtre PTFE 0.45 μm . La séparation se fait à travers deux colonnes « Polymer Laboratories columns » [2x PLgel 5 μm Mixed C (300 \times 7.5 mm)] et une colonne de garde (PL gel 5 μm). Les colonnes et les détecteurs sont maintenus à une température de 30°C. Les masses molaires et dispersités ($\text{Đ} = M_w / M_n$) sont calculées à partir d'une courbe d'étalonnage basée sur des échantillons de PS de faible polydispersité (de Polymer Standard Services), en utilisant seulement le détecteur RI.

ATG (TGA)

Les analyses de thermogravimétrie (TGA) sont mesurées sur une Q-500 TA instrument. Les masses des polymères sont comprises entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 800°C soit sous un flux d'air, soit sous un flux d'azote, à une vitesse de 10°C/min.

DSC

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) ont été mesurés sur deux DSC Q100 de TA instruments, l'une pouvant descendre en température jusqu'à -180°C et l'autre pouvant atteindre -80°C. La masse des échantillons est comprise entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont d'abord chauffés à 180°C, maintenus durant 5 min à cette température, puis refroidis à 5°C, maintenus durant 5 min, et enfin chauffé à nouveau à 220°C. La vitesse est soit

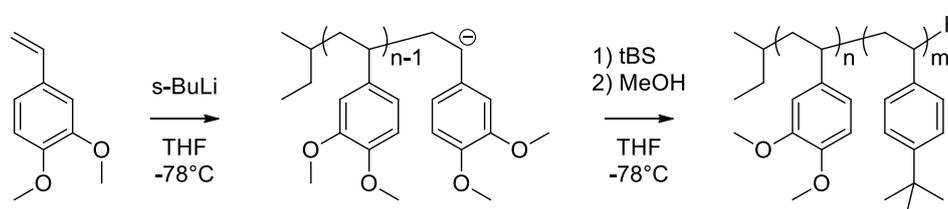
de 10°C/min. Les thermogrammes figurants dans ce manuscrit représentent la deuxième montée en température, et l'exotherme est dirigé vers le haut.

SAXS

Les expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil Xeuss 2.0 fabriqués par Xenoxs et situé au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Talence et utilisant un faisceau de longueur d'onde $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. Les spectres de diffusion 2D ont été collectés sur un détecteur PILATUS 300 K Dectris avec une distance échantillon-détecteur de 1635 mm. Les figures de diffraction sont radialement intégrées autour de la position du faisceau.

VII.2 Synthèses

VII.2.1 Synthèse anionique du PDMOS-*b*-PtBS



Les distillations se font sous vide et les températures des ballons contenant les monomères sont maintenues à 80°C pour le tBS et à 115°C pour le DMOS. Le solvant (THF) est distillé à 40°C à partir d'une solution de THF sur sodium benzophénone directement dans une burette flammée et sous argon. Les monomères sont mis en contact avec de l'hydrure de calcium (CaH₂) puis distillés une première fois dans un second ballon. Une solution de *n*-dibutylmagnésium y est ensuite ajoutée avant de le distiller une deuxième fois dans une burette graduée, flammée et sous argon.

La polymérisation est menée dans un ballon tétracol sur lequel sont placées les burettes de solvant purifié, des deux monomères distillés ainsi qu'un septum pour introduire l'amorceur. La verrerie est flammée trois fois au chalumeau et subit entre chaque flammage trois cycles de vide/argon.

Dans une synthèse classique (1 g), 0.73 mg de DMOS et 20 ml de THF sont ajoutés au ballon tétracol de 100 ml. Le réacteur est disposé dans un bain d'éthanol refroidi à -78°C et du *sec*-Butyllithium est ajouté goutte à goutte jusqu'à obtention d'une coloration orangée persistante signe de la présence d'anion styryllithium. 50µl d'amorceur sont ensuite ajoutés (\overline{Mn} visée = 20 kg.mol⁻¹) et le mélange est laissé sous agitation magnétique environ 45 mn. Le second monomère du second bloc *tert*-butylstyrene est ensuite additionné, la solution passe au jaune

clair signe d'un amorçage du *t*BS par les anions terminant les polymères PDMOS. Après 45 min, 1 ml de méthanol (MeOH) dégazé est ajouté via le septum pour stopper la réaction. Le polymère est ensuite précipité dans 200 ml de MeOH, filtré et séché à 50°C sous vide 24h.

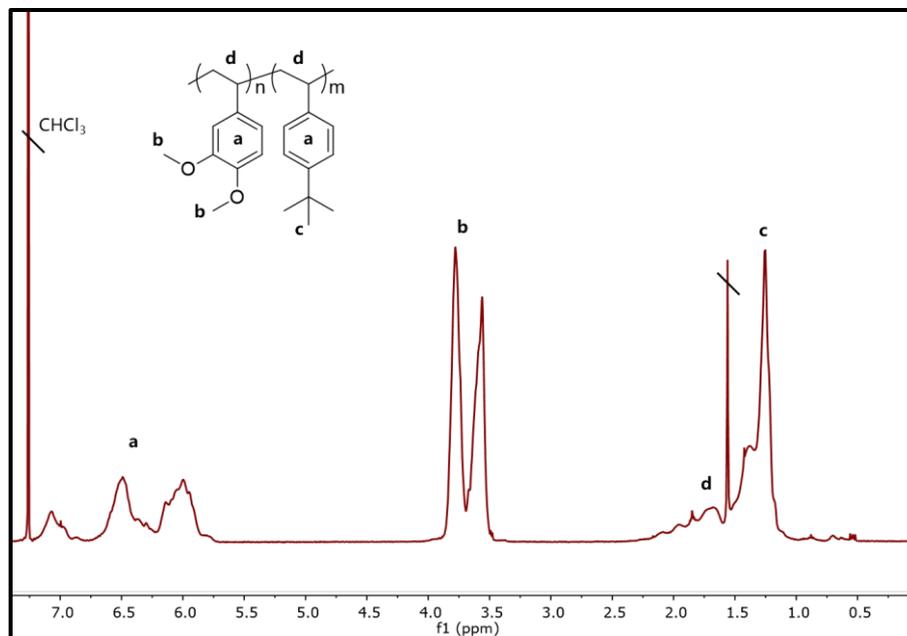
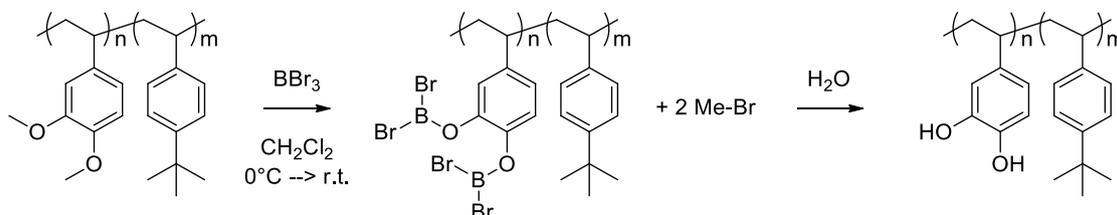


Figure II-41 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 400MHz) classique d'un copolymère à blocs PDMOS-*b*-PtBS

VII.2.2. Déprotection des PDMOS-*b*-PtBS via BBr_3



Dans une réaction classique, 250 mg de polymère (1 eq) sont mis en solution dans 2.5 ml de CH_2Cl_2 dans un schlenk flammé portant un septum. Le schlenk est placé dans un bain de glace puis 2.3 ml d'une solution de BBr_3 1M dans le dichlorométhane sont ajoutés goutte à goutte à travers le septum.

Le bain de glace est retiré et la réaction est laissée sous argon à température ambiante pendant 24h. Le polymère est ensuite précipité goutte à goutte dans l'eau, filtré et séché 24h à 50°C sous vide pour donner le PDHS-*b*-PtBS sous forme d'une poudre violette

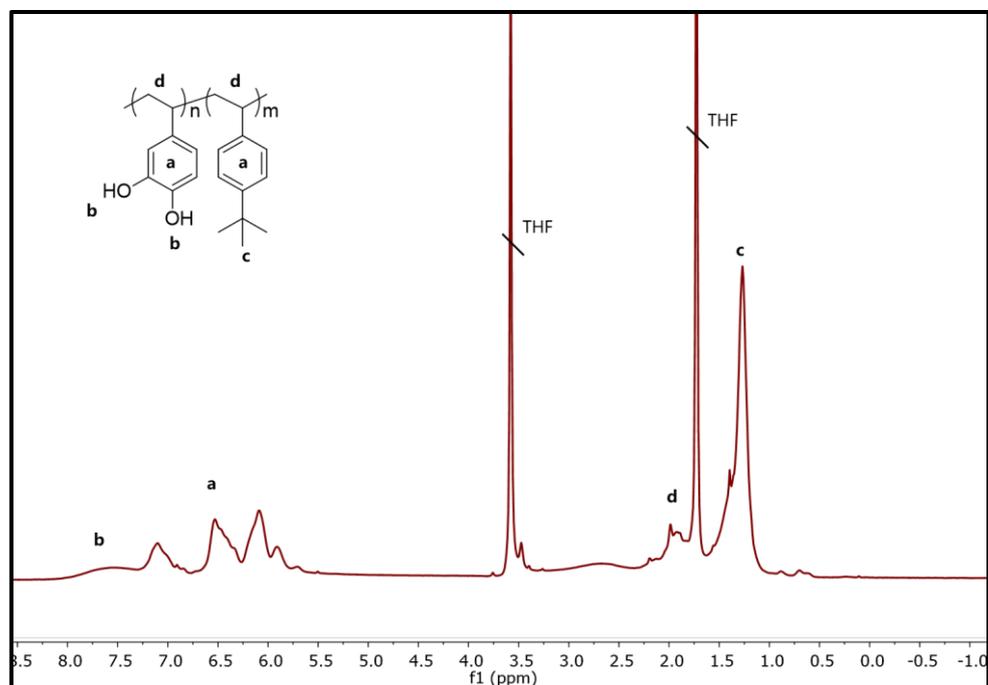
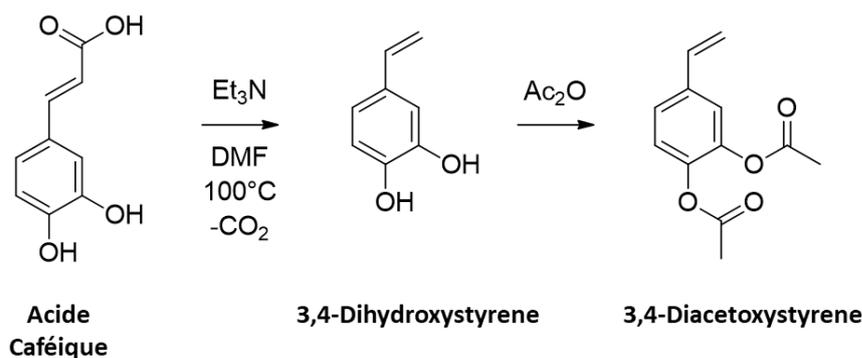


Figure II-42 : Spectre RMN ^1H (THF- d_8 , 400 MHz) d'un copolymère à blocs PDHS-*b*-PtBS après traitement par du BBr_3 .

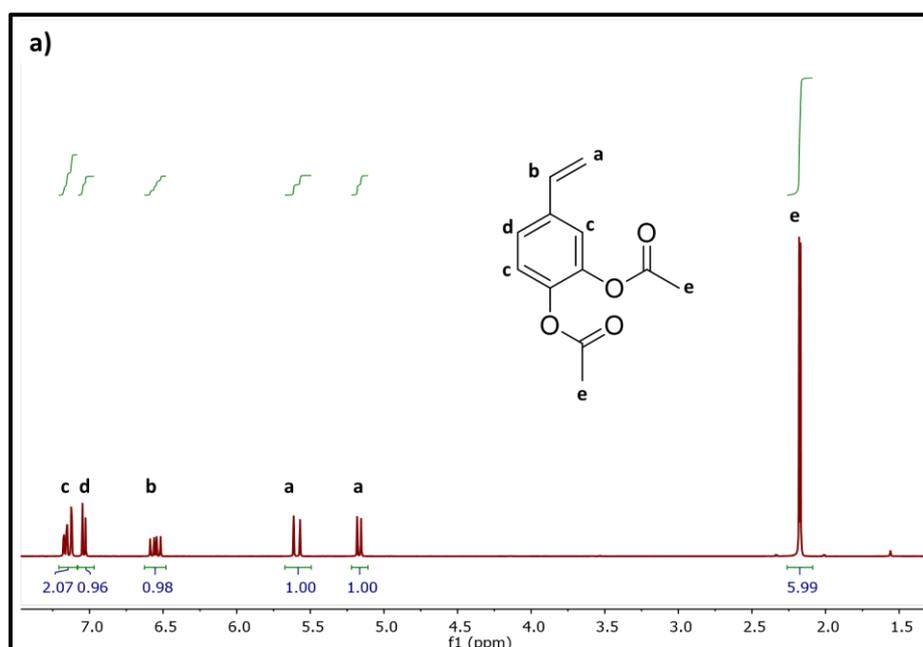
VII.2.3. Synthèse du 3,4-diacetoxystyrène



Une solution de d'acide caféique (1 eq) est préparée dans du DMF (100ml pour 10g d'acide). Dans cette solution, de la triéthylamine (3 eq) est ajoutée et la suspension est chauffée à 100°C sous agitation pendant 1h. La solution est ensuite refroidie dans un bain de glace puis de l'anhydride acétique (2 eq) est ajouté en gardant la température en dessous de 5°C. La solution est laissée sous agitation 2h de plus puis une solution de HCl (1 M) est ajoutée. Le produit est

extrait dans du diethylether (3x100ml) et les phases organiques sont lavées avec HCl (1M), NaHCO_3 sat, $\text{H}_2\text{O}/\text{NaCl}$ sat et séchées sur Na_2SO_4 .

Le solvant est évaporé et le liquide visqueux résultant est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant un mélange Hexane : Acétate d'éthyle (8 : 2). Le produit obtenu avec un rendement de 76% se présente sous forme d'une huile transparente visqueuse. ^1H RMN : (400 MHz, CDCl_3) δ 7.20 – 7.11 (m, 2H), 7.04 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 6.55 (dd, $J = 17.6$, 10.8 Hz, 1H), 5.59 (d, $J = 16.7$ Hz, 1H), 5.17 (d, $J = 10.9$ Hz, 1H), 2.17 (d, $J = 3.7$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 168.30, 168.29, 142.24, 141.58, 136.65, 135.30, 124.50, 123.44, 120.91, 115.10, 20.65, 20.65.



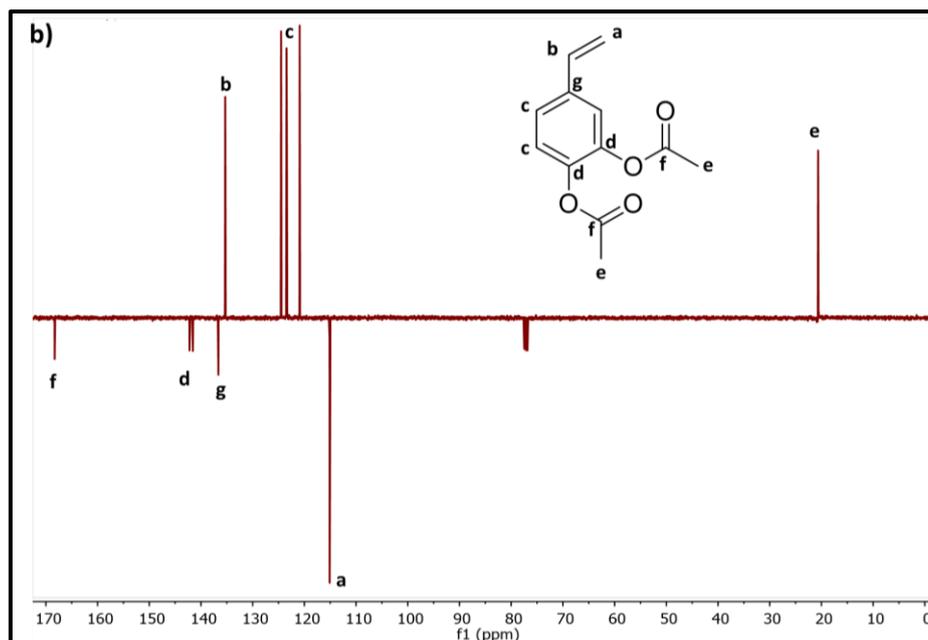
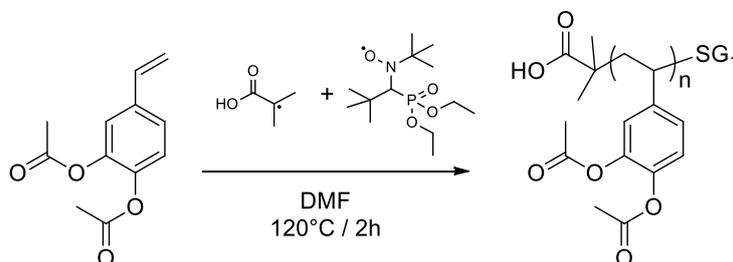


Figure II-43 : Spectres RMN (a) ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) et (b) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) du 3,4-diacetoxystyrène.

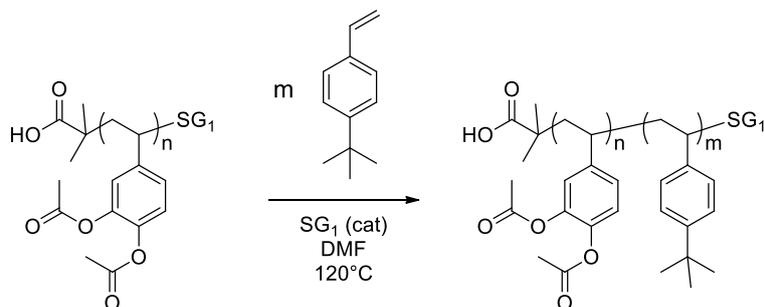
VII.2.4. Synthèse du macro-amorceur PDAS-SG₁



La polymérisation se fait dans un schlenk flammé et sous argon. Dans une synthèse classique, 1g de DAS, 0.213 g d'alkoxyamine MAMA-SG₁ et 0.7 ml de DMF (60% _{mass}) sont disposés dans le schlenk et mis sous agitation jusqu'à dissolution complète. Le mélange subit trois cycles de gel/dégel sous vide pour retirer l'oxygène du milieu et est placé dans un bain d'huile à 120°C pendant 2h.

A la fin de la réaction le schlenk est plongé dans l'azote liquide pour stopper la polymérisation. Du THF est ensuite ajouté dans le mélange avant précipitation dans l'heptane. Le polymère terminé par le groupement SG₁ est séché sous vide à 55°C pendant 24h.

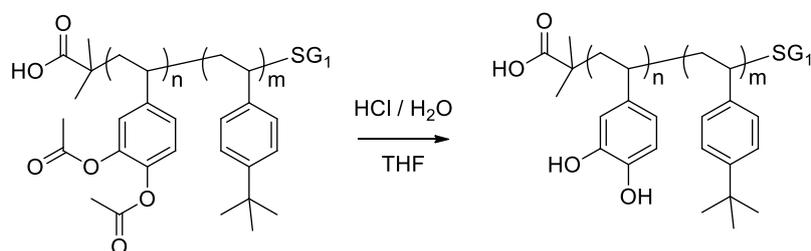
VII.2.5. Synthèse du copolymère à blocs PDAS-*b*-PtBS



Dans une réaction typique : 1 g de PDAS-SG₁, 1.63 g de PtBS, 4.5 ml de DMF (150%_{mass}) et 10 µl d'une solution de SG₁ dans le DMF [1M] sont mis dans un schlenk flammé et sous argon. Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation complète et subit trois cycles de gel/dégel sous vide pour en retirer l'oxygène du milieu. Le schlenk est ensuite disposé dans un bain d'huile à 120°C. Après 1h30 la conversion ainsi que la fraction volumique sont vérifiées par analyse RMN d'une aliquot du mélange.

Le schlenk est plongé dans de l'azote liquide pour stopper la réaction, dilué dans du THF et précipité dans un mélange eau/méthanol.

VII.2.6. Synthèse des copolymère PDHS-*b*-PtBS par modification chimique



Dans un schlenk, le polymère est dissous dans du THF (1 ml/g). Après dissolution complète, 0.2 ml de HCl/H₂O à 10M sont ajoutés et la solution est disposée dans un bain à 50°C pendant environ 15h. La solution passe de transparent/jaunâtre à une solution rouge/orange signe de la présence des groupements Ph-O+H₂. Le polymère est ensuite précipité dans de l'eau. Le pH de la solution de précipitation peut être neutralisé afin de faciliter la précipitation du polymère puis ce dernier est séché 24h à 55°C sous vide.

VII.3. DSC des homopolymères PtBS, PDAS et PDHS

Les DSC sont mesurées sur un appareil TA DSC Q100 RCS avec une rampe de 10°C/min. Les cycles de balayages sont les suivants : 1) la température est stabilisée à 5°C puis montée à 180°C avec une rampe de 10°C/min. 2) La température est ramenée à 5°C à 10°C/min. 3) Enfin, la température est montée jusqu'à 250°C. Les thermogrammes présentés sont issus du troisième cycle. Les masses moléculaires et T_g mesurées des homopolymères mesurés sont les suivantes :

PtBS : 12 kg/mol → 136°C

PDAS : 6 kg/mol → 99°C

PDHS : 1.2 kg/mol → 165°C

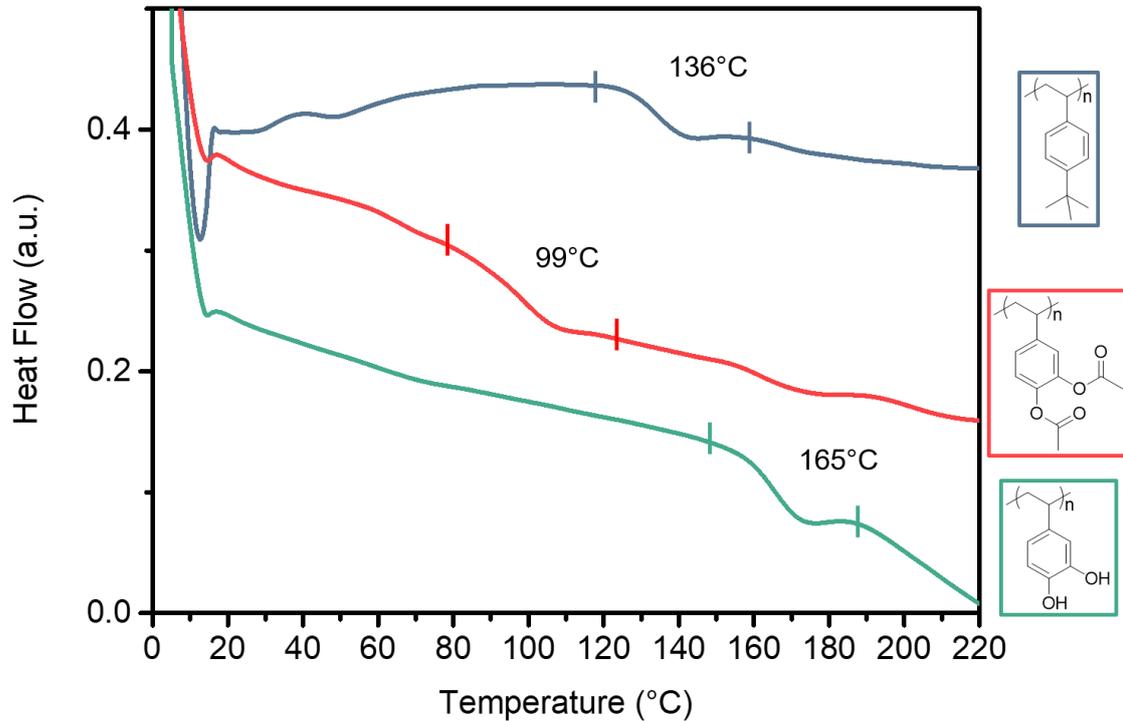
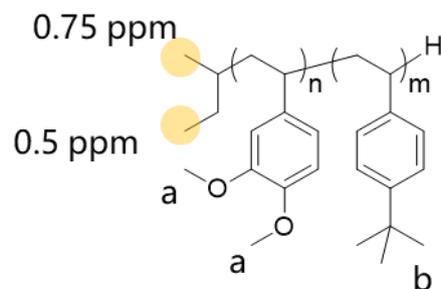


Figure II-44 : Thermogrammes de calorimétrie différentielle superposés de trois homopolymères PtBS, PDAS et PDHS.

VII.4. Calcul des masses molaires moyennes en nombre par RMN ^1H

VII.4.1 Cas des PDMOS-*b*-PtBS synthétisés par voie anionique

Les masses molaires moyennes en nombre sont calculées par RMN ^1H en intégrant les signaux de l'amorceur *sec*-butyllithium situés entre 0.5 et 0.75 ppm comptant pour 6 protons



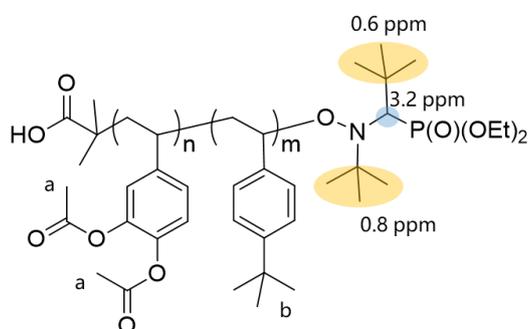
En intégrant les signaux de bouts de chaînes, le calcul de la masse pour les copolymères se fait en suivant l'équation suivante :

$$\overline{Mn} = \frac{A_a}{6} * 164.1 + \frac{A_b}{9} * 160.2 + 58$$

Avec A_a l'aire correspondante aux signaux des protons méthoxyles à 3.5 ppm, et A_b l'aire correspondante aux signaux *tert*-butyles entre 1.2 et 1.3 ppm.

VII.4.2 Cas de la synthèse par NMP

Les masses molaires moyennes en nombre sont calculées par RMN en intégrant les signaux des groupements *tert*-butyl situés entre 0.6 et 0.8 ppm comptant pour 18 protons ou bien le signal du >CH- à 3.2 ppm intégrant 1 proton.



En intégrant les signaux de bouts de chaînes, le calcul de la masse pour les homopolymères et copolymères se fait en suivant l'équation suivante :

$$\overline{Mn} = \sum_i \frac{A_{polymère\ i}}{n_{protons\ i}} * M_i + 383$$

Avec $A_{polymère\ i}$ l'aire sous un signal typique du polymère i , n_i le nombre de proton correspondant au signal sous l'intégration A_i et M_i la masse du monomère correspondant.

VII.5. Estimation du paramètre de Flory-Huggins $\chi_{PDHS-PtBS}$

VII.5.1 Estimation par espacement de domaine

Matsen et Bates partent de l'énergie libre de mélange d'un copolymère dibloc dans le cadre de la SSL. Ils obtiennent :

$$R = a \left(\frac{\beta}{2(\alpha^A + \alpha^B)} \right)^{1/3} \chi^{1/6} N^{2/3}$$

Avec $a = \sqrt{f_A a_A^2 + (1 - f_A) a_B^2}$ où a_i est la longueur de chaîne statistique du polymère i , f_A la fraction volumique du bloc A et R une mesure de la morphologie obtenue. Dans le cas d'une structure lamellaire on a $R = L_0/2$ avec L_0 la période de la structure, mesurée par SAXS. Les coefficients α^A , α^B et β sont seulement valables pour une structure lamellaire :

$$\alpha^A = \frac{\pi^2 f_A}{8} \left[f_A + (1 - f_A) \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^2 \right]$$

$$\alpha^B = \frac{\pi^2 (1 - f_A)}{8} \left[(1 - f_A) + f_A \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2 \right]$$

$$\beta = \frac{1}{6^{1/2}} * \frac{1 + \frac{a_A}{a_B}}{2 \left[(1 - f_A) + f_A \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2 \right]^{1/2}} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{1 - \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2}{1 + \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2} \right)^2 \right]$$

A partir de ces valeurs il est possible d'extraire χ pour DHS-tBS4-8 en fixant $a_{\text{PtBS}} = 0.77$ nm.

a_{PDHS} (nm)	0.74	0.82	0.9
$\chi_{\text{DHS-tBS4}}$	0.90	0.683	0.531
$\chi_{\text{DHS-tBS5}}$	1.013	0.735	0.551
$\chi_{\text{DHS-tBS6}}$	0.856	0.612	0.452
$\chi_{\text{DHS-tBS7}}$	0.760	0.545	0.404
$\chi_{\text{DHS-tBS8}}$	0.956	0.714	0.549
Moyenne	0.897	0.658	0.497

Tableau II-8 : Valeurs du paramètre d'interaction $\chi_{\text{PDHS-PtBS}}$ pour chaque DHS-tBS calculées pour $a_{\text{PDHS}} = 0.82 \pm 10\%$.

VII.5.2 Estimation par approximation de la phase désordonnée

Les équations utilisées pour faire correspondre les courbes de diffusion de DHS-tBS10 sont résumées ci-dessous.

$$I(q) = K \left[\frac{S(q)}{W(q)} - 2\chi \right]^{-1} \quad (1)$$

$$S(q) = \langle S_{\text{tBS,tBS}}(q) \rangle_v + 2 \cdot \langle S_{\text{tBS,DHS}}(q) \rangle_v + \langle S_{\text{DHS,DHS}}(q) \rangle_v \quad (2)$$

$$W(q) = \langle S_{\text{tBS,tBS}}(q) \rangle_v \cdot \langle S_{\text{DHS,DHS}}(q) \rangle_v - \langle S_{\text{tBS,DHS}}(q) \rangle_v^2 \quad (3)$$

Où

$$\langle S_{X,X}(q) \rangle_v = r_{c,n} \cdot f_X^2 \cdot g_{X,n}^{(2)}(q) \quad (4)$$

$$\langle S_{tBS,DHS}(q) \rangle_v = r_{c,n} \cdot f_{tBS} \cdot f_{DHS} \cdot g_{tBS,n}^{(1)}(q) \cdot g_{DHS,n}^{(1)}(q) \quad (5)$$

$$r_{c,n} = (v_{tBS} \cdot N_{tBS,n} + v_{DHS} \cdot N_{DHS,n}) / (v_{tBS} \cdot v_{DHS})^{1/2} \quad (6)$$

$$g_{X,n}^{(1)}(q) = \frac{1}{x_{X,n}(q)} \cdot \{1 - [x_{X,n}(q) \cdot (\mathfrak{D}_X - 1) + 1]^{-(\mathfrak{D}_X - 1)^{-1}}\} \quad (7)$$

$$g_{X,n}^{(2)}(q) = \frac{2}{x_{X,n}(q)^2} \cdot \{-1 + x_{X,n}(q) + [x_{X,n}(q) \cdot (\mathfrak{D}_X - 1) + 1]^{-(\mathfrak{D}_X - 1)^{-1}}\} \quad (8)$$

$$x_{X,n}(q) = \left(\frac{N_{X,n} b_X^2}{6} \right) \cdot q^2 \quad (9)$$

Où X = tBS ou DHS, K est une constante, f_X , v_X et $N_{X,n}$ sont la fraction volumique, le volume molaire et le degré de polymérisation en nombre du bloc X, respectivement. b_X représente la longueur de chaîne statistique du bloc X, laissée libre de varier pour faire correspondre les courbes.

VIII. Références

1. Kwak, J. *et al.* Fabrication of Sub-3 nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules* **50**, 6813–6818 (2017).
2. Quirk, R. P., Zhuo, Q., Jang, S. H., Lee, Y. & Lizarraga, G. Principles of Anionic Polymerization: An Introduction. *ACS Symp. Ser.* **696**, 2–27 (1998).
3. Sweat, D. P., Yu, X., Kim, M. & Gopalan, P. Synthesis of poly(4-hydroxystyrene)-based block copolymers containing acid-sensitive blocks by living anionic polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52**, 1458–1468 (2014).
4. Fischer, H. The Persistent Radical Effect in controlled radical polymerizations. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **37**, 1885–1901 (1999).
5. Matyjaszewski, K., Shigemoto, T., Frechet, J. M. J. & Leduc, M. Controlled/'living' radical polymerization with dendrimers containing stable radicals. *Macromolecules* **29**, 4167–4171 (1996).
6. Greszta, D. & Matyjaszewski, K. Mechanism of controlled/"living" radical polymerization of styrene in the presence of nitroxyl radicals. Kinetics and simulations. *Macromolecules* **29**, 7661–7670 (1996).
7. Greszta, D. & Matyjaszewski, K. TEMPO-mediated polymerization of styrene: Rate enhancement with dicumyl peroxide. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **35**, 1857–1861 (1997).
8. Chevalier, C. *Polymerisation Radicalaire Controlée Par Les Nitroxydes : Applicabilité Et Développements Nouveaux.* (Université de Bordeaux, 2003).
9. Goto, A. & Fukuda, T. Comparative study on activation rate constants for some styrene/nitroxide systems. *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2138–2142 (2000).
10. Bader, A. R. Unsaturated Phenols. II. 1 Attempted Syntheses of *o*-Vinylphenol. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 4155–4155 (1955).
11. Dale, W. J. & Hennis, H. E. Substituted Styrenes. III. The Syntheses and Some Chemical Properties of the Vinylphenols. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 3645–3649 (1958).
12. Corson, B. B. *et al.* Preparation of Vinylphenols and Isopropenylphenols. *J. Org. Chem.* **23**, 544–549 (1958).
13. Takeshima, H., Satoh, K. & Kamigaito, M. Scalable Synthesis of Bio-Based Functional Styrene: Protected Vinyl Catechol from Caffeic Acid and Controlled Radical and Anionic Polymerizations Thereof. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 13681–13686 (2018).
14. Nomura, E., Hosoda, A., Mori, H. & Taniguchi, H. Rapid base-catalyzed decarboxylation and amide-forming reaction of substituted cinnamic acids via microwave heating. *Green Chem.* **7**, 863–866 (2005).
15. Cohen, L. A. & Jones, W. M. A Study of pH Dependence in the Decarboxylation of *p*-Hydroxycinnamic Acid. *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1907–1911 (1960).
16. Kharasch, M. S., Kawahara, F. & Nudenberg, W. The mechanism of action of inhibitors in free radical initiated polymerizations at low temperatures. *J. Org. Chem.* **19**, 1977–1990 (1954).

17. Sovish, R. C. Preparation and Polymerization of *p*-Vinylphenol. *J. Org. Chem.* **24**, 1345–1347 (1959).
18. Lutz, J. F., Lacroix-Desmazes, P. & Boutevin, B. The persistent radical effect in nitroxide mediated polymerization: Experimental validity. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 189–193 (2001).
19. Yoshikawa, C., Goto, A. & Fukuda, T. Quantitative comparison of theory and experiment on living radical polymerization kinetics. 1. Nitroxide-mediated polymerization. *Macromolecules* **35**, 5801–5807 (2002).
20. Cauët, S. I. & Wooley, K. L. Kinetic investigation of the RAFT polymerization of *p*-acetoxystyrene. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **48**, 2517–2524 (2010).
21. Harrisson, S. The chain length distribution of an ideal reversible deactivation radical polymerization. *Polymers (Basel)*. **10**, (2018).
22. Nakamura, K., Hatakeyama, T. & Hatakeyama, H. Effect of Substituent Groups on Hydrogen Bonding of Polyhydroxystyrene Derivatives. *Polym. J.* **15**, 361–366 (1983).
23. Cheremisinoff, N. P. *Handbook of polymer science and technology, Volume 4.* (1989).
24. Westwood, G., Horton, T. N. & Wilker, J. J. Simplified polymer mimics of cross-linking adhesive proteins. *Macromolecules* **40**, 3960–3964 (2007).
25. Himuro, S., Sakamoto, N. & Arichi, S. Miscibility behavior of poly(4-hydroxystyrene) with poly(4-acetoxystyrene). *Polym. J.* **24**, 1371–1376 (1992).
26. Mori, S. *et al.* High-silicon-concentration TSI process for 193-nm lithography. *Adv. Resist Technol. Process. XV* **3333**, 587 (1998).
27. Sipos, L. *et al.* Controlled delivery of paclitaxel from stent coatings using poly(hydroxystyrene-*b*-isobutylene-*b*-hydroxystyrene) and its acetylated derivative. *Biomacromolecules* **6**, 2570–2582 (2005).
28. Copolymers, H. B. *et al.* Isomeric Effect Enabled Thermally Driven Self-Assembly of Hydroxystyrene-Based Block Copolymers. *ACS Macro Lett.* **5**, 833–838 (2016).
29. Lynd, N. A. & Hillmyer, M. A. Influence of polydispersity on the self-assembly of diblock copolymers. *Macromolecules* **38**, 8803–8810 (2005).
30. Lynd, N. A., Meuler, A. J. & Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 875–893 (2008).
31. Widin, J. M. *et al.* Bulk and thin film morphological behavior of broad dispersity poly(styrene-*b*-methyl methacrylate) diblock copolymers. *Macromolecules* **46**, 4472–4480 (2013).
32. Bates, C. M., Maher, M. J., Janes, D. W., Ellison, C. J. & Willson, C. G. Block copolymer lithography. *Macromolecules* **47**, 2–12 (2014).
33. Kennemur, J. G., Yao, L., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)- block -poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography. *Macromolecules* **47**, 1411–1418 (2014).
34. Sinturel, C., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. High χ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Lett.* **4**, 1044–1050 (2015).

35. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Conformationally asymmetric block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **35**, 945–952 (1997).
36. Semenov, A. N. Contribution to the theory of microphase layering in block-copolymer melts. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **88**, 1242–1256 (1985).
37. Ferry, J. D. & Myers, H. S. Viscoelastic Properties of Polymers. *J. Electrochem. Soc.* **108**, 142C (1961).
38. Black, C. T. *et al.* Polymer self assembly in semiconductor microelectronics. *Tech. Dig. - Int. Electron Devices Meet. IEDM* **51**, 605–633 (2006).
39. Kennemur, J. G., Hillmyer, M. A. & Bates, F. S. Synthesis, Thermodynamics, and Dynamics of Poly(4- tert -butylstyrene- *b* -methyl methacrylate). *Macromolecules* **45**, 7228–7236 (2012).
40. Schmitt, A. K. & Mahanthappa, M. K. Characteristics of lamellar mesophases in strongly segregated broad dispersity ABA triblock copolymers. *Macromolecules* **47**, 4346–4356 (2014).
41. Cushen, J. D. *et al.* Thin film self-assembly of poly(trimethylsilylstyrene-*b*-*d*, l-lactide) with sub-10 nm domains. *Macromolecules* **45**, 8722–8728 (2012).
42. Durand, W. J. *et al.* Design of high- χ block copolymers for lithography. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **53**, 344–352 (2015).

Chapitre 3

Synthèse de copolymères à blocs

poly(4-dihydroxystyrène)-*b*-poly(4-triméthylsilylstyrène)

(DHS-TMSiS)

Incorporation de silicium dans la structure polymère

TABLE DES MATIERES

I. Introduction.....	159
II. Synthèse des copolymères PDAS-<i>b</i>-PTMSS (DAS-TMSiS)	160
II.1. Présentation du copolymère	160
II.2. Etude cinétique de l'ajout de PTMSS sur un macro-amorceur PDAS-SG ₁	161
II.3. Caractérisations structurales des DAS-TMSiS	163
II.4. Caractérisations thermiques des DAS-TMSiS	165
III. Synthèse des PDHS-<i>b</i>-PTMSiS (DHS-TMSiS).....	167
III.1. Impact de la présence du bloc PTMSS	167
III.2. Caractérisations structurales des DHS-TMSiS.....	170
III.3. Caractérisations thermiques des DHS-TMSiS	171
IV. Auto-assemblage en masse des copolymères à blocs DHS-TMSiS	173
IV.1. Analyse des DHS-TMSiS par SAXS	173
IV.2. Effets de la dispersité des blocs sur la morphologie	175
IV.3. Effets de la dispersité sur L ₀	177
V. Estimation du paramètre d'interaction.....	178
V.1. Estimation par espacement de domaine et équations de Matsen et Bates	178
V.2. Estimation par approximation de la phase désordonnée.....	179
VI. Conclusion	180
VII. Annexes	182
VII.1. Caractérisations	182
VII.2. ATG (TGA) de l'homopolymère PTMSS sous différentes conditions.....	183
VII.3. Modes opératoires de synthèses	183
VII.3.1. Synthèse du 4-triméthylsilylstyrène	183
VII.3.2. Synthèse du copolymère à blocs PDAS- <i>b</i> -PTMSS	185
VII.3.3. Synthèse du copolymère à blocs PDHS- <i>b</i> -PTMSS par modification chimique	186
VII.4 Détails des calculs du χ par espacement de domaine.....	187
VII.5 Estimation de $\chi_{\text{PTMSS-PDHS}}$ par approximation de la phase désordonnée	188
VIII. Références.....	190

I. Introduction

Le précédent chapitre présentait la synthèse d'un copolymère à blocs à paramètre d'interaction élevé. L'utilisation de dérivés silylés, déjà présentés dans le chapitre 1 est une voie prometteuse afin de doter les BCPs de nouvelles propriétés. Ce chapitre présente la synthèse de copolymères à blocs poly(3,4-dihydroxystyrène)-*b*-poly(4-triméthylsilylstyrène) (PDHS-*b*-PTMSS).

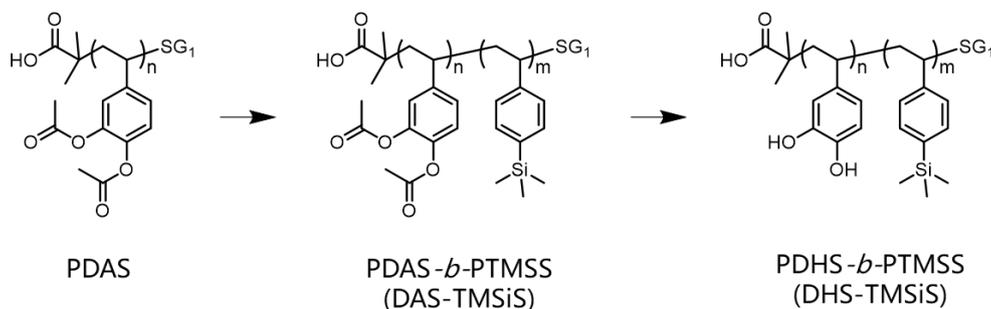


Figure III-1 : Structures des polymères décrits dans ce chapitre.

Ces copolymères sont analogues au DHS-tBS utilisant le diacétoxystyrène (DAS) comme précurseur au catéchol mais où le bloc PtBS a été substitué avec un dérivé silylé. L'ajout d'atomes de silicium dans la structure du polymère doit doter ce dernier de propriétés de masque dur, c'est-à-dire lui offrir une résistance à la gravure supérieure comparée à celle d'un polymère purement organique, ce qui permet de faciliter le transfert de motifs sur un substrat.¹ Parmi les blocs les plus utilisés il est possible de citer le polydiméthylsiloxane (PDMS)²⁻⁴ ou même le PTMSS, décrit dans ce chapitre.⁵⁻⁷ Le polydiméthylsilacyclobutane (PDMSB) est un autre exemple de bloc silylé, étudié au sein du LCPO à ces mêmes fins.⁸⁻¹¹ Cependant, pour proposer des paramètres d'interaction élevés, ces polymères doivent être associés à des dérivés fortement hydrophiles qui parfois se polymérisent de manière orthogonale. En effet, les synthèses impliquent parfois des modifications de bout de chaîne sur le premier bloc afin de pouvoir polymériser le second comme proposé par Cushen *et al.* dans la synthèse du PTMSS-*b*-PLA.⁵ Ces méthodes de synthèse peuvent se montrer fastidieuses et limitées à une utilisation en laboratoire.

Les BCPs présentés dans ce chapitre sont entièrement obtenus par NMP, une polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) séquentielle très simple à mettre en place et utilisée afin de lier le PTMSS avec un second bloc dihydroxystyrène très hydrophile. Pour cela, des copolymères à blocs précurseurs DAS-TMSiS sont synthétisés et caractérisés avant d'être modifiés afin d'obtenir les DHS-TMSiS, fortement amphiphiles. Dans la suite, le comportement en auto-

assemblage en masse de ces BCPs est étudié, puis le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est estimé.

II. Synthèse des copolymères PDAS-*b*-PTMSS (DAS-TMSiS)

II.1. Présentation du copolymère

Le copolymère est composé du bloc PTMSS, dérivé silylé choisi pour son squelette styrénique présentant un bon contrôle par le SG₁. La synthèse du monomère TMSS a été décrite par Hoveyda and *coll.* où du 4-bromostyrène est mis à réagir avec une base lithiée.¹² Après un échange Brome-Lithium, du chlorotriméthylsilane est ajouté et se lie au cycle par substitution nucléophile aromatique. Le schéma de synthèse est proposé figure III-2 et le mode opératoire est décrit en annexe VII.3.1.

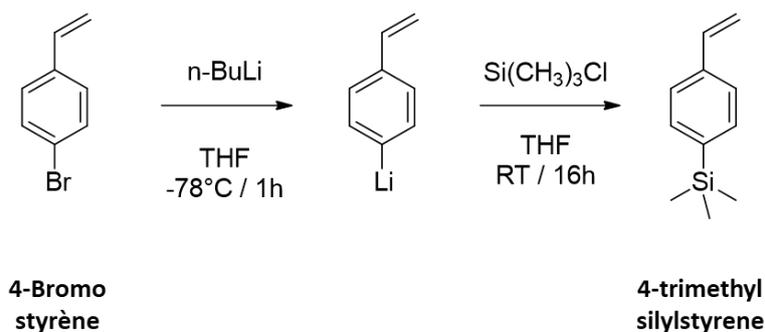


Figure III-2 : Schéma de synthèse du monomère 4-triméthylsilylstyrène

Ainsi, de la même façon que pour la synthèse des DHS-tBS (Chapitre 2, partie III.2), des macro-amorceurs homopolymères PDAS sont synthétisés puis caractérisés dans un premier temps. Ceux-ci sont utilisés pour la synthèse des copolymères à blocs DAS-TMSiS dont le schéma de synthèse est représenté figure III-3. L'ajout de ce second bloc doit impérativement mener à un bon contrôle de la fraction finale du bloc PTMSS. C'est pourquoi dans un premier temps, une étude cinétique est menée afin de contrôler précisément les temps de réaction nécessaires au bon contrôle des fractions volumiques.

A noter cependant que le premier copolymère à blocs (DAS-TMSiS₄) a été synthétisé à partir d'un homopolymère PTMSS-SG₁ sur lequel a été polymérisé le DAS. Cependant afin de limiter le nombre de synthèses de macro-amorceurs, le DAS a ensuite été utilisé pour pouvoir créer à la fois des DHS-tBS et des DHS-TMSiS. Ce bloc ayant toutefois montré un très bon comportement en auto-assemblage, il a été conservé et étudié en même temps que ses homologues polymérisés en ordre inverse.

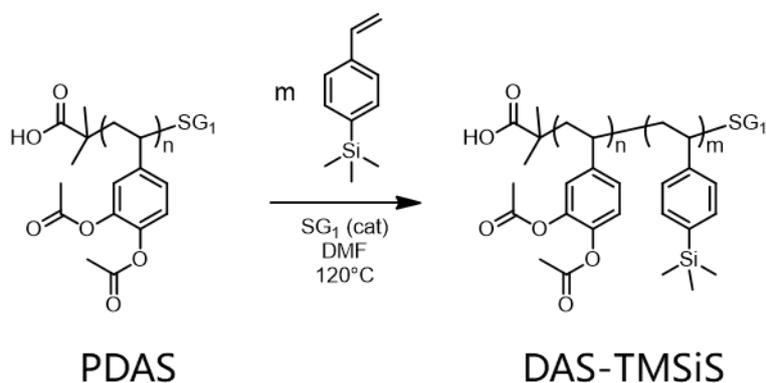


Figure III-3 : Schéma de synthèse des copolymères à blocs DAS-TMSiS à partir d'un macro-amorceur PDAS-SG₁.

II.2. Etude cinétique de l'ajout de PTMSS sur un macro-amorceur PDAS-SG₁

De façon équivalente à la synthèse des DHS-tBS, la fraction volumique, à 100% de conversion, est de 20% supérieure à celle visée expérimentalement. L'étude cinétique est menée sur un homopolymère PDAS ($\overline{Mn} = 27500$ g/mol) et des prélèvements sont analysés par RMN du proton.

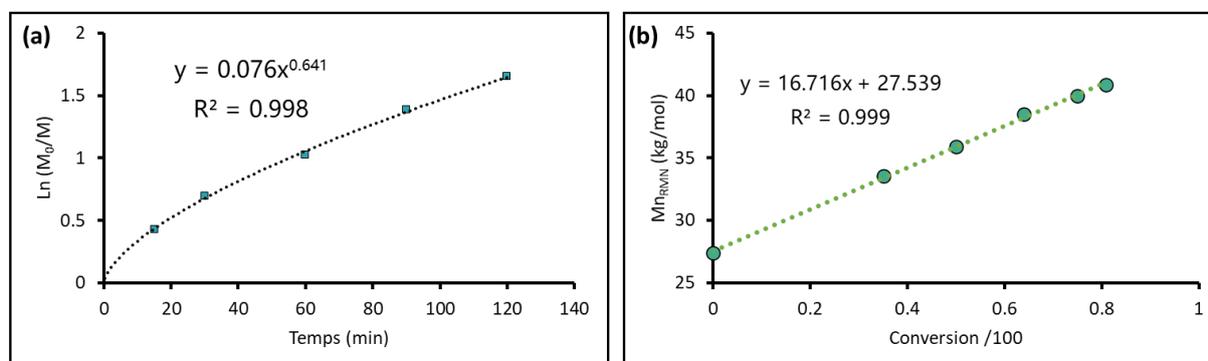


Figure III-4 : (a) $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps et courbe de tendance en pointillée. (b) $\overline{Mn}_{\text{RMN}}$ en fonction de la conversion.

La figure III-4 (a) montre une légère courbure de $\ln(M_0/M)$ en fonction de t . La courbe de tendance donne une correspondance en $t^{-2/3}$, comportement déjà discuté lors de la synthèse des DHS-tBS synonyme de la baisse en concentration du radical propageant $[M^*]$ (cf. Chapitre II, partie III.1). Cependant le facteur de 0.64 est signe d'une baisse plus rapide de $[M^*]$ au cours du temps *versus* l'ajout de tBS (où le facteur était de 0.77). La polymérisation du PTMSS par les macro-amorceurs PDAS semble donc moins contrôlée que celle du PtBS. La masse molaire figure III-4 (b) est issue des données de RMN ¹H et montre une dépendance linéaire en fonction

de la conversion. La polymérisation des DAS-TMSiS est donc bien en accord avec les observations du chapitre 2 ainsi qu'avec les équations de Boutevin et Fukuda.^{13,14}

Sur la figure III-5 la fraction volumique à 100% de conversion est de 60% soit une fraction expérimentale visée à 40%. Cette dernière fraction est atteinte après 2h de réaction, comme montré sur la figure III-5.

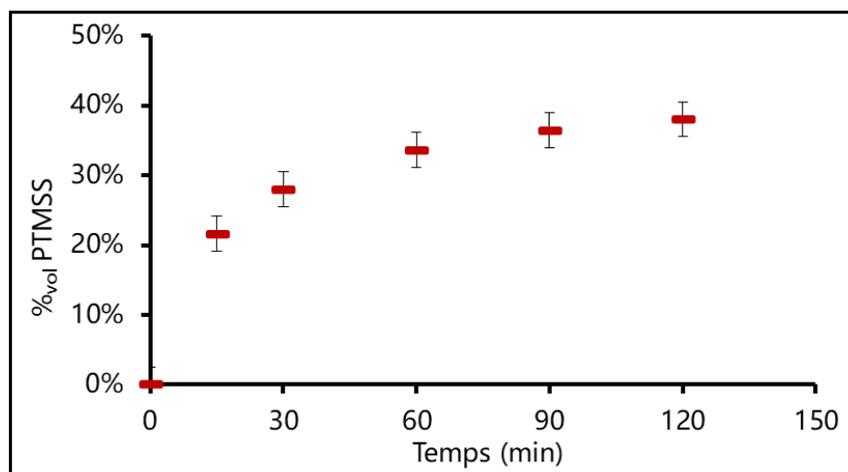


Figure III-5 : Evolution de la proportion en PtBS dans le BCP au cours du temps.

Les barres d'erreurs représentent une marge d'erreur de $\pm 2.5\%_{vol}$ sur l'intégration des produits bruts de réaction.

Les conditions de synthèse sont donc fixées à 2h de réaction à 120°C avec une masse de monomère ajoutée au mélange initial correspondant à une fraction volumique de 20% supérieure à celle désirée. Un mode opératoire de synthèse classique est présenté en annexe VII.3.2.

Le tableau III-1 référence les copolymères DAS-TMSiS synthétisés ainsi que leurs précurseurs PDAS correspondants. Ce tableau montre bien une augmentation de la masse molaire par SEC ainsi que par RMN 1H . De plus il est possible d'y observer une légère augmentation de la dispersité suite à l'ajout du second monomère. Les degrés de polymérisation, calculés à partir de \overline{Mn}_{RMN} y sont aussi référencés. Les fractions volumiques sont calculées à partir des fractions molaires, elles même obtenues en RMN 1H par intégration des signaux spécifiques à chaque bloc. Pour DAS-TMSiS1 et 2, \overline{Mn}_{SEC} s'écarte néanmoins des masses mesurées par intégration du bout de chaîne en RMN 1H . En effet \overline{Mn}_{SEC} étant calibrée par rapport à des étalons PS les valeurs obtenues ne peuvent pas représenter la masse du copolymère à blocs de manière correcte. En conséquence, \overline{Mn}_{RMN} sera prise comme référence pour la suite de cette étude.

BCP	\overline{Mn}_{SEC}^a (Mp) (kg/mol)	\overline{Mn}_{rnm}^b (kg/mol)	\overline{D}^a	N_{PDAS}^b	N_{PTMSS}^b	%vol PDAS/PTMSS ^b
PDAS ₁₂₅	19.5 (22.3)	27.4	1.2	125		
DAS-TMSiS1	40 (54)	52	1.6	125	139	40/60
PDAS ₁₂₅	19.5 (22.3)	27.4	1.2	125		
DAS-TMSiS2	31.4 (40.7)	45.5	1.3	125	105	60/40
PDAS ₇₂	17.1 (19.5)	15.9	1.1	72		
DAS-TMSiS3	23.6 (28.7)	19.1	1.3	72	24	75/25
PDAS ₄₇	10.5 (13)	10.3	1.2	47		
DAS-TMSiS4	16.8 (22.7)	20	1.3	47	55	50/50
PDAS ₃₆	5.6 (6.5)	7.8	1.2	35.7		
DAS-TMSiS5	9.8 (12.1)	12.7	1.2	35.7	27.8	57/43
PDAS ₁₂	3.4 (3.8)	2.7	1.2	12.3		
DAS-TMSiS6	9.5 (10.9)	6.2	1.2	12.3	20	41/59
PDAS ₉	2.6 (3)	1.9	1.2	8.8		
DAS-TMSiS7	8.4 (9.4)	4.8	1.2	8.8	16.7	34/66
PDAS ₂₀	3.5 (3.9)	4.4	1.1	20		
DAS-TMSiS8	5.9 (6.7)	6.1	1.2	20	10	67/33
PDAS ₁₄	2.9 (3.2)	3.1	1.1	14		
DAS-TMSiS9	5.1 (5.6)	4.7	1.2	14	8.9	63/38
PDAS ₈	1.7 (2)	1.9	1.15	8.3		
DAS-TMSiS10	2.9 (3.5)	2.8	1.2	8.3	5.7	60/40

Tableau III-1 : Tableau récapitulatif des BCPs synthétisés dans cette étude. Pour les précurseurs PDAS_{*i*}, *i* représente le degré de polymérisation mesuré par RMN ¹H. ^aObtenues par SEC dans le THF, détection RI. ^b \overline{Mn}_{rnm} et *N* obtenus par intégration des signaux en bout de chaîne à 3.2 ppm (¹H-RMN) dans le CDCl₃ et fractions volumiques calculées en utilisant des valeurs de densités de 0.96 et 1.2 g/cm³ pour le PtBS et le PDAS, respectivement.

II.3. Caractérisations structurales des DAS-TMSiS

Les BCPs sont tous analysés par RMN et SEC. La figure III-6 montre les spectres RMN ¹H de PDAS₉ et DHS-TMSiS7. L'apparition d'un signal à 0.2 ppm des 9 protons du groupement triméthylsilane montre bien l'addition du second monomère. L'intégration des signaux **b** et **d** sur la figure permet le calcul de la fraction de chaque bloc dans le copolymère.

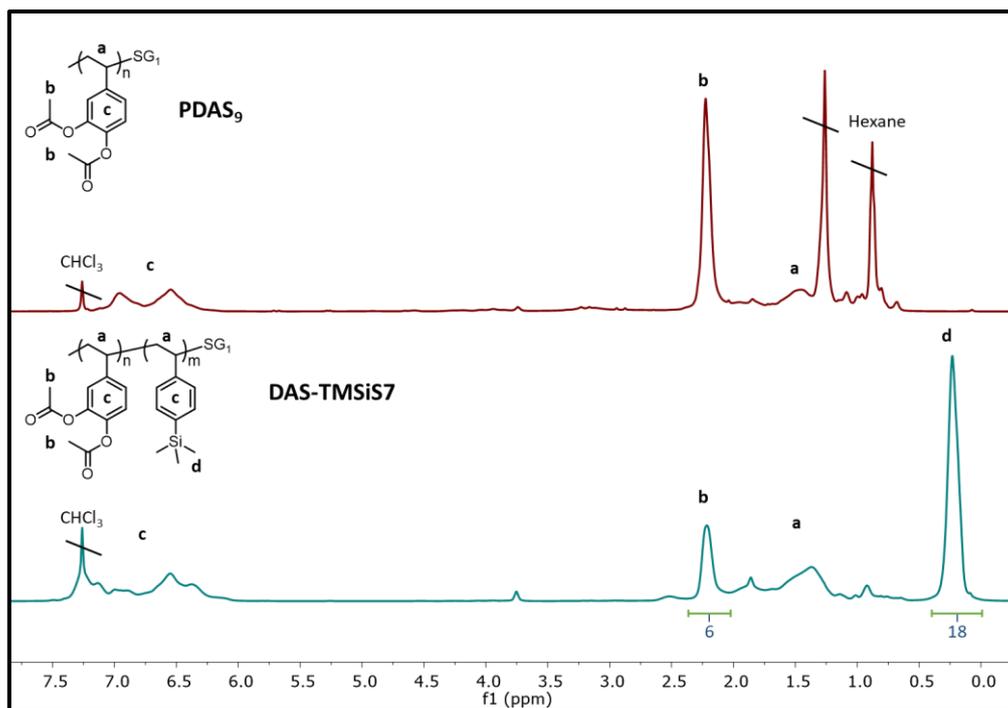


Figure III-6 : Analyse RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) du PDAS₇ (en haut) et du copolymère DAS-TMSiS₇ (en bas). La valeur des intégrations pour le PDAS et le PTMSS compte pour 6 et 9 protons respectivement. La fraction volumique calculée est %_{PDAS/PTMSS} = 34/66.

La figure III-7 présente les analyses SEC de trois copolymères DAS-TMSiS avec leurs macro-amorceurs correspondants, les analyses montrent que la distribution principale est monomodale. Toutefois un épaulement est visible vers les masses molaires élevées, supposément causé par le couplage de quelques radicaux en fin de réaction. Néanmoins, la faible intensité de ces signaux laisse penser que ces résidus de couplage ne sont présents qu'en faible quantité.

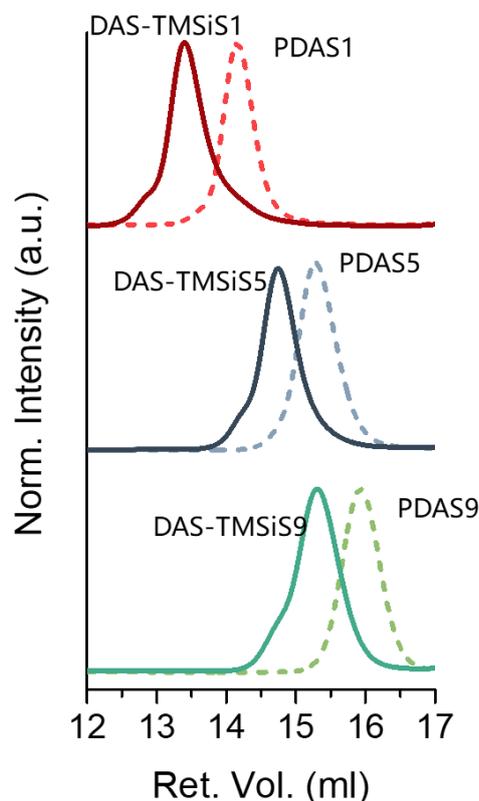


Figure III-7 : Tracés de SEC (THF, détection RI) de trois homopolymères PDAS (traits pointillés) et leurs copolymères à blocs DAS-TMSiS correspondants (trait plein)

II.4. Caractérisations thermiques des DAS-TMSiS

Les copolymères sont ensuite analysés thermiquement par ATG (TGA) ainsi que par DSC afin d'obtenir les températures de dégradation des copolymères et leurs températures de transition vitreuses.

La figure III-8 présente l'analyse ATG sous air de DAS-TMSiS5, les températures de décomposition du copolymère à blocs DAS-TMSiS correspondent bien aux températures observées pour les homopolymères correspondants. Il est intéressant de noter une perte de masse pour l'homopolymère PTMSS autour de 200°C de l'ordre de 6%. Cette perte s'observe également lorsque l'analyse est réalisée sous azote, signe qu'il ne s'agit pas d'une réaction d'oxydation du TMS (*cf.* Annexe VII.2). Dans la littérature, Cushen *et al.* n'ont pas observé de perte similaire pour leur PTMSS,⁵ cependant ce dernier a été synthétisé par polymérisation

anionique. La perte de masse de PTMSS serait donc liée à la technique utilisée pour sa synthèse, où la température rendrait possible le départ du bout de chaîne.

En effet, en NMP le bout de chaîne terminé SG₁ est sensible à la température. Le PTMSS analysé en ATG est un homopolymère présentant une masse molaire de 6.7 kg/mol ($m_{\text{analysé}} = 11.6 \text{ mg}$, $n_{\text{PTMSS}} = n_{\text{SG1}} = 1.7 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$). Le calcul donne une perte de masse correspondant aux bouts de chaîne d'environ 5%, proches des 6% observés expérimentalement. Ce même phénomène est beaucoup moins visible sur le copolymère à blocs DAS-TMSiS5 ($\overline{Mn} = 12.7 \text{ kg/mol}$) et sur le PDAS de référence (en pointillés bleus) ($\overline{Mn} = 30\text{k}$) qui présentent des \overline{Mn} bien supérieures et donc pour lesquels la perte de masse correspondante au départ des bouts de chaînes a moins d'impact sur la masse totale.

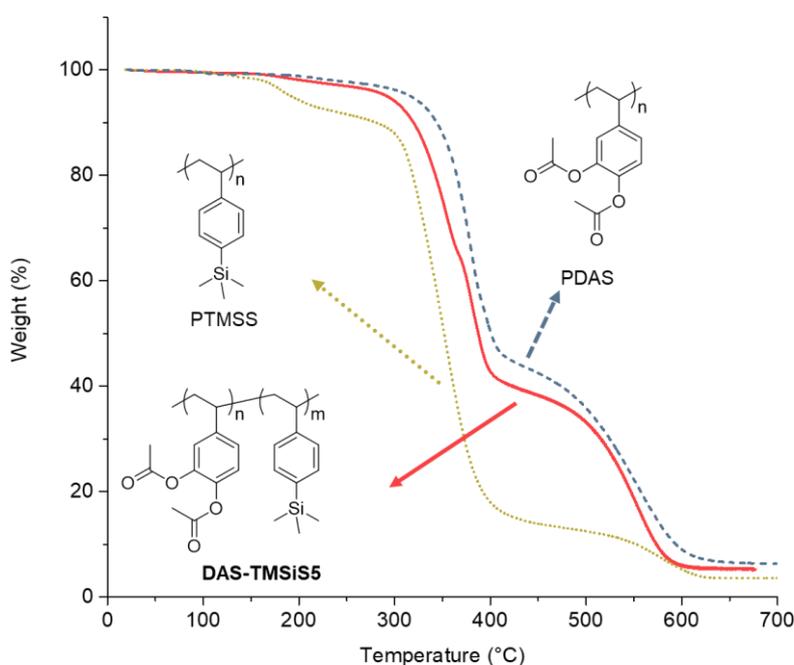


Figure III-8 : Analyse ATG de DAS-TMSiS5, PDAS et PTMSS sous air avec une rampe de 10°C/min.

Le thermogramme de calorimétrie différentielle de DAS-TMSiS4 est présenté figure III-9. Le départ des bouts de chaîne n'y est pas visible car ceux-ci ont été éliminés lors du premier cycle ayant recuit le polymère à 200°C. L'analyse DSC de l'échantillon DAS-TMSiS4 montre ainsi deux T_g, ce qui semble montrer que le polymère voit ses deux blocs se ségréger thermiquement. Une première T_g à 100°C correspond au PDAS, cette T_g était déjà observée lors de la DSC d'homopolymères PDAS au chapitre 2. A 120°C une seconde transition est observée, cette dernière correspond au bloc PTMSS.

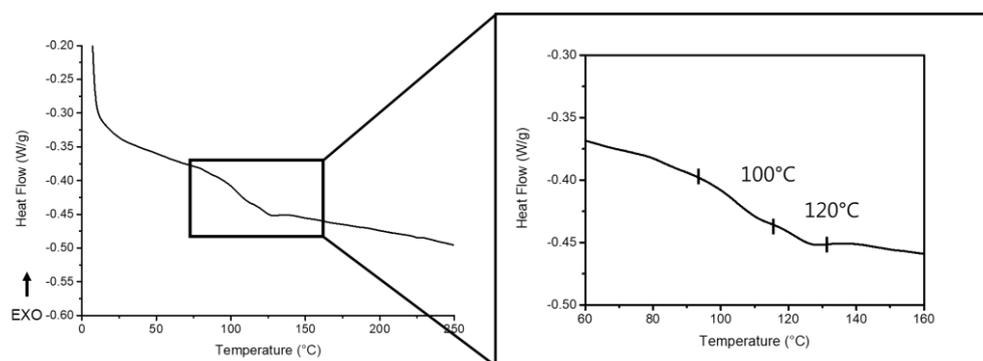


Figure III-9 : Analyse DSC de DAS-TMSiS4 lors du second cycle de chauffe avec une rampe de 10°C/min. Un zoom montre deux Tg à 100°C et 120°C.

III. Synthèse des PDHS-*b*-PTMSiS (DHS-TMSiS)

III.1. Impact de la présence du bloc PTMSS

Les copolymères DAS-TMSiS sont ensuite déprotégés pour obtenir les copolymères à blocs poly(3,4-DiHydroxyStyrène)-*b*-poly(4-TriMéthylSilylStyrène) (DHS-TMSiS). Cette hydrolyse a été menée en catalyse acide comme pour les DAS-tBS mais contrairement à ces derniers, l'utilisation du dérivé silylé a entraîné une stabilité moindre dans ces conditions.

L'hydrolyse des PDAS a été décrite dans la littérature via une réaction en conditions basiques.¹⁵⁻¹⁷ Ainsi la possibilité d'effectuer la déprotection en conditions basiques a été proposée dans un premier temps. Cette méthode provoquait une précipitation du copolymère en solution, elle-même menant à la formation d'agrégats de polymères en solution diminuant l'efficacité de la réaction. De plus, les copolymères résultants présentaient de mauvaises solubilités.

Il a donc été décidé d'effectuer les réactions en conditions de catalyse acide, solution utilisée par Nakamura *et al.*¹⁸ Un des copolymères a été laissé en réaction pendant 15h dans de l'acide à 0.25M. Ce dernier n'ayant pas montré une déprotection totale, il a été laissé 24h de plus en réaction soit un total d'environ 40h. Sur ce dernier copolymère une perte du groupement triméthylsilane a été observée ; l'analyse RMN ¹H de ce BCP est présentée figure III-10. Le spectre montre clairement la perte des groupements acétates mais aussi celle des groupements TMS. Il est reporté dans la littérature que le groupement Si-CH₃ étant particulièrement labile il est un bon groupe partant. Le départ du groupe se fait de la même façon que lors d'une substitution électrophile passant par un intermédiaire de Wheland.¹⁹

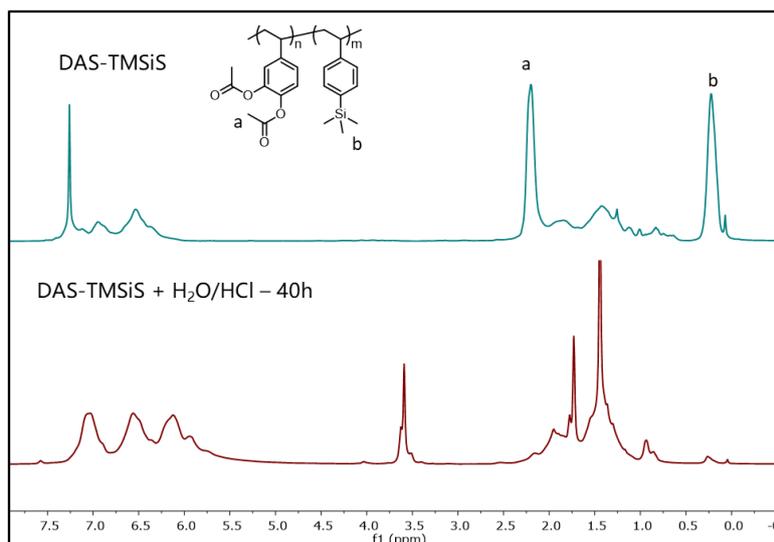


Figure III-10 : Analyse RMN ^1H d'un DHS-TMSiS avant (en haut) et après (en bas) traitement dans le HCl pendant 40h

Afin d'optimiser la réaction, la concentration en acide est montée à 1.2 M et la réaction laissée entre 15 et 40h. La figure III-11 présente les analyses FTIR de 4 polymères : PTMSS, DAS-TMSiS, DHS-TMSiS après 15h de réaction dans le THF en présence de $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (1.2M) et DHS-TMSiS après 40h de réaction dans les mêmes conditions, ayant montré la perte de son groupement TMS.

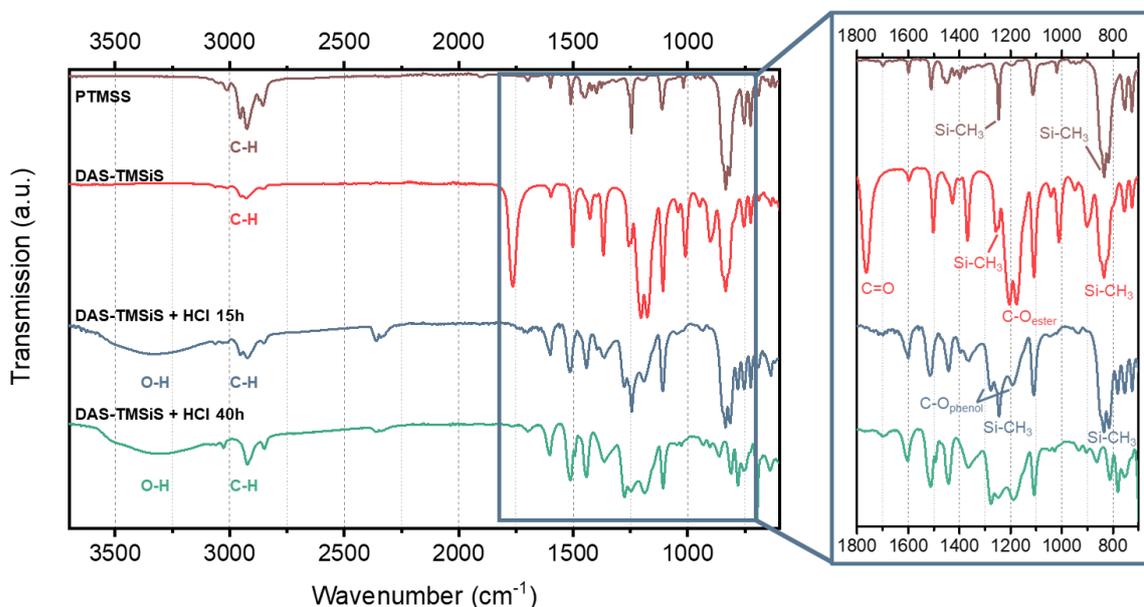


Figure III-11 : Spectres FTIR (ATR) de plusieurs polymères, de haut en bas : homopolymère PTMSS (marron), DAS-TMSiS5 (rouge), DHS-TMSiS5 (bleu) et un DHS-TMSiS après 40h de réaction ayant perdu son groupement $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (en vert).

Le groupement $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ est caractérisé par un signal fin à 1250 cm^{-1} et plusieurs signaux intenses entre 865 et 750 cm^{-1} . Le signal à 1250 cm^{-1} est bien visible sur l'homopolymère PTMSS (en marron) et reste visible sur le copolymère protégé en rouge. Sur ces derniers, le signal des liaisons $\text{C}=\text{O}$ à 1750 cm^{-1} est aussi très intense. Dans le cas des BCPs DHS-TMSiS traités (en vert et bleu) le signal à 1250 cm^{-1} se mêle aux vibrations $\text{C}-\text{O}$ phénoliques entre $1300-1150$ mais reste visible. Après 40h de reflux, ce signal ainsi que les deux autres signaux, à 820 et 840 cm^{-1} n'apparaissent plus, ce qui indique la disparition du groupement $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

Les signaux obtenus par FTIR montrent une bonne conservation du groupement $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ après 15h de réaction. Une analyse des intégrations par RMN ^1H du signal $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ à 0.2 ppm par rapport au signal de la chaîne principale montre aussi que celui-ci ne perd pas en intensité après 15h en catalyse acide. C'est ce protocole, calqué sur la déprotection des DHS-tBS présentés au chapitre 2 qui a été retenu. Les DHS-TMSiS obtenus sont rassemblés dans le tableau III-2.

Ce tableau reprend les caractéristiques des DAS-TMSiS et les compare aux DHS-TMSiS résultants de la déprotection. En premier lieu et comme attendu, une baisse de la masse molaire en nombre est observée, en accord avec la perte des groupements acétates. A noter toutefois que les larges signaux entraînés par la traînée du signal tendent, comme dans le cas des DHS-tBS du chapitre 2, à donner des valeurs de \overline{Mn}_{SEC} assez éloignées de celles calculées par RMN ^1H . De la même manière, les dispersités observées sont aussi en augmentation mais ne représentent donc pas nécessairement la réelle dispersité des blocs qui, en toute logique doivent être équivalentes à celles avant déprotection. Enfin le calcul des fractions volumiques prend en compte le changement de densité des blocs qui fait perdre environ $10\%_{\text{vol}}$ lors du passage de PDAS en PDHS.

BCP	\overline{Mn}_{SEC}^a (Mp) (kg/mol)	\overline{Mn}_{RMN}^b (kg/mol)	\overline{D}^a	%vol PDAS(PDHS)/PTMSS ^b
DAS-TMSiS1	40 (54)	52	1.3	40/60
DHS-TMSiS1	21 (43)	41.4	1.6	31/69
DAS-TMSiS2	31.4 (40.7)	45.5	1.3	60/40
DHS-TMSiS2	11.9 (30)	35.2	1.8	50/50
DAS-TMSiS3	23.6 (28.7)	19.1	1.3	75/25
DHS-TMSiS3	10.4 (22)	14	1.7	66/34
DAS-TMSiS4	16.8 (22.7)	20	1.3	50/50
DHS-TMSiS4	9.4 (11)	16	1.7	40/60
DAS-TMSiS5	9.8 (12.1)	12.7	1.2	57/43
DHS-TMSiS5	7.2 (10.8)	9.7	1.3	47/53
DAS-TMSiS6	9.5 (10.9)	6.2	1.2	41/59
DHS-TMSiS6	4.5 (8.6)	5.2	1.6	32/68
DAS-TMSiS7	8.4 (9.4)	4.8	1.2	34/66
DHS-TMSiS7	5.2 (8)	4	1.4	25/75
DAS-TMSiS8	5.9 (6.7)	6.1	1.2	67/33
DHS-TMSiS8	2.5 (4.4)	4.5	1.4	57/43
DAS-TMSiS9	5.1 (5.6)	4.6	1.2	63/38
DHS-TMSiS9	4.8 (5.8)	3.5	1.2	52/48
DAS-TMSiS10	2.9 (3.5)	2.8	1.2	60/40
DHS-TMSiS10	2.3 (3.1)	2.1	1.3	50/50

Tableau III-2 : Tableau des BCPs avant (DAS-TMSiS) et après (DHS-TMSiS) déprotection. ^aMesurées par SEC dans le THF, standards PS. ^b \overline{Mn}_{RMN} calculées à partir de N_{PDAS} et N_{PTMSS} . Fractions volumiques calculées à partir de valeurs de densité de 0.96, 1.2 et 1.14 g/cm³ pour les PTMSS, PDAS et PDHS, respectivement.

III.2. Caractérisations structurales des DHS-TMSiS

Les DHS-TMSiS sont caractérisés par SEC et RMN afin de confirmer les structures synthétisées. La figure III-12 rassemble les spectres de RMN et tracés de SEC représentatifs des copolymères discutés dans ce chapitre.

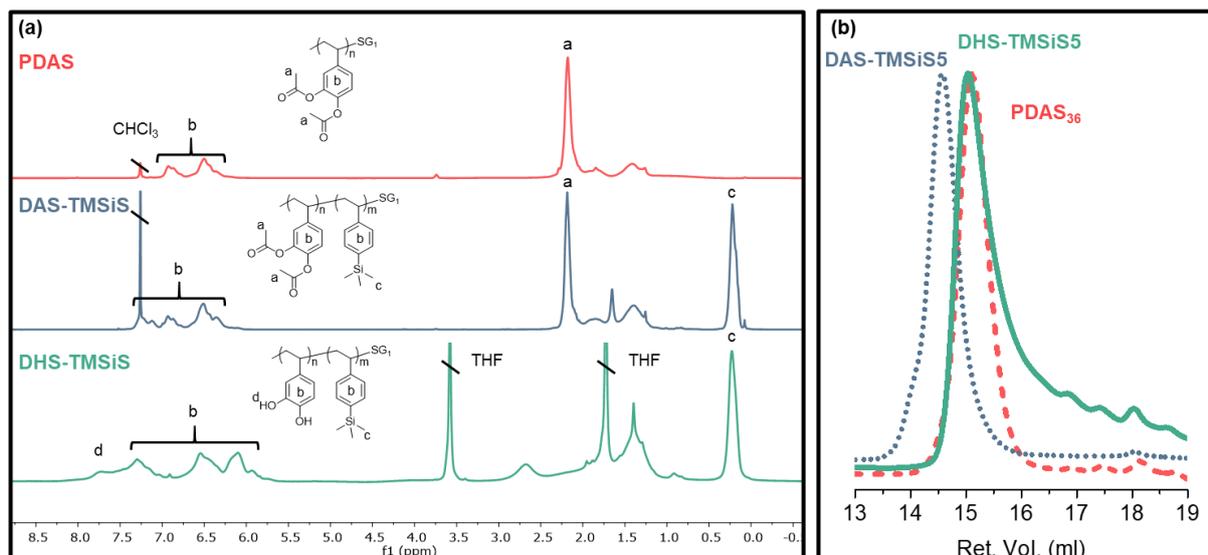


Figure III-12 : (a) Spectres de RMN ¹H (400 MHz) superposés de polymères, de haut en bas : homopolymère PDAS (CDCl₃, rouge), DAS-TMSiS (CDCl₃, bleu) et DHS-TMSiS (THF-d₈, vert). (b) Analyse SEC (THF, détection RI) de PDAS₃₆ (rouge, trait pointillé), DAS-TMSiS5 (bleu, trait pointillés ronds) et DHS-TMSiS5 (vert, trait plein).

En RMN, le signal des groupements acétates à 2.2 ppm n'apparaît plus dans les spectres des DHS-TMSiS ce qui confirme la réaction de déprotection. De plus, un nouveau signal large apparaît au-delà de 7.5 ppm correspondant aux fonctions –OH révélées.

Sur les tracés de SEC, les copolymères à blocs DAS-TMSiS apparaissent à plus faible volume de rétention que les DHS-TMSiS, en cohérence avec la perte de masse résultante de la déprotection pour ces derniers. De la même façon que pour les DHS-tBS, une trainée du signal est observable, augmentant les valeurs de \bar{M} après déprotection.

III.3. Caractérisations thermiques des DHS-TMSiS

La stabilité thermique de ces copolymères est étudiée au travers d'analyses par ATG et DSC. L'ATG de DHS-TMSiS montre jusqu'à 200°C une perte de masse correspondant à l'évaporation d'eau adsorbée par les catéchols (~ 4.2 wt%). Le même phénomène est observable sur la courbe du PDHS.

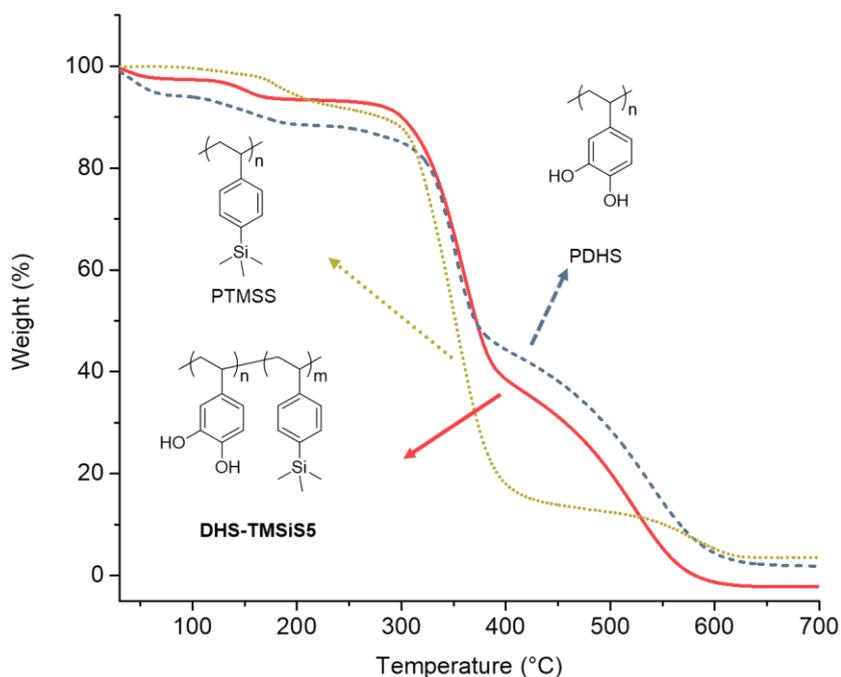


Figure III-13 : Analyse ATG de DHS-TMSiS5 (rouge, trait plein), PTMSS (jaune, trait pointillés ronds) et PDHS (bleu, trait pointillés).

En DSC, les échantillons subissent une première montée en température jusqu'à 160°C, puis ils sont refroidis à 5°C et enfin ils subissent la seconde phase de chauffage jusqu'à 270°C. Lors de cette dernière, DHS-TMSiS4 montre deux Tg à 123°C et 176°C correspondant aux blocs PTMSS et PDHS, respectivement.

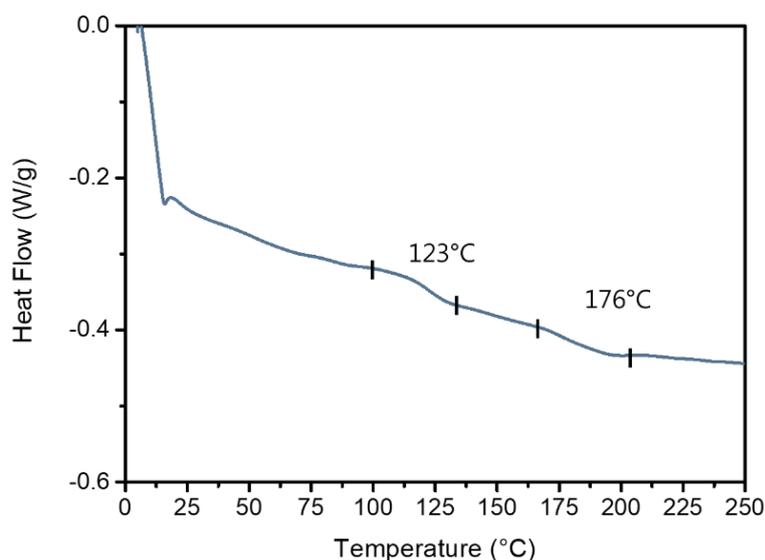


Figure III-14 : Analyse de DSC de DHS-TMSiS4 (2nde montée en température) avec une rampe de 10°C/min.

La déprotection des copolymères à blocs DHS-TMSiS a été confirmée par RMN ^1H . Les Tg mesurées par DSC ont aussi montré une valeur autour de 180°C, en accord avec les valeurs décrites pour le bloc hydroxystyrène.

Plusieurs copolymères DHS-TMSiS ont été synthétisés par NMP et caractérisés. Les conditions de déprotection optimisées ont permis de garantir la structure des copolymères portant les catéchols. La suite de l'étude se focalise sur leur comportement d'auto-assemblage en masse.

IV. Auto-assemblage en masse des copolymères à blocs DHS-TMSiS

IV.1. Analyse des DHS-TMSiS par SAXS

Les copolymères sont tout d'abord caractérisés par SAXS. Les échantillons sont préparés par drop-casting c'est-à-dire en solubilisant le BCP dans un minimum de THF puis en laissant le solvant s'évaporer après dépôt sur le support. Le tableau III-3 reprend les caractéristiques des DHS-TMSiS complétées des données de diffusion des rayons X. Les spectres de diffusions sont présentés figure III-15.

BCP	$M_{n\text{RMN}}^a$ (kg/mol)	\bar{D}^b	Vol. Fract PDHS/PTMSS	$N_{tot}^{118A^3}{}^c$	Morphologie ^d	L_0^e (nm)
DHS-TMSiS1	41.4	1.6	31/69	569	LAM	50
DHS-TMSiS2	35.2	1.8	50/50	477	LAM	38.2
DHS-TMSiS3	14	1.7	66/34	183	CYL	36.5
DHS-TMSiS4	16	1.7	40/60	221	LAM	25.1
DHS-TMSiS5	9.7	1.3	47/53	132	LAM	13.6
DHS-TMSiS6	5.2	1.6	32/68	72	CYL	14.3
DHS-TMSiS7	4	1.4	25/75	57	CYL	11.5
DHS-TMSiS8	4.5	1.4	57/43	60	LAM	8.5
DHS-TMSiS9	3.5	1.2	52/48	46.5	LAM	8
DHS-TMSiS10	2.1	1.3	50/50	29	DIS	X

Tableau III-3 : Tableau présentant les résultats SAXS des DHS-TMSiS1-10. ^a \overline{M}_n calculées par RMN ^1H par intégration des signaux en bout de chaînes à 0.5-1 ppm (18H). ^b Mesurées par SEC dans le THF détection RI. ^c Degré de polymérisation total recalculé dans un volume de 118 A³. ^d Morphologie déduite des pics d'ordre >1. ^e Période L_0 calculée par la formule $L_0 = 2\pi/q^*$ pour les lamelles et $L_0 = 4\pi/\sqrt{3}q^*$ pour les cylindres.

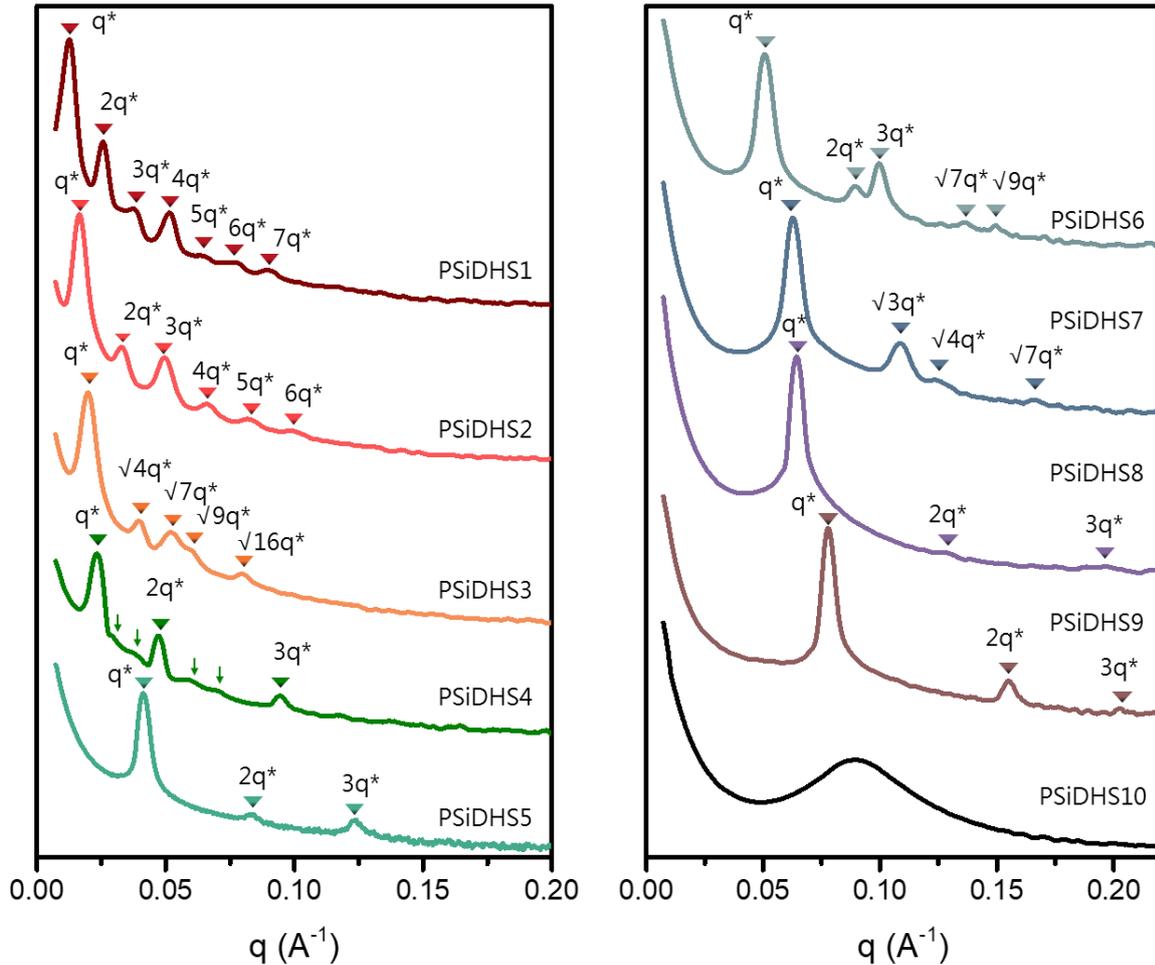


Figure III-15 : Figures de diffusion SAXS des copolymères DHS-TMSi1-10. Les pics de diffusion sont marqués par leurs ratios q/q^* .

Les polymères affichant des fractions volumiques $V_{fPDHS} = 0.5 \pm 0.07$ affichent bien des structures lamellaires. DHS-TMSi4 montre néanmoins la coexistence de deux phases, l'une lamellaire référencée par les pics de réflexion de Bragg de rapport q/q^* de 1, 2, 3, mais aussi de plus petits signaux signalés par des flèches affichant des rapports de $q/q^* = \sqrt{4/3}, \sqrt{7/3}, \sqrt{6}$ et $\sqrt{8}$ correspondants à une structure gyroïde.^{20,21} La présence de ces signaux place le BCP à la frontière entre ces deux morphologies

Les DHS-TMSi 3, 6 et 7 montrent des pics d'ordres >1 correspondant à des ratios q/q^* de $\sqrt{3}, \sqrt{4}, \sqrt{7}, \sqrt{9}$ et pour DHS-TMSi3 jusqu'à $\sqrt{16}$, caractéristiques d'une morphologie cylindrique. Les fractions volumiques indiquent toutefois que DHS-TMSi7 se sépare néanmoins sous forme de cylindres inverses, c'est-à-dire des cylindres de PTMSS dans une matrice de PDHS par rapport à DHS-TMSi6 et 7 qui forment des cylindres de PDHS dans une matrice PTMSS.

Les BCPs ont montré la formation de morphologies lamellaires avec L_0 allant de 8 à 50 nm. Aussi, la plupart des copolymères symétriques forment bien des lamelles, en accord avec les prédictions du diagramme de phase classique.²² Il est cependant notable que DHS-TMSiS1 forme des lamelles malgré une fraction volumique $V_{fPDHS} = 0.31$. Afin d'expliquer ce phénomène, il est proposé d'étudier les effets de la dispersité des blocs sur l'auto-assemblage.

IV.2. Effets de la dispersité des blocs sur la morphologie

Il est intéressant d'étudier spécifiquement les cas de DHS-TMSiS1 et 3. En effet DHS-TMSiS1 forme une structure lamellaire alors que sa fraction volumique en PDHS de 0.31 devrait favoriser la formation de cylindres. De façon opposée mais comme attendu, DHS-TMSiS3 de $V_{fPDHS} = 0.66$ forme une morphologie cylindrique. Pour expliquer ce phénomène déjà rapidement discuté au chapitre 2 il est proposé de calculer les dispersités du bloc PTMSS (\mathcal{D}_{PTMSS}) grâce à l'équation II-7. Des dispersités élevées peuvent en effet expliquer l'obtention de morphologies lamellaires à des fractions volumiques correspondant plutôt à des cylindres. Les valeurs de \mathcal{D}_{PDHS} sont prises égales à \mathcal{D}_{PDAS} , elles-mêmes relevées par SEC et en supposant une déprotection totale. Les valeurs calculées sont reportées sur la figure III-16.

$$\mathcal{D}_{AB} = w_A^2 (\mathcal{D}_A - 1) + w_B^2 (\mathcal{D}_B - 1) + 1$$

Équation II-7 : dispersité \mathcal{D} d'un copolymère dibloc en fonction des \mathcal{D} de chacun de ses blocs

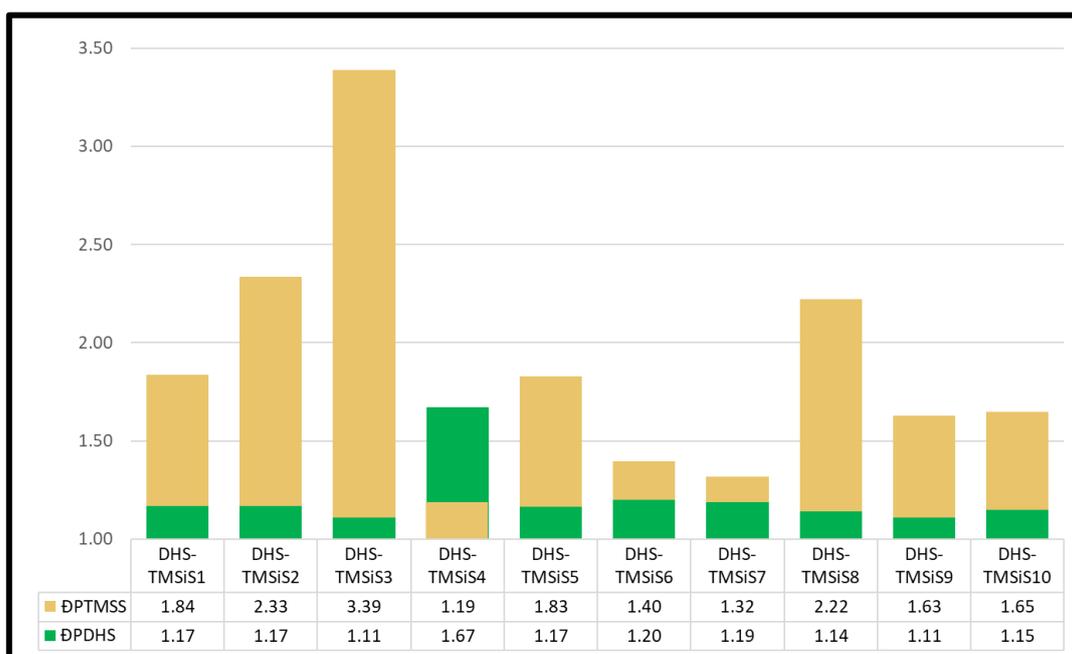


Figure III-16 : \mathcal{D}_{PDHS} et \mathcal{D}_{PTMSS} et calculées pour DHS-TMSiS1-10

Pour tous les BCPs et donc DHS-TMSiS1 et 3, le bloc PTMSS est réalisé en second et affiche une dispersité bien plus élevée que le premier bloc PDAS. Celle-ci est même très élevée pour DHS-TMSiS3 car sa proportion massique est faible (*cf.* équation II-7). DHS-TMSiS4 présente quant à lui des valeurs de \bar{D} inverses par rapport aux autres BCPs, cet inversement est dû à sa synthèse faite à partir d'un homo-PTMSS.

En appliquant les observations de Lynd et Hillmyer qui prévoient que le bloc le plus disperse aura tendance à courber l'interface vers son domaine, il est possible d'expliquer pourquoi à $V_f \sim 0.3$ DHS-TMSiS1 affiche une structure lamellaire et DHS-TMSiS3 des cylindres. Ces effets sont résumés dans la figure III-17 où le bloc en jaune est le PTMSS qui est aussi le plus disperse.

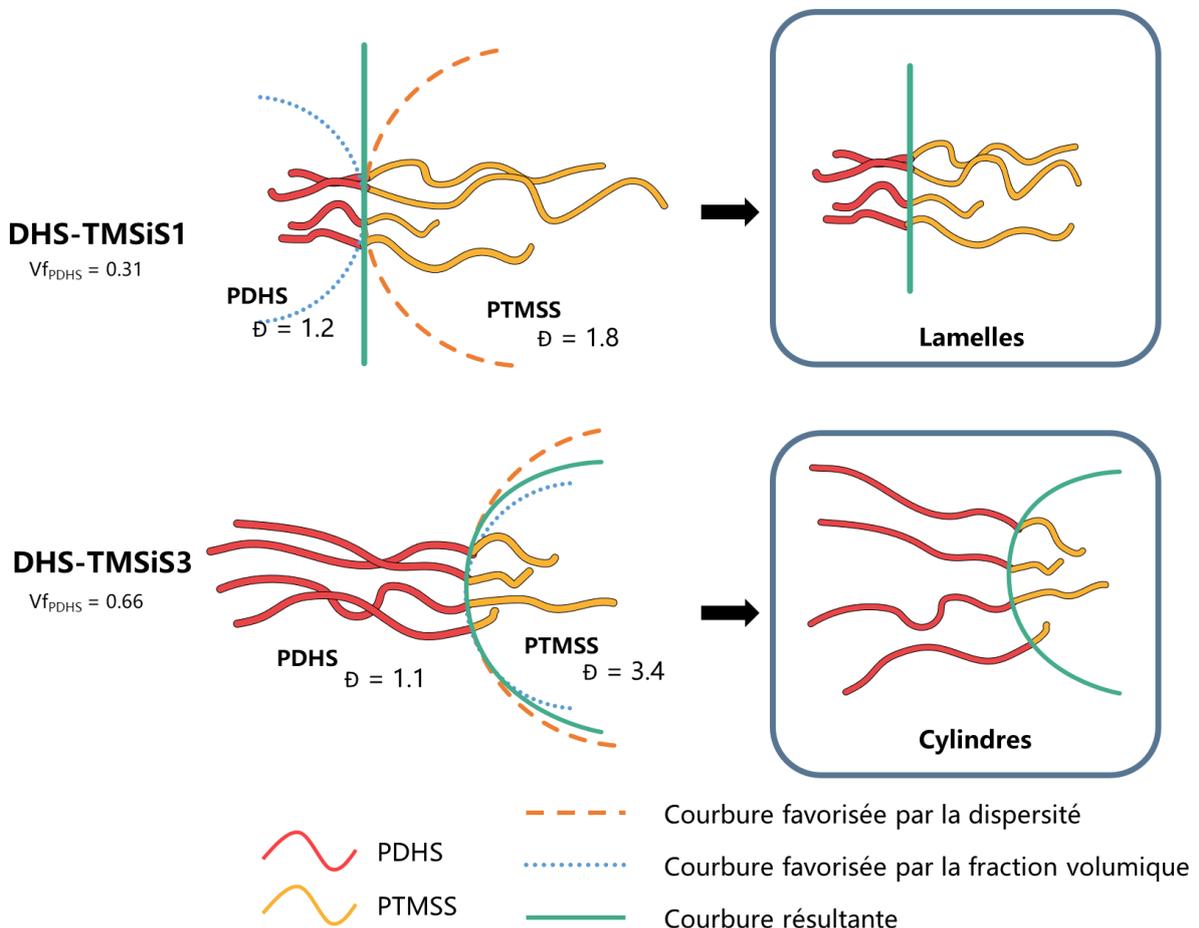


Figure III-17 : Effet de la dispersité sur les forces de courbure interfaciale de DHS-TMSiS1 et 3.

Dans le cas de DHS-TMSiS1 la courbure vers le domaine minoritaire (le PDHS) (en pointillés ronds bleus) doit mener à une structure cylindrique mais la forte dispersité du bloc PTMSS

impose un effet contraire sur la courbure de l'interface (en pointillés oranges). Le point d'équilibre entre ces deux effets (en trait plein vert) mène à la formation de lamelles.

En effet, la forte dispersité de PTMSS implique qu'il existe des chaînes possédant un bloc PTMSS « court » et un bloc PDHS « moyen ». Si la perte d'enthalpie associée à la dissolution de ces chaînes dans le domaine PDHS est plus faible que la pénalité d'entropie liée à la localisation et à l'étirement des chaînes à l'interface, alors ces BCPs peuvent se désorber de l'interface et se retrouver dans le domaine PDHS de plus faible dispersité.^{23,24} Ces chaînes désorbées agiront comme un homopolymère PDHS et se localiseront au centre du domaine PDHS où la chaîne pourra se contracter, ce qui entraînera un gain d'entropie. En résultera donc un gonflement du domaine PDHS.

De plus, les chaînes diblocs de longueurs intermédiaires restant à l'interface « masquent » les chaînes les plus longues de contacts enthalpiques défavorables avec le PDHS. Par conséquent, ces chaînes plus longues dans la distribution s'étirent moins que le cas où les chaînes seraient monodisperses, ce qui augmente l'entropie générale du système. Ce bloc, qui occupe donc moins de volume qu'attendu en tenant compte seulement des fractions volumiques, peut ainsi maintenir une morphologie lamellaire.

IV.3. Effets de la dispersité sur L_0

Le tracé de $\ln(L_0) = f(\ln(N_{\text{tot}}))$ est proposé figure III-18 pour les copolymères lamellaires et affiche une pente en $N^{0.71}$. La désorption des chaînes de BCPs disperses présentant un bloc B très court dans le domaine A a pour conséquence d'affiner la distribution de B en augmentant les masses molaires moyennes \overline{Mn}_B des BCPs se situant à l'interface, c'est-à-dire les chaînes contrôlant la taille du domaine. De plus, Lind *et al.* ont noté que les BCPs présentant un χN élevé étaient plus sensibles aux effets de la dispersité.²⁵ En résulte un L_0 observé plus élevé qu'attendu et d'autant plus marqué que N est élevé. Ce phénomène accentue la pente de la courbe et permet d'expliquer une dépendance de $L_0 \sim N^{0.71}$ soit une valeur plus élevée qu'attendue dans le cadre de la SSL ($L_0 \sim N^{2/3}$).

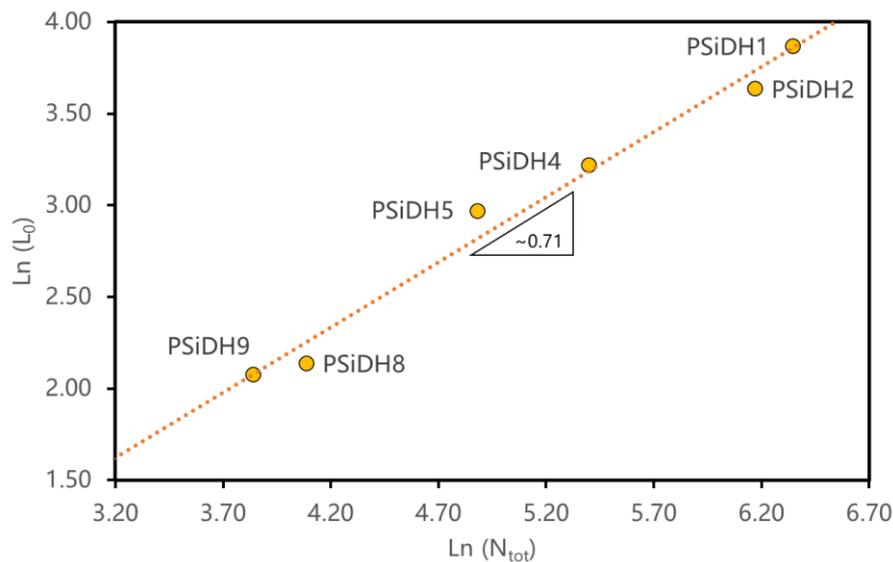


Figure III-18 : $\ln(L_0)$ en fonction de $\ln(N_{tot})$ avec L_0 mesurée par SAXS et N_{tot} ramené dans un volume de 118 \AA^3 .

La dispersité moyenne des PTMSS est aussi plus élevée que pour leur homologues PtBS du chapitre 2 ($\mathcal{D}_{DHS-tBS} < \mathcal{D}_{DHS-TMSiS}$) lorsque ceux-ci sont amorcés par le PDAS. Ce meilleur contrôle, discuté dans la partie cinétique, limite les effets de désorption des copolymères pour les DHS-tBS. C'est ce qui peut expliquer une dépendance plus proche de $L_0 \sim N^{2/3}$ pour ces derniers.

V. Estimation du paramètre d'interaction

Le paramètre d'interaction est estimé de la même façon que pour le DHS-tBS c'est-à-dire par estimation *via* les tailles de domaine et par RPA sur un échantillon désordonné.

V.1. Estimation par espacement de domaine et équations de Matsen et Bates

Pour les valeurs de longueurs de chaînes statistiques (a) il a été choisi de fixer la valeur de $a_{PTMSS} = 0.9 \text{ nm}$, comme référencée par Grant Willson *and coll.*⁶ Pour a_{PDHS} , la valeur de 0.82 est aussi étudiée selon une variation de 10% afin de conserver une marge d'erreur. Les polymères utilisés pour réaliser le calcul sont DHS-TMSiS2, 4, 5, 8 et 9 formant des lamelles en excluant ainsi DHS-TMSiS1 dont l'incertitude sur la période est trop élevée. Les valeurs calculées pour $\chi_{PDHS-PTMSS}$ sont rassemblées dans le tableau III-4.

Ces dernières sont très élevées, avec un paramètre d'interaction proche voire largement supérieur à l'unité. En effet cette méthode d'estimation utilise la mesure de période obtenue par

SAXS. Compte tenu des effets de dilatation des domaines, les valeurs présentent de grandes incertitudes. Le pitch mesuré étant élevé à la puissance 6, le manque de précision sur le calcul est donc très important.

a_{PDHS} (nm)	0.74	0.82	0.9
$\chi_{\text{PDHS-PTMSS}}$	1.80	1.33	1.02

Tableau III-4 : χ calculés selon la taille de domaine en appliquant une variation de 10% sur a_{PDHS} .

V.2. Estimation par approximation de la phase désordonnée

Pour se passer des effets de dilatation discutés précédemment, une estimation par RPA est aussi réalisée sur l'échantillon désordonné DHS-TMSiS10.

a_{PTMSS} est fixé à 0.9 nm et la fonction de corrélation approche la courbe SAXS en faisant varier la valeur de χ . L'approche par RPA est présentée figure III-19, il est possible d'y voir une très bonne correspondance entre courbe expérimentale et courbe de corrélation.

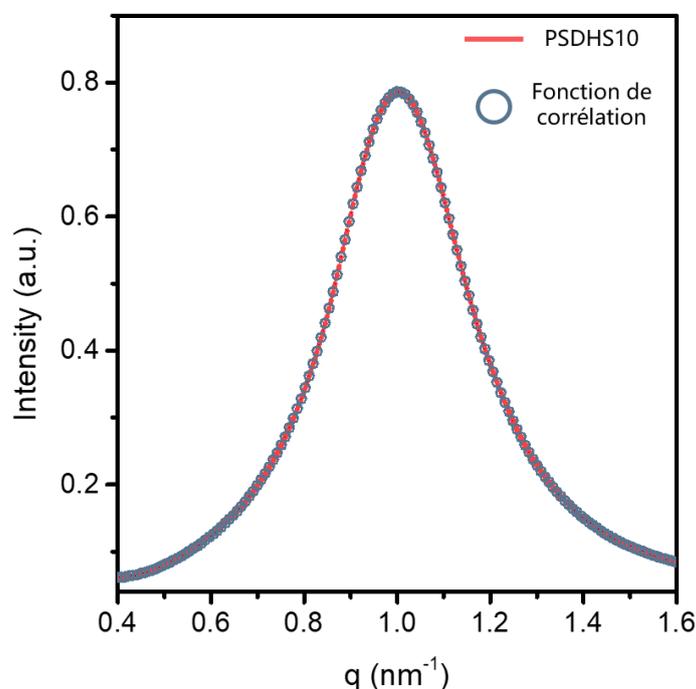


Figure III-19 : Zoom du pic q^* de diffusion SAXS de DHS-TMSiS10 (rouge, trait plein) et meilleure correspondance avec la fonction de corrélation dérivée de la théorie du champ moyen (ronds bleus).

De la même façon que pour les DHS-tBS, $\mathfrak{D}_{\text{PDHS}} = \mathfrak{D}_{\text{PDAS}}$ (déprotection totale) et $\mathfrak{D}_{\text{PTMSS}}$ est calculée grâce à l'équation II-7. Les paramètres utilisés pour réaliser la courbe de corrélation sont présentés dans le tableau III-5.

	N	Đ	M ₀ (g/mol)	ρ (g/cm ³)
PTMSS	5.7	1.65	176	0.96
PDHS	8.3	1.14	136	1.14

Tableau III-5 : Paramètres utilisés dans le cadre de l'approche par RPA.

L'estimation recalcule une valeur de $a_{\text{PDHS}} = 0.84$ nm très proche de la valeur estimée à 0.82 nm. Le paramètre d'interaction calculé par RPA donne $\chi_{\text{PDHS-PTMSS}} = 0.56$.

La méthode par RPA affiche néanmoins un paramètre d'interaction bien inférieur à l'estimation par espacement de domaines. Afin d'y trouver une correspondance, Lynd *et al.* calculent une dilatation de domaine d'environ 10% selon le modèle de la SST lorsque $\mathfrak{D} = 1.6$.²⁵ Cette dilatation peut être prise en compte dans les formules du tableau III-4 en prenant $L_0 = 0.9 * L_{0,\text{SAXS}}$ avec $L_{0,\text{SAXS}}$ les valeurs de périodes mesurées par SAXS (et $a_{\text{PDHS}} = 0.84$ nm et $a_{\text{PTMSS}} = 0.9$ nm). En prenant en compte une dilatation des domaines de 10%, il est possible de trouver $\chi_{\text{PDHS-PTMSS}} = 0.62$ soit une valeur bien plus proche de celle mesurée par RPA. Ces observations tendent à confirmer que le gonflement des phases dû à la dispersité n'est pas négligeable.

Enfin, cette valeur s'approche de la prédiction des paramètres de solubilité dans le cas des polymères silylés présenté en partie Méthodologie (Chapitre 1, partie VI.4) où χ était estimé à 0.67.

VI. Conclusion

Dans ce chapitre, a été détaillée la synthèse de copolymères diblocs PDHS-*b*-PTMSS (DHS-TMSiS) par NMP. La synthèse, similaire à celle décrite dans le chapitre 2, utilise des macro-amorceurs PDAS terminés par le groupement SG₁ afin d'amorcer du 4-trimethylsilylstyrène. Cette synthèse s'est montrée efficace dans la synthèse des BCPs en affichant toutefois une augmentation des réactions de terminaison et transfert par rapport aux DHS-tBS. En effet, la courbure marquée par $\text{Ln}(M_0/M) = f(t)$ a montré une pente en $t^{2/3}$ qui indique une baisse en radicaux propageants plus importante que dans le cas des DHS-tBS (ou $\text{Ln}(M_0/M) \sim t^{0.64}$). Ce manque de contrôle mène aussi à la formation de BCPs présentant des dispersités plus élevées.

La déprotection des groupements acétates des DAS-TMSiS a cependant déclenché le départ du groupement triméthylsilane lors de la déprotection par voie acide lorsque la réaction est laissée 40h. Une étude a permis d'optimiser le temps de réaction afin de garantir la structure des DHS-TMSiS. La déprotection totale est effective en 15h et est confirmée par RMN ainsi que par un léger décalage des signaux en SEC. Les analyses DSC et ATG confirment aussi des Tg et des températures de dégradations correspondant à l'obtention du PDHS.

L'auto-assemblage en masse des BCPs a été étudié par SAXS et a montré la formation de structures lamellaires et cylindriques. Les analyses ont montré la formation de structures lamellaires où $L_0 < 10$ nm pour des masses molaires $\overline{Mn} < 4.5$ kg/mol et cylindriques jusqu'à 11.5 nm pour un $\overline{Mn} = 4$ kg/mol.

La corrélation entre taille des domaines et degré de polymérisation a montré que $L_0 \sim N^{0.72}$, soit une valeur plus élevée qu'attendue dans le cadre de la SSL. Cet écart peut être expliqué par un $D_{2nd\ bloc}$ plus élevé que pour le copolymère à blocs DHS-tBS, lui-même expliqué par un moins bon contrôle lors de la polymérisation. En résultent des tailles de domaine dilatées par rapport à un BCP théorique monodisperse et donc $L_{0,experimental} > L_{0,theorique}$.

Le paramètre d'interaction a ensuite été estimé grâce à la relation de proportionnalité entre L_0 et χ . Il est supposé que la valeur obtenue de 1,3 soit largement surestimée à cause des dilatations de domaine jugées non négligeables. La seconde approche par RPA sur un BCP désordonné (DHS-TMSiS10), la valeur obtenue est de 0.54. Il est donc difficile d'estimer précisément le paramètre d'interaction entre les blocs PTMSS et PDHS. Cependant, même une valeur de 0.54 reste parmi les plus élevée des copolymères à blocs référencées dans la littérature.^{2,26-30} L'auto-assemblage en films fins des BCPs silylés synthétisés ici est présenté au chapitre 5 où le PTMSS a été choisi pour sa faculté à agir en tant que masque dur.

VII. Annexes

VII.1. Caractérisations

RMN

Les fractions volumiques des blocs PDAS et PTMSS sont calculées par RMN ^1H sur un appareil Bruker AC-400 NMR 400 MHz à température ambiante. Les produits sont solubilisés dans des solvants deutérés appropriés. Pour les analyses dans le CDCl_3 la référence utilisée pour calibrer le spectre est le signal résiduel du chloroforme à $\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm. Dans le THF- d_8 , $\delta_{\text{H}} = 3.58$ ppm.

SEC

Les analyses SEC ont été effectuées à l'aide d'un appareil Viscotek TDAmox de Malvern Instrument composé d'un quadruple détecteur (TDA) incluant un détecteur à diffusion de lumière à angle droit (90°) (RALS) et petit angle (7°) (LALS), un viscosimètre différentiel, un réflectomètre différentiel (RI) et un spectromètre UV à barrette de diodes.

Le solvant/éluant utilisé est le THF avec un flux/débit de 0.8 mL/min et 0.15% TCB utilisé comme marqueur. Tous les polymères sont injectés après filtration à travers un filtre PTFE 0.45 μm . La séparation se fait à travers une colonne de garde (PL gel 5 μm) et deux colonnes « Polymer Laboratories columns » [2x PLgel 5 μm Mixed C (300 \times 7.5 mm)]. Les colonnes et les détecteurs sont maintenus à une température de 30°C. Les masses molaires et dispersités ($\bar{D} = M_w / M_n$) sont calculées à partir d'une courbe d'étalonnage basée sur des échantillons de PS de faible dispersité (de Polymer Standard Services), en utilisant seulement le détecteur RI.

ATG

Les analyses de thermogravimétrie (ATG) sont mesurées/réalisées à l'aide d'un instrument Q-500 TA. Les masses des échantillons de polymères sont comprises entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 800°C soit sous un flux d'air, soit sous un flux d'azote, à une vitesse de 10°C/min.

DSC

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) ont été réalisés sur deux DSC Q100 de TA instruments, l'une pouvant descendre en température jusqu'à -180°C et l'autre pouvant atteindre -80°C. La masse des échantillons est comprise entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont d'abord chauffés à 180°C, maintenus durant 5 min à cette température, puis

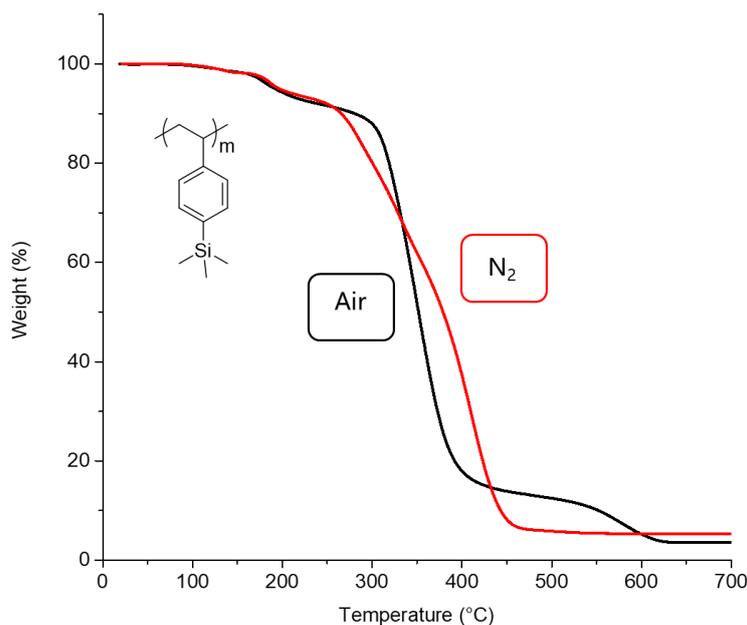
refroidis à 5°C, maintenus durant 5 min, et enfin chauffés à nouveau à 220°C. La vitesse est de 10°C/min. Les thermogrammes figurants dans ce manuscrit représentent la deuxième montée en température, et l'exotherme est dirigé vers le haut.

SAXS

Les expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil Xeuss 2.0 fabriqué par Xenoxs et situé au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Pessac, et utilisant un faisceau de longueur d'onde $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. Les spectres de diffusion 2D ont été collectés sur un détecteur PILATUS 300 K Dectris avec une distance échantillon-détecteur de 1635 mm. Les figures de diffraction sont radialement intégrées autour de la position du faisceau.

VII.2. ATG (TGA) de l'homopolymère PTMSS sous différentes conditions

Un homopolymère PTMSS $\overline{Mn} = 6.7 \text{ kg/mol}$ est analysé par TGA sous azote et sous air entre 20°C et 700°C.



VII.3. Modes opératoires de synthèses

VII.3.1. Synthèse du 4-triméthylsilylstyrène

Le monomère triméthylsilylstyrène est préparé en suivant le mode opératoire détaillé par Lee et al.¹²

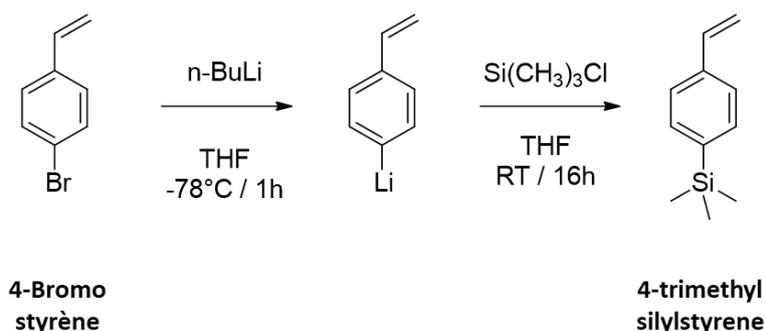
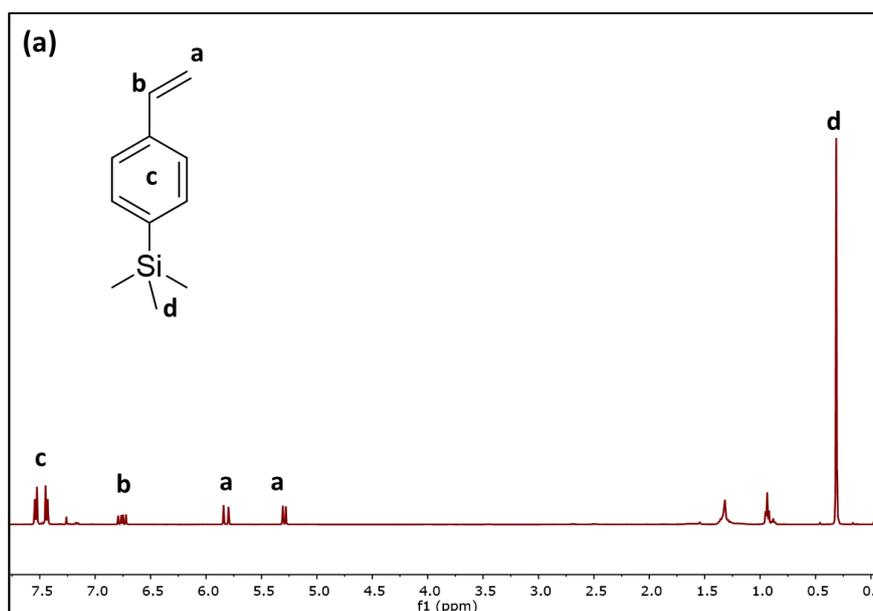


Schéma de synthèse du monomère 4-triméthylsilylstyrène

Du bromostyrène (1 eq) est dissous dans le THF (30 mL par g de bromostyrène). La solution est refroidie à -78°C puis 1.1 eq de *n*-butyllithium est ajouté goutte à goutte, la solution se colore en jaune. Celle-ci est ensuite laissée sous agitation pendant 1h et 1.2 eq de chlorotriméthylsilane (TMSCl) sont ajoutés. La solution est ensuite laissée à réchauffer lentement jusqu'à température ambiante puis celle-ci est laissée 16h sous agitation magnétique. La réaction, redevenue transparente, est stoppée en y ajoutant un excès d'eau et d'une solution saturée de NH_4Cl . Les phases sont séparées et la phase aqueuse lavée avec de l'éther diéthylique. Les phases organiques sont séchées sur MgSO_4 et concentrées à l'évaporateur rotatif. L'huile jaunâtre résultante est purifiée sur colonne de silice avec de l'hexane pour obtenir le 4-triméthylsilylstyrène sous la forme d'une huile incolore. ^1H NMR (400 MHz, Chloroform-*d*) δ 7.56 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.46 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 6.78 (dd, $J = 17.6, 10.9$ Hz, 1H), 5.85 (dd, $J = 17.6, 1.1$ Hz, 1H), 5.32 (dd, $J = 10.8, 1.0$ Hz, 1H), 0.34 (s, 9H). ^{13}C NMR (101 MHz, Chloroform-*d*) δ 137.04, 133.71, 125.68, 114.21, -0.99.



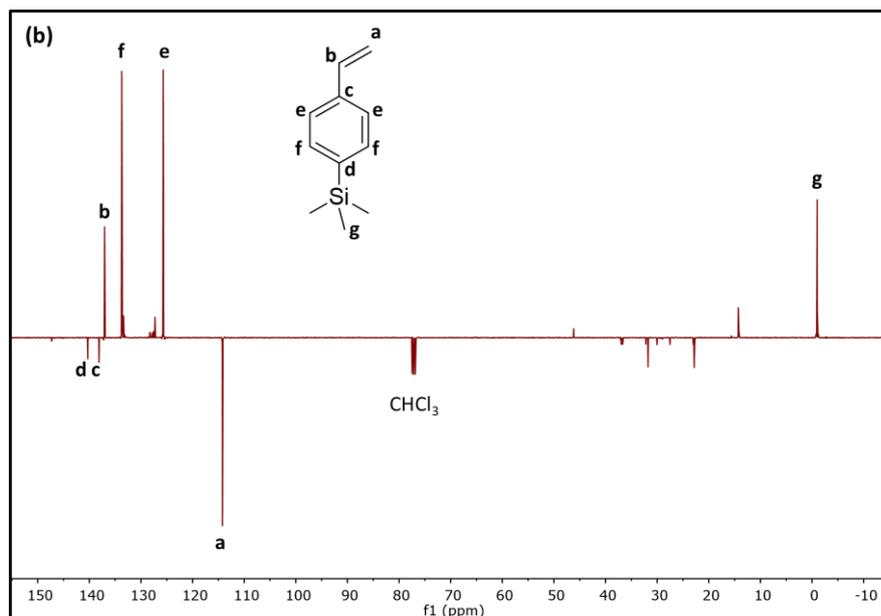
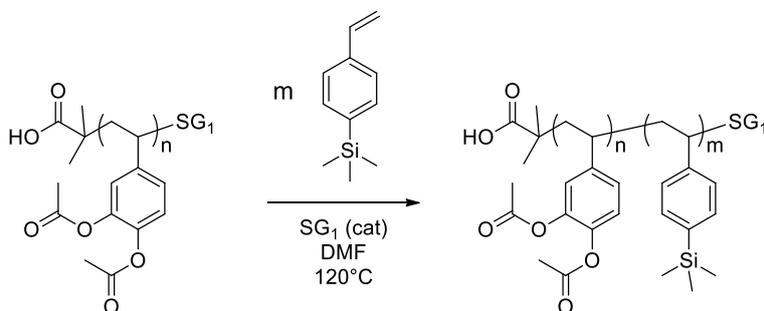


Figure III-20 : Spectres RMN (400 MHz, CDCl_3) (a) ^1H et (b) ^{13}C du 4-triméthylsilylstyrène

VII.3.2. Synthèse du copolymère à blocs PDAS-*b*-PTMSS



Dans une réaction classique : 1 g de PDAS-SG₁, 1.5 g de PTMSS (V_f visé = 0.4), 4 ml de DMF (150%_{mass}) et 10 μl d'une solution de SG₁ dans le DMF [1M] sont placés dans un schlenk flammé et sous argon. Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation complète et subit trois cycles de gel/dégel sous vide pour retirer l'oxygène du milieu. Le schlenk est ensuite placé dans un bain d'huile à 120°C. Après 2h la conversion ainsi que la fraction volumique sont vérifiées par analyse RMN d'un aliquot du mélange.

Le schlenk est plongé dans l'azote pour stopper la réaction, dilué dans du THF et précipité dans le méthanol deux fois. La poudre blanche est récupérée et séchée 24h à 50°C.

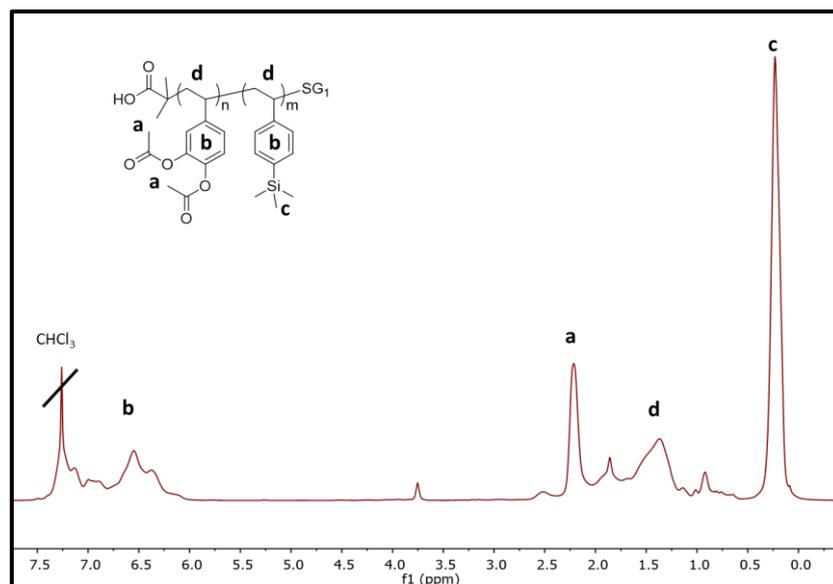


Figure III-21 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un copolymère à bloc PDAS-*b*-PTMSS.

VII.3.3. Synthèse du copolymère à blocs PDHS-*b*-PTMSS par modification chimique

Dans un schlenk, le polymère est dissous dans du THF (2 mL/g). Après dissolution complète, 0.2 mL/g de HCl/H₂O à 10M sont ajoutés et la solution est placée dans un bain à 50°C pendant environ 15h. La solution passe de transparent/jaunâtre à une solution rouge/orange. Le polymère est ensuite précipité dans l'eau. Le pH de la solution de précipitation est abaissé jusqu'à neutralité pour faciliter la précipitation du polymère puis ce dernier est séché 24h à 55°C sous vide.

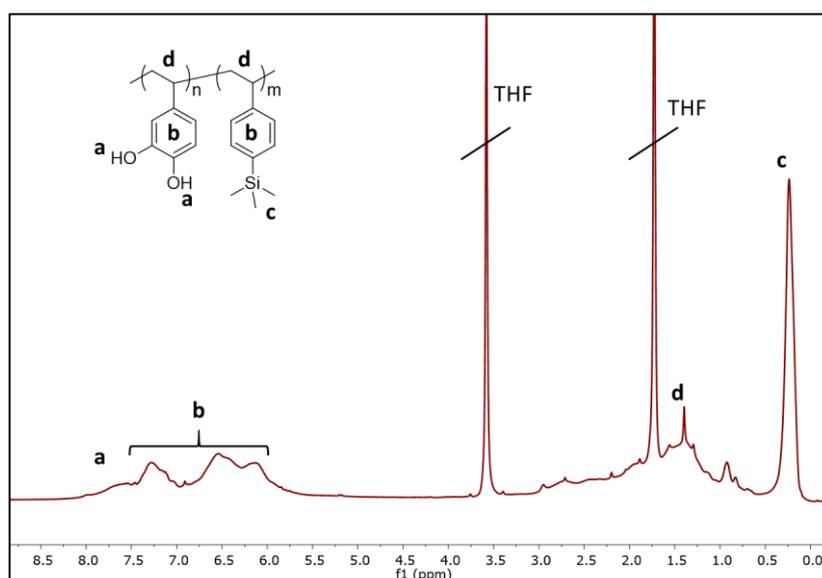


Figure III-22 : Spectre RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) d'un copolymère à blocs PDHS-*b*-PTMSS

VII.4 Détails des calculs du χ par espacement de domaine

Cette partie est reprise des annexes du chapitre 2. La relation entre la taille des périodes et le paramètre d'interaction est la suivante :

$$R = a \left(\frac{\beta}{2(\alpha^A + \alpha^B)} \right)^{1/3} \chi^{1/6} N^{2/3}$$

Avec $a = \sqrt{f_A a_A^2 + (1 - f_A) a_B^2}$ où a_i est la longueur de chaîne statistique du polymère i et f_A la fraction volumique du bloc A, R une mesure de la morphologie obtenue. Dans le cas d'une structure lamellaire on a $R = L_0/2$ avec L_0 la période mesurée par SAXS. Les coefficients α^A , α^B et β sont seulement valables pour une structure lamellaire :

$$\alpha^A = \frac{\pi^2 f_A}{8} \left[f_A + (1 - f_A) \left(\frac{a_B}{a_A} \right)^2 \right]$$

$$\alpha^B = \frac{\pi^2 (1 - f_A)}{8} \left[(1 - f_A) + f_A \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2 \right]$$

$$\beta = \frac{1}{6^{1/2}} * \frac{1 + \frac{a_A}{a_B}}{2 \left[(1 - f_A) + f_A \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2 \right]^{1/2}} \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{1 - \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2}{1 + \left(\frac{a_A}{a_B} \right)^2} \right)^2 \right]$$

A partir de ces valeurs il est possible d'extraire χ pour les DHS-TMSiS symétriques en fixant $a_{\text{PTMSS}} = 0.9 \text{ nm}$.

$a_{\text{PDHS}} \text{ (nm)}$	0.74	0.82	0.9
χ_{PSiDHS2}	1.89	1.39	1.05
χ_{PSiDHS4}	2.72	2.10	1.66
χ_{PSiDHS5}	1.37	0.95	0.73
χ_{PSiDHS8}	1.09	0.78	0.58
χ_{PSiDHS9}	1.99	1.44	1.08
χ_{moyen}	1.80	1.33	1.02

En considérant une dilatation des domaines de 10% soit $L_0 = 0.9 * L_{0,\text{SAXS}}$:

$a_{\text{PDHS}} \text{ (nm)}$	0.74	0.82	0.9
$\chi_{\text{PDHS-PTMSS}} (0.9 * L_0)$	1.24	0.66	0.51

VII.5 Estimation de $\chi_{\text{PTMSS-PDHS}}$ par approximation de la phase désordonnée

Les équations utilisées pour faire correspondre les courbes de diffusion de DHS-tBS10 sont résumées ci-dessous.

$$I(q) = K \left[\frac{S(q)}{W(q)} - 2\chi \right]^{-1} \quad (1)$$

$$S(q) = \langle S_{\text{TMSS,TMSS}}(q) \rangle_v + 2 \cdot \langle S_{\text{TMSS,DHS}}(q) \rangle_v + \langle S_{\text{DHS,DHS}}(q) \rangle_v \quad (2)$$

$$W(q) = \langle S_{\text{TMSS,tBS}}(q) \rangle_v \cdot \langle S_{\text{DHS,DHS}}(q) \rangle_v - \langle S_{\text{TMSS,DHS}}(q) \rangle_v^2 \quad (3)$$

Où

$$\langle S_{X,X}(q) \rangle_v = r_{c,n} \cdot f_X^2 \cdot g_{X,n}^{(2)}(q) \quad (4)$$

$$\langle S_{\text{TMSS,DHS}}(q) \rangle_v = r_{c,n} \cdot f_{\text{TMSS}} \cdot f_{\text{DHS}} \cdot g_{\text{TMSS},n}^{(1)}(q) \cdot g_{\text{DHS},n}^{(1)}(q) \quad (5)$$

$$r_{c,n} = (v_{\text{TMSS}} \cdot N_{\text{TMSS},n} + v_{\text{DHS}} \cdot N_{\text{DHS},n}) / (v_{\text{TMSS}} \cdot v_{\text{DHS}})^{1/2} \quad (6)$$

$$g_{X,n}^{(1)}(q) = \frac{1}{x_{X,n}(q)} \cdot \{1 - [x_{X,n}(q) \cdot (\mathfrak{D}_X - 1) + 1]^{-(\mathfrak{D}_X - 1)^{-1}}\} \quad (7)$$

$$g_{X,n}^{(2)}(q) = \frac{2}{x_{X,n}(q)^2} \cdot \{-1 + x_{X,n}(q) + [x_{X,n}(q) \cdot (\mathfrak{D}_X - 1) + 1]^{-(\mathfrak{D}_X - 1)^{-1}}\} \quad (8)$$

$$x_{X,n}(q) = \left(\frac{N_{X,n} b_X^2}{6} \right) \cdot q^2 \quad (9)$$

Où $X = \text{TMSS}$ ou DHS , K est une constante, f_X , v_X et $N_{X,n}$ sont la fraction volumique, le volume molaire et le degré de polymérisation en nombre du bloc X , respectivement. b_X représente la longueur de chaîne statistique du bloc X , fixé à 0.9nm pour le PTMSS et laissée libre de varier pour le PDHS afin de faire correspondre les courbes.

VIII. Références

1. Lo, T. Y., Krishnan, M. R., Lu, K. Y. & Ho, R. M. Silicon-containing block copolymers for lithographic applications. *Prog. Polym. Sci.* **77**, 19–68 (2018).
2. Kennemur, J. G., Yao, L., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)- block -poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography. *Macromolecules* **47**, 1411–1418 (2014).
3. Kwak, J. *et al.* Fabrication of Sub-3 nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules* **50**, 6813–6818 (2017).
4. Cochran, E. W., Morse, D. C. & Bates, F. S. Design of ABC triblock copolymers near the ODT with the random phase approximation. *Macromolecules* **36**, 782–792 (2003).
5. Cushen, J. D. *et al.* Thin film self-assembly of poly(trimethylsilylstyrene-*b*-d, l-lactide) with sub-10 nm domains. *Macromolecules* **45**, 8722–8728 (2012).
6. Durand, W. J. *et al.* Design of high- χ block copolymers for lithography. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **53**, 344–352 (2015).
7. Cushen, J. D. *et al.* Oligosaccharide/silicon-containing block copolymers with 5 nm features for lithographic applications. *ACS Nano* **6**, 3424–3433 (2012).
8. Aissou, K. *et al.* Sub-10 nm features obtained from directed self-assembly of semicrystalline polycarbosilane-based block copolymer thin films. *Adv. Mater.* **27**, 261–265 (2015).
9. Aissou, K. *et al.* Highly Ordered Nanoring Arrays Formed by Templated Si-Containing Triblock Terpolymer Thin Films. *Small* **13**, 1–6 (2017).
10. Aissou, K. *et al.* Templated Sub-100-nm-Thick Double-Gyroid Structure from Si-Containing Block Copolymer Thin Films. *Small* **13**, 1–6 (2017).
11. Aissou, K. *et al.* Archimedean Tilings and Hierarchical Lamellar Morphology Formed by Semicrystalline Miktoarm Star Terpolymer Thin Films. *ACS Nano* **10**, 4055–4061 (2016).
12. Lee, J., Radomkit, S., Torker, S., Pozo, J. & Hoveyda, A. H. Mechanism-based enhancement of scope and enantioselectivity for reactions involving a copper-substituted

- stereogenic carbon centre. *Nat. Chem.* **10**, 99–108 (2018).
13. Lutz, J. F., Lacroix-Desmazes, P. & Boutevin, B. The persistent radical effect in nitroxide mediated polymerization: Experimental validity. *Macromol. Rapid Commun.* **22**, 189–193 (2001).
 14. Yoshikawa, C., Goto, A. & Fukuda, T. Quantitative comparison of theory and experiment on living radical polymerization kinetics. 1. Nitroxide-mediated polymerization. *Macromolecules* **35**, 5801–5807 (2002).
 15. Barclay, G. G. *et al.* The ‘living’ free radical synthesis of poly(4-hydroxystyrene): Physical properties and dissolution behavior. *Macromolecules* **31**, 1024–1031 (1998).
 16. Takeshima, H., Satoh, K. & Kamigaito, M. Scalable Synthesis of Bio-Based Functional Styrene: Protected Vinyl Catechol from Caffeic Acid and Controlled Radical and Anionic Polymerizations Thereof. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 13681–13686 (2018).
 17. Jarnagin, N. D. *et al.* PS-*b*-PHOST as a high χ block copolymers for directed self assembly: optimization of underlayer and solvent anneal processes. *Altern. Lithogr. Technol. V* **8680**, 86801X (2013).
 18. Nakamura, K., Hatakeyama, T. & Hatakeyama, H. Effect of Substituent Groups on Hydrogen Bonding of Polyhydroxystyrene Derivatives. *Polym. J.* **15**, 361–366 (1983).
 19. Fairlamb, I. J. S. & Dickinson, J. M. *Comprehensive Organic Functional Group Transformations II. Comprehensive Organic Functional Group Transformations II* vol. 1 (2005).
 20. Hamley, I. W. & Castelletto, V. Small-angle scattering of block copolymers. *Prog. Polym. Sci.* **29**, 909–948 (2004).
 21. Roy, R. *et al.* Double-gyroid network morphology in tapered diblock copolymers. *Macromolecules* **44**, 3910–3915 (2011).
 22. Matsen, M. W. & Bates, F. S. Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **29**, 1091–1098 (1996).
 23. Widin, J. M., Schmitt, A. K., Schmitt, A. L., Im, K. & Mahanthappa, M. K. Unexpected consequences of block polydispersity on the self-assembly of ABA triblock copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3834–3844 (2012).

24. Schmitt, A. K. & Mahanthappa, M. K. Characteristics of lamellar mesophases in strongly segregated broad dispersity ABA triblock copolymers. *Macromolecules* **47**, 4346–4356 (2014).
25. Lynd, N. A., Meuler, A. J. & Hillmyer, M. A. Polydispersity and block copolymer self-assembly. *Prog. Polym. Sci.* **33**, 875–893 (2008).
26. Sinturel, C., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. High χ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Lett.* **4**, 1044–1050 (2015).
27. Schulze, M. W., Sinturel, C. & Hillmyer, M. A. Poly(cyclohexylethylene)-block-poly(ethylene oxide) Block Polymers for Metal Oxide Templating. *ACS Macro Lett.* **4**, 1027–1032 (2015).
28. Zha, W. *et al.* Origin of the difference in order-disorder transition temperature between polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine) and polystyrene-block-poly(4-vinylpyridine) copolymers. *Macromolecules* **40**, 2109–2119 (2007).
29. Wang, C., Li, X. & Deng, H. Synthesis of a Fluoromethacrylate Hydroxystyrene Block Copolymer Capable of Rapidly Forming Sub-5 nm Domains at Low Temperatures. *ACS Macro Lett.* **8**, 368–373 (2019).
30. Yu, D. M. *et al.* Evaluation of the Interaction Parameter for Poly(solketal methacrylate)-block-polystyrene Copolymers. *Macromolecules* **51**, 1031–1040 (2018).

Chapitre 4

Synthèse de copolymères à blocs

poly(4-*tert*butylstyrène)-*b*-poly(4-méthylétherglycérol styrène)

(tBS-MGS)

Recherche d'une alternative au 3,4-dihydroxystyrène

TABLES DES MATIERES

I. Introduction	199
II. Le poly(4-méthyléthersolketalstyrène) (PMSS) et le poly(4-méthylétherglycerolstyrène) (PMGS).....	200
II.1. Présentation des polymères.....	200
II.2. Les homopolymères PMSS et PMGS	201
III. Synthèse des copolymères à blocs PtBS-<i>b</i>-PMSS (tBS-MSS)	204
III.1 Synthèse du macro-amorceur PtBS-SG ₁	204
III.2 Cinétique de synthèse des PtBS- <i>b</i> -PMSS (tBS-MSS).....	205
III.3. Caractérisations chimiques des tBS-MSS	207
III.4. Caractérisations thermiques des tBS-MSS	209
IV. Synthèse des tBS-MGS par modification chimique.....	211
IV.1 Déprotection des tBS-MSS en milieu acide	211
IV.2 Caractérisations thermiques des tBS-MGS	214
V. Etude de l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs tBS-MGS.....	216
V.1 Caractérisation des tBS-MGS par diffusion des rayons X aux petits angles.....	216
V.2 Régime de ségrégation.....	219
VI. Conclusion	220
VII. ANNEXES.....	222
VII.1. Caractérisations	222
VII.2. Synthèses.....	223
VII.2.1. Synthèse du monomère 4-méthyléthersolketal Styrène	223
VII.2.2. Synthèse du macro-amorceur PtBS-SG ₁	224
VII.2.3. Synthèse des copolymères à blocs PtBS- <i>b</i> -PMSS	225
VII.2.4. Synthèse des copolymères PtBS- <i>b</i> -PMGS par modification chimique.....	227
VIII. Références.....	228

I. Introduction :

Les copolymères à blocs synthétisés précédemment présentaient des paramètres d'interactions très élevés ($\chi > 0.4$), accessibles par synthèse NMP suivie d'une simple déprotection par voie acide. Cependant, la T_g très élevée du bloc poly(dihydroxystyrène) (PDHS) limitait le mouvement des chaînes lors des recuits en plus de provoquer des réactions de réticulation. Au cours des travaux de cette thèse, il a donc été proposé de changer le bloc PDHS par un bloc qui présenterait une aussi forte hydrophilie tout en abaissant la T_g du polymère afin de faciliter l'auto-assemblage, et en conservant une très forte interaction entre les blocs.

C'est pourquoi un nouveau bloc, appelé poly(4-méthyléthersolketalstyrène) (PMSS) portant deux groupements hydroxyles protégés par un acétal a été proposé. Le PMSS peut ensuite être déprotégé pour mener au bloc poly(4-méthylétherglycérolstyrène) (PMGS) (cf. figure IV-1). Cependant, contrairement au PDHS qui porte ses deux fonctions hydroxyles sur le cycle aromatique rendant le polymère correspondant très cohésif, les fonctions hydroxyles sont déportées sur une chaîne pendante afin d'abaisser la T_g du polymère. Associé au bloc hydrophobe PtBS, le copolymère à blocs ainsi formé est supposé présenter un paramètre d'interaction élevée afin de rester dans le régime de ségrégation forte dans la gamme de masses étudiées pour former des morphologies bien définies.

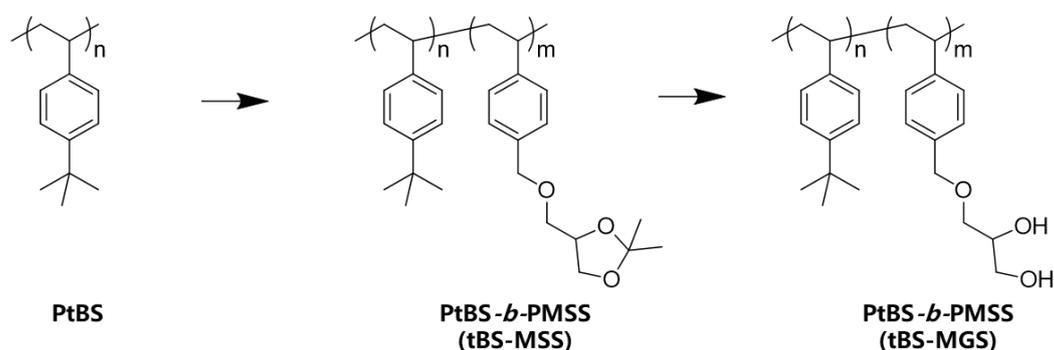


Figure IV-1 : Structures et nomenclatures des copolymères à blocs présentés dans ce chapitre

Ces polymères PMSS et PMGS n'étant pas référencés dans la littérature, ils sont dans un premier temps étudiés sous forme d'homopolymères. Leur T_g est notamment mesurée par DSC afin de vérifier l'effet du remplacement du catéchol par un glycérol pendent.

La synthèse des copolymères à blocs est effectuée à partir d'un macro-amorceur PtBS terminé par le groupement SG_1 synthétisé par NMP. Ce dernier est utilisé pour amorcer le

4-méthyléthersolketalstyrène afin de former les copolymères à blocs protégés nommés tBS-MSS.

Le groupement acétal du bloc PMSS est ensuite déprotégé afin d'augmenter l'incompatibilité entre les deux blocs, menant aux copolymères à blocs portant la fonction glycérol tBS-MGS. La déprotection est étudiée par RMN ^1H puis les tBS-MGS sont caractérisés par SEC, ATG et DSC. Enfin, la séparation de phase en masse est présentée au travers d'analyses SAXS et le régime de ségrégation des BCPs est étudié.

II. Le poly(4-méthyléthersolketalstyrène) (PMSS) et le poly(4-méthylétherglycerolstyrène) (PMGS)

II.1. Présentation des polymères

Le groupement solketal est un glycérol protégé par un acétal et permet de révéler un groupement diol après traitement acide. Ce dernier a déjà été proposé dans la littérature sous forme de dérivé méthacrylique avec le poly(solketalméthacrylate) (PSM).^{1,2} Une fois déprotégé, ce dernier révèle deux fonctions alcool pendantes et forme du poly(glycérol monométhacrylate) (PGM). Russel *and coll.* ont notamment montré que le paramètre d'interaction à 150°C du PSM-*b*-PS passait de 0.031 à 0.402 après déprotection du cétal, soit un χ multiplié par 13 après une simple réaction en milieu acide.¹

Dans le cadre de ces travaux de thèse, la base styrénique du monomère a été préservée afin de conserver une bonne polymérisation en NMP, qui permet peu de contrôle avec des monomères méthacryliques. Ce nouveau monomère est synthétisé par couplage de 1,2-Isopropylidèneglycerol avec du 4-chlorure de vinylbenzène. Une base (NaH) est utilisée pour déprotéger la fonction alcool puis la réaction se fait par substitution nucléophile sur le carbone benzylique. Le rendement molaire obtenu, de 75% en moyenne permet de réaliser cette réaction sur une échelle de la dizaine de grammes. Le protocole de synthèse est proposé en annexe partie VII.2.1. de ce chapitre.

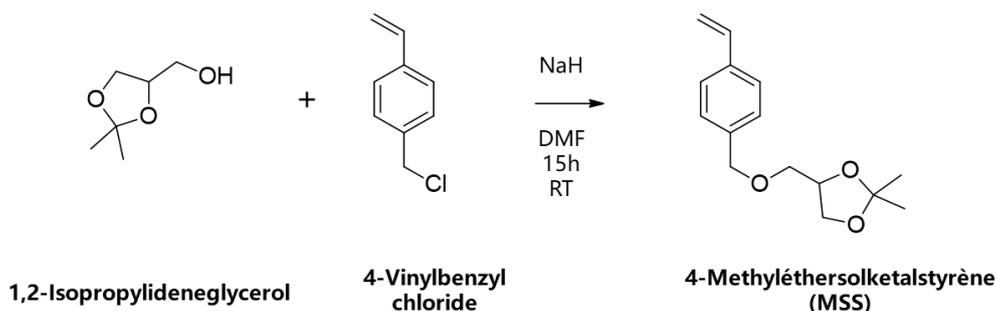


Figure IV-2 : Schéma de synthèse du monomère 4-méthyléthersolketalstyrène (MSS)

II.2. Les homopolymères PMSS et PMGS

Comme présenté en introduction, ces polymères ne seront pas utilisés en tant que macro-amorceurs pour former les copolymères à blocs mais ont été étudiés en tant qu'homopolymères afin d'en extraire leurs propriétés. Des tests de polymérisation par voie NMP sont menés sur le MSS afin de vérifier si le monomère est polymérisable dans les conditions développées dans les chapitres précédents.

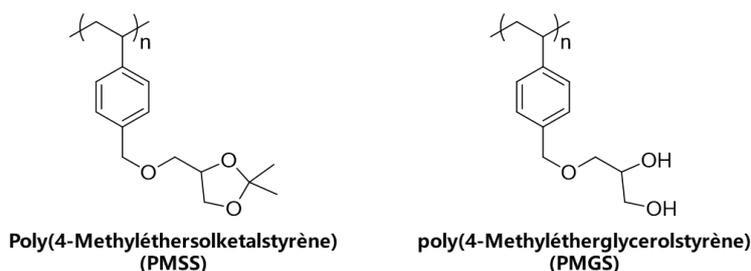


Figure IV-3 : Structure des homopolymères PMSS et PMGS

Expérimentalement, la polymérisation contrôlée par le nitroxyde SG_1 permet bien de former des homopolymères, mais ceux-ci se présentent sous forme d'une huile très visqueuses et sont par conséquent très difficiles à précipiter et à filtrer. En outre la précipitation ne permet pas d'éliminer le monomère résiduel qui reste piégé dans le polymère. Une purification par dialyse au travers d'une membrane de 6-8 kDa a donc été effectuée. Le brut de réaction est directement dilué dans du THF puis disposé dans la membrane qui, une fois scellée, est placée dans un récipient contenant du THF. Les monomères résiduels peuvent donc aisément passer la membrane alors qu'un polymère, même présentant un $\overline{Mn} < 6-8$ kDa mettra beaucoup plus de temps à traverser. Après ~15h, le PMSS peut ensuite être récupéré par évaporation du THF puis séché sous vide, il apparait ainsi sous forme d'une huile jaunâtre. Sur les analyses RMN ^1H , aucune trace de monomère résiduel n'est visible après 15h de dialyse dans un seul bain de THF.

Le polymère est ensuite déprotégé par traitement acide de la même façon que pour les DHS-tBS et DHS-TMSiS, *i.e.* en diluant le polymère dans une solution de THF/H₂O/HCl. Le PMGS résultant est de nouveau purifié par dialyse contre de l'eau distillée pour éliminer les sels d'acide puis le polymère est récupéré par évaporation du solvant sous vide 24h. Les PMSS et PMGS sont analysés par RMN, ATG et DSC.

Les analyses RMN ¹H des deux homopolymères sont présentées figure IV-4 où il est possible d'attribuer les signaux correspondants à chaque proton. Les protons aromatiques sont visibles entre 6.2 et 7.5 ppm (**f**) et restent inchangés après déprotection. La zone 3.5 - 5 ppm correspond aux protons de la chaîne aliphatique du groupement solketal (**b**, **c**, **d**, **e**), dont les signaux changent après modification chimique, notamment les signaux **e** et **c** qui, par l'effet inductif des -OH se retrouvent légèrement plus déblindés. Les protons qui permettent de bien confirmer la déprotection sont les deux signaux -C-(CH₃)₂ à 1.7 ppm (**a**) qui n'apparaissent plus sur le spectre du PMGS.

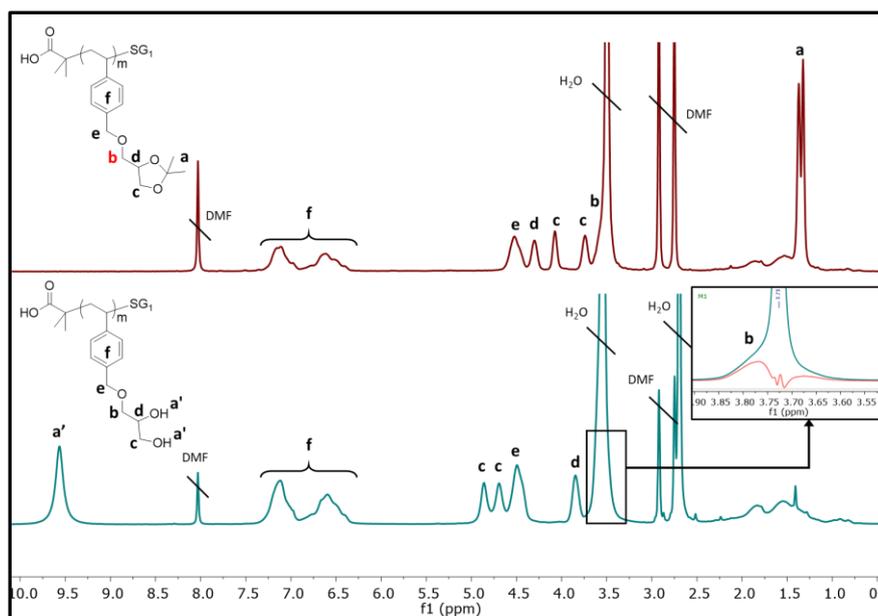


Figure IV-4 : Spectre RMN ¹H (400 MHz, DMF-*d*₇) d'un PMSS (en haut) et d'un PMGS (en bas).

Afin de vérifier les effets sur la T_g du déplacement des -OH sur une chaîne pendante, les homopolymères sont ensuite analysés par DSC. L'homopolymère PMSS est soumis à un premier cycle de -160°C à 150°C puis après refroidissement, un second cycle de chauffe de -160°C à 250°C est effectué. Cet homopolymère protégé a aussi montré une T_g autour de -77°C assez nette lors de son premier cycle de chauffe suivi d'un large signal signalant l'évaporation de solvants résiduels (*cf.* figure IV.5 (a)). Cette valeur se décale à -45°C lors d'un

second cycle, ce qui semble montrer une perte de groupements protecteurs lors du premier cycle.

Du fait de la présence de groupement cohésifs sources de liaisons H, le PMGS voit sa transition vitreuse apparaître à plus haute température, autour de -45°C (*cf.* figure IV.5 (b)). Cette transition n'est pas visible lors du premier cycle qui est utile pour effacer l'histoire thermique du polymère et évaporer le solvant résiduel. Il est aussi très intéressant de noter la présence de signaux de fusion et de cristallisation ce qui semble montrer un comportement de chaînes semi-cristallines. Ce comportement a déjà été observé sur le dérivé méthacrylate portant le même groupement glycérol pendant.³

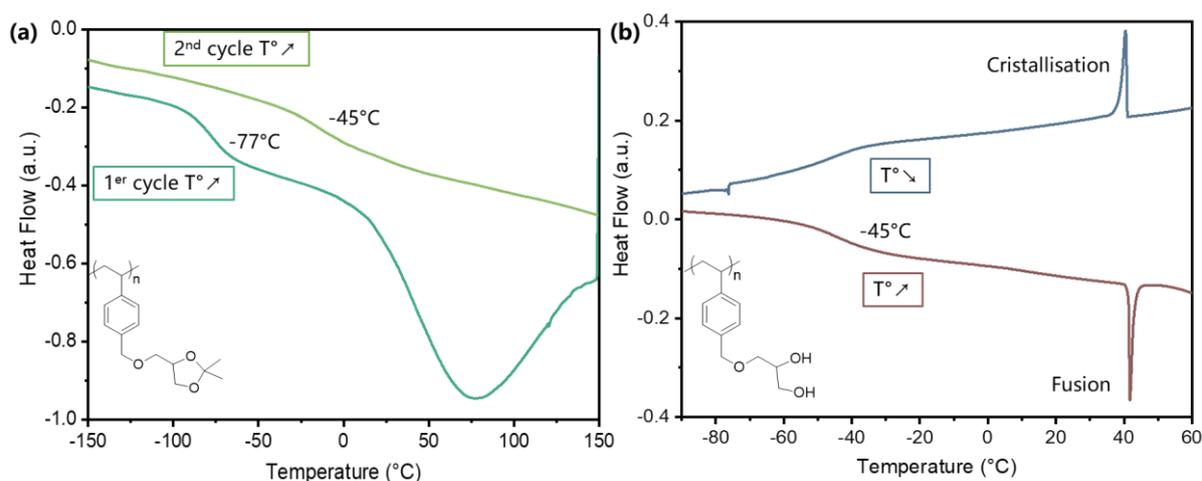


Figure IV-5 : Thermogrammes DSC des homopolymères (a) PMSS lors de deux cycles de montée en température ($\overline{Mn} = 11.5 \text{ kg/mol}$) (en vert) et (b) de PMGS lors du premier cycle de refroidissement (en bleu) et second cycle de montée en température ($\overline{Mn} = 12.4 \text{ kg/mol}$) (en rouge).

Une fois les PMSS et PMGS caractérisés, la synthèse de copolymères à blocs a pu être entreprise. Cependant, pour éviter de manipuler un polymère visqueux et difficile à peser il a été décidé d'utiliser le MSS en second bloc. Un premier bloc poly(*tert*-butylstyrène) terminé par le SG₁ est préparé dans une première étape puis utilisé pour amorcer la polymérisation du MSS.

III. Synthèse des copolymères à blocs PtBS-*b*-PMSS (tBS-MSS)

III.1 Synthèse du macro-amorceur PtBS-SG₁

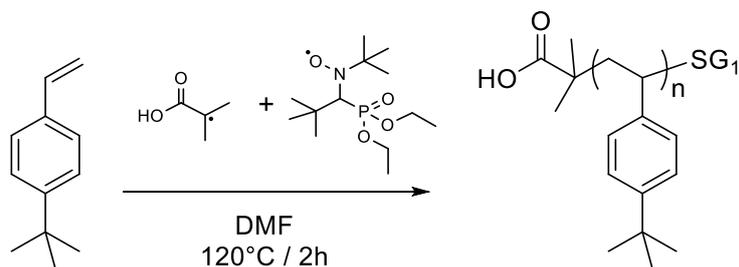


Figure IV-6 : Schéma de synthèse du macro-amorceur PtBS-SG₁ par NMP contrôlée par le nitroxyde SG₁.

Un homopolymère de tert-butylstyrylène est synthétisé en suivant un protocole similaire à la synthèse des PDAS (*cf.* Chapitre 2, partie III.3). La synthèse détaillée du macro-amorceur PtBS-SG₁ est décrite en annexe de ce chapitre partie VII.2.2. 6 polymères ont pu être synthétisés et caractérisés par RMN pour en calculer la masse molaire et par SEC afin de vérifier leur dispersité.

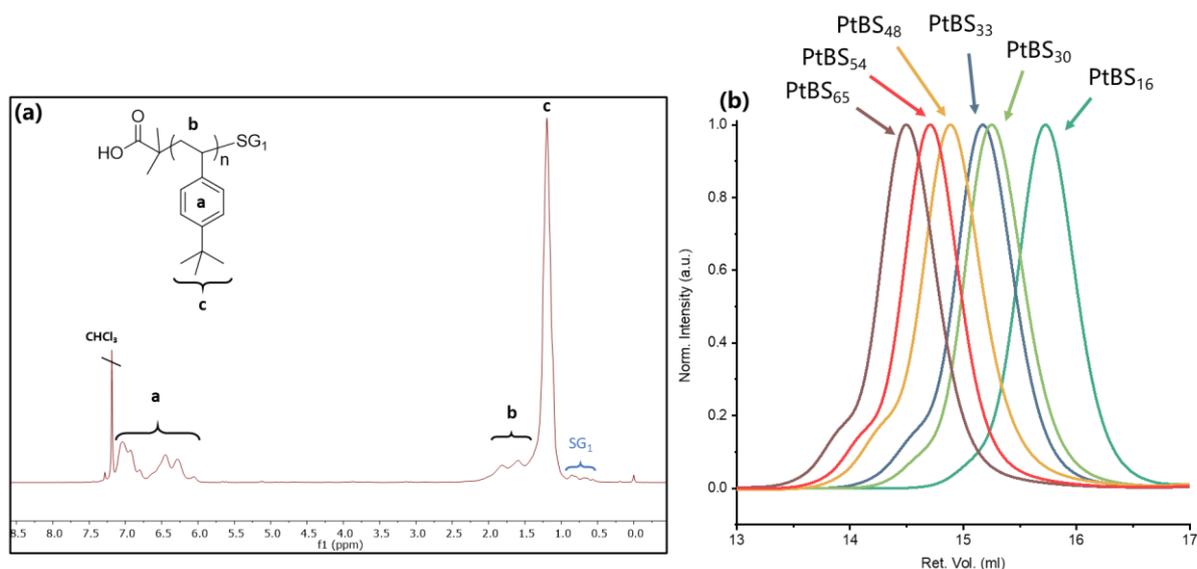


Figure IV-7 : (a) Analyse RMN ¹H de PtBS₃₀ (400 MHz, CDCl₃). (b) Signaux SEC (détection RI) normalisés dans le THF des PtBS présentés dans cette partie.

Les macro-amorceurs sont notés PtBS_i avec *i* le degré de polymérisation calculé par RMN ¹H. Sur les analyses RMN ¹H figure IV-7-a, les signaux des groupes *tert*-butyles apparaissent à 1-

1.3 ppm et entre 6-7.5 ppm il est possible de retrouver les signaux des protons aromatiques. Sur cette RMN de PtBS₃₀, les signaux du bout de chaîne SG₁ sont bien visibles entre 0.5 - 0.9 ppm.

Les analyses SEC des macro-amorceurs utilisés sont présentées figure IV-7-b. Celles-ci montrent des signaux monomodaux signe d'une bonne distribution des masses. Néanmoins pour les PtBS de masse les plus élevée ($N > 30$), un épaulement est visible. Ce dernier apparaissant seulement pour les masses élevées, il est possible qu'il s'agisse de résidus de couplage dus à la forte viscosité limitant la diffusion des chaînes lors de la polymérisation.

III.2 Cinétique de synthèse des PtBS-*b*-PMSS (tBS-MSS)

Comme expliqué précédemment, c'est principalement pour des raisons pratiques que la polymérisation du MSS s'est faite à partir du bloc PtBS. Le macro-amorceur synthétisé au préalable est disposé dans un schlenk puis mis en présence de MSS et de catalyseur SG₁[•] (cf. figure IV.8), ce protocole est similaire à celui utilisé pour la polymérisation du second bloc dans les précédents chapitres. Les copolymères à blocs obtenus sont notés tBS-MSS pour Poly(4-*tert*ButylStyrène)-*b*-poly-(4-MéthyléthérSolketalStyrène).

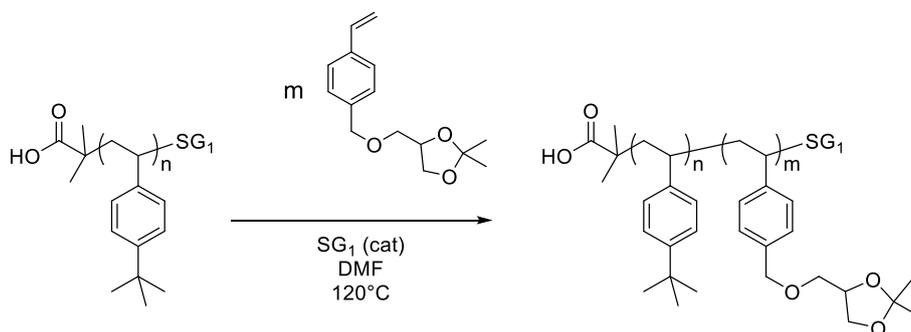


Figure IV-8 : Schéma de réaction de polymérisation du MSS à partir du macro-amorceur PtBS-SG₁.

Afin de pouvoir garantir un bon contrôle des fractions volumiques, une analyse cinétique est effectuée sur la polymérisation du MSS amorcée par le PtBS-SG₁. Les conditions de réaction sont similaires à l'addition des blocs PtBS et PTMSS sur le PDAS des chapitres 2 et 3 : à savoir que la fraction volumique expérimentale est surévaluée de 20% par rapport à celle attendue et que 10%_{mol} de SG₁[•] sont ajoutés au mélange initial. C'est-à-dire qu'il faut viser $V_{\text{final, PMSS}} = 0.7$ pour obtenir 0.5 en fin de réaction compte tenu des conversions atteintes. A noter que la perte en volume qui suivra la déprotection n'est que de 2% environ, les fractions volumiques visées ici sont donc soit proches de 0.5 pour des lamelles soit de 0.3 pour des cylindres.

La cinétique d'ajout du bloc PMSS se fait à partir d'un homopolymère PtBS test de masse molaire de 8 kg/mol. 50% de fraction volumique de PMSS sont expérimentalement visés soit 70%_{théo} en tenant compte de la conversion. Des prélèvements effectués à différents temps de réaction sont ensuite analysés par RMN ¹H.

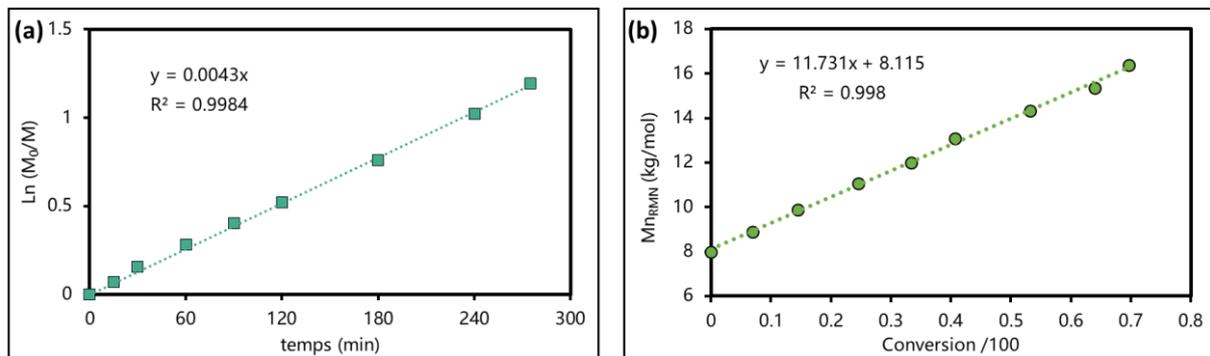


Figure IV-9 : (a) $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps et courbe de tendance linéaire.
(b) \overline{M}_n mesurée par RMN ¹H du copolymère à blocs en fonction de la conversion.

La figure IV.9 (a) montre une dépendance linéaire de $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps. Deux cas de figure mènent à une dépendance linéaire en t : soit la concentration en radical contrôleur est suffisante pour fortement diminuer les réactions de transfert et de terminaison (cf. chapitre 2, partie III.3.1), soit l'apport de radicaux par amorçage extérieur n'est pas négligeable. Les dispersités obtenues pour les tBS-MSS (cf. tableau IV.1) sont en moyenne de 1.4, soit des valeurs plus élevées que pour les précédentes copolymérisations (cf. chapitres 2 et 3, e.g. PtBS et PTMSS sur macro-amorceur PDAS). De plus, les comportements en polymérisation des DAS-tBS et DAS-TMSiS ont montré que la même concentration en $[SG_1^\bullet]_{\text{initial}}$ n'est pas suffisante pour éliminer toutes les réactions de transfert et de terminaison. Ces deux observations tendent donc à confirmer que le cas de figure le plus probable est celui de la présence non négligeable d'amorçage thermique du monomère au cours de la réaction.

Dans ces conditions, la dépendance de $\ln(M_0/M) = f(t)$ est décrite par l'équation IV.1 qui affiche bien une dépendance linéaire de $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps.⁴

$$\ln\left(\frac{[M_0]}{[M]}\right) = k_p \left(\frac{R_i}{k_t}\right)^{1/2} t$$

Équation IV-1 : $\ln(M_0/M)$ en fonction du temps dans le cas d'un amorçage thermique du monomère non négligeable.⁴

Avec k_p la constante de propagation, R_i la vitesse de création de radicaux non issus de la décomposition du macro-amorceur et k_t la constante de transfert. Dans le cas où R_i est élevée, la cinétique doit en théorie suivre celle d'une polymérisation radicalaire non contrôlée, c'est-à-dire une évolution rapide des masses molaires en fonction de la conversion suivie d'un plateau. Cependant, compte tenu de la bonne linéarité de la masse en fonction de la conversion, visible sur la figure IV-9 (b), la vitesse d'amorçage thermique est supposée faible.

La figure IV.10 montre la fraction volumique de PMSS ajouté au bloc PtBS en fonction du temps, la courbe suit l'évolution de la conversion en fonction du temps. A 70% de conversion (240 min) la fraction volumique théorique est de $0.7_{(conversion)} \times 70\%_{vol_{PMSS,visé}}$ soit $\sim 50\%$. A 70% de conversion, 45%_{vol} de PMSS sont greffés et apparait alors un plateau. Les 5% manquant sont possiblement imputables à la quantité de MSS ayant été thermiquement amorcés et très rapidement terminés sous forme d'oligomères. La fraction volumique étant tout de même très proche des 50%, le temps de réaction pour les synthèses des copolymères à blocs tBS-MSS pour la suite de cette étude a donc été fixé à 4h30.

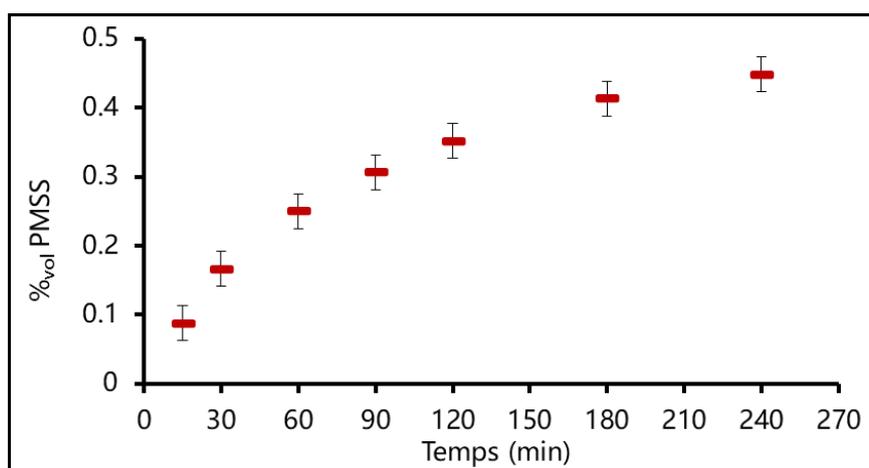


Figure IV-10 : Fraction volumique de PMSS dans le copolymère à blocs en fonction du temps comprenant une marge d'erreur de 5%_{vol} sur chaque point.

III.3. Caractérisations chimiques des tBS-MSS

En suivant les conditions de synthèse optimisées à partir de l'analyse cinétique, décrites en annexe partie VII.2.3, six copolymères à blocs tBS-MSS ont été synthétisés. Ces derniers sont caractérisés par RMN et SEC. La figure IV-11 présente le spectre RMN de tBS-MSS4 ainsi que son analyse par SEC.

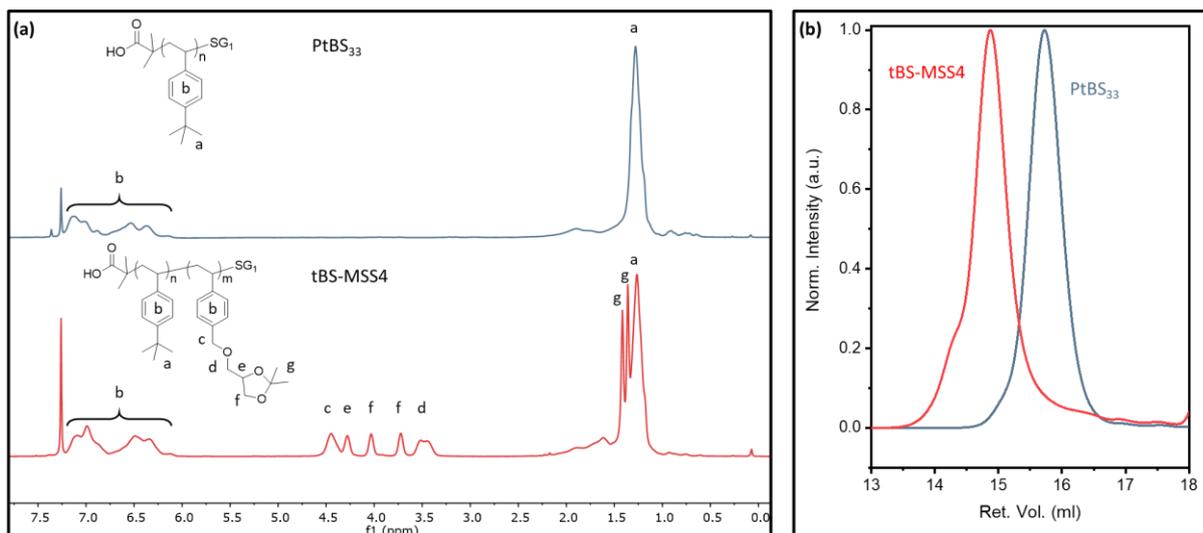


Figure IV-11 : (a) spectres RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de PtBS₃₃ (en haut) et du copolymère correspondant tBS-MSS4 (en bas). (b) tracés SEC (THF, détection RI) de PtBS₃₃ et tBS-MSS4.

Sur le spectre RMN ^1H , l'ajout du PMSS provoque l'apparition de signaux entre 3.4 et 4.7 ppm du groupement solketal (signaux **c**, **d**, **e**, **f**) mais aussi deux signaux intenses à 1.35 et 1.42 ppm des deux $-\text{CH}_3$ du groupement cétal (signaux **g**). Les ratios volumiques sont calculés en intégrant les signaux **a** (9H) pour le PtBS et **c** (2H) pour le PMSS.

L'analyse SEC de tBS-MSS montre bien un décalage vers des volumes de rétention plus faibles après copolymérisation ainsi que l'apparition d'un épaulement. Cet épaulement est supposé être le résultat de couplage à conversion élevée. En moyenne, les dispersités sont aussi plus élevées pour ce bloc que pour les copolymères DHS-tBS et DHS-TMSiS décrits dans les autres chapitres.

BCP	\overline{Mn}_{SEC}^a (kg/mol)	\overline{Mn}_{mm}^b (kg/mol)	\overline{D}^a	N_{PtBS}^b	N_{PMSS}^b	%vol PtBS/PMSS ^b
PtBS ₅₄	9.6	8.6	1.2	54	35	
tBS-MSS1	19.2	17.3	1.4	54	35	54/46
PtBS ₆₅	11.7	10.3	1.2	65	23	
tBS-MSS2	19.4	16.1	1.5	65	23	70/30
PtBS ₄₈	7.6	7.7	1.2	48	31	
tBS-MSS3	14.7	15.4	1.4	48	31	52/48
PtBS ₃₃	5.1	5.3	1.16	33	25	
tBS-MSS4	11	11.5	1.4	33	25	46/54
PtBS ₃₀	5.5	4.8	1.2	30	24	
tBS-MSS5	11.1	10.7	1.4	30	24	54/46
PtBS ₁₆	3.0	2.6	1.15	16	17	
tBS-MSS6	7	6.8	1.3	16	17	42/58

Tableau IV-1 : Tableau des homopolymères PtBS et copolymères à blocs (tBS-MSS) correspondants. ^a \overline{Mn} et \overline{D} obtenus par SEC dans le THF, détection RI, standards PS. ^b \overline{Mn}_{mm} obtenue par RMN ¹H dans le CDCl₃ par intégration des signaux à 0.5-0.95 ppm (18 H) et fractions volumiques calculées à partir de valeurs de densités de 0.95 et 1.03 g/cm³ pour le PtBS et le PMSS, respectivement.

III.4. Caractérisations thermiques des tBS-MSS

L'analyse ATG (TGA) sous air de tBS-MSS7 est présentée sur la figure VI-12. Le polymère est soumis à une montée en température jusqu'à 900°C pour observer la décomposition totale du polymère. La figure montre aussi les analyses ATG de deux homopolymères PtBS et PMSS à titre de comparaison. L'analyse démontre une bonne stabilité thermique du copolymère à blocs jusqu'à ~320°C où une perte de masse conséquente de 80% intervient.

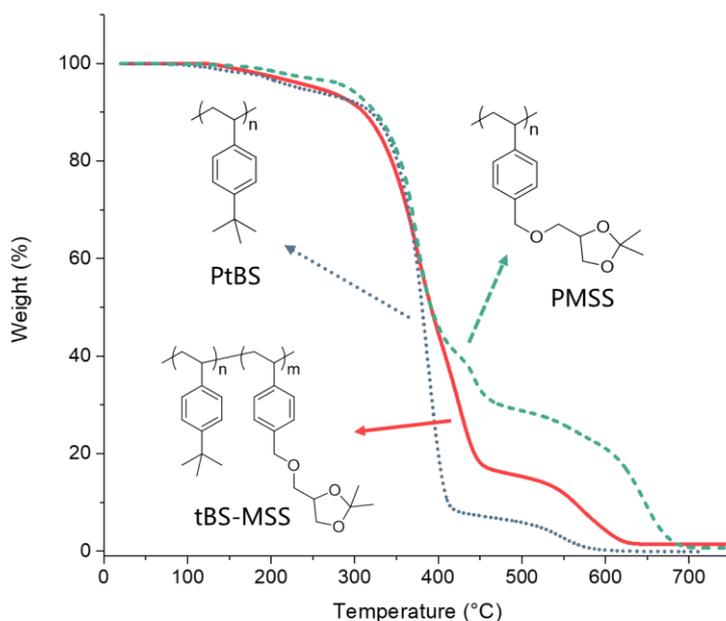


Figure IV-12 : ATG du copolymère tBS-MSS7 (rouge, trait plein) sous air avec une rampe de 10°C/min. Les structures correspondantes sont représentées.

En DSC, une analyse préliminaire de tBS-MSS5 est présentée figure IV-13. Le copolymère à blocs est soumis à une première montée en température de -100 à 150°C qui semble montrer un léger point d'inflexion autour de 10°C, qui peut correspondre à une Tg moyenne des deux blocs lorsque ceux-ci ne sont pas ségrégés. Une seconde montée en température de -100°C jusqu'à 250°C est effectuée et montre la Tg du PtBS autour 120°C plus clairement, le premier cycle ayant pu aider à la séparation des deux blocs.

Un large signal exothermique apparaît à ~150°C, ce signal pourrait signaler une dégradation ou la présence de réticulation. Ce signal n'est toutefois pas observé sur l'ATG de tBS-MSS7, ni sur les analyses DSC de l'homopolymère PMSS, et nécessiterait donc plus d'investigations afin d'en déterminer la source.

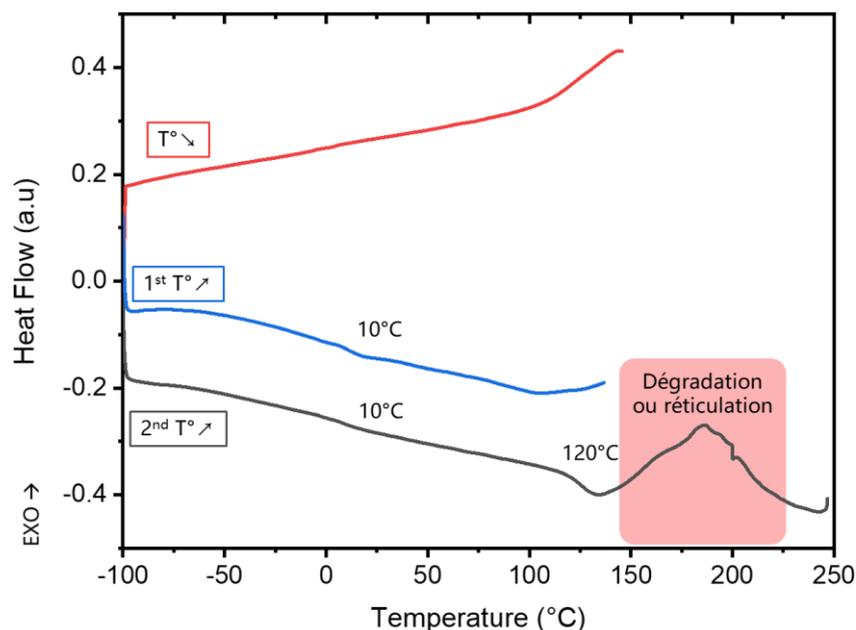


Figure IV-13 : Thermogramme DSC de *tBS-MSS5* lors de la descente en température et lors du second cycle de montée en température avec une rampe de 10°C/min.

Plusieurs copolymères à blocs *tBS-MSS* ont pu être synthétisés par NMP en affichant un contrôle relativement bon ($\mathcal{D} \sim 1.4$) malgré la présence de réactions d'amorçage thermique. Cette réaction pourra être sujette à optimisation afin d'éliminer totalement ces réactions parasites, notamment en diminuant la température de réaction. Les ratios volumiques ont pu être calculés par RMN et les analyses SEC ont bien montré des signaux monomodaux ainsi qu'un décalage vers des masses plus élevées par rapport au macro-amorceur. Les BCPs ont aussi été analysés thermiquement, cependant, les DSC préliminaires effectuées ne sont pas claires et nécessitent plus d'investigations. Ces polymères sont déprotégés afin de révéler le groupement glycérol, *cf.* partie suivante. Le copolymère à blocs résultant est nommé *tBS-MGS* pour poly(4-*tert*ButylStyrène)-*b*-Poly(4-Méthyléther Glycerol Styrène).

IV. Synthèse des *tBS-MGS* par modification chimique

IV.1 Déprotection des *tBS-MSS* en milieu acide

Dans le but d'augmenter l'incompatibilité entre les blocs, les groupements cétaux des *tBS-MSS* sont hydrolysés par voie acide (*cf.* figure IV-14).

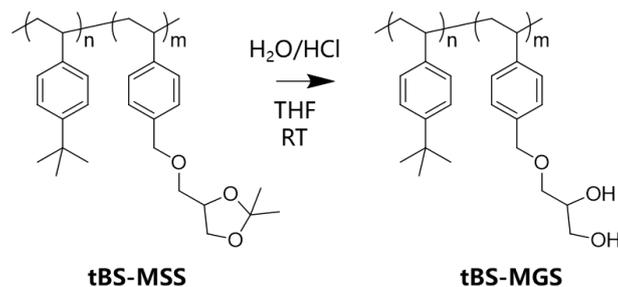


Figure IV-14 : Schéma de réaction d'hydrolyse des groupements cétales du PMSS.

Les tBS-MSS sont solubilisés dans du THF (0,5 g/ml) puis une solution de HCl/H₂O [10M] (0.1 ml/g) est ajoutée. Lors de cette transformation, le temps de réaction s'est montré primordial. En effet, un temps de réaction de 15h, comparable aux DAS-tBS et DAS-TMSiS (cf. chapitre 2 et 3) a causé une réticulation partielle des copolymères à blocs. Cette dernière est visible sur les analyses SEC des copolymères à blocs déprotégés sur la figure IV-15.

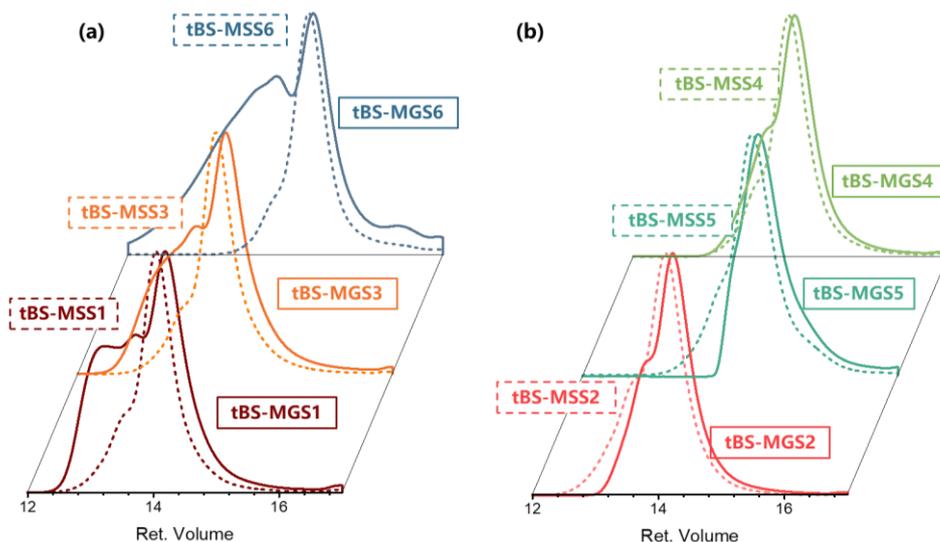


Figure IV-15 : Signaux SEC (THF, détection RI) des tBS-MGS (traits pleins) et de leur précurseur tBS-MSS (traits pointillés). (a) BCPs partiellement réticulés lors du traitement acide. (b) BCPs n'ayant pas réticulés.

Les BCPs déprotégés 15h, les tBS-MGS1, 3 et 6, présentent de larges signaux à plus bas volume de rétention (cf. figure IV-15 (a)). Ces larges signaux, associés à la faible solubilisation des polymères concernés (~50%_{mass}) semblent montrer que l'étape de déprotection a mené à une réticulation partielle des copolymères. Il est néanmoins possible de voir que le signal principal semble monomodal et décalé vers de plus petites masses par rapport aux précurseurs tBS-MSS.

Les tBS-MGS2, 4 et 5, traités pendant un temps optimisé à 8h, montrent des signaux SEC comparables à leurs précurseurs tBS-MSS avec toutefois un léger décalage vers de plus haut volumes de rétention en cohérence avec la perte du groupement cétal (*cf.* figure IV-15 (b)).

Le mécanisme de la réticulation présenté figure IV-16 montre une étape de déshydratation notamment favorisée par l'utilisation d'une catalyse acide. Cependant la présence de polymères non réticulés dans les échantillons traités 8h montre que cette étape a pu être optimisée en réduisant le temps de réaction afin d'éviter ces réactions parasites. Plus de polymères pourront à l'avenir être préparés en suivant ces considérations de temps de réaction.

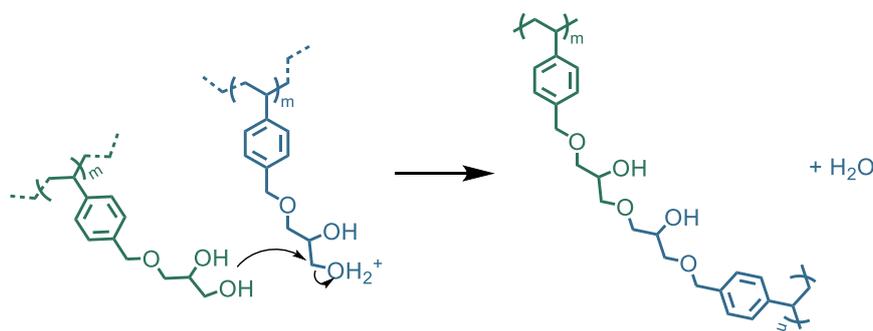


Figure IV-16 : Mécanisme proposé pour la réticulation des blocs PMSS lors du traitement acide.

L'hydrolyse est confirmée par des analyses RMN ^1H des copolymères résultants (*cf.* figure IV-17). Il est possible d'y observer la perte des signaux à 1.35 et 1.42 ppm (signaux **b**) confirmant bien la déprotection des groupements cétaux.

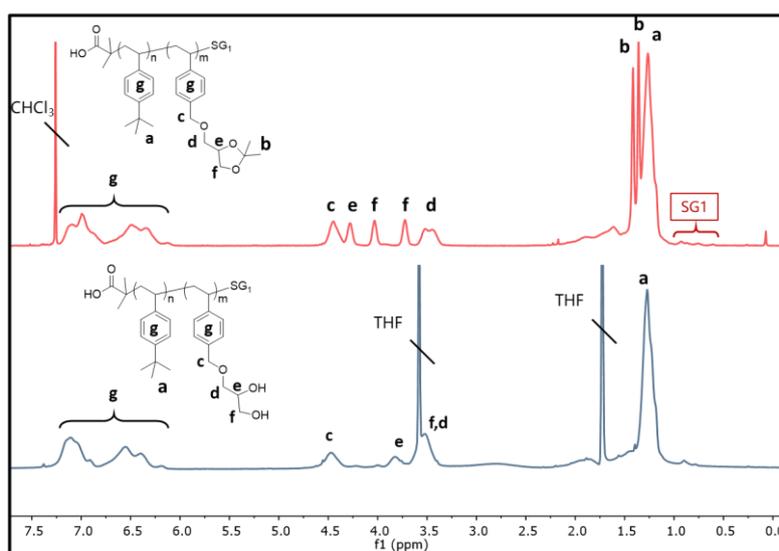


Figure IV-17 : RMN ^1H (400 MHz) de tBS-MSS1 dans le CDCl_3 (en haut) et tBS-MGS1 dans le THF-d_8 (en bas).

Le tableau IV-2 compare les copolymères à blocs avant et après déprotection. Les valeurs de \overline{Mn}_{SEC} et de dispersité sont difficilement interprétables pour les tBS-MGS ayant réticulés, ces derniers sont indiqués entre parenthèse. Pour les copolymères ne présentant pas de réticulation, il est bien possible d'observer une légère baisse de la masse molaire après traitement ainsi qu'une augmentation de $V_{f_{PtBS}}$ de ~2% du fait des différences de densité. Toutefois, les masses molaires calculées par RMN 1H (\overline{Mn}_{RMN}) restent assez précises.

BCP	\overline{Mn}_{SEC}^a (kg/mol)	\overline{Mn}_{RMN}^b (kg/mol)	\mathcal{D}^a	% _{vol} PtBS/PMSS(PMGS) ^b
tBS-MSS1	19.2	17.3	1.4	52/48
tBS-MGS1	(19)	15.9	(1.9)	54/46
tBS-MSS2	19.4	16.1	1.5	68/32
tBS-MGS2	15.1	15.9	1.4	70/30
tBS-MSS3	14.7	15.4	1.4	50/50
tBS-MGS3	(16.3)	14.1	(1.8)	52/48
tBS-MSS4	11	11.5	1.4	50/50
tBS-MGS4	10.9	10.4	1.4	52/48
tBS-MSS5	11.1	10.7	1.4	52/48
tBS-MGS5	7.8	9.6	1.4	54/46
tBS-MSS6	7	6.8	1.3	42/58
tBS-MGS6	(11.5)	6.1	(2.8)	43/57

Tableau IV-2 : Propriétés des copolymères à blocs avant (tBS-MSS) et après (tBS-MGS) déprotection par voie acide. Les tBS-MGS partiellement réticulés sont représentés par leur valeurs de \overline{Mn}_{SEC} et de \mathcal{D} entre parenthèses. ^a \overline{Mn}_{SEC} et \mathcal{D} obtenues par SEC dans le THF, détection RI, standards PS. ^b \overline{Mn}_{RMN} calculées à partir des degrés de polymérisation et fractions volumiques calculées à partir de valeurs de densités de 0.95, 1.03 et 1.12 g/cm³ pour les PtBS, PMSS et PMGS, respectivement.

IV.2 Caractérisations thermiques des tBS-MGS

Afin de mesurer la stabilité thermique des tBS-MGS, ils sont soumis à une analyse ATG. La figure IV-18 présente le thermogramme sous air de tBS-MGS5 et des blocs homopolymères le composant.

L'homopolymère PMGS montre une perte de masse presque continue tout au long de l'analyse. S'agissant d'un homopolymère, la proportion solvant adsorbé / polymère sur les diols est

supérieure à celle du copolymère à blocs. C'est ce qui peut expliquer que jusqu'à $\sim 250^{\circ}\text{C}$, une plus grande proportion de solvants adsorbés (DMF et eau) et fortement liés s'évapore. Pour le copolymère à blocs analysé, tBS-MGS5 montre une relativement bonne stabilité thermique sous air jusqu'à $\sim 300^{\circ}\text{C}$.

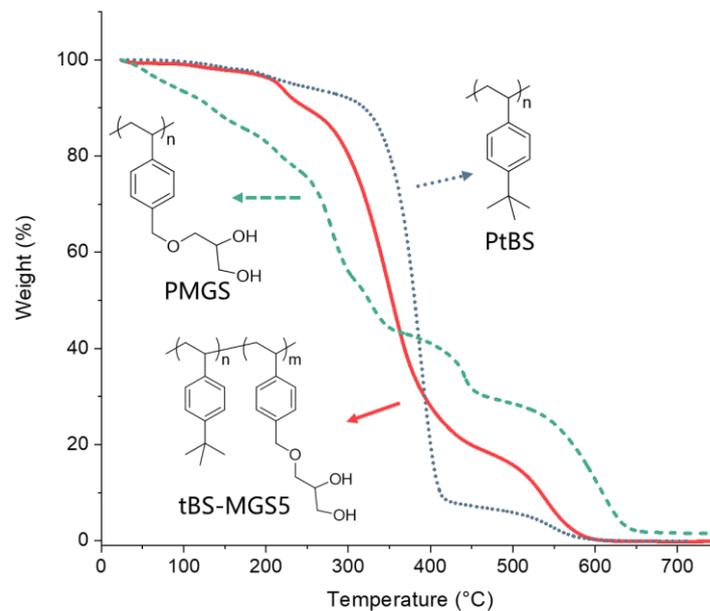


Figure IV-18 : ATG de tBS-MGS5 (rouge, trait plein), PtBS (bleu, pointillés ronds) et PMGS (vert, pointillé) sous air avec une rampe de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les structures correspondantes sont représentées.

En DSC sur la figure IV-19, l'analyse faite sur tBS-MGS5 est peu concluante, le copolymère ne présente pas de signaux caractéristiques de T_g . A $T^{\circ} > 170^{\circ}\text{C}$ un signal semble montrer une réticulation thermique du copolymère similaire à celle observée figure IV-13. Une dégradation à $\sim 220^{\circ}\text{C}$ s'ensuit, probablement due au départ du bout de chaîne $-\text{SG}_1$.

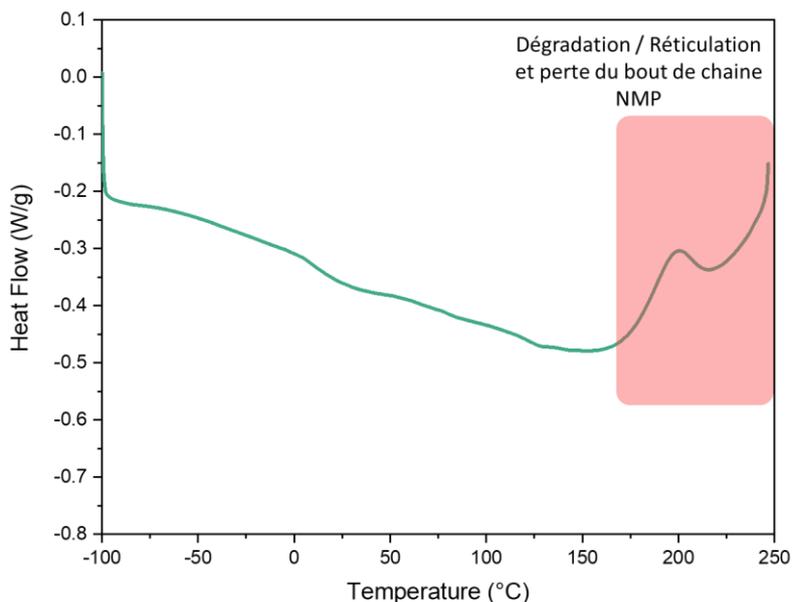


Figure IV-19 : Signal DSC (rampe 10°C/min) de tBS-MGS5 lors du deuxième cycle de montée en température.

V. Etude de l'auto-assemblage en masse des copolymères à blocs tBS-MGS

V.1 Caractérisation des tBS-MGS par diffusion des rayons X aux petits angles

L'auto-assemblage en masse des tBS-MGS est étudié par SAXS. Les BCPs sont soumis à un recuit thermique sous vide à 160°C avant l'analyse afin de promouvoir la séparation de phase. Les BCPs qui ont montré de la réticulation sont aussi étudiés et ceux-ci montrent la présence de pic d'ordre >1 sur leur spectre de diffusion ce qui tend à confirmer une réticulation seulement partielle. Les données issues des analyses SAXS sont présentées dans le tableau IV-3 et les spectres de diffusion sur la figure IV-20.

BCP	M_{nRMN}^a (kg/mol)	\bar{D}^b	Vol. Fract PtBS/PMGS	$N_{tot}^{118A^3}{}^c$	Morphologie ^d	L_0^e (nm)
tBS-MGS1	15.9	1.4	54/46	209	Cyl	23.5
tBS-MGS2	15.9	1.5	70/30	204	Cyl	27
tBS-MGS3	14.1	1.4	52/48	186	Lam	21
tBS-MGS4	10.4	1.4	52/48	137	Lam	16.3
tBS-MGS5	9.6	1.4	54/46	128	Cyl	19
tBS-MGS6	6.1	2.8	43/57	78	Lam	11.6

Tableau IV-3 : Tableau présentant les résultats SAXS des tBS-MGS1-6. \bar{M}_n calculée par RMN 1H par intégration des signaux en bout de chaînes

à 0.5-1 ppm (18H). ^bMesurée par SEC dans le THF détection RI. ^cDegré de polymérisation total recalculé dans un volume de 118 Å³. ^dMorphologie déduite des pics d'ordre >1. ^ePériodes L_0 calculées par la formule $L_0 = 2\pi/q^*$ pour les lamelles et $L_0 = 4\pi/\sqrt{3}q^*$ pour les cylindres.

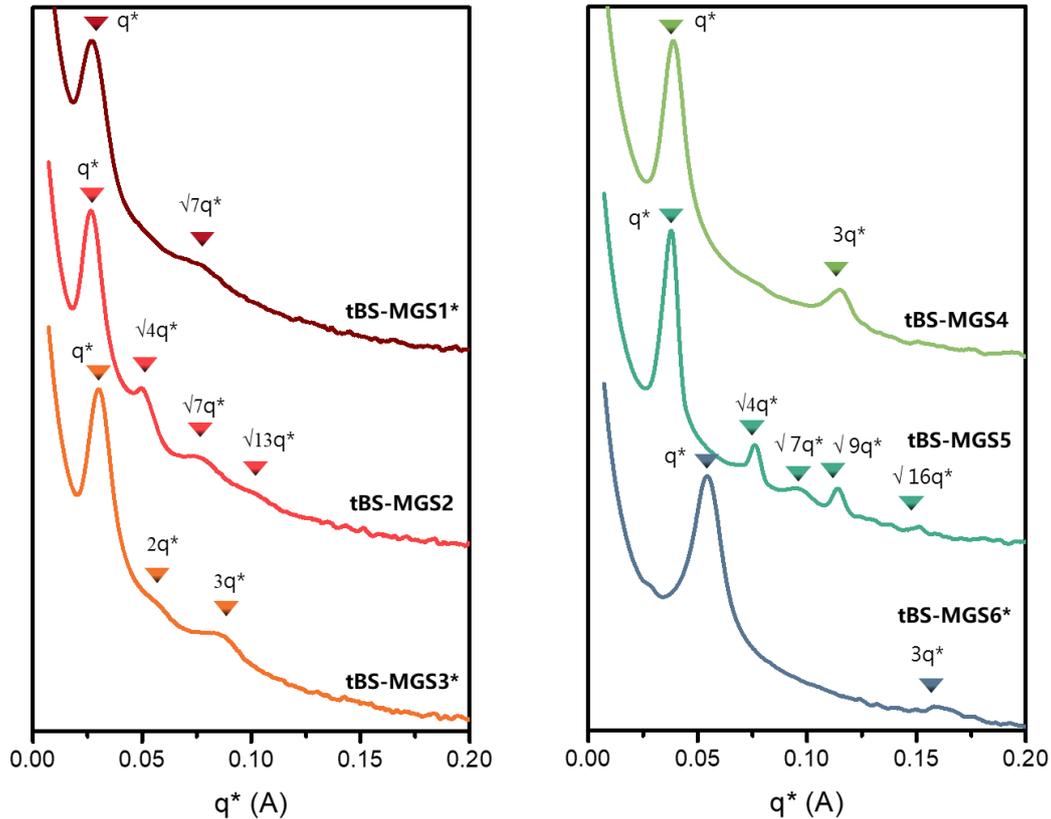


Figure IV-20 : Spectres de diffusion des rayons X des tBS-MGS1-6. Les pics de diffusion sont marqués par leurs ratios q/q^* . Les BCPs réticulés sont marqués par un astérisque.

Les spectres de diffusion montrent que tBS-MGS1, 2 et 5 forment des structures cylindriques, caractérisées par leur ratios q/q^* de $\sqrt{4}$, $\sqrt{7}$, $\sqrt{9}$, etc. tBS-MGS1 est néanmoins très peu résolu, probablement en raison de la réticulation partielle dont il a fait l'objet. Cependant, sa structure cylindrique a été confirmée par AFM lors de la caractérisation en auto-assemblage (cf. Chapitre 5). Les autres BCPs forment des lamelles, donnant des ratios de $q/q^* = 1, 2, 3$.

Il est intéressant de noter que tBS-MGS1 et 5 forment tous deux des cylindres alors que ces BCPs présentent tous deux une $V_{fPMGS} = 0.46$. L'obtention de cylindres à cette fraction

volumique parait bien moins en accord avec le diagramme de phase classique qui tendrait plutôt vers des morphologies lamellaires.⁵

Cet effet déjà discuté au chapitre 3 (partie IV.2) est potentiellement lié à la dispersité élevée du bloc PMGS, qui décale la fenêtre de la morphologie lamellaire vers des valeurs de V_{fPMGS} plus hautes (cf. Figure IV-21).

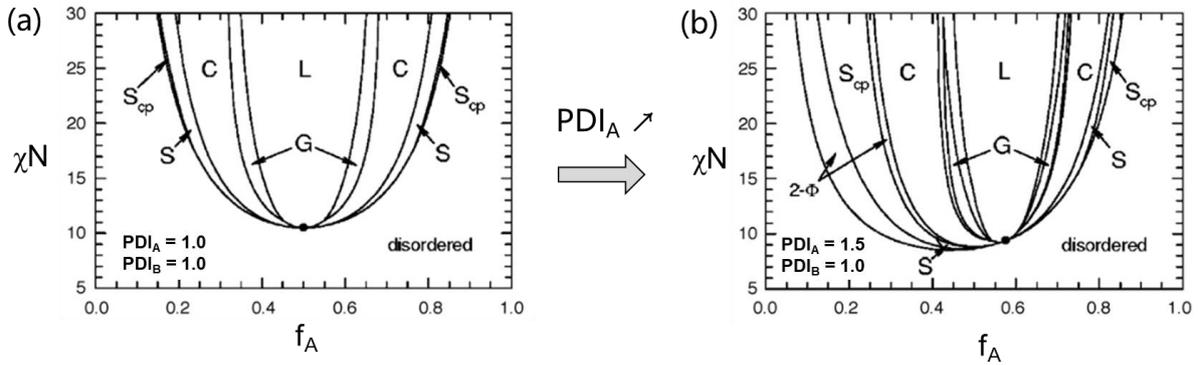


Figure IV-21 : Diagrammes de phase théoriques calculés en faisant varier \mathcal{D}_A . (a) Diagramme de phase dans le cas de chaînes de blocs idéales. (b) Diagramme de phase dans le cas où $\mathcal{D}_A = 1.5$ et $\mathcal{D}_B = 1$.⁶

Le bloc PMGS étant moins contrôlé lors de la polymérisation, des valeurs de $\mathcal{D}_{2nd\ bloc}$ (\mathcal{D}_{PMGS}) plus élevées que dans les cas des DHS-tBS et DHS-TMSiS sont observées. Ces dernières sont calculées grâce à l'équation II-7 et reportées dans la figure IV-22 où $\mathcal{D}_A = \mathcal{D}_{PtBS}$, $\mathcal{D}_B = \mathcal{D}_{PMGS}$ et afin de ne pas prendre en compte les effets de la réticulation, $\mathcal{D}_{AB} = \mathcal{D}_{tBS-MGS} = \mathcal{D}_{tBS-MSS}$ en supposant une déprotection totale, toutes les valeurs de \mathcal{D} étant obtenues par SEC (cf. Tableau IV-1).

tBS-MGS2 est le copolymère présentant un \mathcal{D}_{PMGS} le plus élevé car sa fraction massique est faible ($V_m \sim 0.3$). tBS-MGS5 est le deuxième copolymère le plus dispersé, ce qui laisse penser qu'il est aussi plus sensible à l'effet d'une augmentation de \mathcal{D} .

$$\mathcal{D}_{AB} = w_A^2 (\mathcal{D}_A - 1) + w_B^2 (\mathcal{D}_B - 1) + 1$$

$$\text{Soit } \mathcal{D}_B = \frac{\mathcal{D}_{AB} - w_A^2 (\mathcal{D}_A - 1) - 1}{w_B^2} + 1$$

Équation II-7 : dispersité \mathcal{D} d'un copolymère dibloc en fonction des \mathcal{D} de chacun de ses blocs

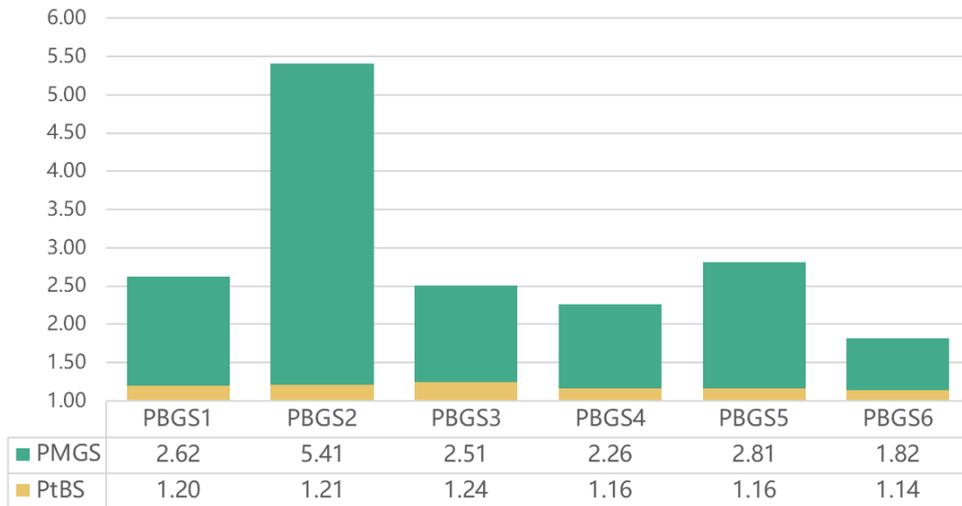


Figure IV-22 : Dispersité calculée par l'équation II-7 pour les tBS-MGS1-6.

L'écart de dispersité est ici très élevé, c'est ce qui peut potentiellement expliquer le décalage des morphologies par rapport à celles attendues en se basant seulement sur la fraction volumique.

V.2 Régime de ségrégation

Afin de vérifier le régime de ségrégation de ces BCPs, les tailles des périodes mesurées par SAXS sont tracées en fonction du degré de polymérisation pour les copolymères symétriques. La figure IV-23 permet de montrer une correspondance $L_0 \sim N^{0.68}$.

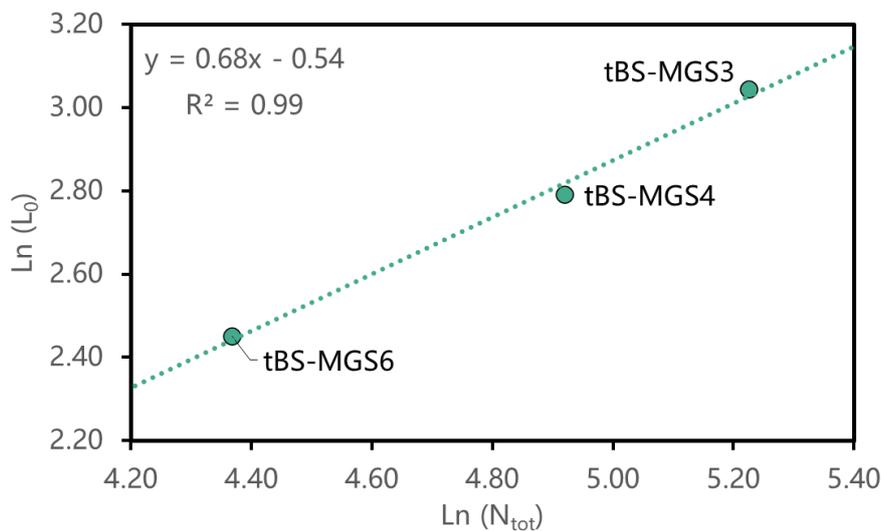


Figure IV-23 : Tracé en double échelle logarithmique de L_0 mesuré par SAXS en fonction du degré de polymérisation total N_{tot} ramené dans un volume de 118 \AA^3 .

Cette dépendance en $L_0 \sim N^{2/3}$ démontre que ces polymères se situent dans le régime de ségrégation forte pour ces copolymères à blocs. La pente de 0.68 est très proche de la valeur correspondante à la théorie de la ségrégation forte qui prédit $N^{0.66}$. Cependant, le faible nombre de points ne permet pas de conclure à une valeur précise et l'étude du régime de ségrégation nécessiterait la synthèse de plus de BCPs symétriques.

Le paramètre d'interaction entre les deux blocs PtBS et PMGS est difficile à calculer, notamment en raison de la forte incertitude sur la longueur de chaîne statistique a_{PMGS} . De plus aucun copolymère tBS-MGS désordonné n'a aussi pu être synthétisé, ce dernier aurait permis une approche par RPA en laissant l'approximation calculer a_{PMGS} . Toutefois si la valeur basée sur les paramètres de solubilité de ($\chi = 0.36$) se trouve vérifiée, ce χ resterait parmi les plus élevés de la littérature.

VI. Conclusion

Ce chapitre a présenté une nouvelle voie d'obtention de copolymères à blocs amphiphiles où le bloc hydrophile porte une fonction diol sous forme de chaîne pendante. Le bloc précurseur solketal styrène (PMSS) est porteur d'une fonction acétal qui a été déprotégée par voie acide, laissant apparaître le diol et changeant le bloc en dérivé glycérolstyrène (PMGS). Ce bloc a été conçu pour présenter une Tg plus basse que le PDHS qu'il remplace. Cette baisse de Tg a en effet été confirmée par analyse DSC sur des homopolymères PMSS et PMGS. Le bloc PMGS présente une Tg à -45°C contre $160\text{-}180^\circ\text{C}$ pour le PDHS et permet bien de confirmer que le déplacement des fonctions $-\text{OH}$ sur une chaîne pendante a en effet permis d'abaisser fortement la Tg.

Le squelette styrénique du MSS a permis d'associer ce bloc hydrophile à du PtBS par NMP pour former le copolymère à blocs. Le contrôle par le nitroxyde SG_1 a permis l'obtention de conversions élevées de l'ordre de 70%. La réaction a cependant montré la présence d'auto-amorçage thermique du monomère MSS lors de sa copolymérisation. L'effet est faible mais ces réactions parasites faussent la fraction volumique attendue pour une conversion donnée. Afin d'optimiser cette réaction, il serait possible de jouer sur la concentration $[\text{SG}_1^*]_{\text{initial}}$ ou bien sur la température de réaction afin d'en augmenter le contrôle.

Les tBS-MSS synthétisés ont ensuite été soumis à un traitement acide pour déprotéger les acétals et révéler les fonctions $-\text{OH}$ menant aux copolymères à blocs tBS-MGS. La déprotection a été confirmée par RMN ^1H et marquée par un léger décalage des signaux SEC. Cependant, les BCPs ayant été traités durant 15h ont montré la présence de réactions de réticulation

partielle, signalées par un large signal en SEC et une mauvaise solubilité. Toutefois, un temps de traitement optimisé à 8h a permis une déprotection sans dégrader le polymère.

L'auto-assemblage en masse des tBS-MGS a été étudié par SAXS où la T_g plus basse pour ces copolymères à blocs a permis de préparer les échantillons par recuit thermique. Cependant, le fait de garder des groupements alcools dans la structure oblige à rester prudent sur les températures de recuit, ces derniers étant toujours sensibles à de la réticulation comme dans le cas des PDHS.^{7,8} Les copolymères à blocs ont toutefois montré la formation de morphologies lamellaires et cylindriques tout en restant dans le régime de ségrégation forte ($L_0 \sim N^{2/3}$) dans la gamme de masses étudiées.

De manière intéressante, tBS-MGS5 s'est séparé sous forme de cylindres alors que sa fraction volumique en PtBS de 0.54 doit, selon le modèle classique, tendre vers la formation de lamelles. Le contrôle de la polymérisation, moins efficace conduit en effet à l'obtention de dispersités plus élevées pour le bloc PMGS. Ces dernières présentent une valeur moyenne de $\overline{D}_{PMGS} = 2.9$ ce qui augmente la probabilité d'observer la désorption de certaines chaînes diblocs dans le domaine PtBS. Il est donc probable que les tailles de ces domaines gonflés, mesurées par SAXS soient surévaluées. C'est pourquoi le paramètre d'interaction n'a pu être estimé par la méthode d'espacement de domaine utilisée dans les chapitres précédents.

Ce copolymère à blocs, synthétisé sur la fin de cette thèse a permis d'étudier une alternative originale au PDHS et a comme attendu, présenté des T_g plus basses. Les synthèses effectuées, basées sur celle des DHS-tBS et DHS-TMSiS des chapitres 2 et 3 ne se sont pas montrées parfaitement applicables à ce BCP et plusieurs voies d'optimisation ont été proposées. Quelques BCPs ont cependant pu être synthétisés et leur auto-assemblage en film mince est présenté dans le chapitre 5.

VII. ANNEXES

VII.1. Caractérisations

RMN

Les fractions volumiques des blocs PDAS et PtBS sont calculées par RMN ^1H sur un appareil Bruker AC-400 NMR à température ambiante. Les produits sont solubilisés dans des solvants deutérés appropriés. Pour les analyses dans le CDCl_3 la référence utilisée pour calibrer le spectre est le signal résiduel du chloroforme à $\delta_{\text{H}} = 7.26$ ppm alors que dans le THF- d_8 , $\delta_{\text{H}} = 3.58$ ppm a été pris comme référence.

SEC

Les analyses SEC ont été effectuées dans un analyseur Viscotek TDMax de Malvern Instrument composé d'un quadruple détecteur (TDA) incluant un détecteur à diffusion de lumière à angles droit (90°) (RALS) et petit angle (7°) (LALS), un viscosimètre différentiel, un réflectomètre différentiel (RI) et un spectromètre UV à barrette de diodes.

Le solvant utilisé est le THF avec un flux de 0.8 ml/min et du TCB est utilisé comme marqueur. Tous les polymères sont injectés après filtration à travers un filtre PTFE 0.45 μm . La séparation se fait à travers deux colonnes « Polymer Laboratories columns » [2x PLgel 5 μm Mixed C (300 \times 7.5 mm)] et une colonne de garde (PL gel 5 μm). Les colonnes et les détecteurs sont maintenus à une température de 30°C. Les masses molaires et dispersités ($\text{Đ} = M_w / M_n$) sont calculées à partir d'une courbe d'étalonnage basée sur des échantillons de PS de faible dispersité (de Polymer Standard Services), en utilisant seulement le détecteur RI.

ATG (TGA)

Les analyses de thermogravimétrie (TGA) sont mesurées sur un Q-500 TA instrument. Les masses des polymères sont comprises entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont chauffés jusqu'à 900°C soit sous un flux d'air, soit sous un flux d'azote, à une vitesse de 10°C/min.

DSC

Les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) ont été mesurés sur deux DSC Q100 de TA instruments, l'une pouvant descendre en température jusqu'à -180°C et l'autre pouvant atteindre -80°C. La masse des échantillons est comprise entre 5 et 10 mg. Les échantillons sont d'abord chauffés à 180°C, maintenus durant 5 min à cette température, puis refroidis à 5°C, maintenus durant 5 min, et enfin chauffés à nouveau à 220°C. La vitesse est

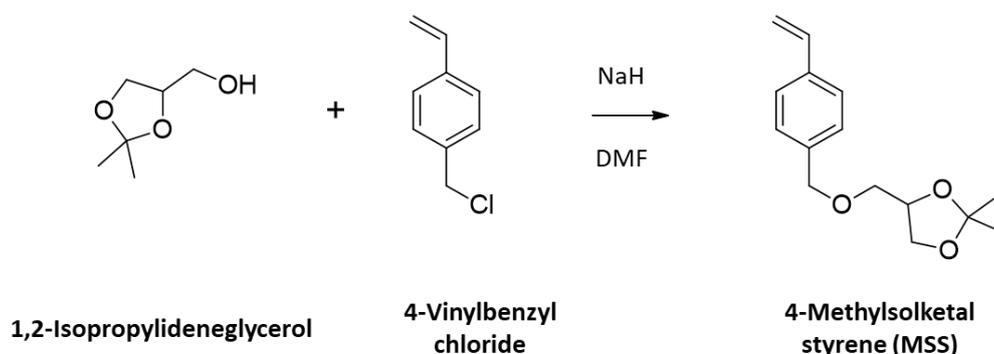
soit de 10°C/min. Les thermogrammes figurant dans ce manuscrit représentent la deuxième montée en température, et l'exotherme est dirigé vers le haut.

SAXS

Les expériences en diffraction des rayons X ont été réalisées sur un appareil Xeuss 2.0 fabriqué par Xenoxs et situé au Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP) à Talence et utilisant un faisceau de longueur d'onde $\lambda=1.54 \text{ \AA}$. Les spectres de diffusion 2D ont été collectés sur un détecteur PILATUS 300 K Dectris avec une distance échantillon-détecteur de 1635 mm. Les figures de diffraction sont radialement intégrées autour de la position du faisceau.

VII.2. Synthèses

VII.2.1. Synthèse du monomère 4-méthyléthersolketal Styène



Dans une réaction classique, 4.5g de 1,2-Isopropylidenglycerol (1.3 eq) sont dissous dans 100ml de DMF sec. A la solution, sont ajoutés 1.52 g d'hydrure de sodium (1.5 eq, sous forme d'une dispersion dans l'huile) puis la solution est laissée sous agitation magnétique 30 min à température ambiante. Puis, 4g de 4-(chlorométhyl)styrène (1eq) sont ajoutés goutte à goutte et la solution est laissée 15h sous agitation.

De l'acétate d'éthyle est ajouté au mélange et la solution est lavée 3 fois avec de l'eau distillée (3 x 150ml). La phase organique est récupérée, séchée à l'aide de Na_2SO_4 puis le solvant est retiré à l'évaporateur rotatif afin d'obtenir le produit brut sous forme d'une huile visqueuse trouble. Ce produit est directement chargé dans une colonne de chromatographie sur silice puis élué avec un mélange hexane / acétate d'éthyle (8 :2) afin d'obtenir le 4-méthyléthersolketalstyrène (MSS) avec un rendement de 74% (4.81 g). R_f (8:2 hexane:ethyl acetate) =0.62. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.39 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 7.29 (d, $J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H), 6.71 (dd, $J = 17.6, 10.9 \text{ Hz}$, 1H), 5.75 (d, $J = 17.5 \text{ Hz}$, 1H), 5.24 (d, $J = 10.9 \text{ Hz}$, 1H), 4.62 – 4.50 (m, 2H), 4.30 (p, $J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H), 4.05 (dd, $J = 8.3, 6.4 \text{ Hz}$, 1H), 3.74 (dd, $J = 8.3, 6.3 \text{ Hz}$, 1H), 3.51 (ddd, $J = 32.0, 9.8, 5.6 \text{ Hz}$, 2H), 1.42 (s, 3H), 1.37 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz,

CDCl_3) δ 137.67, 137.23, 136.62, 128.08, 126.38, 113.99, 109.54, 74.87, 73.35, 71.16, 66.98, 26.89, 25.51. HRMS (ESI) m/z : $[\text{M} + \text{H}]^+$ calculée pour $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_3$, 249.32610; trouvé à 249.32425.

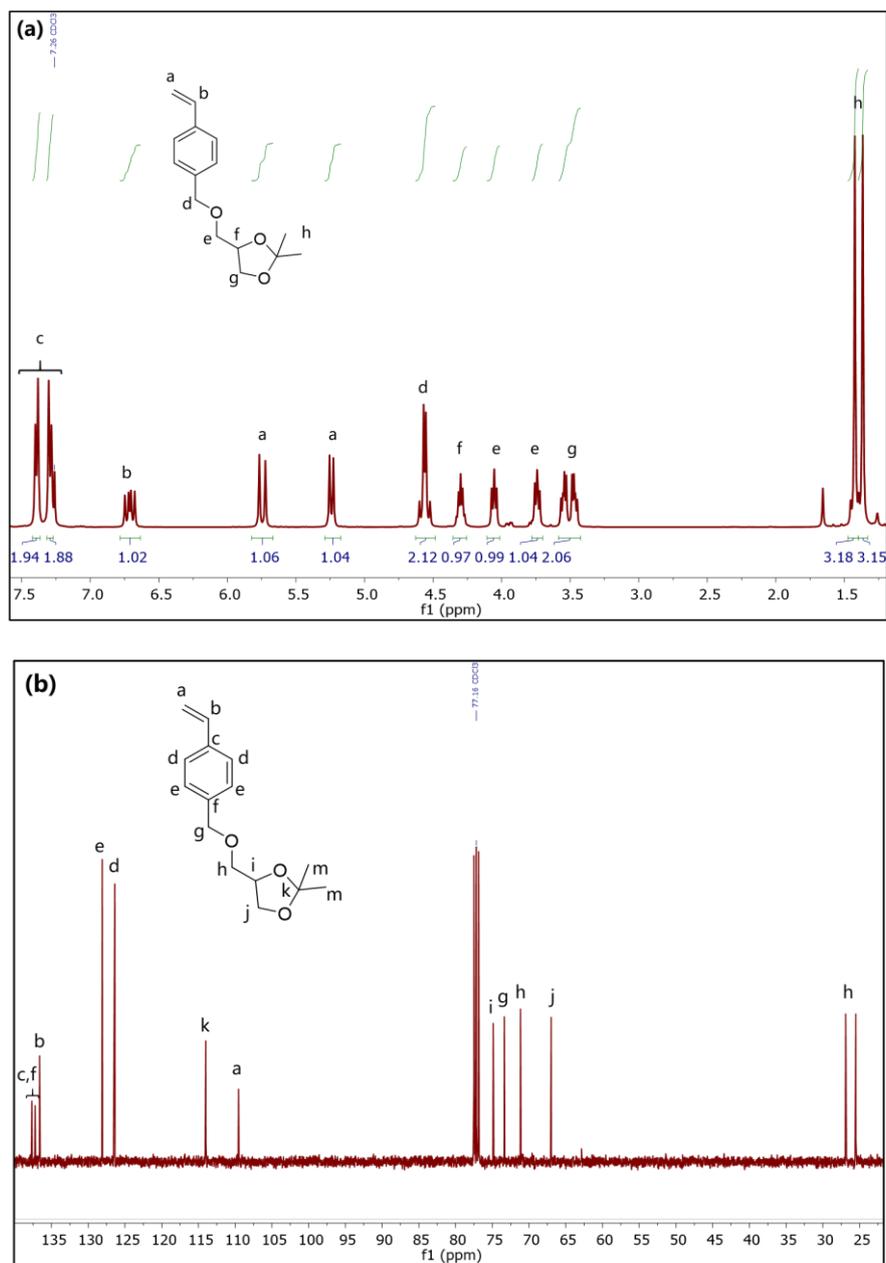
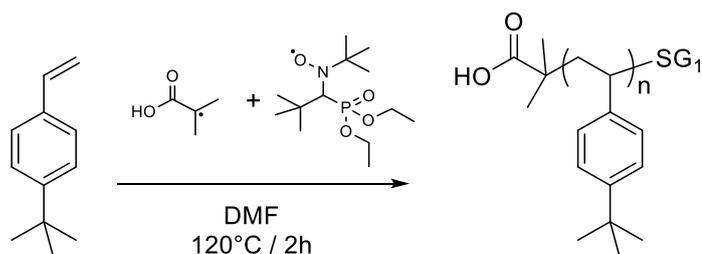


Figure IV-24 : Spectres RMN (a) ^1H (CDCl_3 , 400 MHz) et (b) RMN ^{13}C (CDCl_3 , 101 MHz) du 4-méthyléthersolketalstyrène.

VII.2.2. Synthèse du macro-amorceur PtBS-SG₁



La polymérisation se fait dans un schlenk flammé et sous argon. Dans une synthèse classique, 5 g de 4-*tert*-butylstyrène, 96 mg d'alkoxyamine MAMA-SG₁ (Mn visé = 20 kg/mol) et 3.2 ml de Toluène (60%_{w/w}) sont disposés dans le schlenk et placés sous agitation jusqu'à complète dissolution. Le mélange subit trois cycles de gel/dégel sous vide pour retirer l'oxygène du milieu et est placé dans un bain d'huile à 120°C pendant 3h.

A la fin de la réaction le schlenk est plongé dans l'azote liquide pour stopper la polymérisation. Du THF est ensuite ajouté dans le mélange avant précipitation dans l'heptane. Le polymère terminé par le groupement SG₁ est séché sous vide à 55°C pendant 24h.

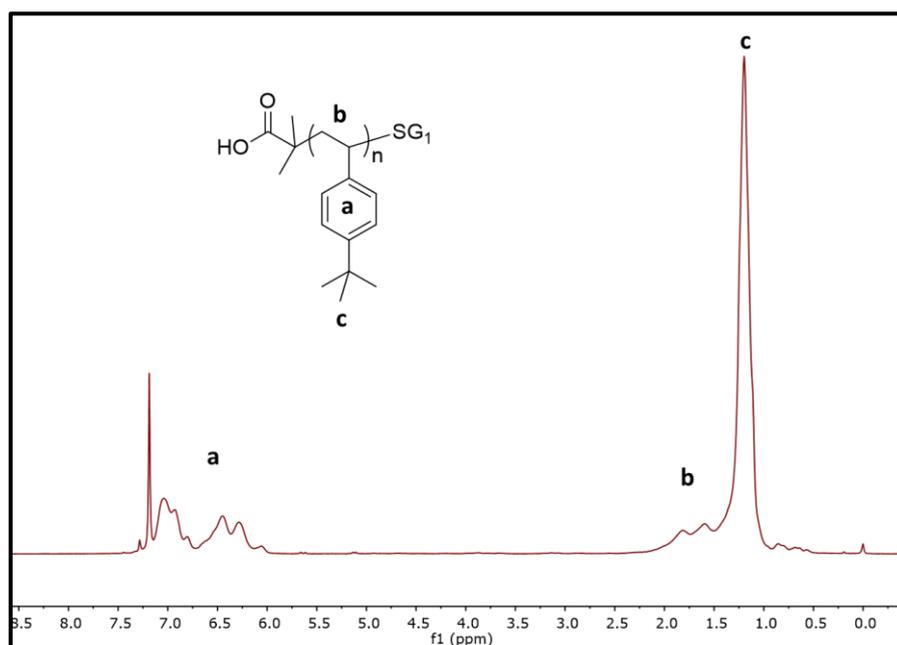
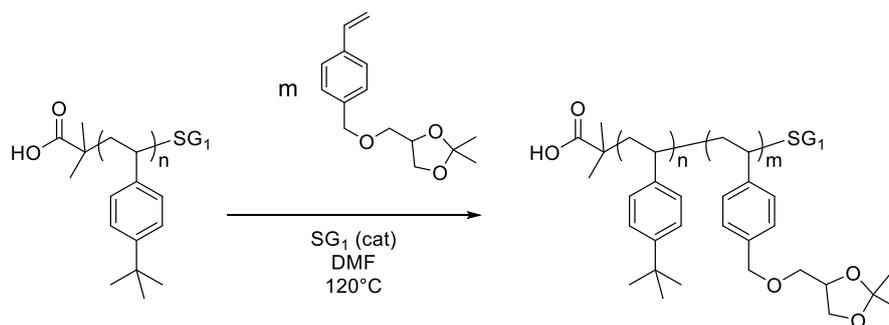


Figure IV-25 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) d'un PtBS

VII.2.3. Synthèse des copolymères à blocs PtBS-*b*-PMSS



Dans une réaction classique : 0.5 g de PtBS-SG₁, 0.85 g de 4-méthyléthersolketalstyrene, 2.3 ml de toluène (150%_{mass}) et 12 µl d'une solution de SG₁ dans le DMF [1M] sont disposés dans un schlenk flammé et sous argon. Le mélange est laissé sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation complète et subit trois cycles de gel/dégel sous vide pour en retirer l'oxygène du milieu. Le schlenk est ensuite disposé dans un bain d'huile à 120°C. Après 4h30 la conversion ainsi que la fraction volumique sont vérifiées par analyse RMN d'un échantillon brut.

Le schlenk est plongé dans l'azote liquide pour stopper la réaction. Le brut est dilué dans du THF et le monomère résiduel est retiré par dialyse contre du THF dans un film présentant une taille de pore de 6-8 KDa. Le polymère est ensuite récupéré par évaporation du THF à l'évaporateur rotatif et séché sous vide 24h à 55°C.

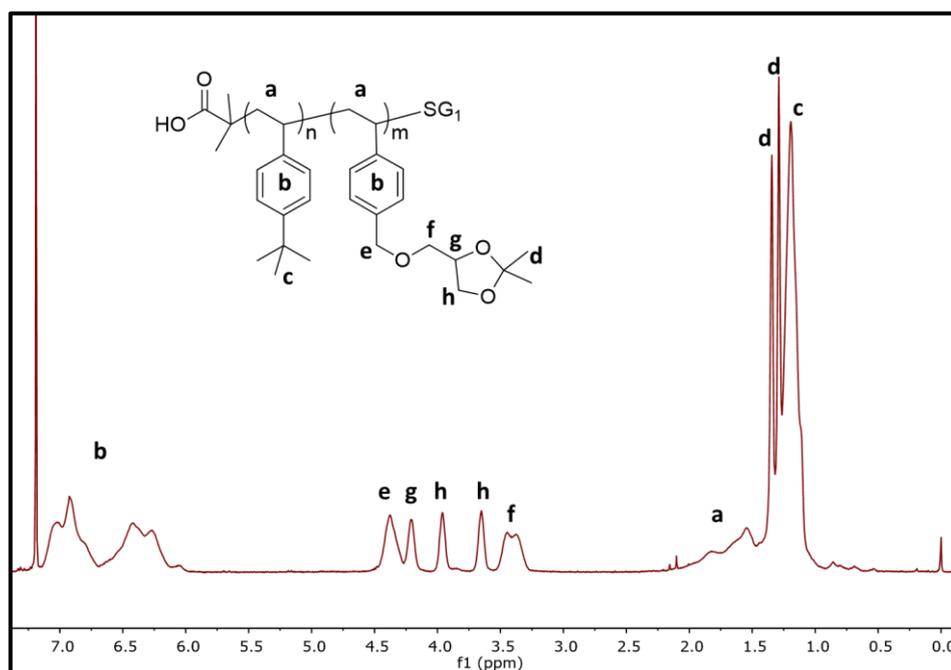
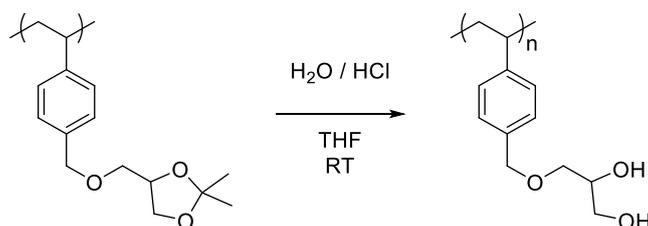


Figure IV-26 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃, 400 MHz) d'un copolymère à blocs PtBS-*b*-PMSS.

VII.2.4. Synthèse des copolymères PtBS-*b*-PMGS par modification chimique



Dans un schlenk, le polymère est dissous dans du THF (1 ml/g). Après dissolution complète, 0.2 ml de HCl/H₂O à 10M sont ajoutés et le mélange est laissé sous agitation pendant 8h.

Le polymère étant extrêmement difficile à précipiter il est disposé dans une poche de dialyse présentant une taille de pore de 6-8 KDa. La poche est hermétiquement scellée et disposée dans un bécher contenant de l'eau distillée sous agitation afin de retirer toutes les traces de sels. Le maximum de solvant est ensuite évaporé à l'évaporateur et le polymère est séché sous vide 24h à 60°C.

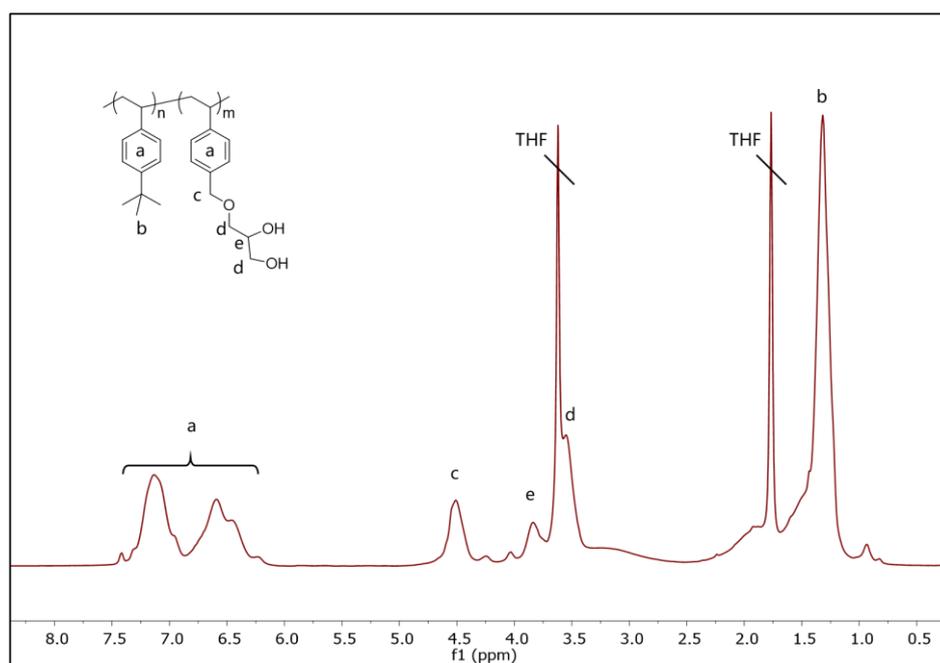


Figure IV-27 : Spectre RMN ¹H (THF-*d*₈, 400 MHz) d'un copolymère à blocs PtBS-*b*-PMGS.

VIII. Références

- (1) Yu, D. M.; Mapas, J. K. D.; Kim, H.; Choi, J.; Ribbe, A. E.; Rzayev, J.; Russell, T. P. Evaluation of the Interaction Parameter for Poly(Solketal Methacrylate)-Block-Polystyrene Copolymers. *Macromolecules* **2018**, *51* (3), 1031–1040. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02221>.
- (2) Liu, F.; Liu, G. Poly(Solketal Methacrylate)-*b*-Lock -Poly(2-Cinnamoyloxyethyl Methacrylate)-*b*-Lock -Poly(Allyl Methacrylate): Synthesis and Micelle Formation. *Macromolecules* **2001**, *34* (5), 1302–1307. <https://doi.org/10.1021/ma0016230>.
- (3) Gudipati, C. S.; Tan, M. B. H.; Hussain, H.; Liu, Y.; He, C.; Davis, T. P. Synthesis of Poly(Glycidyl Methacrylate)-Block-Poly(Pentafluorostyrene) by RAFT: Precursor to Novel Amphiphilic Poly(Glyceryl Methacrylate)-Block- Poly(Pentafluorostyrene). *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29* (23), 1902–1907. <https://doi.org/10.1002/marc.200800515>.
- (4) Chevalier, C. *Polymerisation Radicalaire Controlée Par Les Nitroxydes : Applicabilité Et Développements Nouveaux*, Université de Bordeaux, 2003.
- (5) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091–1098. <https://doi.org/10.1021/ma951138i>.
- (6) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. Polydispersity and Block Copolymer Self-Assembly. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (9), 875–893. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.003>.
- (7) Sipos, L.; Som, A.; Faust, R.; Richard, R.; Schwarz, M.; Ranade, S.; Boden, M.; Chan, K. Controlled Delivery of Paclitaxel from Stent Coatings Using Poly(Hydroxystyrene-*b*-Isobutylene-*b*-Hydroxystyrene) and Its Acetylated Derivative. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (5), 2570–2582. <https://doi.org/10.1021/bm050299j>.
- (8) Copolymers, H. B.; Kanimozhi, C.; Kim, M.; Larson, S. R.; Choi, J. W.; Choo, Y.; Sweat, D. P.; Osuji, C. O.; Gopalan, P. Isomeric Effect Enabled Thermally Driven Self-Assembly of Hydroxystyrene-Based Block Copolymers. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5* (7), 833–838. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.6b00376>.

Chapitre 5

Auto-assemblage en film mince

Etude des morphologies par AFM, essais en gravure et infiltrations de précurseurs métalliques

TABLE DES MATIERES

I. Introduction	235
II. Principe et techniques utilisées	236
II.1 Mise en forme des films.....	236
II.2 Recuit par vapeurs de solvant	237
II.3 Paramètres influençant l'orientation de l'auto-assemblage	241
III. Auto-assemblage des DHS-tBS	246
III.1. Caractérisations AFM des DHS-tBS en films minces.....	246
III.1.1 DHS-tBS1	246
III.1.2 DHS-tBS2	248
III.2. Fabrication de nano-fils de cuivre à partir de DHS-tBS1.....	249
IV. Auto-assemblage des DHS-TMSiS	255
IV.1 Caractérisations AFM des DHS-tBS en films minces.....	256
IV.2 Contraste en gravure UV/O ₃ et masque dur	258
IV.3 Perspectives : Fabrication d'un film nanocomposite organisé SiO ₂ /CuO.....	261
V. Auto-assemblage des tBS-MGS	264
VI. Conclusion	267
VII. Annexes	269
VII.1 Mise en forme et caractérisations.....	269
VII.2 Courbe complète des paramètres d'interaction solvant-polymères	270
VII.3 Analyses AFM de DHS-tBS9	271
VII.4 Analyses AFM de tBS-MGS2 après recuit thermique.....	273
VIII. Références	274

I. Introduction

Dans le cadre de la nanolithographie, l'utilisation de copolymères à blocs repose sur leur auto-organisation sous forme de film mince. En effet, l'auto-assemblage des BCPs permet de former des motifs d'une taille inatteignable par les techniques de photolithographie classique (*cf.* Chapitre 1 partie III.1). Les structures 2D ainsi créées sur le substrat peuvent être utilisées comme des masques permettant le transfert des motifs sur le substrat.¹ Le substrat est lui-même composé de silicium, traditionnellement utilisé pour graver les semi-conducteurs et utilisé par la plupart des groupes de recherche travaillant sur la nanolithographie.²⁻⁴ C'est donc ce type de substrat, qui sera aussi utilisé pour auto-assembler les BCPs présentés dans les chapitres précédents soit les DHS-tBS, DHS-TMSiS et tBS-MGS.

La méthode la plus courante pour créer des films minces de polymère consiste en l'utilisation d'une tournette (*spin-coating*), cette méthode permet de former des films plats dont l'épaisseur dépend de la vitesse de rotation et de la concentration de la solution. Cependant, les chaînes polymère composant les films obtenus juste après ce procédé sont la plupart du temps très désordonnées. Un recuit est donc nécessaire pour permettre aux chaînes polymères de s'ordonner. Ce recuit peut être thermique ou bien se faire par vapeurs de solvant (« *solvent vapor annealing* » ou SVA). Si le copolymère présente une morphologie visible à la surface du film, il peut ensuite être observé par microscopie à force atomique (AFM).

La mise en forme des films mais aussi la méthode de recuit utilisée influent grandement sur l'obtention de morphologies au sein du film. Dans ce chapitre, une première partie se propose de rendre compte de l'importance de la méthode de mise en forme, de recuit mais aussi des conditions rendant possible l'analyse par AFM. Cette méthode de caractérisation a été majoritairement utilisée pour caractériser les auto-assemblages (*cf.* figure V-1).

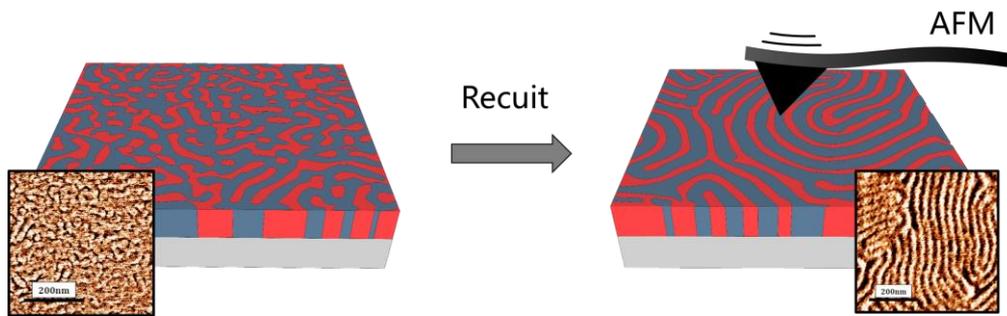


Figure V-1 : Représentation d'un film de copolymère à blocs déposé sur un substrat de silicium et images AFM expérimentales correspondantes avant recuit (à gauche) et après recuit (à droite).

Dans un second temps l'auto-assemblage des DHS-tBS est présenté. En masse, ces BCPs se sont montrés capables de former des structures < 10 nm et il serait intéressant de pouvoir retrouver ces structures sous forme de film mince afin de vérifier leur potentiel en nanolithographie. Toutefois, ce copolymère étant composé de deux blocs organiques, il ne permet pas de former un réseau solide sous gravure (masque dur). Cette formation de masque dur étant néanmoins très intéressante pour permettre le transfert de motif au substrat, il a été proposé d'utiliser la très bonne faculté de complexation du bloc PDHS afin d'y infiltrer un sel métallique $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Le film infiltré, soumis à un rayonnement oxydant UV-ozone (UV/O_3) doit former une phase d'oxyde CuO dans la phase infiltrée ajoutant ainsi la propriété de masque dur à la structure.

Le dibloc DHS-TMSiS porte quant à lui un bloc alkylsilane capable de former un oxyde SiO_2 sous irradiation oxydante.^{5,6} Son auto-assemblage ainsi que le contraste en gravure apporté par l'atome de silice dans la structure sont étudiés dans une troisième partie. La formation d'un matériau de type nanocomposite organisé est ensuite étudié et proposé à titre de perspectives. Ces matériaux peuvent présenter des propriétés uniques et la fabrication d'une double structure SiO_2/CuO organisée est ici rendue possible par l'infiltration de sels métalliques dans le PDHS.

Enfin, les copolymères diblocs tBS-MGS dont le bloc MGS n'a jamais été proposé en auto-assemblage sont présentés dans une dernière partie. Ce bloc a été conçu pour faciliter l'auto-assemblage grâce à la conception d'une chaîne hydrophile moins cohésive.

II. Principe et techniques utilisées

II.1 Mise en forme des films

La méthode la plus commune pour déposer des polymères sur un substrat sous forme de film mince est le spin-coating. La technique du spin-coating consiste à déposer une solution de polymère sur un substrat puis d'entraîner ce dernier en rotation jusqu'à évaporation du solvant. L'épaisseur du film formé est alors fonction de la concentration de polymère dans la solution, de la température, de l'accélération et de la vitesse de rotation.

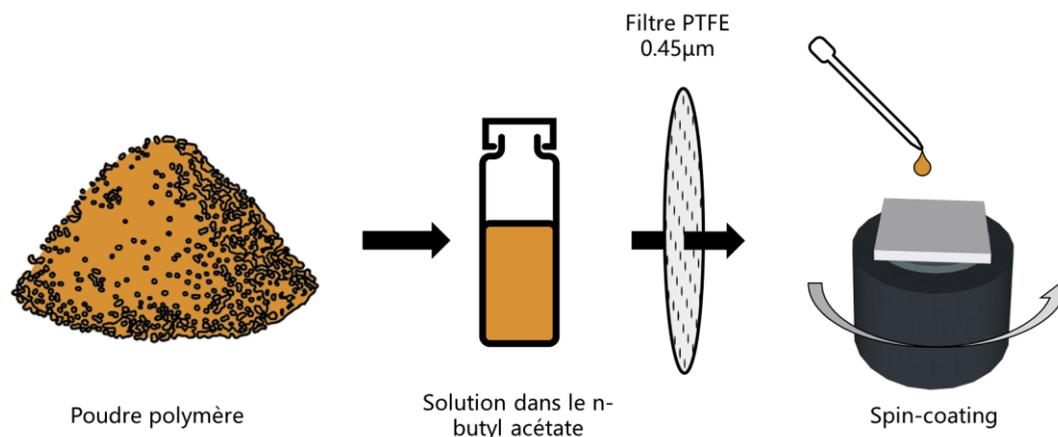


Figure V-2 : Représentation du procédé utilisé pour préparer les films minces de BCPs par spin-coating.

Dans un premier temps, des solutions de copolymère à blocs d'une concentration de 1 à 2% massiques sont préparées dans l'acétate de n-butyle puis filtrées à travers une membrane PTFE 0.45 μm . Les substrats sont des morceaux prédécoupés de plaquette de silicium de 1 cm^2 qui sont lavés par ultrasonification dans l'acétate de n-butyle.

Les films déposés ne présentent la plupart du temps pas de morphologies bien définies après spin-coating. Le système se trouve dans un système métastable et non favorable énergétiquement. Afin de permettre aux chaînes de s'organiser il est nécessaire de leur donner de la liberté de mouvement ; à ces fins, un recuit est effectué sur les films déposés. Le recuit utilisé sera un recuit par vapeurs de solvant (SVA), décrit comme le plus efficace pour les dérivés hydroxystyrène.⁷⁻⁹

II.2 Recuit par vapeurs de solvant

Le recuit par vapeur de solvant est une technique permettant de faciliter la séparation de phase des deux blocs d'un copolymère dibloc en l'exposant à des vapeurs de solvant. Les vapeurs de solvant traversent et gonflent alors le film jusqu'au substrat. La pression de vapeur du solvant est alors un paramètre important contrôlant la vitesse à laquelle est atteinte l'état gonflé. L'état

gonflé offre alors aux chaînes polymère assez de mobilité pour se réarranger grâce aux effets enthalpiques guidant la séparation de phase entre les deux blocs.

La technique de SVA est dite « statique » lorsque la concentration en vapeur n'est pas contrôlée, typiquement un système hermétique d'un volume et d'une température fixes comportant une fiole de solvant et le film à recuire. A noter qu'il existe aussi une autre technique dite « dynamique » consistant à contrôler la pression d'un flux d'azote passant dans le solvant avant d'arriver dans une chambre hermétique contenant le film. Cette dernière méthode présente l'avantage de pouvoir contrôler la pression de vapeur dans la chambre afin de contrôler précisément les conditions de recuit et d'améliorer la répétabilité du procédé. Cependant, plus d'étapes d'optimisation sont nécessaires afin de trouver les bonnes conditions expérimentales (pression de l'azote, proportion N_2/Air), qui peuvent de plus être différentes selon les morphologies visées et leurs dimensions (pitch).

La méthode statique est plus facile à mettre en œuvre mais trouve ses inconvénients dans sa mauvaise répétabilité. En effet, selon le solvant, la pression de vapeur saturante peut être très différente et il est donc difficile de comparer les effets de deux solvants différents sur l'auto-assemblage. De plus, les volumes de la chambre et de solvant présent dans la fiole, en plus de la température ambiante, jouent aussi sur les conditions expérimentales.

Dans le cadre de cette étude destinée à démontrer la faisabilité de l'auto-assemblage des copolymères préparés, c'est la méthode statique qui a été utilisée. Malgré ses inconvénients, notamment basés sur un manque de contrôle de l'auto-assemblage, sa simplicité de mise en œuvre est un grand avantage pour étudier la séparation de phase des copolymères synthétisés. Les films sont simplement déposés dans un récipient hermétique d'un volume $\sim 50 \text{ cm}^3$ contenant une fiole d'environ 4 cm^3 remplie du solvant de recuit.

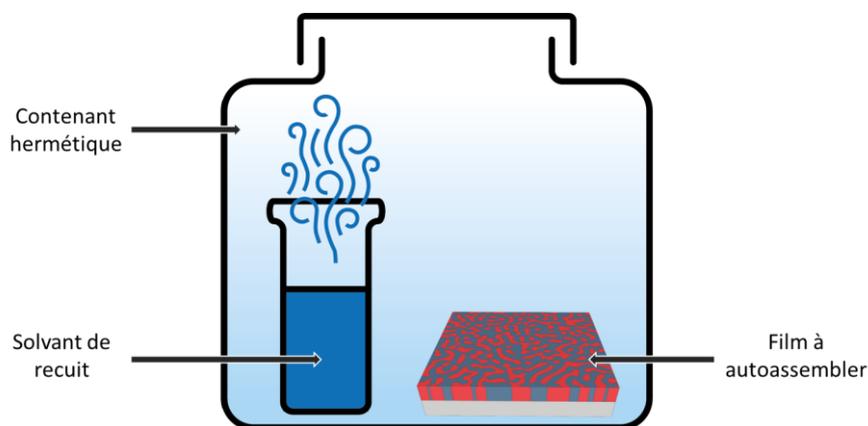


Figure V-3 : Représentation du procédé de recuit par vapeurs de solvant.

Le choix du solvant est délicat car ce dernier doit permettre de gonfler le polymère tout en ne faisant pas démouiller le film. En effet, le solvant peut modifier l'adhésion du film polymère sur le substrat et mener à une rétraction du film, créant des zones de démouillage macroscopiques. Concernant la solubilité, le solvant peut être soit neutre pour chacun des blocs c'est-à-dire solvant des deux, soit légèrement préférentiel pour l'un (si un des deux blocs est plus cohésif) afin que l'état gonflé soit homogène. Si le solvant est trop préférentiel pour l'un des deux blocs alors ce dernier gonflera plus que le second, en résultera une variation de sa fraction volumique. Une variation trop importante pourrait alors mener à la formation d'une structure éloignée de celle obtenue sur ce même copolymère en masse *i.e.* la structure définie en SAXS.

Afin d'étudier la préférence des blocs avec un solvant en particulier il est possible d'utiliser les paramètres de solubilité des solvants et des polymères (δ) (cf. chapitre 1 partie VI.2.1) pour calculer le paramètre d'interaction polymère-solvant (χ). Une valeur élevée de ce paramètre est synonyme d'une mauvaise solubilité du polymère dans le solvant, χ est ici aussi la somme de deux composantes entropique et enthalpique (cf. équation V.1).

$$\chi = \chi_H + \chi_S$$

Équation V-1 : Définition du paramètre d'interaction χ en fonction de ses deux composantes enthalpique (χ_H) et entropique (χ_S).

Avec χ_H une composante enthalpique des interactions polymère-solvant et χ_S une contribution entropique. χ_S est souvent pris comme une constante égale à 0.35 ± 0.1 et n'intervient pas sur la solubilité, considérée comme atteinte lorsque $\chi_H < 0.5$.¹⁰ La relation entre χ_H et δ est donnée par l'équation V.2.

$$\chi_H = \frac{V_m}{RT} (\delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{polymère}})^2$$

Équation V-2 : Composante enthalpique du paramètre d'interaction en fonction des paramètres de solubilité.

Avec V_m le volume molaire du solvant (en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ cm}^3 \cdot \text{MPa} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), T la température en K et δ_{solvant} et $\delta_{\text{polymère}}$ les paramètres de solubilité du solvant et du polymère. La figure V-4 présente le paramètre d'interaction χ_H calculé par l'équation V-2 pour chaque homopolymère en fonction du paramètre de solubilité

pour sept solvants. La courbe de tendance est une fonction polynomiale d'ordre 2 basée sur 17 points (courbe complète en annexe partie VII.2).

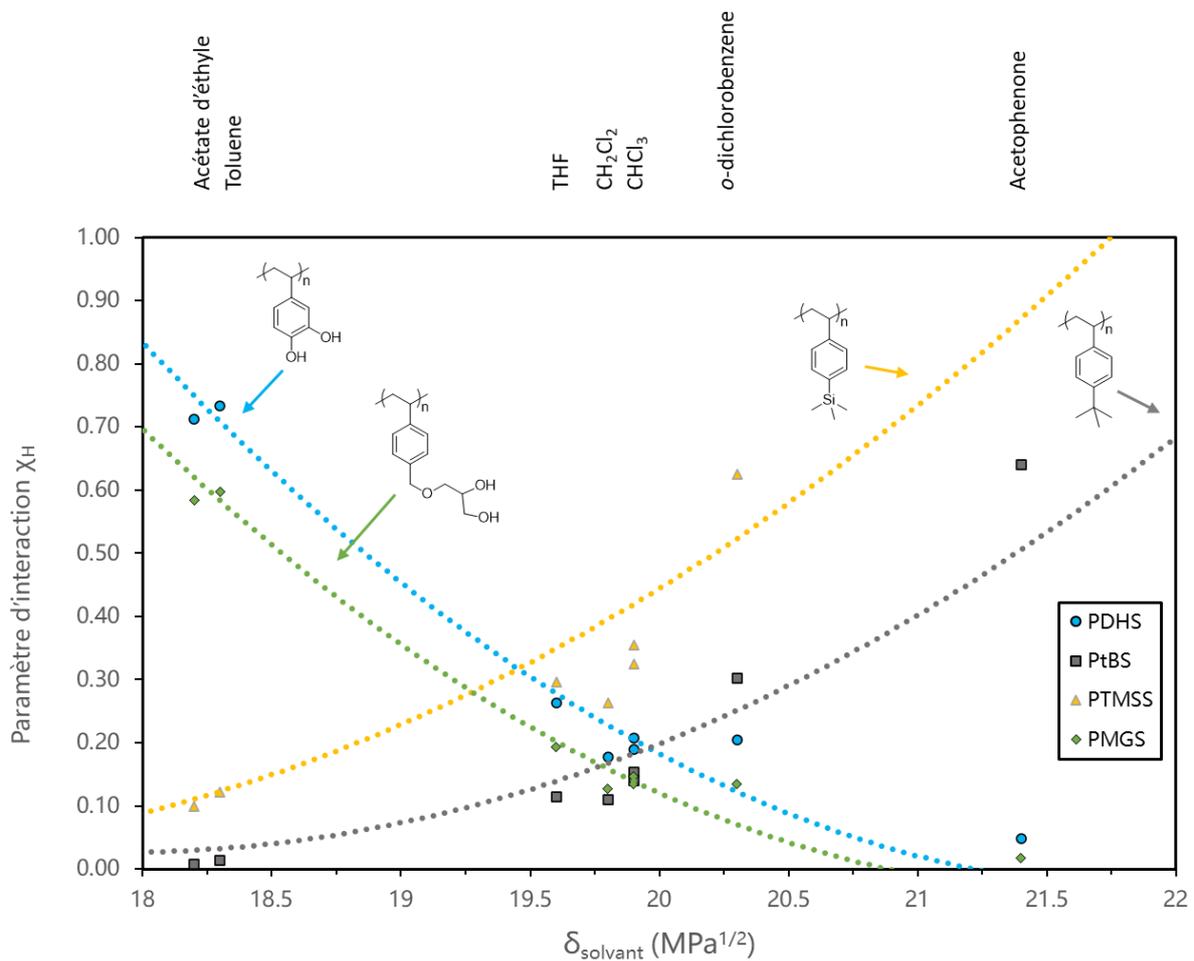


Figure V-4 : Paramètre d'interaction polymère-solvant en fonction du paramètre de solubilité du solvant pour plusieurs solvants et pour les 4 blocs étudiés. En pointillé la courbe de tendance sous forme d'un polynôme de degré 2.

En règle générale, des paramètres de solubilité δ_{solvant} élevés sont synonymes d'une plus grande hydrophilie ou d'une polarité plus élevée. Ces solvants polaires ou porteurs de liaisons H présentent de faibles pressions de vapeurs saturantes et sont donc peu efficaces lors d'une étape de SVA à température ambiante. En effet, une faible pression de vapeur gonflera moins le film et les chaînes auront alors moins de liberté de mouvement pour s'auto-assembler. C'est pourquoi la figure V-4 se concentre sur la zone $18 < \delta_{\text{solvant}} < 22 \text{ MPa}^{1/2}$ qui réunit les solvants les plus courants en SVA mais aussi les plus neutres pour chacun des blocs.

Dans cette zone et pour les blocs polaires (PDHS et PMGS), il est possible d'observer une baisse de χ_H quand δ_{solvant} augmente. Cette baisse du paramètre d'interaction montre une meilleure compatibilité entre les polymères et les solvants à haut paramètre de solubilité et donc les plus polaires. A l'inverse, pour les blocs non polaires (PtBS et PTMSS) le paramètre d'incompatibilité augmente avec la hausse de la polarité des solvants. Il est considéré que la miscibilité est atteinte lorsque $\chi_H < 0.5$ mais seuls les points d'intersection entre les courbes de deux homopolymères montrent une interaction neutre entre le solvant et les deux blocs polymères correspondants.

Bien sûr cette méthode d'estimation n'est pas directement corrélée à la miscibilité des blocs avec les vapeurs de solvants lors du recuit. Par exemple, le volume molaire intervenant dans la relation est celui du solvant liquide et non pas en phase vapeur d'où l'importance de la pression de vapeur saturante du solvant. Néanmoins elle permet d'estimer la préférence d'un solvant avec un des blocs composant le copolymère.

Lorsque le recuit a été effectué, les films sont analysés par microscopie à force atomique (AFM), une analyse de la surface du film, afin d'en déterminer la morphologie.

II.3 Paramètres influençant l'orientation de l'auto-assemblage

Les films formés sont analysés par AFM, une méthode d'analyse ayant l'avantage d'être rapide et facile à mettre en œuvre au sein du laboratoire, mais avec pour inconvénient de n'analyser que la surface du film formé. L'auto-assemblage doit donc y être visible.

Par exemple lors de l'auto-assemblage d'un copolymère à blocs *A-b-B* formant des lamelles, celles-ci peuvent se présenter parallèlement à la surface ou bien perpendiculairement (figure V-5). Si les deux blocs de ce copolymère dibloc ne présentent pas d'interactions préférentielles avec le substrat ni avec l'atmosphère ambiante alors les lamelles se formeront perpendiculairement à la surface (figure V-5 (a)). Cependant si un des deux blocs présente plus d'interaction avec l'atmosphère de recuit, alors les lamelles peuvent être normales à l'interface substrat / polymère mais apparaître parallèles à la surface afin de maximiser ces interactions (figure V-5 (b)). Enfin, si le bloc A présente à la fois une interaction préférentielle avec le substrat et la surface libre alors ces lamelles peuvent être entièrement parallèles (figure V-5 (c)). A noter que ce dernier mouillage peut être symétrique *i.e.*, A mouille les deux interfaces ou bien asymétrique où A mouille une des interface et B la seconde.

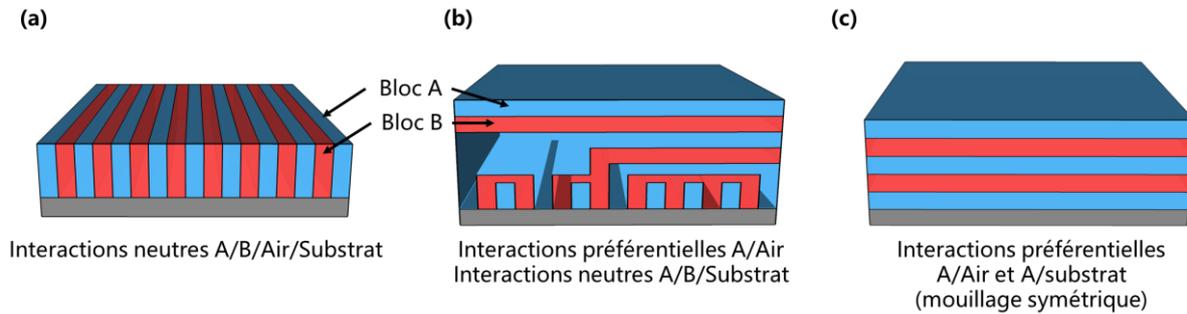


Figure V-5 : Représentation de morphologies lamellaires d'un copolymère dibloc *A-b-B* dans le cas où (a) il n'y a pas d'interactions préférentielles et (b) *A* présente une interaction préférentielle avec l'atmosphère de recuit et (c) *A* présente une interaction préférentielle avec le substrat et l'atmosphère.

Le paramètre clé décrivant ces interactions est la différence d'énergie de surface (γ) entre chaque bloc du copolymère mais aussi entre le substrat et l'atmosphère ambiante. Sur le substrat, les effets de l'énergie de surface peuvent être vus comme un champ se propageant du substrat jusqu'à la surface, un auto-assemblage perpendiculaire peut donc se propager depuis le substrat dans l'épaisseur du film.¹¹ Cependant, Nakatani *et al.* ont observé que l'effet de neutralité pouvait aussi se propager à partir de la surface libre du film.¹² Ils ont observé que la perpendicularité sur l'auto-assemblage d'un BCP à χ élevé pouvait se propager jusqu'à $7 L_0$ de profondeur avant que l'effet du substrat ne crée des défauts. En général, sur l'interface libre l'orientation est guidée par la tension de surface (énergie de surface) des blocs, avec le polymère présentant la plus faible tension de surface se dirigeant préférentiellement vers la surface.

Le cas du PS-*b*-PMMA est un exemple de BCP réunissant toutes les conditions pour s'orienter de façon perpendiculaire au substrat. Les deux polymères présentent des énergies de surface très similaires de 40.7 mJ/m² pour le PS et 41.7 mJ/m² pour le PMMA. Malgré cette très faible différence, la polarité des substrats de silicium les rend légèrement préférentiels au PMMA à cause de la fine couche d'oxyde Si-OH à leur surface. La neutralité à cette interface est en général obtenue en recouvrant le substrat d'un copolymère statistique PS-*r*-PMMA.¹³ Pour l'interface libre, la faible différence entre les énergies de surface des blocs, bien que faible, est suffisante pour être préférentielle au PS grâce à son E_s plus faible. La neutralité est atteinte en effectuant un recuit à 170-230°C, températures auxquelles la tension de surface est égalisée pour les deux blocs en plus d'être au-delà des T_g des deux blocs, donnant au passage plus de liberté aux chaînes pour s'organiser. Toutes ces caractéristiques offrent au PS-*b*-PMMA la

possibilité de s'auto-assembler grâce à un recuit thermique. Cependant et comme déjà discuté, ce BCP présente un paramètre d'interaction très faible ($\chi = 0.03$). En général les copolymères à blocs présentant de grands χ impliquent deux polymères très différents chimiquement et donc souvent de fortes différences d'énergies de surface.¹⁴ De plus, les Tg des blocs ne doivent pas être trop élevées afin d'atteindre un état quasi-liquide ($T^\circ > T_g$) sans détériorer les BCPs. Cette dernière caractéristique n'a justement pas pu être atteinte avec le PDHS qui affiche une Tg > 160°C et qui peut montrer des signes de réticulation si le polymère est chauffé au-delà. Pour ces derniers, le recuit par SVA est une alternative plus intéressante.

Cependant, l'utilisation de SVA pour recuire les films rend la situation autrement plus complexe. Le solvant peut, par exemple, présenter une interaction préférentielle avec un des blocs à la surface du film, menant à un auto-assemblage parallèle. De plus, un gonflement différencié des blocs peut modifier le ratio volumique et donc agir sur la morphologie. Enfin, les interactions entre le solvant et le substrat peuvent modifier les tensions de surface et mener à des effets de démouillage.

Ces énergies de surface ont été mesurées, pour chaque bloc de cette étude, en utilisant un goniomètre. Un film d'homopolymère est déposé sur un substrat de silicium par spin-coating puis les angles de contact formés par des gouttes de trois liquides (eau déionisée, diiodométhane et éthylène glycol) déposées sur le film sont mesurés. Ces angles de contact mesurés entre les gouttes de liquide et le film polymère permettent de calculer l'énergie de surface du polymère correspondant.¹⁵ Il faut toutefois noter que la mesure des énergies de surface de PDHS et PMGS n'a pas pu être effectuée avec l'éthylène glycol, ce dernier mouillant trop la surface. Pour ces derniers, la valeur est donc issue de deux liquides seulement, ce qui incite à rester prudent sur les valeurs proposées. Les résultats de ces mesures sont présentés tableau V-1.

Polymère	PDHS	PtBS	PTMSS	PMGS
Energie de surface (mN/m ²)	65.8	30.3	34.1	74

Tableau V-1 : Energies de surface des blocs polymères utilisés dans ces travaux, calculées par goniométrie.

Dans le cas des copolymères à blocs présentés dans cette étude, les paramètres d'interaction élevés eux-mêmes menant à de grandes différences d'énergies de surface en plus de l'utilisation

d'un recuit par vapeurs de solvant amènent un faible contrôle de l'auto-assemblage. Ce dernier doit cependant demeurer visible à la surface du film pour être analysé par AFM. Plusieurs cas de figure peuvent alors se présenter.

La figure V-6 présente différentes orientations de morphologies lamellaires et cylindriques. Les orientations perpendiculaires (*i.e.*, normales à la surface) présentent toutes deux blocs différents sur la surface et peuvent donc être visibles par AFM. Par contraste, sur les morphologies lamellaires présentant un mouillage préférentiel pour un bloc, une orientation parallèle à la surface sera difficilement observable par AFM. Pour les morphologies cylindriques par contre, une orientation parallèle ne sera pas visible seulement si l'un des blocs mouille très préférentiellement la surface. Ces derniers peuvent néanmoins être visibles en jouant sur l'épaisseur du film.

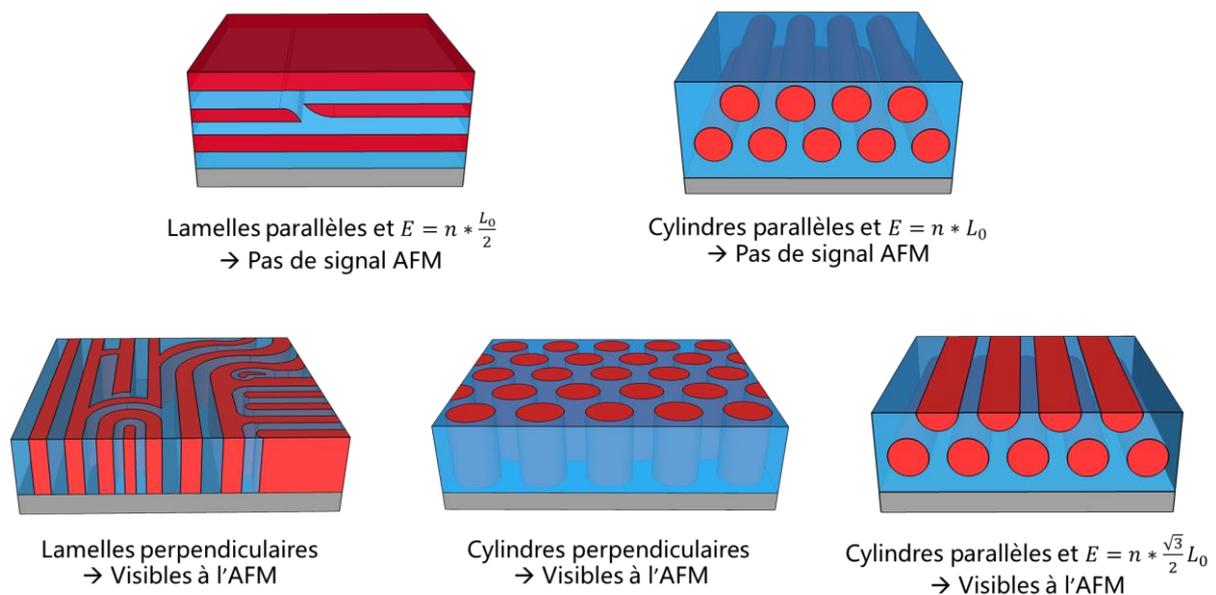


Figure V-6 : Représentation des structures lamellaires et cylindriques selon une orientation parallèle (invisible à l'AFM) et perpendiculaire. Avec E l'épaisseur du film et L_0 la période du réseau.

L'analyse de l'auto-assemblage par AFM se fait en mode « tapping ». Ce mode consiste à faire vibrer une pointe AFM au contact du film à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Deux types d'images sont ensuite intéressantes à analyser, l'image « height » qui reproduit la topographie du film et l'image dite « phase ». En phase, la différence de composition des deux blocs leur procurant une « dureté » différente, le signal retourné par la pointe présentera un retard de phase si le premier bloc sur lequel elle a rebondi « amorti » plus la pointe que le second. Une différence de comportement viscoélastique entre les deux blocs

polymères est donc indispensable afin de pouvoir observer les morphologies sans traitement de type gravure sélective. A noter que parfois, même sur un film plat, les structures peuvent aussi être visibles sur les images topographiques du film. En effet, la différence entre les énergies de surface entraînant un effet de capillarité lors des phases pseudo-liquide (au-dessus de la T_g / polymère gonflé par le solvant), une différence de hauteur entre les deux phases peut se former et donc être visible en topographie.

Pour diriger l'auto-assemblage perpendiculairement, plusieurs techniques sont proposées dans la littérature. La plus simple consiste à jouer sur l'épaisseur du film, cet effet a déjà été utilisé afin de diriger une orientation verticale de cylindres.^{4,16}

L'auto-assemblage de lamelles s'orientant perpendiculairement n'est quant à lui que peu sensible à l'épaisseur du film. C'est pourquoi d'autres techniques proposent de modifier chimiquement les interfaces afin de rendre les rendre neutres pour les deux blocs. Pour l'interface polymère / substrat, greffer sur le substrat une sous-couche polymère neutre pour les deux blocs permet de le forcer à s'organiser selon la normale au substrat si l'interface libre (polymère / air) est neutre, c'est notamment la technique utilisée pour le PS-*b*-PMMA.^{17,18} Dans le cas où l'interface libre impose un mouillage préférentiel, en plus d'une sous couche, il est possible d'utiliser une surcouche (« top coat »), prenant le BCP en « sandwich ». Ce dernier, alors pris dans des interfaces neutres sur ses deux faces, s'organisera alors perpendiculairement par rapport au substrat. La surcouche est ensuite retirée à l'aide d'un plasma ou d'un rinçage sélectif.^{6,19}

Un recuit par micro-ondes a aussi montré son efficacité pour auto-assembler très rapidement les dérivés carbohydrates.³ Dans le cas de l'utilisation de SVA, l'interface libre étant entourée d'une atmosphère de solvant il est possible de sélectionner précisément les solvants ou, dans le cas de mélange leurs ratios, afin de rendre l'interface libre neutre pour les deux blocs.^{2,20-22}

Dans le cadre de l'étude des copolymères à blocs synthétisés au cours de ces travaux, il n'a pas été possible de diriger l'auto-assemblage afin de contrôler spécifiquement l'orientation des morphologies lamellaires et cylindriques. Les fortes différences d'énergies de surface mènent principalement à des lamelles et cylindres parallèles à la surface. Les copolymères à blocs DHS-tBS, DHS-TMSS et tBS-MGS présentés dans les chapitres précédents ont cependant tous pu être étudiés en auto-assemblage, les résultats sont présentés dans les parties suivantes.

III. Auto-assemblage des DHS-tBS

Cette partie présente l'auto-assemblage en film mince des copolymères à blocs PDHS-*b*-PtBS (DHS-tBS) dont la structure est représentée figure V-7.

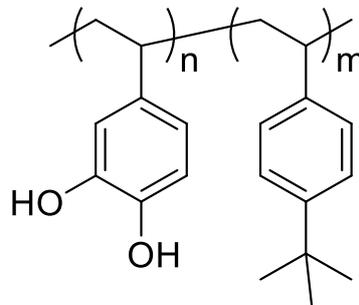


Figure V-7 : Structure chimique des copolymères à blocs DHS-tBS

Les DHS-tBS sont tout d'abord mis en forme, recuits par vapeurs de solvant puis analysés par AFM. Cette partie est détaillée pour les trois copolymères auto-assemblés afin de bien comprendre les phénomènes rencontrés (mouillage d'un bloc sur la surface ou gonflement préférentiel). Puis, grâce aux interactions dipolaires apportées par les groupements catéchols, des ions cuivre sont complexés de façon spécifique sur le bloc PDHS, et le film est gravé par irradiation UV/O₃ afin de fabriquer un réseau d'oxyde de cuivre dans la phase PDHS. Ce réseau démontrerait la possibilité d'utiliser la complexation spécifique sur le PDHS pour créer un masque dur.

III.1. Caractérisations AFM des DHS-tBS en films minces

III.1.1 DHS-tBS1

Une solution de DHS-tBS1 est préparée puis filtrée. Le film est ensuite mis en forme par spin-coating puis recuit par SVA avant analyse par AFM. Des essais préliminaires ont permis d'optimiser les conditions de mise en forme qui sont fixées à :

- Solution de 1% dans l'acétate de n-butyle
- Vitesse de rotation du spin-coater à 3000 rpm
- SVA dans un mélange THF/Toluène 1 :1 pendant 20 min

Les propriétés de DHS-tBS1 sont rassemblées dans le tableau V-2. Ce tableau reprend les principales caractéristiques, déjà présentées dans le chapitre 2 en y ajoutant la période mesurée par AFM, calculée par transformée de Fourier à partir d'une image de 4 μm². Il est courant que

cette valeur soit supérieure à la période mesurée par SAXS car les domaines peuvent gonfler suite au recuit par SVA.

BCP	$M_{n, GPC}$ (kg/mol)	\bar{D}	Vol. Fract PDHS/PtBS	Morphologie (SAXS)	L_0 SAXS (nm)	L_0 AFM (nm)
DHS-tBS1	28.8	2	29/71	Lam	44	47.5

Tableau V-2 : Rappel des propriétés de DHS-tBS1 additionnées de L_0 mesuré par AFM.

Les images AFM en topographie et en phase des structures obtenues sont présentées sur la figure V-8. Ces images montrent la formation de cylindres parallèles à la surface mais aussi d'îlots de mouillage préférentiel (marqué en pointillés verts). Le PtBS étant le polymère présentant la plus faible énergie de surface en plus d'être la phase majoritaire il est très probable qu'il compose cette couche de mouillage.²

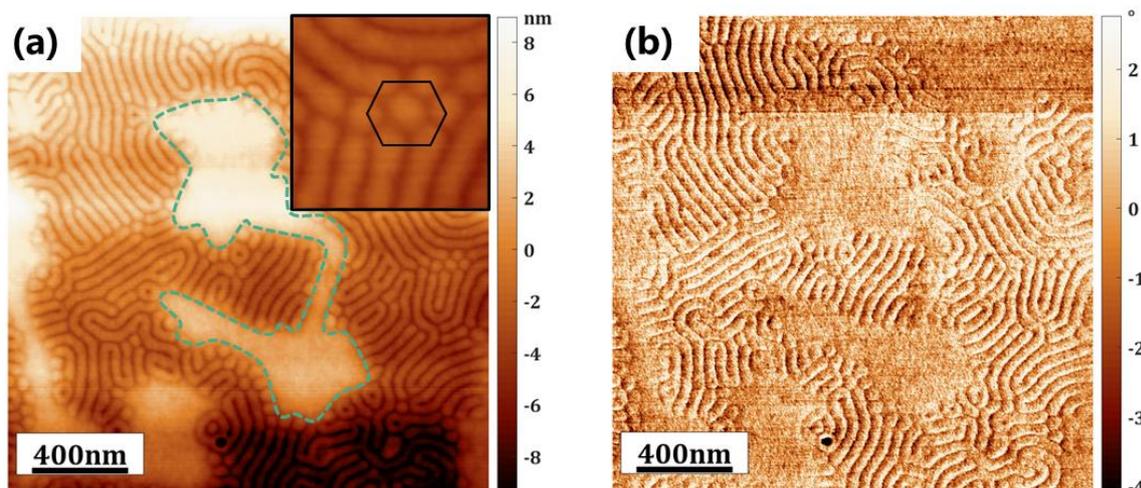


Figure V-8 : Images AFM (a) en topographie et (b) en phase du DHS-tBS1 après spin-coating à 3000rpm et SVA THF_{50%}/Tol_{50%}.

La formation de cylindres semble contraire à la mesure SAXS qui présente bien un spectre de diffusion de lamelles. Le solvant utilisé pour recuire le polymère est un mélange 1 :1 en volume de THF et de toluène qui a montré un recuit efficace tout en limitant le démouillage observé lors de recuit par THF pur. Cependant, la pression de vapeur saturante du THF (0.2 bar à 296K) étant bien plus élevée que celle du toluène (0.034 bar à 296K), il est possible que ce dernier soit responsable du gonflement du film de manière prépondérante.

Le paramètre d'interaction THF-PtBS ($\chi_{\text{THF-PtBS}} = 0.11$) est plus bas que celui du couple THF-PDHS ($\chi_{\text{THF-PDHS}} = 0.26$), ce qui montre une meilleure solubilité du THF avec le PtBS (cf. figure V-4). Le BCP, présentant déjà une fraction volumique $V_{\text{fPtBS}} = 0.71$, voit ce bloc encore plus gonflé que le PDHS, le changement de volume résultant lui permet de passer d'une structure lamellaire à cylindrique via une transition ordre-ordre. Ceux-ci sont visibles à certains endroits du film où ils apparaissent partiellement perpendiculaires. Un de ces endroits est représenté sur le coin supérieur droit de la figure V-8 (a).

III.1.2 DHS-tBS2

DHS-tBS2 (cf. tableau V-3) étant assez similaire, il a été assemblé dans les mêmes conditions que DHS-tBS1 soit :

- Solution de 1% dans l'acétate de n-butyle
- Vitesse de rotation du spin-coater à 3000 rpm
- SVA dans un mélange THF/Toluène 1 :1 pendant 20 min

BCP	M_{nGPC} (kg/mol)	\bar{D}	Vol. Fract PDHS/PtBS	Morphologie (SAXS)	L_0 SAXS (nm)	L_0 AFM (nm)
DHS-tBS2	(15.5)	1.7	37/63	Lam	34	38

Tableau V-3 : Rappel des propriétés de DHS-tBS2 additionnées de L_0 mesurée par AFM.

La figure V-9 montre les images en topographie (a) et en phase (b) après recuit par vapeur de solvant. Ces images montrant une moins bonne résolution en topographie et en phase, les films sont donc gravés par une irradiation oxydante UV/O₃ afin d'en augmenter la résolution. Cette irradiation a pour effet de dégrader les premiers nanomètres de film en surface. Les films sont ensuite lavés par sonication dans un bain d'eau distillée puis analysés par AFM. Les images obtenues après 2 minutes de gravure sont présentées figure V-9 (c) et (d). Les structures deviennent ainsi beaucoup plus visibles, notamment en topographie.

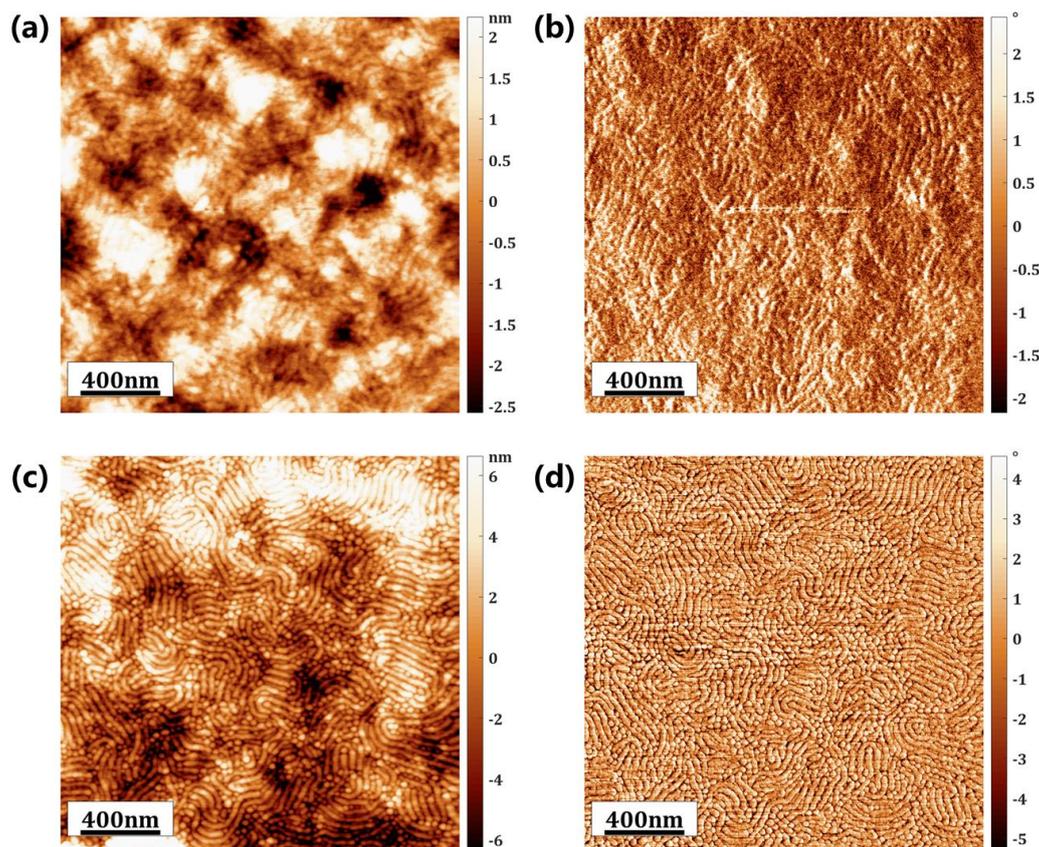


Figure V-9 : Images AFM $1\mu\text{m}^2$ de DHS-tBS2 après recuit SVA THF_{50%}-Toluène_{50%}
 (a) image topographique et (b) image phase. Après irradiation UVO₃ 2min (a) topographie et (b) Phase.

Ici aussi, l'obtention de structures cylindriques peut s'expliquer par le fait que le polymère présente une fraction en PtBS de 0.63 : de la même façon que pour DHS-tBS1 le bloc PtBS gonfle plus que le PDHS et une transition ordre-ordre à lieu lors du recuit.

DHS-tBS9 dont la figure de diffusion SAXS a été discuté dans le chapitre 2 a pu être analysé par AFM et a présenté des morphologies dont la période est inférieure à 10 nm. Les images, qui pourrait correspondre à une morphologie gyroïde ne permettent cependant pas de prouver la formation d'une structure si complexe. L'étude DHS-tBS9 est présentée en annexe partie VII.3.

III.2. Fabrication de nano-fils de cuivre à partir de DHS-tBS1

L'analyse par AFM des films après recuit a démontré la possibilité de créer des motifs à partir des structures auto-assemblées, pouvant servir de masque sur les substrats. Cependant, pour être utilisés efficacement en nanolithographie, les deux blocs doivent présenter un contraste de gravure *i.e.*, une résistance différenciée face à la gravure. Des tests de gravure ont été effectués

en utilisant une irradiation oxydante UV/O₃ sur des films d'homopolymères PtBS et PDHS, en mesurant l'épaisseur du film à l'aide d'un réflectomètre à différents temps d'irradiation, les résultats sont illustrés sur la figure V-10.

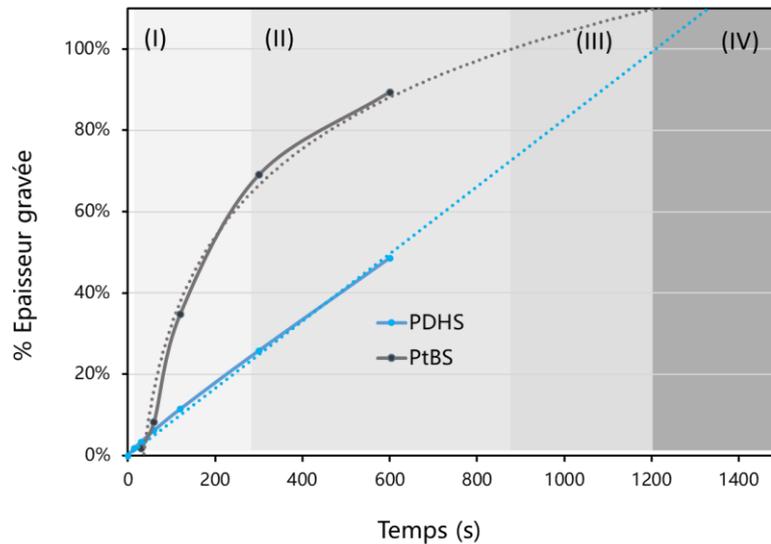


Figure V-10 : Pourcentage d'épaisseur gravée en fonction du temps de gravure par irradiation UV/O₃.

Sur la figure, quatre phases sont observables pour le PtBS : (I) Le *tert*butylstyrène est rapidement gravé sous l'effet de l'irradiation. (II) Une courbure apparaît alors, celle-ci est issue de la coexistence de dégradations du polymère et de réactions de réticulation issues de la création de radicaux par le rayonnement UV.²³ Au fur et à mesure de l'irradiation les réactions de réticulation rendent en effet le film plus résistant face au rayonnement. (III) Le PtBS est totalement éliminé après ~900s de gravure et (IV) le PDHS est gravé après ~1200s, le film est alors totalement gravé.

Par contraste avec le PtBS, le PDHS propose un comportement en gravure linéaire. Ce polymère est largement étudié dans la littérature dans le cadre de son utilisation en tant que résine photosensible pour la lithographie²⁴⁻²⁶ ; où l'application requiert effectivement un comportement linéaire en gravure.²⁷

La figure V-10 montre qu'au cours de la phase (III) il est possible de conserver seulement la phase PDHS. Un contraste en gravure inhérent aux deux blocs est donc déjà présent dans le copolymère. Cependant, afin d'apporter une réelle propriété de masque dur pour permettre un transfert de motif, il est possible d'infiltrer préférentiellement des précurseurs métalliques dans

une des deux phases.^{28,29} L'infiltration sélective dans une des deux phases peut aussi permettre de fabriquer des nanostructures d'oxydes tels que des nanofils.^{30,31}

Ici, la présence de groupements catéchols a été vue comme une opportunité de complexer spécifiquement des ions métalliques dans la phase PDHS. Ainsi DHS-tBS1 a été infiltré par des sel de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ puis soumis à irradiation UV/ O_3 pour oxyder les ions cuivre. Ce BCP a été choisi car ayant présenté un grand L_0 et une bonne répétabilité, il est plus facile d'analyser les structures finales par AFM et SEM.

Après auto-assemblage de DHS-tBS1, l'étape d'infiltration consiste à déposer sur le film une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans l'éthanol (1%/w/w). Le substrat est ensuite mis en rotation par spin-coating jusqu'à évaporation complète de l'éthanol puis succinctement rincé dans l'eau distillée puis séché. Le film est ensuite gravé à l'UV/ O_3 afin de retirer les parties organiques du copolymère. Le principe d'infiltration et de gravure de DHS-tBS1 est représenté figure V-11.

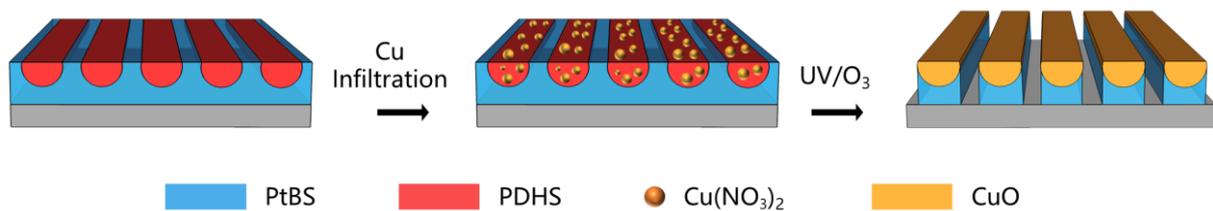


Figure V-11 : Représentation du procédé d'infiltration de sels $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et gravure pour former le réseau solide.

La figure V-13 présente les images topographiques de DHS-tBS1 sans infiltration (**a**, **b**, **c**), et après infiltration des sels de cuivre (**d**, **e**, **f**) à différent temps d'irradiation UV/ O_3 . Sur les films non infiltrés, après 4 minutes (**b**) les structures apparaissent avec un peu plus de contraste et des cylindres debout apparaissent ce qui semble démontrer la dégradation des premières couches du film. Après 15 minutes de gravure (**c**), plus aucune structure n'est visible et le film semble avoir été éliminé du substrat. Le profil de gravure en UV/ O_3 suggère cependant que la structure est entièrement éliminée après 21 minutes. En ce sens, il est possible de suggérer que des effets thermiques participent à la destruction du film au fur et à mesure de la gravure.

Dans le cas des films infiltrés, le maintien d'un contraste semble montrer une infiltration sélective dans une des deux phases, supposément dans le PDHS (*cf.* figure V-12 (**d**)). Après gravure 4 min (**e**) et 15 min (**f**) la structure reste intacte ce qui semble bien démontrer l'infiltration et la formation d'un réseau solide dans la phase PDHS.

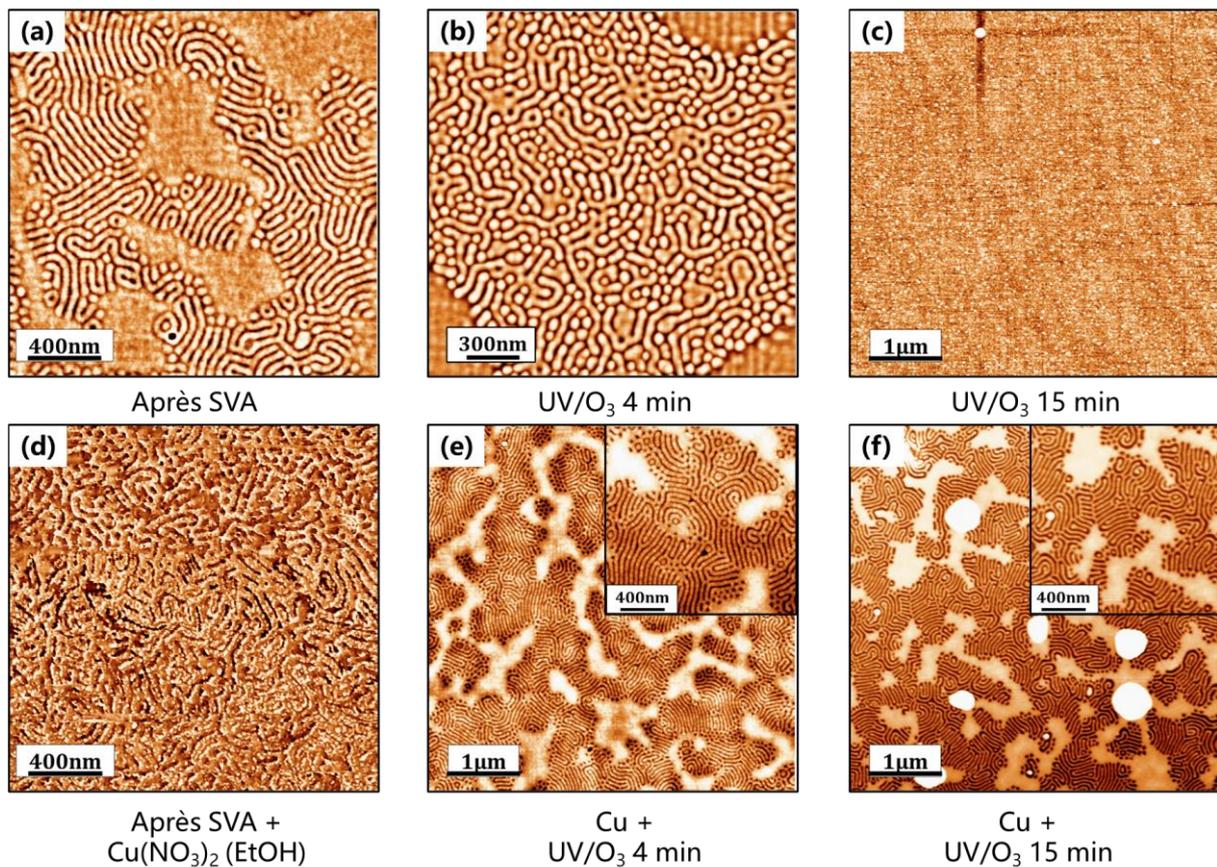


Figure V-12 : Images AFM topographiques de DHS-tBS1 (a, b, c) sans infiltration et (c, d, e) avec infiltration de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ dans le PDHS à différents temps de gravure..

Sur les images SEM figure V-13 la structure apparaît aussi beaucoup plus claire après infiltration et gravure que dans le cas du BCP non infiltré grâce aux différences de densités électroniques apportées par le cuivre.

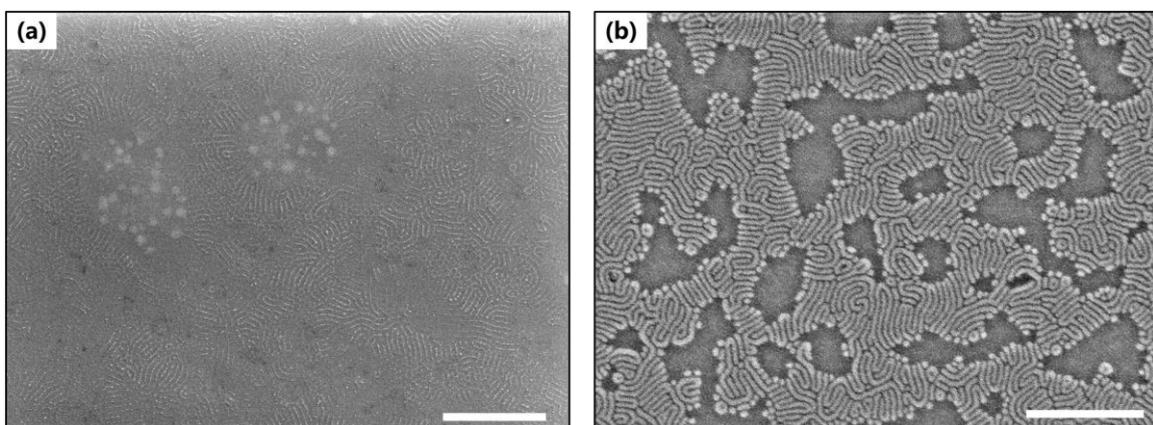


Figure V-13 : images SEM de DHS-tBS (a) sans Cu et (b) avec Cu gravé 15 minutes. Les barres blanches représentent $1\mu\text{m}$.

Une analyse profilométrique est aussi réalisée sur les images AFM figure 13 (a) et (f), cf. figure V-14. Le film après recuit par solvant montre une différence de topographie moyenne d'environ 2 nm. Cette différence entre les deux phases du BCP sans infiltration est due aux gonflements différenciés de chacun des domaines lors du recuit par solvant.

Après traitement UV/O₃ pendant 15 min, dans le cas d'un copolymère non infiltré il a été précédemment montré que la structure était détruite. Sur un film infiltré au contraire, seul le PtBS est entièrement gravé et la topographie montre une différence d'environ 6 nm qui est donc attribuée à l'épaisseur de la couche d'oxyde de cuivre.

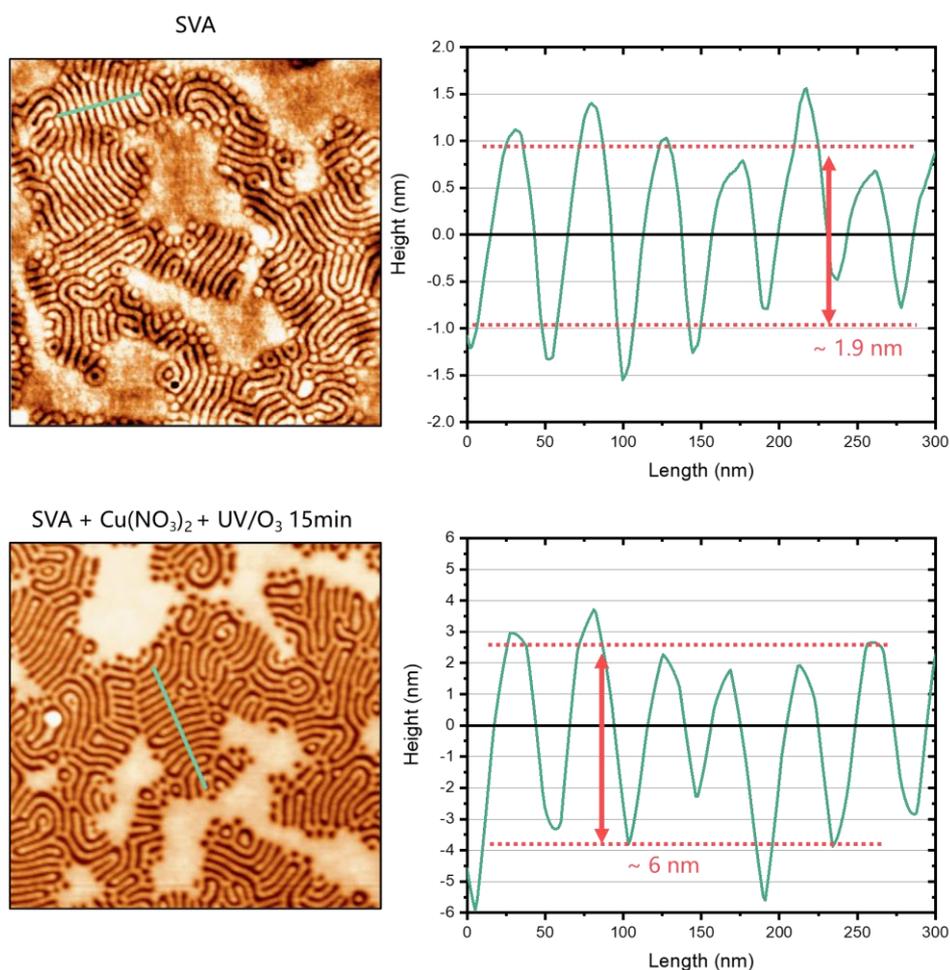


Figure V-14 : Analyse profilométrique des images AFM topographiques de DHS-tBS1 après SVA (en haut) et après infiltration et gravure UV/O₃ 15 min (en bas).

Afin de confirmer l'infiltration du cuivre dans la structure, une analyse par spectrométrie photoélectronique aux rayons X (XPS), permettant d'analyser la chimie de surface d'un échantillon, est effectuée sur le film. Cette analyse consiste à irradier l'échantillon avec un rayonnement X qui « arrache » les électrons de cœur des atomes composant l'échantillon. L'énergie d'un électron émis permet de remonter à l'élément auquel ce dernier était lié. L'analyse du film infiltré et gravé doit donc présenter la signature d'atomes de cuivre. La figure V-15 présente les analyses XPS de deux films de DHS-tBS1, avec et sans infiltration de Cuivre et tous deux gravés par UV/O₃ pendant 15min.

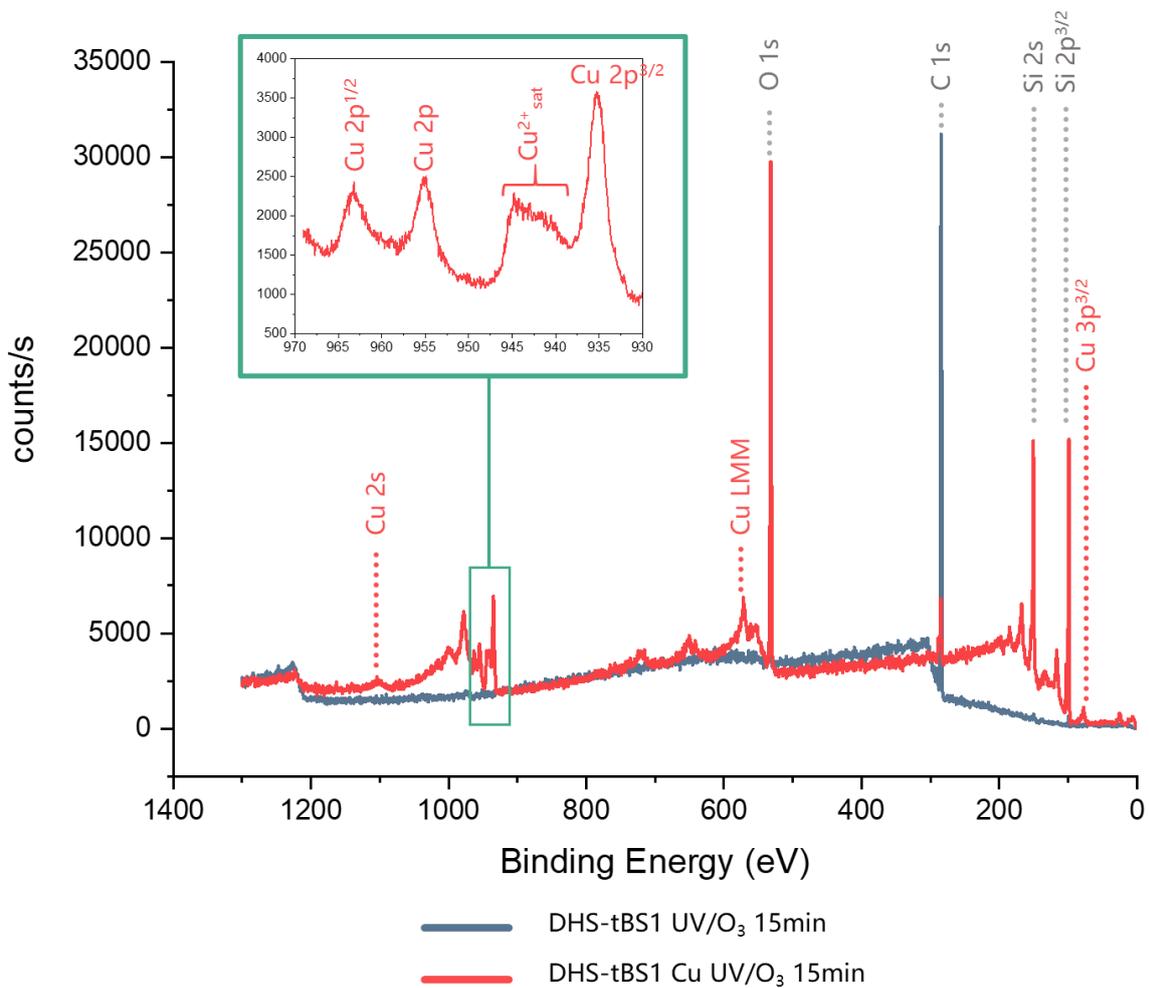


Figure V-15 : Spectres XPS des DHS-tBS1 non infiltré (en bleu) et infiltré (en rouge) après gravure UV/O₃ 15 min.

Sur le spectre XPS de l'échantillon infiltré, des pics à 77 et 1100 eV sont issus des électrons des couches 3p et 2s du cuivre, respectivement. L'oxygène (O1s) est aussi bien plus représenté dans le film après infiltration ce qui est en accord avec la formation d'un oxyde.

Les signaux marqués LMM sont associés à la spectrophotométrie d'émission Auger où suite à une irradiation, un électron de cœur (couche L) de l'atome est arraché. Le trou laissé est alors rempli par un électron d'une couche supérieure moins énergétique (couche M). L'électron remplissant le trou se « déleste » alors de l'énergie équivalente à la différence d'énergie entre les deux niveaux. Si cette énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation de la couche M alors un second électron est émis puis détecté par le spectromètre. Ces signaux sont bien présents dans le cas d'électrons issus du cuivre à 580-540 eV. Un zoom présente la zone entre 970-930 eV, ce dernier montre différents pics typiques du cuivre ainsi qu'un signal satellite confirmant la présence de Cu(II) et donc d'un réseau d'oxyde de cuivre (II) CuO.

En résumé, la formation d'un masque dur de DHS-tBS1 a été confirmée de deux manières différentes. Un premier film, non infiltré et directement traité par UV/O₃ a montré une perte des motifs sur la surface du substrat après 15 min de gravure. A l'opposé, un film similaire mais infiltré par une solution de Cu(NO₃)₂ dans l'éthanol a montré un bon maintien de sa structure après gravure. Les analyses topographiques ont permis de montrer que la gravure UV/O₃ est sélective du bloc non infiltré. Enfin, une analyse XPS a permis de confirmer la présence d'un réseau d'oxyde de cuivre (II) dans la morphologie du film. Ces deux tests ont permis de mettre en lumière la capacité de ce BCP à infiltrer un précurseur métallique dans le bloc PDHS de sa structure de façon spécifique. Cette infiltration a bien permis de créer des nano-fils de CuO et pourrait servir de masque dur pour graver le silicium du substrat à l'aide d'un second type de plasma.^{32,33}

IV. Auto-assemblage des DHS-TMSiS

L'auto-assemblage des DHS-TMSiS (*cf.* figure V-16) a aussi été étudié sous forme de film mince. Les auto-assemblages sont réalisés de la même manière que pour les BCP de DHS-tBS *i.e.*, préparation de solutions du copolymère, spin-coating sur un substrat de type wafer de silicium et auto-assemblage par vapeurs de solvant.

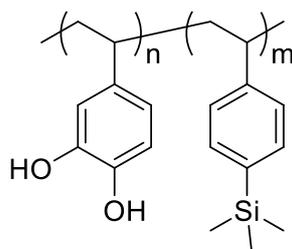


Figure V-16 : Structure des copolymères à blocs DHS-TMSiS

Cette partie présente tout d'abord l'étude par AFM des films recuits par SVA. Le bloc poly(4-triméthylsilylstyrène), portant un atome de silicium doit nativement présenter un fort contraste en gravure,⁵ cette propriété est présentée dans une seconde partie. Enfin l'infiltration sélective du bloc PDHS permet la formation de nanostructures silice-oxide, la formation de ces films composites est présentée dans un troisième temps à titre de perspectives.

IV.1 Caractérisations AFM des DHS-tBS en films minces

Les copolymères DHS-TMSiS ont été assemblés à partir de solutions à 1%_{w/w} dans l'acétate de n-butyle. Cette concentration s'est montrée efficace pour auto-assembler les DHS-TMSiS3, 4, 5, 6, 7, leurs caractéristiques sont rassemblées dans le tableau V-4. Ces solutions ont été mises en forme par spin-coating à 3000 rpm sur des substrats de silicium de 1 cm².

BCP	M _n RMN (kg/mol)	Đ	Vol. Fract PDHS/PTMSS	Morphologie	L ₀ SAXS (nm)	L ₀ AFM (nm)
DHS-TMSiS3	14	1.7	66/34	CYL	36.5	34
DHS-TMSiS4	16	1.7	40/60	LAM	25.1	28
DHS-TMSiS5	9.7	1.3	47/53	LAM	13.6	19
DHS-TMSiS6	5.2	1.6	32/68	CYL	14.3	14.7
DHS-TMSiS7	4	1.4	25/75	CYL	11.5	12

Tableau V-4 : Rappel des caractéristiques de DHS-tBS9 additionnées de L₀ (AFM)

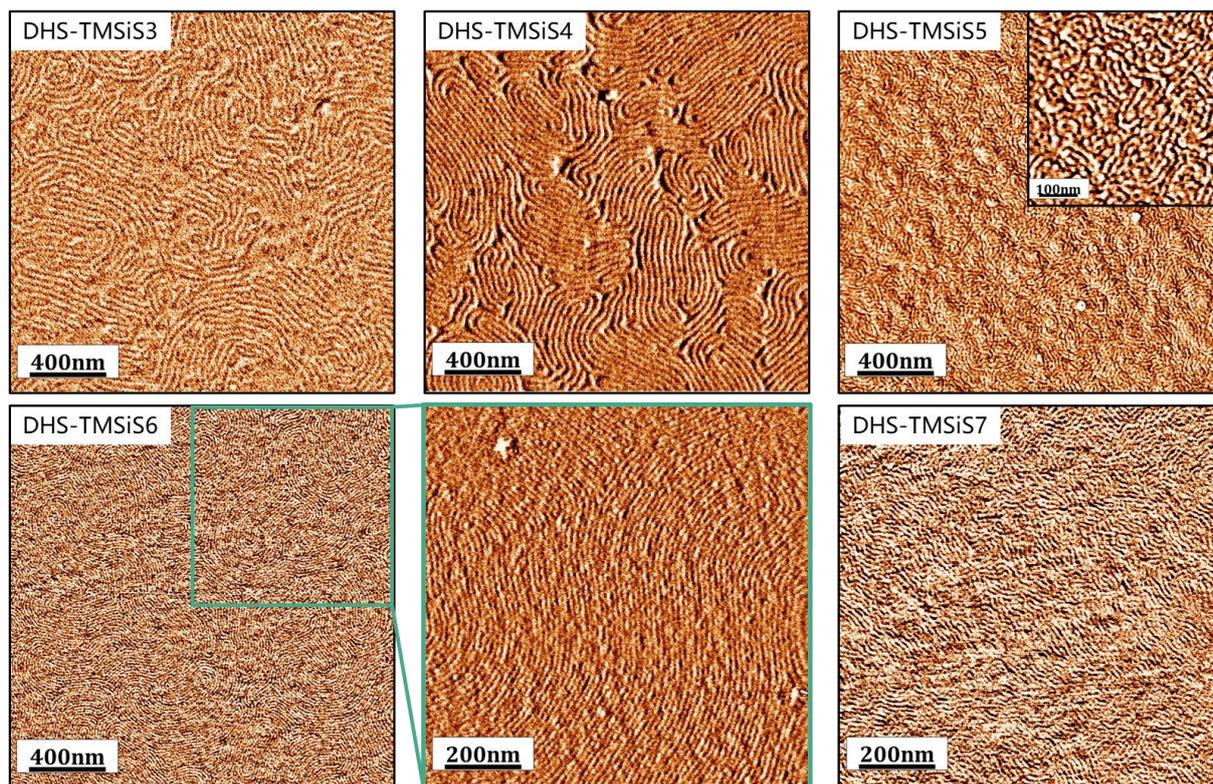


Figure V-17 : Images AFM des DHS-TMSi3-7 après recuit SVA $THF_{50\%}/Toluène_{50\%}$ 20 min. (spin-coating 3000 rpm)

La figure V-17 présente les images AFM des auto-assemblages de ces copolymères. A noter que la plupart des BCPs affichent des structures cylindriques. C'est notamment le cas de DHS-TMSi4 qui bien que se séparant en masse sous forme de lamelles, affiche des cylindres suite à un recuit par solvant. Ces cylindres sont alignés parallèlement au substrat ce qui rend cette structure difficile à différencier de lamelles par AFM. Cependant, des étapes de gravure sur ce BCP mettent en évidence sa morphologie cylindrique (cf. figure V-19 à 120s).

La morphologie cylindrique de DHS-TMSi4 s'explique aussi par l'ordre de synthèse inverse dont ce copolymère a fait l'objet lors de sa synthèse (ajout de DHS sur le PTMSS). Le bloc PDHS étant plus dispersé, il favorise une courbure de l'interface vers son domaine et tend donc à former des cylindres de PDHS dans une matrice PTMSS.

Pour DHS-TMSi5, une structure lamellaire a néanmoins pu être observée perpendiculairement. Cette orientation peut être expliquée par les énergies de surface, mesurées à 50 mN/m^2 pour le substrat et 65.8 et 34.1 mN/m^2 pour les PDHS et PTMSS présentent un delta d'environ 16 mN/m^2 pour chaque polymère le rendant presque neutre pour les blocs. Cette tendance neutre tend à propager l'auto-assemblage perpendiculairement à partir du substrat. Cependant le mélange de solvant utilisé pour le recuit rend difficile la prédiction de l'effet à la

surface. En effet le THF est un solvant relativement neutre pour les deux blocs alors que le toluène est largement préférentiel du PTMSS (*cf.* figure V-4).

Néanmoins, aucune structure cylindrique perpendiculaire n'a pu être obtenue dans ces conditions de recuit, ce qui suggère que les effets du substrat sont plus complexes qu'une simple différence d'énergie de surface. D'un côté, les dérivés silylés présentent une interaction préférentielle avec les substrats de silicium grâce à leur similarité chimique mais d'un autre côté les groupements hydroxyles du PDHS peuvent aussi présenter des interactions hydrogène avec la fine couche d'oxyde de silicium recouvrant le substrat. Bien que le contrôle de l'auto-assemblage ne soit pas complet, des structures organisées proposant des pitches de 12 à 34 nm ont pu être observées. La morphologie la mieux définie ayant été observée avec DHS-TMSiS₄, ce BCP a été utilisée afin d'étudier le contraste en gravure apporté par les dérivés silylés.

IV.2 Contraste en gravure UV/O₃ et masque dur

Les monomères silylés sont largement utilisés dans la littérature afin de former un masque dur grâce à la formation d'un oxyde SiO₂ sur le bloc portant le groupement organosilane suite à une irradiation oxydante.

La figure V-18 présente le profil de gravure du PDHS et du PTMSS à différents temps de gravure, similairement au DHS-tBS il est possible d'y distinguer 4 phases qui toutefois diffèrent légèrement. (I) La part organique du PTMSS est gravée très rapidement, le PDHS est majoritairement présent sur le film. (II) Le PTMSS affiche une courbure à ~300 s de gravure signe d'un ralentissement de la gravure suite à la formation rapide d'une couche d'oxyde moins sensible à la gravure sous l'effet du rayonnement oxydant.⁶ (III) Le bloc PDHS qui était alors majoritaire devient le bloc minoritaire. (IV) Au-delà de 21 min de gravure, le bloc PDHS est complètement éliminé alors qu'une fine couche de SiO₂ reste présente sur la phase PTMSS.

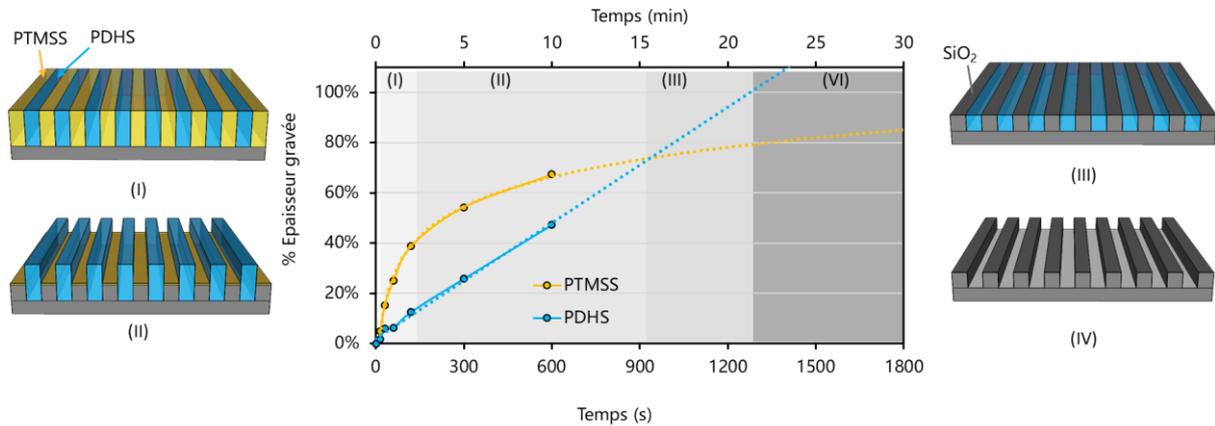


Figure V-18 : Pourcentage de l'épaisseur de film gravée à différents temps d'exposition UV/O₃ séparé en 4 phases et représentation schématique de la structure au début de chaque phase.

Le contraste en gravure est aussi étudié par AFM sur des images topographiques à différents temps de gravure par UV/O₃ (cf. figure V-19). Il est alors possible de détailler le comportement de la topographie :

- t_0 : l'image topographique dépend principalement des gonflements différenciés lors du recuit SVA, elle présente donc peu de contraste.
- $t_{0 \rightarrow 300}$: le contraste entre les deux phases augmentent, grâce à la gravure plus rapide du PTMSS.
- $t_{300 \rightarrow 900}$: le contraste diminue à nouveau jusqu'à t_{0+900s} où les deux courbes se croisent et les deux phases ont alors plus ou moins la même épaisseur.
- $t_{900 \rightarrow 1300}$: le contraste doit à nouveau augmenter jusqu'à élimination complète du PDHS à t_{1300} .
- $t_{1300 \rightarrow 1800}$: au-delà de 1300s le PDHS est totalement éliminé mais l'appareil continue à graver le bloc PTMSS et le contraste reste sensiblement le même.

En réalisant une analyse topographique sur ces images AFM il est possible de relever les différences en hauteur. Cette topographie est reportée sur la figure V-20 (a) pour les six temps de gravure.

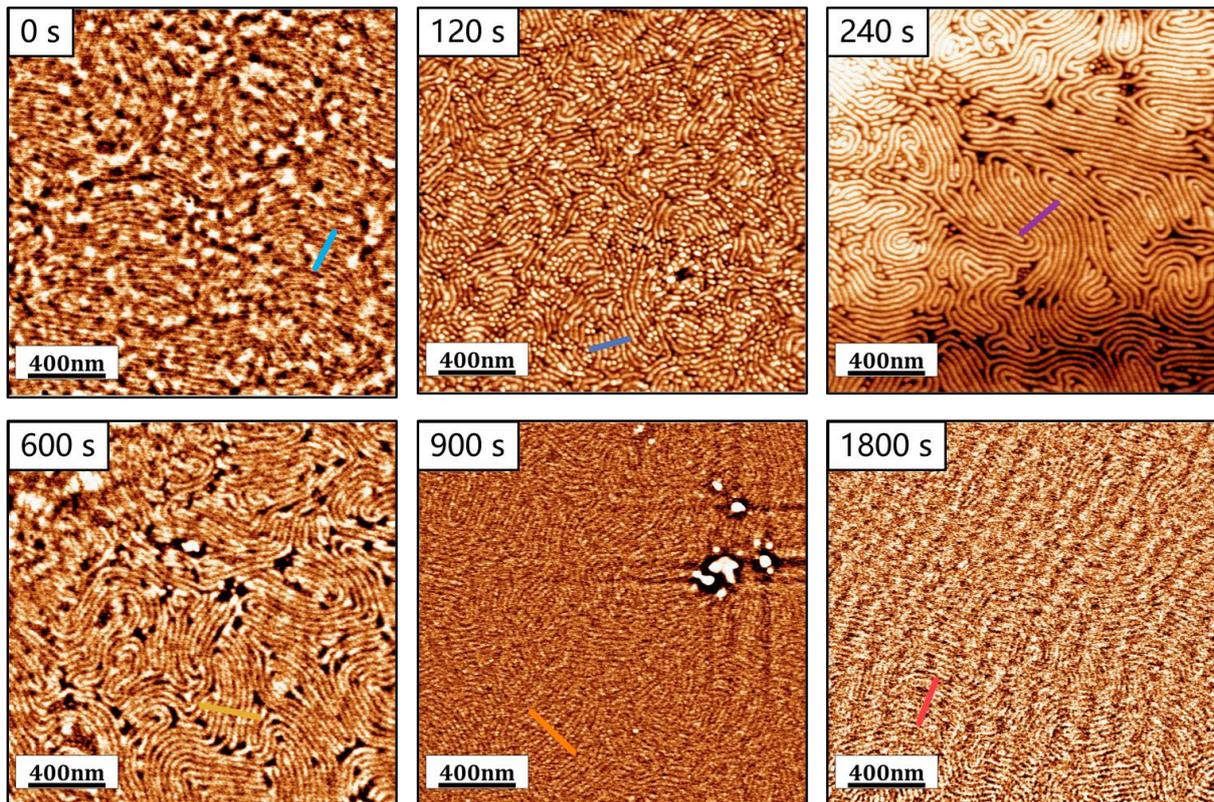


Figure V-19 : Images AFM de DHS-TMSiS à différents temps de gravure. Les traits représentent l'analyse topographique présentée figure V-20.

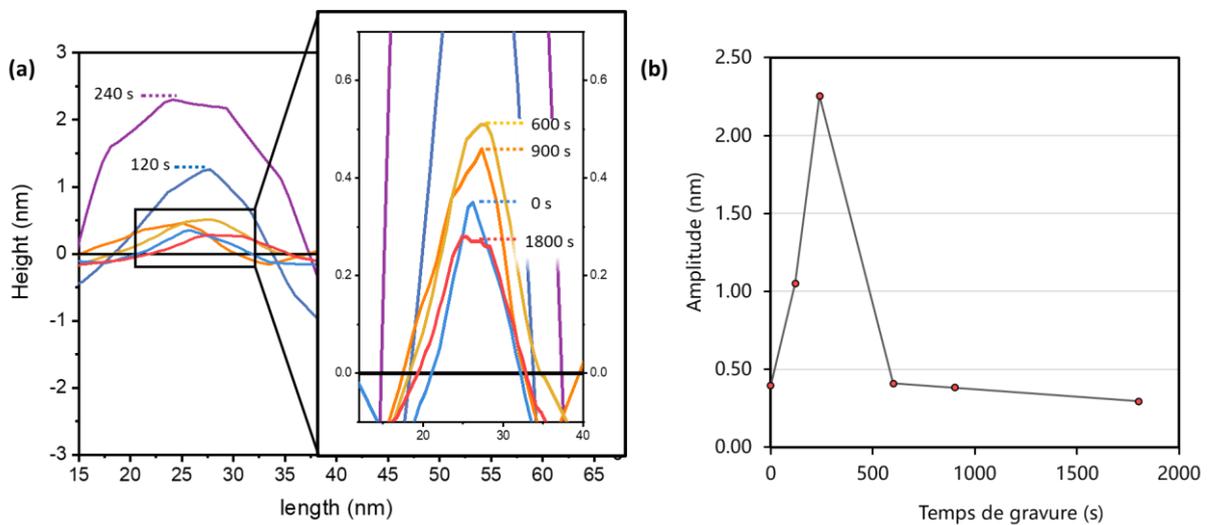


Figure V-20 : (a) Topographies de la structure mesurées par AFM à différents temps de gravure. (b) Intégrale par rapport à la ligne de base des courbes (height = 0) entre 0 et 300 nm.

Plus le contraste entre les deux phases est élevé, plus l'amplitude topographique sera grande. Dans les premières minutes de gravure une première et très forte augmentation de la surface à

t_{120} (trait bleu marine) et t_{240} (trait violet), est synonyme d'un gros écart de topographie entre les deux blocs, en accord avec profil de gravure. L'amplitude diminue ensuite jusqu'à se stabiliser à la même amplitude que le copolymère non gravé.

L'amplitude moyenne entre les phases en fonction du temps de gravure est représentée sur la figure V-20 (b). Ces mesures sont en accord par rapport au profil de gravure où entre t_0 et t_{300} l'amplitude augmente rapidement puis diminue significativement. Le plateau observé au-delà de 600s correspond à la lente gravure du SiO_2 formé.

Afin de confirmer la présence d'un réseau SiO_2 , un échantillon est laissé en gravure pendant 45 min (2700 s) soit bien au-delà du temps nécessaire pour graver le PDHS. Des analyses SEM de cet échantillon confirment le maintien de la structure par la formation d'un réseau de silice (*cf.* figure V-21).

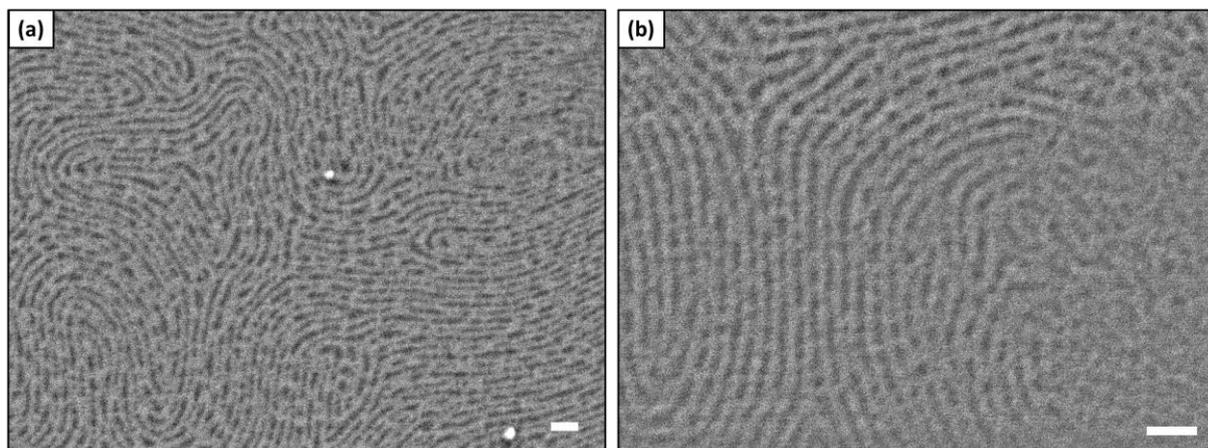


Figure V-21 : Images SEM de DHS-TMSiS gravé 45 min sous UV/O₃, les barres blanches représentent 100nm.

L'utilisation d'un bloc silylé a donc bien permis d'apporter une propriété de masque dur au sein de l'auto-assemblage copolymère. Le BCPs DHS-TMSiS représente donc un matériau utilisable en lithographie, offrant un paramètre d'interaction élevé, ayant montré des morphologies bien définies sous forme de film mince jusqu'à des pitches $\sim 12\text{nm}$ ainsi qu'un contraste en gravure formant un masque dur.

Afin de tirer parti de la complexation d'ions sur le bloc PDHS, ce copolymère à blocs a aussi été infiltré dans le but de former des nanocomposites silice/oxyde métallique.

IV.3 Perspectives : Fabrication d'un film nanocomposite organisé SiO_2/CuO

Les matériaux hétérogènes possédant des tailles caractéristiques de l'ordre du nanomètre sont qualifiés de nanocomposites. Les nanocomposites peuvent être formés par l'intégration d'oxydes métalliques dans une matrice polymère^{29,31,34} ou de particules métalliques dans un polymère.³⁵ L'organisation de ces composites à l'échelle nanométrique permet d'accéder à des propriétés magnétiques, optiques ou électriques liées à leur échelle nanométrique.

Ici, les propriétés de complexation forte entre des sels précurseurs métalliques et le bloc PDHS ont été utilisées afin de réaliser un nanocomposite auto-organisé en se servant des motifs créés par l'auto-assemblage des copolymères à blocs. Le DHS-TMSi4 a été auto-assemblé puis le bloc PDHS a été infiltré avec du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ avant d'être soumis à irradiation oxydante via UV/ O_3 . L'idée, représentée sur la figure V-22 étant de créer un double réseau $\text{CuO} - \text{SiO}_2$ dans les phases du PDHS et du PTMSS, respectivement.

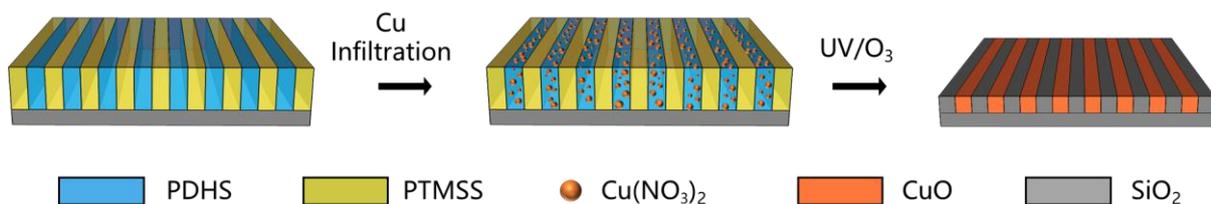


Figure V-22 : Représentation du procédé de formation d'un réseau silice-oxyde

Les analyses AFM des films auto-assemblés correspondants à ces trois états sont présentés figure V-23. Le film infiltré non gravé (b) semble montrer la formation de cylindres à quelques endroits. En effet, le gonflement de la phase PDHS suite à l'infiltration de la solution de cuivre modifie les volumes occupés par ce bloc et peut ainsi modifier la morphologie, cet effet a été négligé lors de cette étude.

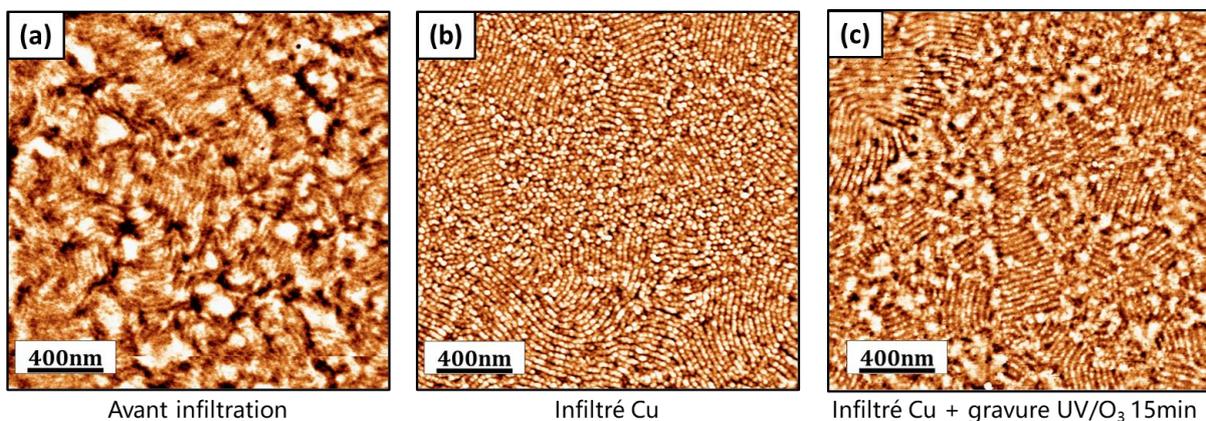


Figure V-23 : Images AFM en topographie de DHS-TMSi4 (a) avant infiltration, (b) après infiltration et (c) après infiltration et gravure UV/ O_3 15min.

Après gravure pendant 15 min (c), la morphologie est toujours présente mais il est alors difficile de savoir si la phase PDHS a réellement été infiltrée et si cette dernière est toujours présente après gravure. Pour cela, une analyse XPS comparative entre un échantillon infiltré et non infiltré est présentée figure V-24. A l'instar de DHS-tBS1, les signaux à 77 et 1100 eV, signatures d'électrons issus du cuivre apparaissent toujours clairement. De façon similaire, le signal de l'oxygène (O1s) est aussi bien plus intense dans le cas du film après infiltration ce qui laisse aussi suggérer la formation d'un oxyde.

De plus, l'agrandissement entre 970 et 930 eV montre bien la présence de signaux typiques du cuivre ainsi que de son satellite à 950-940 eV confirmant bien la présence de cuivre (II) dans la structure.

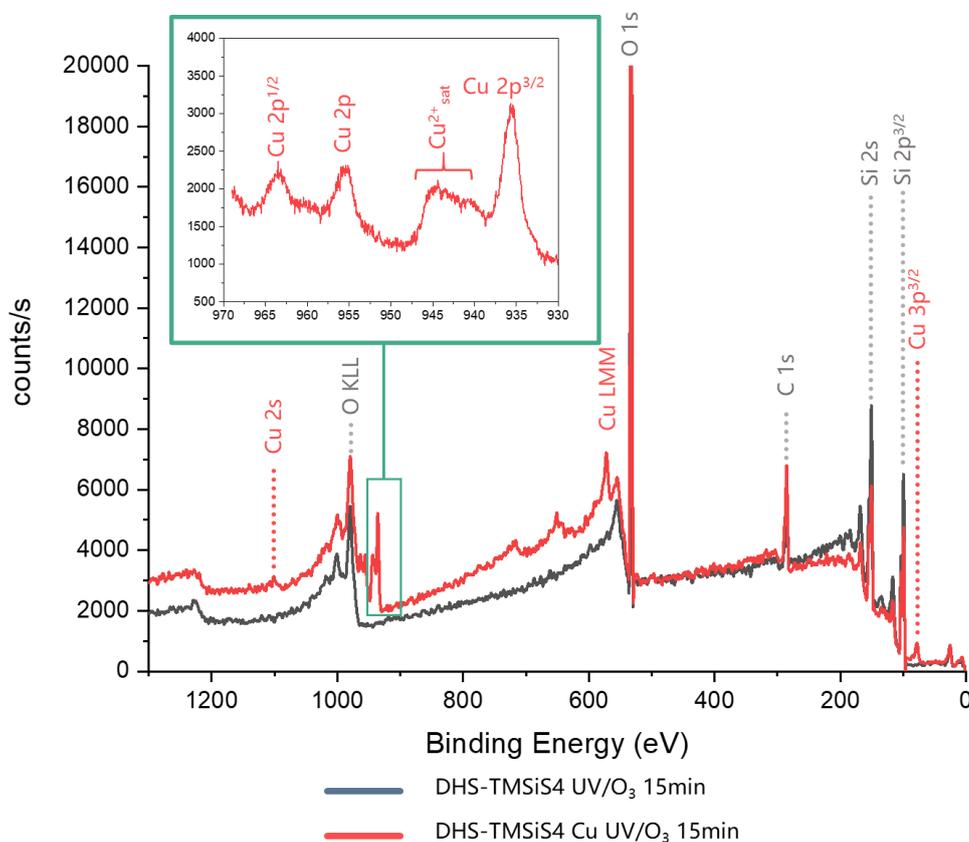


Figure V-24 : Spectres XPS de DHS-TMSiS4 sans infiltration (en bleu) et avec infiltration (en rouge), gravés 15 min à l'UV/O₃.

Une image SEM du BCP infiltré et gravé est présentée figure V-25. Cette dernière est différente du réseau de silice obtenu après gravure du BCP non infiltré (figure V-21) et semble afficher un réseau double. Cependant, il pourrait s'agir d'un plan où deux épaisseurs de cylindres se superposent ce qui donne l'impression d'un double réseau.

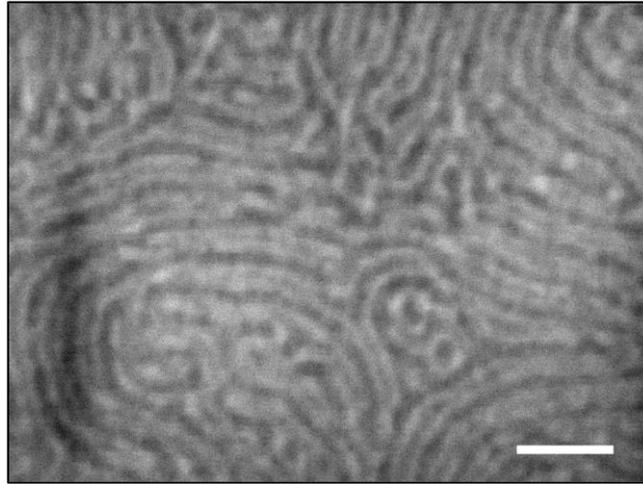


Figure V-25 : Image SEM de DHS-TMSi4 après infiltration $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et gravé 15 min UV/O₃. La barre d'échelle représente 100nm.

Ces analyses ont permis de mettre en avant la capacité du DHS-TMSiS à former une structure nanocomposite formée de deux phases inorganiques SiO₂ et CuO à partir de la structure cylindrique du copolymère à blocs. Néanmoins, de plus amples investigations seraient nécessaires afin de caractériser plus en détail cette structure. Ainsi une analyse par SEM EDX permettrait de confirmer la présence de Cu dans une seule phase si ce dernier s'y trouve en quantité suffisante. Aussi, des temps de gravure plus longs associés à une analyse topographique seraient autant d'indices supplémentaires. Enfin et comme déjà discuté, la variation des ratios volumiques des blocs suite à l'incorporation des sels de cuivre doit être prise en compte afin de contrôler la morphologie du matériau final.

En termes de perspectives, la très bonne complexation induite par le PDHS permettrait de former des structures électriques/diélectriques à partir de sels de métaux en les réduisant.³⁴ Pour cela, il serait même possible d'utiliser les capacités de réduction intrinsèques du PDHS. Saito *et al.* ont notamment montré la formation de nanoparticules à partir de nitrate d'argent grâce à aux propriétés de réduction natives du PDHS.³⁶

Dans le cas des BCPs présentés ici, un auto-assemblage perpendiculaire de cylindres de PDHS dans une matrice PTMSS avec infiltration et réduction successive d'un précurseur métallique pourrait former des nanopoints conducteurs dans une matrice de silice. Un meilleur contrôle sur l'auto-organisation du BCP est toutefois nécessaire afin de mener à la formation de nanocomposites structurés fonctionnels.

V. Auto-assemblage des tBS-MGS

Les copolymères à blocs tBS-MGS, conçus pour présenter une Tg de son bloc hydrophile plus basse ont aussi pu être étudiés en auto-assemblage en film mince. A noter que sur les six BCPs présentés au chapitre 4, cinq ont montré la formation de structures ordonnées. Ces BCPs ont été préparés par le même protocole soit :

- Solution de 1%_{w/w} dans l'acétate de n-butyle
- Spin-coating 3000 rpm sur substrat de silicium

Les tBS-MGS1-5 sont présentés dans le tableau V-5, ce dernier reprend les données issues des analyses RMN, SEC et SAXS en y ajoutant les tailles de période mesurées par AFM. Ici, les valeurs mesurées par transformée de Fourier sur les images AFM montrent une bonne correspondance avec les résultats de SAXS ce qui peut s'expliquer par le fait que ce calcul a été réalisé à partir de films non recuits.

BCP	M _n ^{RMN} (kg/mol)	Đ	Vol. Fract PDHS/PTMSS	Morphologie	L ₀ SAXS (nm)	L ₀ AFM (nm)
tBS-MGS1	15.9	1.4	54/46	Cyl	23.5	24.5
tBS-MGS2	15.9	1.5	70/30	Cyl	23.4	25
tBS-MGS3	14.1	1.4	52/48	Lam	21	21
tBS-MGS4	10.4	1.4	52/48	Lam	16.3	21
tBS-MGS5	9.6	1.4	54/46	Cyl	19	18

Tableau V-5 : Rappel des caractéristiques des tBS-MGS additionnées de L₀ mesurée par AFM.

L'échantillon tBS-MGS6 présenté au chapitre 4 faisant l'objet d'une réticulation trop importante, il a été impossible d'obtenir une solution assez concentrée pour former un film. Les analyses AFM des autres copolymères à blocs sont présentées sur la figure V-26. Il est très intéressant de noter que ces BCPs s'auto-assemblent perpendiculairement à la surface, de manière ordonnée et sans aucun recuit, la phase d'évaporation du solvant lors de la mise en forme donnant assez de liberté aux chaînes pour s'ordonner. Cette observation est en accord avec l'obtention d'un bloc PMGS bien moins cohésif que le bloc PDHS, qui ne formait aucune structure sans recuit préalable. Toutefois, les structures obtenues résultant de l'évaporation du solvant, elles sont associées à des morphologies non stables thermodynamiquement.

L'analyse SAXS de l'échantillon de tBS-MGS1 n'était que très peu résolue car résultante d'un BCP réticulé. Toutefois, l'auto-assemblage du film montre ici clairement une structure

cylindrique. Les autres films polymères sont conformes aux morphologies attendues soit des cylindres pour tBS-MGS2 et 5 et des lamelles pour tBS-MGS3 et 4.

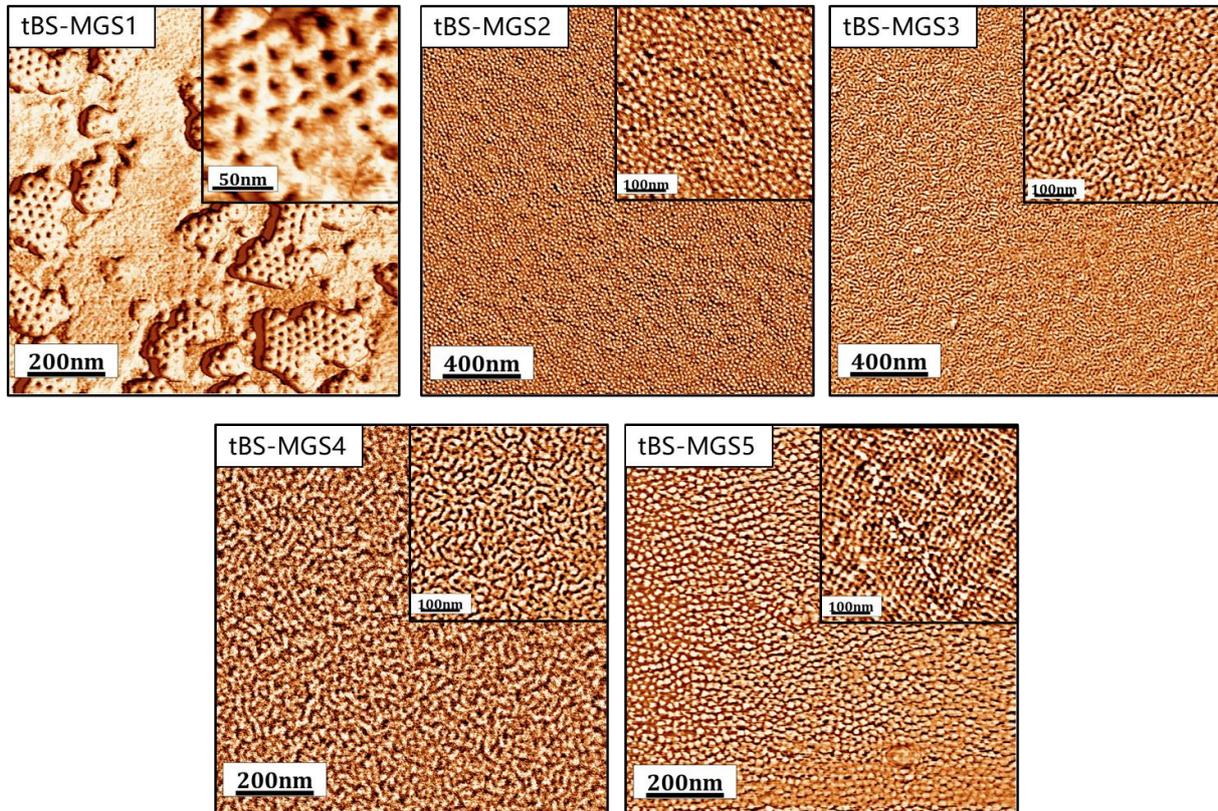


Figure V-26 : AFM en phase des tBS-MGS1-5 après formation des films au spin-coater.

Le bloc PMGS a aussi été conçu dans le but de faciliter un recuit thermique grâce à sa T_g très basse. Cette méthode de recuit n'a cependant pas donné de résultats. En effet, le recuit doit en théorie s'effectuer à une température $\sim T_g + 40^\circ\text{C}$ soit à environ $160\text{-}180^\circ\text{C}$ afin de se situer au-delà de $T_{g\text{PBS}}$. A ces températures, le film est la plupart du temps détérioré sous l'effet de la chaleur. De plus, l'analyse DSC sur le PMGS ont montré la présence d'une probable dégradation ou d'une réticulation à ces températures (*cf.* chapitre 4, figure IV.19). Ainsi plus d'investigations seraient nécessaires afin de valider la faisabilité d'un recuit thermique. Les analyses AFM de tBS-MGS4 et 5 suite à un recuit thermique à 150°C sont présentés en annexe partie VII.4.

Un recuit par solvant de tBS-MGS2 a néanmoins été effectué (*cf.* figure V-27). Soumis à des vapeurs de THF pendant 5 minutes, temps au-delà duquel le film démouille, le BCP gagne en organisation mais les cylindres apparaissent alors perpendiculaires au substrat.

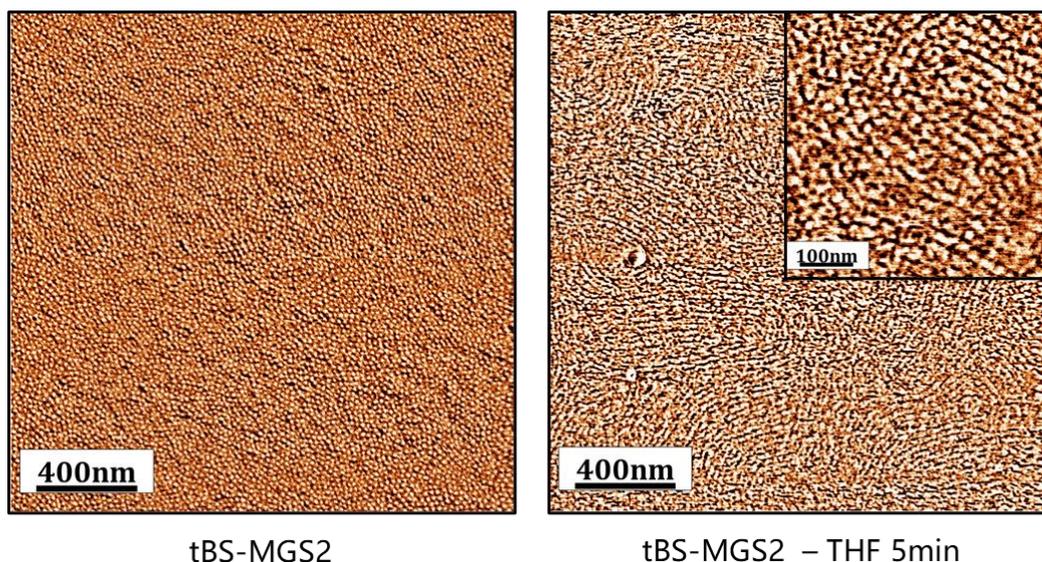


Figure V-27 : Images AFM en phase de tBS-MGS2 avant et après recuit par SVA dans le THF 5 min.

Les copolymères à blocs tBS-MGS ont montré un auto-assemblage assez aisé où seule la phase d'évaporation du solvant lors de la mise en forme semble donner assez de liberté aux chaînes pour permettre la ségrégation des chaînes. Ces observations semblent conforter l'idée d'un bloc PMGS moins cohésif que le PDHS via le positionnement des groupements hydroxyles latéralement à la chaîne macromoléculaire. Bien que peu de test de recuit aient pu être effectués, ce BCP semble extrêmement prometteur, notamment grâce au maintien du groupement hydroxyle permettant en théorie le même type d'infiltrations de précurseurs métalliques que présentées précédemment.

VI. Conclusion

Cette partie a permis d'étudier la séparation de phase en film mince des copolymères à blocs synthétisés dans ces travaux de thèse. Mis en solution, les copolymères ont été mis en forme par spin-coating puis recuits par vapeurs de solvants afin de permettre la séparation de phase. Néanmoins, afin de faciliter les expériences, le choix du recuit a principalement limité l'étude à des structures cylindriques, plus faciles à observer en AFM. Deux structures lamellaires ont toutefois pu être observées pour les échantillons DHS-TMSS5 et tBS-MGS3.

Les DHS-tBS, premiers copolymères à blocs synthétisés dans ces travaux présentaient pour la plupart des structures lamellaires. Cependant, DHS-tBS1 et 2, bien que lamellaires en SAXS forment des morphologies cylindriques en film mince après recuit par vapeurs de solvant et ont pu être étudiés par AFM. DHS-tBS9 a quant à lui montré la formation d'une structure qui, bien

que n'étant pas précisément définie, affiche une taille de pitch $< 10\text{nm}$ en accord avec le paramètre de Flory-Huggins très élevé estimé dans le chapitre 2. Sur DHS-tBS1 le bloc PDHS a montré sa capacité à pouvoir faire office de matrice pour des sels métalliques. Ainsi la complexation de sels de cuivre suivie d'une irradiation oxydante a permis de former un oxyde de cuivre sur la phase PDHS dotant ainsi le film de copolymère d'une propriété de masque dur.

Les copolymères à blocs silylés DHS-TMSiS ont eux aussi montré un très bon auto-assemblage en film mince. Des structures cylindriques avec une orientation parallèle de 12 nm de pitch ont pu être observées. Le contraste en gravure apporté par la présence de silicium dans la structure a aussi prouvé sa capacité à garder sa structure intacte après irradiation UV/O₃ en accord avec la formation d'un masque dur de SiO₂. De façon similaire au DHS-tBS, l'infiltration de sels de cuivre a été utilisée pour mener à un double réseau silice-oxyde. La présence de ce double réseau est difficile à caractériser à l'aide des techniques d'imageries utilisées mais une analyse XPS a bien confirmé la présence du réseau d'oxyde. Cette voie pourrait permettre de fabriquer simplement des nanocomposites métal-oxyde organisés par réduction du précurseur métallique.

Enfin, les copolymères tBS-MGS ont été étudiés, leurs auto-assemblages se sont montrés efficaces sur des films tout juste formés. Cette caractéristique, qui n'a pas été observée sur les autres BCPs semble en accord avec la présence de chaînes bien plus mobiles, notamment grâce à la T_g très basse du bloc poly(4-méthylétherglycérolstyrène). Néanmoins, plus d'investigations seraient nécessaires afin de comprendre les phénomènes d'auto-assemblage de ce copolymère à blocs.

VII. Annexes

VII.1 Mise en forme et caractérisations

Spin-coater (tournette)

Les films sont mis en forme sur des substrat de silicium prédécoupés de 1x1cm présentant une couche native de dioxyde de silicium (≈ 2 nm). Avant dépôt, les substrats sont nettoyés par sonication dans un bain d'acétate de n-butyle puis séchés via N_2 . Environ 40 μ L de la solution de copolymère est alors disposé sur le substrat qui est mis en rotation à 3000 tours/min pendant 30 s avec une rampe de 5000 rpm/s.

Irradiation UV/O₃

Les échantillons sont gravés en utilisant un appareil UV-Ozone de la marque Jelight modèle 42A-220. La machine est équipée de deux lampes UV, une première lampe à mercure produisant des radiations UV à 184.9 nm qui dissocie le dioxygène et produit de l'oxygène atomique qui réagit avec l'O₂ pour créer de l'ozone. Une seconde lampe produit un rayonnement UV à 253.7 nm qui est absorbé par la plupart des contaminants organiques carbonés pour produire des molécules volatiles (CO₂ et H₂O).

Microscope à force atomique (AFM)

Les films sont analysés à l'aide d'un AFM de marque Bruker Dimension FastScan en mode tapping. Des pointes en silicium (FastScan-A) présentant un diamètre typique de 5 nm sont utilisées à une fréquence de résonance de ~ 1.4 kHz.

Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les images SEM sont obtenues sur un appareil JEOL 7800-E Prime avec une tension d'accélération entre 1 kV et 10 kV en mode gentle-beam super high resolution (GBSH).

Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

Les analyses XPS sont effectuées sous vide poussé ($5 \cdot 10^{-9}$ bar). Les rayons X sont produits par une anode monochromatique d'aluminium (Al K α) avec une énergie de 1486.6 eV. La source X délivre une puissance de 200W (12V à 16.5A).

Goniomètre

Les énergies de surface des polymères sont mesurées par goniométrie sur des films d'homopolymères. Des solutions à 1% massique sont préparées dans l'acétate de n-butyle pour PtBS et le PTMSS, le PGMEA pour PDHS et le DMF pour PMGS. Ces solutions sont filtrées à travers un filtre PTFE 0.45 μm puis mises en forme par spin-coating à 3000 rpm.

La mesure se fait sur un appareil Kruss drop shape analyser DSA100 en mode sessile drop (goutte sessile). Trois solvants sont utilisés pour la mesure (Eau déminéralisée, Ethylène Glycol et Diiodométhane) sauf pour PDHS et PMGS où l'éthylène glycol mouille trop la surface pour en mesurer les angles de contact.

Réfectomètre

Les épaisseurs des films à différents temps de gravure sont mesurées par réflectométrie sur un spectromètre UV Filmetrics en utilisant pour référence une plaquette de silicium. L'indice de réfraction des BCP est ajusté sur celui du polystyrène ($n = 1.54$).

VII.2 Courbe complète des paramètres d'interaction solvant-polymères

Le paramètre d'interaction χ_H est calculé sur un échantillon de 17 solvants allant de $\delta_{\text{solvant}} = 14$ à $23.5 \text{ MPa}^{1/2}$. Les valeurs du paramètre d'interaction rassemblées dans le tableau V-7 sont calculées par la formule suivante :

$$\chi_H = \frac{V_m}{RT} (\delta_{\text{solvant}} - \delta_{\text{polymère}})^2$$

Les valeurs des paramètres de solubilité des homopolymères sont calculées à partir du modèle de la contribution des groupes de Hoftyzer et Van Krevelen¹⁰ ($\delta_{\text{PDHS}} = 22.4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{PtBS}} = 17.8 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{PTMSS}} = 16.4 \text{ MPa}^{1/2}$, $\delta_{\text{PMGS}} = 22 \text{ MPa}^{1/2}$). La courbe de tendance est créée à partir d'un polynôme de second degré, les valeurs de R^2 sont tracées dans la figure V-29.

Solvant	δ_{solvant} (MPa ^{1/2})	Vm (cm ³ /mol)	χ (PDHS/Solvant)	χ (PtBS/Solvant)	χ (PTMSS/Solvant)	χ (PMGS/Solvant)
Pentane	14.4	114.5	3.01	0.53	0.23	2.71
hexane	14.9	131.6	3.04	0.44	0.16	2.72
Diethyl ether	15.4	104.8	2.11	0.24	0.07	1.87
Ethyl Acetate	18.2	98.5	0.71	0.01	0.10	0.58
Chloroforme	19.9	80.7	0.21	0.15	0.35	0.15
Dichloromethane	19.8	63.9	0.18	0.11	0.26	0.13
Acetone	19.9	74	0.19	0.14	0.32	0.13
Toluene	18.3	106.3	0.73	0.01	0.12	0.60
THF	19.6	81.7	0.26	0.11	0.30	0.19
Cyclohexane	16.8	108.7	1.40	0.04	0.00	1.21
2-propanol	23.4	76.9	0.03	1.01	1.45	0.06
Butanol	23.3	92	0.03	1.16	1.68	0.06
NMP	22.8	96.6	0.01	1.01	1.51	0.03
Acetophenone	21.4	117	0.05	0.64	1.09	0.02
Cyclohexanol	22.4	106	0.00	0.94	1.45	0.01
Ethylene Glycol MonoethylEther	22.45	97.5	0.00	0.88	1.36	0.01
Dochlorobenzene	20.3	113	0.20	0.30	0.62	0.13

Tableau V-6 : $\chi_{\text{solvant-polymère}}$ en fonction des paramètres de solubilité δ

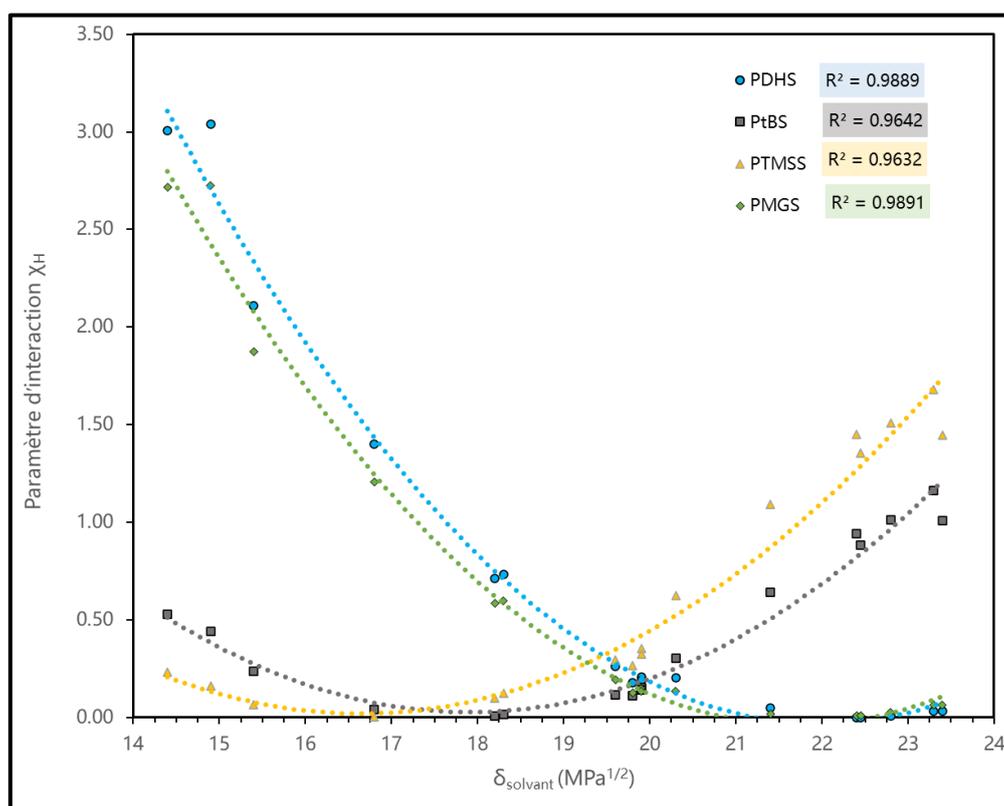


Figure V-28 : Graphique entier du paramètre d'interaction χ_H en fonction de δ_{solvant} .

VII.3 Analyses AFM de DHS-tBS9

Le copolymère, introduit dans le chapitre 2 présentait une analyse SAXS peu conventionnelle. En effet, le spectre de diffusion SAXS affichait un large signal q^* mais aussi un plus petit signal

à $\sqrt{7/3} q^*$, ce dernier laissant présager une structure gyroïde. Le tableau V-7 reprend ses propriétés. Ce dernier est auto-assemblé *via* un recuit dans le CHCl_3 .

BCP	$M_{n\text{RMN}}$ (kg/mol)	\bar{D}	Vol. Fract PDHS/PtBS	Morphologie (SAXS)	L_0 SAXS (nm)	L_0 AFM (nm)
DHS-tBS9	4.5	1.1	31/69	N.A.	(6.4)	9.3

Tableau V-7 : Rappel des propriétés de DHS-tBS9 additionnées de L_0 mesurée par AFM.

Ce dernier a été recuit par vapeur de chloroforme, un bon solvant des deux blocs. Les images AFM obtenues après SVA sont présentées figure V-29. Les images obtenues révèlent une structure de « points » présentant une périodicité de 9.3 nm qui pourraient correspondre au plan cristallographique (111) d'une structure gyroïde.³⁷ En augmentant l'épaisseur du film *i.e.*, en doublant la concentration de la solution mère, il est possible d'observer une structure où ces points apparaissent suivre des lignes. Cette structure pourrait être représentative d'un second plan cristallographique.

DHS-tBS9 permet néanmoins de prouver la force de ségrégation élevée entre les deux blocs *via* la formation de structures < 10 nm observables à l'AFM. L'étude de ce BCP nécessiterait de plus amples investigations afin d'en déterminer la morphologie exacte.

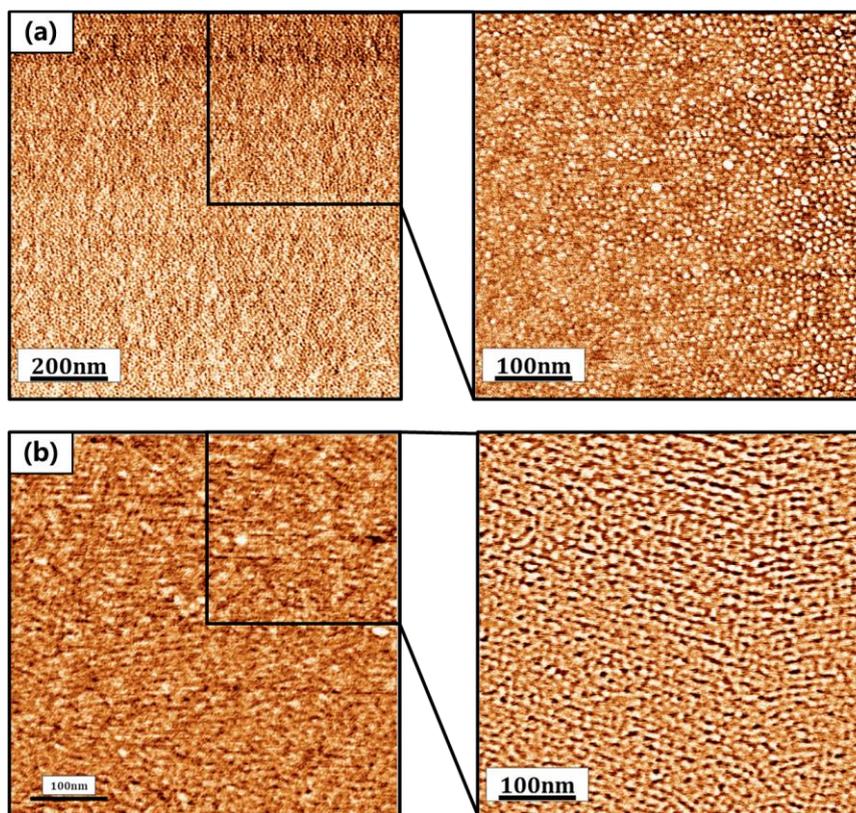


Figure V-29 : images AFM en phase du DHS-tBS9 à partir d'une solution de (a) 1%_{w/w} et (b) 2%_{w/w}.

VII.4 Analyses AFM de tBS-MGS2 après recuit thermique

Les films de tBS-MGS4 et 5 (1%_{w/w} dans l'acétate de n-butyle, 3000 rpm) sont soumis à un recuit thermique en plaçant les films sur une plaque chauffante à 150°C pendant 2 min.

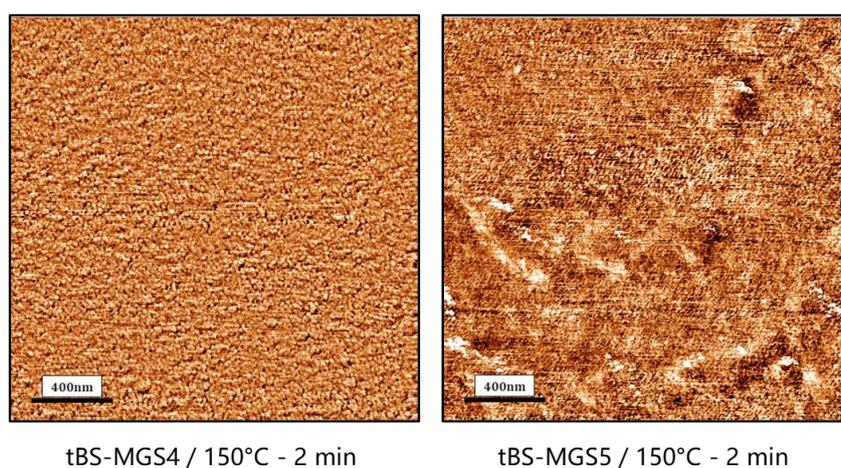


Figure V-30 : Images AFM en phase de tBS-MGS4 et 5 après recuit thermique 2 min à 150 °C.

VIII. Références

1. Park, M., Harrison, C., Chaikin, P. M., Register, R. A. & Adamson, D. H. Block copolymer lithography: Periodic arrays of ~1011 holes in 1 square centimeter. *Science* (80-.). **276**, 1401–1404 (1997).
2. Cushen, J. D. *et al.* Ordering poly(trimethylsilyl styrene- block - D , L -lactide) block copolymers in thin films by solvent annealing using a mixture of domain-selective solvents. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **52**, 36–45 (2014).
3. Liao, Y., Liu, K., Chen, W. C., Wei, B. & Borsali, R. Robust Sub-10 nm Pattern of Standing Sugar Cylinders via Rapid ‘Microwave Cooking’. *Macromolecules* **52**, 8751–8758 (2019).
4. Cushen, J. D. *et al.* Oligosaccharide/silicon-containing block copolymers with 5 nm features for lithographic applications. *ACS Nano* **6**, 3424–3433 (2012).
5. Lo, T. Y., Krishnan, M. R., Lu, K. Y. & Ho, R. M. Silicon-containing block copolymers for lithographic applications. *Prog. Polym. Sci.* **77**, 19–68 (2018).
6. Durand, W. J. *et al.* Design of high- χ block copolymers for lithography. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **53**, 344–352 (2015).
7. Paik, M. Y. *et al.* Reversible morphology control in block copolymer films via solvent vapor processing: An in situ GISAXS study. *Macromolecules* **43**, 4253–4260 (2010).
8. Bosworth, J. K. *et al.* Control of Self-Assembly of Lithographically Patternable Block Copolymer Films. *ACS Nano* **2**, 1396–1402 (2008).
9. Jarnagin, N. D. *et al.* PS-b-PHOST as a high χ block copolymers for directed self assembly: optimization of underlayer and solvent anneal processes. *Altern. Lithogr. Technol. V* **8680**, 86801X (2013).
10. VAN KREVELEN, D. W. *COHESIVE PROPERTIES AND SOLUBILITY. Properties of Polymers* (Elsevier, 1997). doi:10.1016/B978-0-444-82877-4.50014-7.
11. Albert, J. N. L. & Epps, T. H. Self-assembly of block copolymer thin films. *Mater. Today* **13**, 24–33 (2010).
12. Nakatani, R. *et al.* Perpendicular Orientation Control without Interfacial Treatment of RAFT-Synthesized High- χ Block Copolymer Thin Films with Sub-10 nm Features

- Prepared via Thermal Annealing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 31266–31278 (2017).
13. Huang, E., Rockford, L., Russell, T. P. & Hawker, C. J. Nanodomain control in copolymer thin films. *Nature* **395**, 757–758 (1998).
 14. Kim, E., Kim, W., Lee, K. H., Ross, C. A. & Son, J. G. A top coat with solvent annealing enables perpendicular orientation of sub-10 nm microdomains in Si-containing block copolymer thin films. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 6981–6988 (2014).
 15. Owens, D. K. & Wendt, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* **13**, 1741–1747 (1969).
 16. Aissou, K. *et al.* Sub-10 nm features obtained from directed self-assembly of semicrystalline polycarbosilane-based block copolymer thin films. *Adv. Mater.* **27**, 261–265 (2015).
 17. Jo, S., Jeon, S., Jun, T., Park, C. & Ryu, D. Y. Fluorine-Containing Styrenic Block Copolymers toward High χ and Perpendicular Lamellae in Thin Films. *Macromolecules* **51**, 7152–7159 (2018).
 18. Yang, G. W. *et al.* Directed Self-Assembly of Polystyrene-*b*-poly(propylene carbonate) on Chemical Patterns via Thermal Annealing for Next Generation Lithography. *Nano Lett.* **17**, 1233–1239 (2017).
 19. Lane, A. P. *et al.* Directed Self-Assembly and Pattern Transfer of Five Nanometer Block Copolymer Lamellae. *ACS Nano* **11**, 7656–7665 (2017).
 20. Jung, Y. S. & Ross, C. A. Orientation-Controlled Self-Assembled Nanolithography Using a Polystyrene–Polydimethylsiloxane Block Copolymer. *Nano Lett.* **7**, 2046–2050 (2007).
 21. Cushen, J. D. *et al.* Thin film self-assembly of poly(trimethylsilylstyrene-*b*-*d*, l-lactide) with sub-10 nm domains. *Macromolecules* **45**, 8722–8728 (2012).
 22. Kennemur, J. G., Yao, L., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)- block -poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography. *Macromolecules* **47**, 1411–1418 (2014).
 23. Knudsen, D., Harnish, B., Toth, R. & Yan, M. Creating microstructures on silicon wafers using UV-crosslinked polystyrene thin films. *Polym. Eng. Sci.* **49**, 945–948 (2009).

24. Mori, S. *et al.* High-silicon-concentration TSI process for 193-nm lithography. *Adv. Resist Technol. Process. XV* **3333**, 587 (1998).
25. Dammel, R., Rahman, M. D., Lu, P. H. & Elango, V. Lithographic performance of isomeric hydroxystyrene polymers. *Polym. Adv. Technol.* **5**, 28–40 (1994).
26. Oehrlein, G. S., Phaneuf, R. J. & Graves, D. B. Plasma-polymer interactions: A review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **29**, 010801 (2011).
27. Moreau, ² Wayne M. & Moreau, W. M. Subtractive Etching. in *Semiconductor Lithography* 631–777 (1988). doi:10.1007/978-1-4613-0885-0_13.
28. Singh, A. *et al.* Impact of sequential infiltration synthesis on pattern fidelity of DSA lines. *Adv. Patterning Mater. Process. XXXII* **9425**, 94250N (2015).
29. Cummins, C. *et al.* Rapid Self-Assembly and Sequential Infiltration Synthesis of High χ Fluorine-Containing Block Copolymers. *Macromolecules* (2020) doi:10.1021/acs.macromol.0c01148.
30. Jung, Y. S., Chang, J. B., Verploegen, E., Berggren, K. K. & Ross, C. A. A Path to Ultranarrow Patterns Using Self-Assembled Lithography. *Nano Lett.* **10**, 1000–1005 (2010).
31. Kwak, J. *et al.* Fabrication of Sub-3 nm Feature Size Based on Block Copolymer Self-Assembly for Next-Generation Nanolithography. *Macromolecules* **50**, 6813–6818 (2017).
32. Cummins, C. *et al.* Aligned silicon nanofins via the directed self-assembly of PS-*b*-P4VP block copolymer and metal oxide enhanced pattern transfer. *Nanoscale* **7**, 6712–6721 (2015).
33. Tseng, Y.-C. *et al.* Etch properties of resists modified by sequential infiltration synthesis. *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.* **29**, 06FG01 (2011).
34. Lazzari, M. & Arturo López-Quintela, M. Block Copolymers as a Tool for Nanomaterial Fabrication. *Adv. Mater.* **15**, 1583–1594 (2003).

35. Lopes, W. A. & Jaeger, H. M. Hierarchical self-assembly of metal nanostructures on diblock copolymer scaffolds. *Nature* **414**, 735–738 (2001).
36. Saito, Y. & Yabu, H. Synthesis of poly(dihydroxystyrene-block-styrene) (PDHSt-b-PSt) by the RAFT process and preparation of organic-solvent-dispersive Ag NPs by automatic reduction of metal ions in the presence of PDHSt-b-PSt. *Chem. Commun.* **51**, 3743–3746 (2015).
37. Antoine, S. *et al.* Core–Shell Double Gyroid Structure Formed by Linear ABC Terpolymer Thin Films. *Macromol. Rapid Commun.* **39**, 1–7 (2018).

Conclusion générale et perspectives

Le défi de la réduction continue de la taille des semiconducteurs a mené au développement de nouvelles méthodes de lithographies. Afin de pousser encore la résolution de gravure, la lithographie en extrême UV est déjà utilisée pour le nœud 7 nm et sera a priori capable d'assurer aussi la technologie 5 nm (pitch ~ 28 nm). Ainsi, les coûts engendrés par la mise en place d'appareils optiques toujours plus complexes explosent. Afin d'y pallier, des techniques alternatives telles que la lithographie par faisceaux d'ions ou d'électrons ou la nano-impression sont à l'étude.¹ Parmi ces nouvelles méthodes, les copolymères à blocs (BCPs) sont aujourd'hui étudiés comme une alternative attractive et peu coûteuse permettant de créer des motifs de dimensions inférieures à 30 nm.² Ces macromolécules, lorsque constituées de deux blocs polymères immiscibles, peuvent en effet se ségréger en différentes morphologies présentant des dimensions inaccessibles aux procédés classiques de photolithographie. Ces travaux de thèse se sont donc inscrits dans l'optique de concevoir des BCPs capables de se ségréger à faible degré de polymérisation, grâce à un paramètre d'interaction (χ) élevé. Un modèle empirique basé sur un paramètre intrinsèque à chaque bloc polymère, le paramètre de solubilité, a permis de diriger l'étude vers l'utilisation de copolymères à blocs très amphiphiles.

L'obtention de chaînes très amphiphiles a été permise par l'utilisation d'un bloc très hydrophile, le poly(3,4-dihydroxystyrène) (PDHS). Ce bloc, présentant deux groupements hydroxyles est associé à un second bloc hydrophobe aussi dérivé du styrène, le poly(4-*tert*butylstyrène) (PtBS) afin de créer le copolymère à blocs PDHS-*b*-PtBS. Les monomères hydroxylés ne pouvant pas se polymériser de façon contrôlée, un précurseur poly(3,4-diacétoxystyrène) (PDAS) a été utilisé. Les copolymères à blocs ont ensuite été préparés par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). Cette voie, très facile à mettre en place, a permis une polymérisation séquentielle des monomères afin de créer les PDAS-*b*-PtBS, grâce à un très bon contrôle de la polymérisation. Le bloc PDAS a ensuite été déprotégé dans des conditions douces. La séparation en masse des copolymères à blocs PDHS-*b*-PtBS résultants a ensuite été étudiée par SAXS où la formation de morphologies lamellaires de périodes inférieures à 10 nm a été observée. Le paramètre d'interaction de ce BCP a été estimé par espacement de domaine mais aussi par approximation de la phase désordonnée à 0.71 soit plus de 17 fois le χ entre le PS et le PMMA, copolymère de référence.³

Dans un deuxième temps, et afin d'apporter une propriété de masque dur au sein des structures auto-assemblées, un bloc silylé a été introduit dans le copolymère. Les copolymères

poly(3,4-dihydroxystyrène)-*b*-poly(4-triméthylsilylstyrène) (PDHS-PTMSS), synthétisés par NMP, se séparent en masse en formant aussi des structures < 10 nm. Une étude approfondie sur ce copolymère a aussi permis de montrer qu'une dispersité élevée peut modifier la stabilité des morphologies, le bloc disperse courbant l'interface vers son domaine. Les morphologies obtenues en masse affichent des pitches aussi petits que 8 nm et le BCP préserve un paramètre d'interaction très élevé estimé à 0.54. Cette valeur est aussi l'une des plus élevées référencées dans la littérature^{4,5} et même supérieure à celle du PTMSS-*b*-poly(acide lactique) ($\chi_{\text{PTMSS-}b\text{-PLA}}(293\text{K}) = 0.41$), copolymère très comparable composé du même bloc silylé.⁶

Une des problématiques rencontrées sur le bloc PDHS était néanmoins sa Tg élevée liée à son caractère très cohésif. Un troisième copolymère à blocs, non référencé dans la littérature a donc été proposé afin d'y répondre. L'idée était de remplacer le PDHS par un bloc où les groupements -OH seraient espacés du squelette polymère via les substituants. Le monomère proposé, portant un groupement solketal permet toujours de révéler une fonction diol après déprotection. Le copolymère à blocs poly(4-*tert*butylstyrène)-*b*-poly(4-méthylétherglycérolstyrène) (PtBS-*b*-PMGS) synthétisé s'est montré capable de former des morphologies d'environ 12 nm de pitch. Cependant, ce bloc a été le sujet de réactions de réticulation lors de l'étape de déprotection. Ce polymère nécessiterait donc plus d'optimisations lors de son étape de modification ainsi que la synthèse de chaînes plus courtes afin de, peut-être, mener à des structures inférieures à 10 nm.

La dernière partie de cette thèse a consisté à étudier si ces copolymères pourraient être utilisables en nanolithographie, via leur auto-assemblage en films minces. Le copolymère à blocs PDHS-*b*-PtBS a ainsi bien montré sa capacité à former des structures < 10 nm suite à un recuit par vapeurs de solvants. De plus, la bonne capacité de complexation du PDHS a permis d'y infiltrer des précurseurs métalliques de manière préférentielle afin de doter ce dernier d'une propriété de masque dur. Le copolymère silylé analogue PDHS-*b*-PTMSS a aussi pu prouver sa capacité intrinsèque à former un masque dur grâce à son bloc silylé. Sur ce dernier BCP, l'infiltration de précurseurs métalliques dans la phase PDHS permettrait donc de fabriquer des matériaux de type nanocomposites organisés. Enfin, l'auto-assemblage des PtBS-*b*-PMGS a montré une séparation de phase sans recuit, semblant confirmer l'obtention d'une chaîne moins cohésive que le PDHS.

Ces travaux de thèse ont donc permis d'étudier en détail des copolymères à blocs amphiphiles où l'un des blocs porte des groupements alcools. La présence de groupes

hydroxyles est attrayante car elle offre au bloc concerné une très forte hydrophilie. Cependant, il a été observé que ces fonctions peuvent subir des réactions de réticulation^{7,8}, notamment observées lors de l'étape de déprotection du PMSS en PMGS.

Il est ainsi possible de reprendre la liste des propriétés donnant à un copolymère à blocs son attrait en nanolithographie présentée au chapitre 1 :

- Présenter un χ élevé
- Avoir un monomère disponible / facile à synthétiser
- Présenter une polymérisation efficace (conversion élevée)
- Avoir des blocs présentant des réactivités similaires permettant de synthétiser des copolymères statistiques
- Présenter un auto-assemblage aisé par recuit thermique ou par vapeurs de solvant
- Présenter une différence de contraste en gravure pour faciliter le transfert de motif

Cette thèse a permis la synthèse de copolymères à blocs répondant à toutes ces problématiques. En effet, les copolymères ont été synthétisés de manière séquentielle par une même méthode de polymérisation et présentent des χ élevés. Les monomères utilisés sont soit disponibles commercialement soit facilement synthétisés, le PDAS pouvant même être biosourcé. Les réactivités similaires de blocs styréniques permettraient aussi de créer des copolymères statistiques pouvant être à l'avenir utilisés comme sous-couche. Enfin, l'auto-assemblage a été effectué par vapeurs de solvants et le dérivé silylé a bien présenté un réel contraste en gravure. Cependant, il serait possible d'ajouter à cette liste : la présence de blocs peu sujet à des dégradations thermiques ou chimiques, comme les réticulations observées sur le PMGS.

Dans cette optique, d'autres monomères hydrophiles ont été synthétisés sans pouvoir toutefois être étudiés sous forme de copolymères. Ces monomères se composent toujours d'un squelette styrénique leur permettant d'être polymérisés par la même méthode NMP, auxquels sont attachés une courte chaîne pendante composée de deux ou trois unités d'éthylène glycol (*cf.* figure 1). Ce bloc présenterait toujours une bonne hydrophilie bien que probablement moindre par rapport à des groupements -OH, une faible Tg mais aussi un bloc ne portant pas de groupements réactifs.

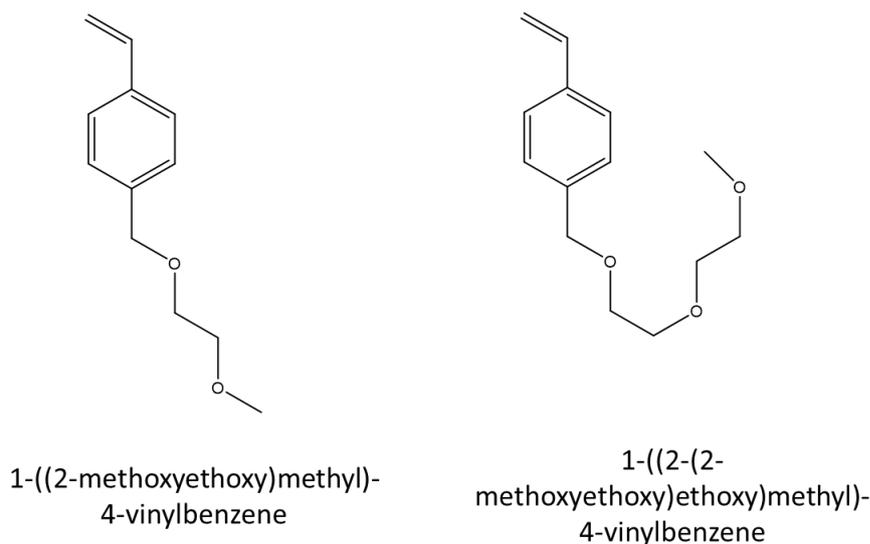


Figure 1 : Structure des nouveaux monomères synthétisés

En poussant encore la réflexion, il serait possible de greffer une courte chaîne fluorée sur la position 4 du cycle aromatique. Les polymères fluorés affichent généralement des énergies de surface très basse se rapprochant ainsi de celle d'un dérivé silylé, qui en tant que 2nd bloc ferait toujours office de masque dur. L'égalisation des énergies de surface pourrait alors mener à l'obtention de structures naturellement hors du plan. Le monomère fluoré permettrait alors à la fois d'obtenir un paramètre d'interaction relativement élevé, tout en bénéficiant de la forte mobilité des chaînes fluorées pour faciliter le glissement des chaînes lors de l'auto-assemblage.^{9,10}

De manière générale, la méthode de synthèse du 4-méthyléthersolketalstyrène permettrait de greffer toutes sortes de chaînes pendantes sur un squelette styrénique et de le polymériser par NMP. En regardant plus loin, il serait ainsi possible d'imaginer la fabrication de polymères portant une chaîne pendante de polysulfure. Un tel polymère pourrait potentiellement se trouver une application en tant qu'électrolyte solide pour des batteries Li-S tout solide.

Les possibilités de monomères sont donc immenses et ouvrent la voie à la synthèse de polymères et de copolymères à blocs « sur mesure ». Le design des BCPs peut alors être très précis, en permettant en outre de créer des blocs similaires en termes de réactivité, d'énergie de surface, de fonctionnalités ou encore de T_g, mais toujours assez différents chimiquement pour présenter un contraste en gravure ainsi qu'un paramètre de Flory-Huggins élevé.

REFERENCES :

1. Hasan, R. M. M. & Luo, X. Promising Lithography Techniques for Next-Generation Logic Devices. *Nanomanufacturing Metrol.* **1**, 67–81 (2018).
2. Morris, M. A. Directed self-assembly of block copolymers for nanocircuitry fabrication. *Microelectron. Eng.* **132**, 207–217 (2015).
3. Yue, Z., Sivaniah, E. & Hashimoto, T. SAXS analysis of the Order-disorder transition and the interaction parameter of Polystyrene-block-poly(methyl methacrylate). *Macromolecules* **41**, 9948–9951 (2008).
4. Sinturel, C., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. High χ -Low N Block Polymers: How Far Can We Go? *ACS Macro Lett.* **4**, 1044–1050 (2015).
5. Kennemur, J. G., Yao, L., Bates, F. S. & Hillmyer, M. A. Sub-5 nm Domains in Ordered Poly(cyclohexylethylene)- block -poly(methyl methacrylate) Block Polymers for Lithography. *Macromolecules* **47**, 1411–1418 (2014).
6. Cushen, J. D. *et al.* Thin film self-assembly of poly(trimethylsilylstyrene-*b*-d, l-lactide) with sub-10 nm domains. *Macromolecules* **45**, 8722–8728 (2012).
7. Sipos, L. *et al.* Controlled delivery of paclitaxel from stent coatings using poly(hydroxystyrene-*b*-isobutylene-*b*-hydroxystyrene) and its acetylated derivative. *Biomacromolecules* **6**, 2570–2582 (2005).
8. Sweat, D. P., Yu, X., Kim, M. & Gopalan, P. Synthesis of poly(4-hydroxystyrene)-based block copolymers containing acid-sensitive blocks by living anionic polymerization. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **52**, 1458–1468 (2014).
9. Wang, C., Li, X. & Deng, H. Synthesis of a Fluoromethacrylate Hydroxystyrene Block Copolymer Capable of Rapidly Forming Sub-5 nm Domains at Low Temperatures. *ACS Macro Lett.* **8**, 368–373 (2019).
10. Cummins, C. *et al.* Rapid Self-Assembly and Sequential Infiltration Synthesis of High χ Fluorine-Containing Block Copolymers. *Macromolecules* (2020) doi:10.1021/acs.macromol.0c01148.

Synthèse et auto-assemblage de copolymères à blocs à paramètre d'interaction de Flory-Huggins élevé

Résumé : Cette thèse porte sur la synthèse de copolymères à blocs (BCPs) à haut pouvoir de ségrégation pour des applications en nanolithographie. La voie de synthèse qui a été retenue est la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes ou NMP. Parmi tous les copolymères à blocs synthétisés, nous avons choisi de nous intéresser plus particulièrement à l'association de blocs 'hydrophile' et 'hydrophobe' à squelettes polystyrène. Le bloc hydrophile poly(3,4-dihydroxystyrène) (PDHS) s'est montré très intéressant en association avec les blocs poly(4-tertbutylstyrène) (PtBS) et poly(4-triméthylsilylstyrène) (PTMSS) formant respectivement les copolymères à blocs PDHS-*b*-PtBS et PDHS-*b*-PTMSS. Ainsi des valeurs de χ très élevées ont pu être quantifiées de l'ordre de 0,7 par exemple pour le PDHS-*b*-PtBS. L'avantage du bloc PTMSS tient au fait qu'il a permis d'amplifier le phénomène de contraste en gravure. Le bloc PDHS a ensuite été remplacé par le poly(4-méthylétherglycérolstyrène) (PMGS) afin de faire varier notamment les caractéristiques thermiques et d'étudier leur effet sur l'auto-assemblage de copolymères PtBS-*b*-PMGS. Enfin, les capacités d'infiltration spécifique du bloc PDHS par un précurseur métallique ont mis en évidence la formation d'un masque dur et d'un réseau double oxyde pour respectivement le PDHS-*b*-PtBS et le PDHS-*b*-PTMSS.

Mots clés : copolymères à blocs, paramètre de Flory-Huggins, auto-assemblage, NMP

Synthesis and self-assembly of high Flory-Huggins parameter block copolymers

Abstract: This thesis concerns the synthesis of block copolymers (BCPs) with high segregation power for nanolithography applications. The main synthesis pathway that has been followed is the controlled radical polymerization by nitroxides or NMPs. Among all the synthesized block copolymers, we have chosen to focus on the association of 'hydrophilic' and 'hydrophobic' blocks with polystyrene backbones. The hydrophilic poly(3,4-dihydroxystyrene) (PDHS) block has proved to be very interesting in association with the poly(4-tertbutylstyrene) (PtBS) and poly(4-trimethylsilylstyrene) (PTMSS) blocks forming respectively the PDHS-*b*-PtBS and PDHS-*b*-PTMSS block copolymers. High χ values could thus be quantified in the range of 0.7 for PDHS-*b*-PtBS, for example. The main advantage of the PTMSS block is about the contrast amplification during etching. The PDHS block was then replaced by poly(4-methyletherglycerolstyrene) (PMGS) in order to vary, in particular, the thermo-mechanical features and to study in particular their effect on the self-assembly of PtBS-*b*-PMGS copolymers. Finally, the specific infiltration capacities of the PDHS block by a metallic precursor highlighted the formation of a hard mask and a double oxide network for PDHS-*b*-PtBS and PDHS-*b*-PTMSS respectively.

Keywords: Block copolymer, Flory-Huggins parameter; self-assembly, NMP