



HAL
open science

Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée

Thi Hoa Nguyen

► **To cite this version:**

Thi Hoa Nguyen. Films minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée. Autre. Université d'Orléans, 2012. Français. NNT : 2012ORLE2051 . tel-00821029

HAL Id: tel-00821029

<https://theses.hal.science/tel-00821029>

Submitted on 7 May 2013

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

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



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX,
SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS**

CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIÈRE DIVISÉE

THÈSE présentée par :

Thi Hoa NGUYEN

soutenue le : **le 18 Décembre 2012**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Science des matériaux**

**Films minces de copolymères à blocs pour la
réalisation de gabarits à porosité contrôlée**

THÈSE dirigée par :

Marylène VAYER
Christophe SINTUREL

Chargée de Recherche au CNRS, CRMD
Professeur de l'Université d'Orléans, CRMD

RAPPORTEURS :

Jacques PENELLE
Fabrice ROSSIGNOL

Directeur de Recherche au CNRS, ICMPE
Directeur de Recherche au CNRS, SPCTS

JURY:

Jacques PENELLE
Cédric BOISSIERE
Fabrice ROSSIGNOL
Christophe SINTUREL

Directeur de Recherche au CNRS, ICMPE,
Président du jury
Chargé de Recherche au CNRS, LCMCP
Directeur de Recherche au CNRS, SPCTS
Professeur de l'Université d'Orléans, CRMD

Sommaire :

| | |
|---|----|
| Introduction | 1 |
| Références | 6 |
| Chapitre I: Mise en place des techniques d'analyse permettant une caractérisation morphologique des films minces de copolymères à blocs | 8 |
| I.1 Etat de l'art des techniques courantes de caractérisation de la morphologie des films minces de copolymères à blocs | 10 |
| I.1.1 Caractérisation de la surface des films (interface film/air) | 10 |
| I.1.1.1 <i>Analyse de la morphologie des films par microscopie à force atomique</i> | 10 |
| a. Principe de fonctionnement | 10 |
| b. Application de l'AFM pour la caractérisation morphologique de films minces de copolymères à blocs : distinction des blocs | 12 |
| I.1.1.2 <i>Analyse de la morphologie des films par microscopie électronique à balayage</i> | 13 |
| a. Principe de fonctionnement | 13 |
| b. Contraste de l'image observée | 14 |
| I.1.1.3 <i>Analyse des images AFM et MEB</i> | 16 |
| I.1.1.3 <i>Microscopie optique</i> | 17 |
| I.1.1.4 <i>Mesure de l'angle de contact</i> | 18 |
| I.1.2 Caractérisation de la morphologie interne : interface film/substrat et structure interne du film | 19 |
| I.1.2.1 <i>Observation de la structure interne par ablation du film</i> | 20 |
| I.1.2.2 <i>Observation de tranches par MEB ou MET</i> | 20 |
| I.1.2.3 <i>Décollement du film pour l'observation directe de l'arrière du film</i> | 21 |
| I.1.2.4 <i>Utilisation de la diffusion des rayonnements aux petits angles</i> | 22 |
| I.1.3 Conclusion | 24 |
| I.2 Mise en place des nouvelles techniques d'analyse | 25 |
| I.2.1 Exploitation des images AFM par analyse d'images | 25 |
| I.2.1.1 <i>Méthodologie appliquée</i> | 26 |
| I.2.1.2 <i>Illustration de la méthode</i> | 29 |

| | |
|--|----|
| I.2.2 Caractérisation de la morphologie interne par préparation de réplique inorganique et analyse MEB | 31 |
| I.2.2.1 Principe de la méthode | 31 |
| Protocole expérimental..... | 32 |
| I.2.2.2 Illustration de la méthode | 32 |
| a. Sur une réplique épaisse | 32 |
| b. Sur une réplique mince..... | 33 |
| I.2.2.3 Quelques exemples de répliques | 34 |
| I.2.3 Ellipso-porosimétrie environnementale (EEP) | 35 |
| I.2.3.1 Principe de la méthode | 35 |
| I.2.3.2 Illustration de la méthode | 37 |
| I.3 Conclusion du chapitre 1 | 38 |
| Références | 39 |
| Chapitre II. Contrôle et optimisation des conditions de préparation de masques à porosité contrôlée à partir de films de copolymères à blocs. | 45 |
| II.1 Choix des paramètres permettant l'obtention de masques à porosité contrôlée..... | 46 |
| II.1.1 Choix a priori du copolymère à blocs..... | 46 |
| II.1.2 Choix a priori du substrat | 51 |
| II.1.3 Choix a priori du solvant de la solution de dépôt..... | 55 |
| II.1.4 Choix a priori de l'épaisseur du film | 57 |
| II.1.5 Choix a priori du solvant d'exposition | 61 |
| II.2 Contrôle des paramètres lors de la fabrication des masques à porosité contrôlée à partir de copolymères à blocs | 63 |
| II.2.1 Contrôle de la nature du substrat | 63 |
| II.2.1.1 Caractérisation de la surface par mesure de l'angle de contact de l'eau..... | 63 |
| II.2.1.2 Protocoles expérimentaux | 64 |
| II.2.1.3 Caractérisation des différents traitements de surface | 66 |
| a. Traitements hydrophiles | 66 |
| II.2.1.4 Test de déposabilité du solvant sur les substrats | 74 |
| II.2.2 Contrôle de l'épaisseur des films minces | 74 |
| II.2.2.1 Contrôle de l'épaisseur du dépôt lors de la préparation des films minces par spin-coating..... | 75 |
| a. Principe du spin-coating..... | 75 |
| b. Influence de la concentration de la solution (PS-PLA)..... | 76 |

| | |
|---|-----|
| c. Influence de la vitesse de rotation (PS-PMMA)..... | 76 |
| II.2.2.2 <i>Contrôle de l'épaisseur des films en dip-coating</i> | 77 |
| a. Principe du dip-coating..... | 77 |
| b. Influence de la vitesse de retrait et de la concentration sur l'épaisseur de films obtenus par dip-coating | 78 |
| II.3 Optimisation des conditions de préparation des masques poreux à base de PS-PLA ... | 79 |
| II.3.1 Etude de la morphologie après dépôt | 80 |
| II.3.1.1. <i>Influence de la nature du substrat sur la morphologie initiale pour des films de 100 nm d'épaisseur</i> | 80 |
| II.3.1.2 <i>Influence de l'épaisseur sur la morphologie de surface</i> | 83 |
| a. En spin-coating..... | 83 |
| b. En dip-coating | 85 |
| c. Comparaison des morphologies obtenues selon le mode de dépôt | 86 |
| II.3.2 Optimisation des conditions d'exposition aux vapeurs de solvant..... | 87 |
| II.3.2.1 <i>Exposition aux vapeurs de DCE</i> | 88 |
| II.3.2.2 <i>Exposition aux vapeurs de THF</i> | 91 |
| a. Influence du temps d'exposition et de la nature du substrat | 91 |
| b. Influence de l'épaisseur de films obtenus par en dip-coating lors de l'exposition aux vapeurs de THF | 103 |
| c. Influence du mode de préparation du film et du mode d'exposition aux vapeurs de solvant..... | 107 |
| d. Importance des conditions d'exposition aux vapeurs de solvants..... | 107 |
| II.3.3 Optimisation de l'étape de dégradation sélective du film de copolymère à blocs | 111 |
| II.3.3.1 Optimisation des conditions d'irradiation grâce à l'étude d'un film de PS... | 112 |
| II.3.3.2 Influence du type de traitement de surface du silicium sur la résistance à l'hydrolyse d'un film de PS | 114 |
| II.3.3.3. Optimisation du temps d'hydrolyse d'un film de PS-PLA..... | 115 |
| II.3.4 Conclusion..... | 116 |
| II.4 Optimisation des conditions de préparation de masques poreux à base de PS-PMMA | 117 |
| II.4.1. Etude de la morphologie après dépôt | 118 |
| II.4.2 Optimisation des conditions d'exposition aux vapeurs de solvant et des conditions de dégradation sélective du PMMA | 120 |
| a. Condition de l'exposition aux vapeurs de THF..... | 120 |

| | |
|--|-----|
| b. Influence du temps d'exposition aux vapeurs de THF et influence de la nature du substrat | 122 |
| c. Influence de l'épaisseur | 126 |
| II.4. 3 Conclusion | 128 |
| II.5. Conclusion du chapitre 2 | 128 |
| Références | 129 |
| Chapitre III : Mélanges copolymères à blocs et homopolymères..... | 135 |
| III.1 Résumé de la littérature disponible sur les mélanges de copolymères et d'homopolymères..... | 137 |
| III.2 Mélanges d'homopolymères PS, PMMA, PLA | 144 |
| III.2.1. Protocole expérimental..... | 145 |
| III.2.1 Mélanges binaires..... | 146 |
| <i>III.2.1.1 Mélange PS/PMMA</i> | 146 |
| <i>III.2.1.2 Mélange PS / PLA</i> | 150 |
| <i>III.2.1.3 Mélange PMMA/PLA</i> | 152 |
| <i>III.2.1.5 Conclusion</i> | 153 |
| III.2.2 Mélanges ternaires PS/PMMA/PLA | 154 |
| <i>III.2.2.1 Après dépôt</i> | 154 |
| <i>III.2.2.2 Après exposition aux vapeurs de THF</i> | 156 |
| <i>III.2.2.3 Autres mélanges de PS/PMMA/PLA</i> | 158 |
| <i>III.2.2.4 Conclusion</i> | 159 |
| III.3 Mélanges d'un copolymère à blocs et d'un homopolymère | 159 |
| III.3.1 Mélange de PS-PMMA / PLA | 160 |
| <i>III.3.1.1 Protocole expérimental</i> | 160 |
| <i>III.3.1.2. Morphologie de surface après dépôt et après exposition aux vapeurs de THF</i> | 160 |
| a. Morphologie de surface après dépôt..... | 162 |
| b. Morphologie de surface après exposition aux vapeurs de THF | 163 |
| <i>III.3.1.3 Localisation des domaines</i> | 164 |
| <i>III.3.1.4 Influence du pourcentage de PLA</i> | 165 |
| <i>III.3.1.5 Influence de la masse molaire de l'homopolymère ajouté</i> | 166 |
| <i>III.3.1.6 Conclusion PS-PMMA/PLA</i> | 167 |
| III.3.2 Autres mélanges de copolymères et homopolymères | 168 |
| III.3.2 Discussion et conclusion | 171 |

| | |
|--|-----|
| III.4 Conclusion du chapitre 3 | 174 |
| Référence..... | 175 |
| Conclusion générale | 178 |
| Annexe..... | 185 |
| Annexe I.1 :Aires pour le comptage des domaines | 186 |
| Annexe I.2 : Nombre des domaines en fonction de leur taille sur quatre zones différentes de l'échantillon | 187 |
| Annexe I.3: Pourcentage d'aire des domaines analysés sur les images AFM des films (a), (b), (c), (d) de la figure 1.23. | 188 |
| Annexe2 : Techniques Expérimentales | 189 |
| Les copolymères à blocs et les homopolymères | 189 |
| Préparation du substrat | 189 |
| Préparation des solutions de dépôt | 190 |
| Dépôt des films..... | 191 |
| Exposition aux vapeurs de solvant | 191 |
| Mesure de l'angle de contact..... | 192 |
| Extraction sélective des domaines minoritaires | 192 |
| Préparation des répliques inorganiques..... | 193 |

Introduction

Un copolymère dibloc est une association de deux homopolymères A et B de nature chimique différente liés entre eux par une liaison covalente. Ces copolymères à blocs peuvent s'auto-organiser selon différentes structures à l'échelle nanométrique (figure 1) comme des sphères en réseau cubique faces centrées (CPS), des sphères en réseau cubique centré (S), des cylindres en réseau hexagonal (C), des structures gyroïdes (G), des lamellaires (L), des structures gyroïdes (G'), des lamellaires (C'), des sphères en réseau cubique faces centrées (S').

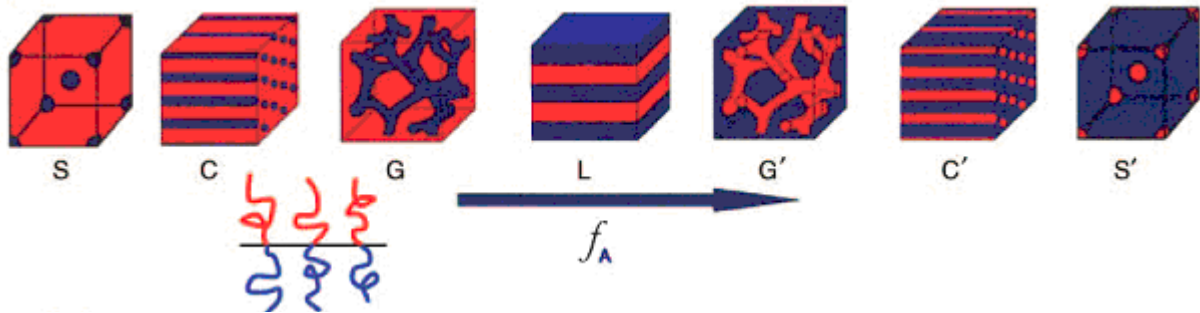


Figure 1 : Structures à l'échelle nanométrique pouvant être obtenues à partir de copolymère à blocs A-B en faisant varier la fraction volumique du bloc A (f_A)

Lorsque les copolymères diblocs sont déposés sous forme de films minces, la structure cylindrique en réseau hexagonal (C) avec des cylindres orientés perpendiculairement à la surface est particulièrement intéressante lorsque les cylindres sont formés à partir d'un bloc extractible, et que la matrice est un bloc inerte [Olson, 2009 ; Park, 2001 ; Lin, 2005]. L'extraction sélective du bloc minoritaire permet d'obtenir alors des masques polymères à porosité contrôlée pour des applications potentielles en nanotechnologie comme la fabrication de nano-dispositifs électroniques [Park, 1997 ; Black, 2001 ; Cheng, 2001 ; Stoykovich, 2007 ; Tseng, 2011 ; Lee, 2011], de systèmes de stockage de l'information à très haute densité [Park, 2007b], de supports pour la nanofluidique [Faustini, 2010]. Pour la fabrication de nano-dispositifs électroniques, le support du masque polymère poreux peut être gravé à travers celui-ci. Cette technique appelée nanolithographie permettrait de remédier à la résolution limitée de la lithographie UV actuellement utilisée pour la fabrication des circuits intégrés [Park, 1997 ; Black, 2001 ; Cheng, 2001 ; Stoykovich, 2007 ; Tseng, 2011 ; Lee, 2011].

Pour la fabrication de systèmes de stockage de l'information à très haute densité, des nanoparticules magnétiques pourraient être déposées et remplir les masques poreux. On obtiendrait alors des nanoparticules arrangées de façon hexagonale [Park, 2007b, Stoykovich, 2007 ; Tseng, 2011 ; Lee, 2011]. D'autres applications pour les nanoparticules

déposées à travers les masques poreux sont envisageables telles que la catalyse, la fabrication de nano filaments de ZnO pour la piézoélectricité, etc... Lorsque les pores sont complètement remplis et que de plus une couche continue est déposée sur les masques poreux des supports de nanofluidique peuvent être ainsi réalisés dans le cadre par exemple de la fabrication de laboratoires sur puces [Faustini, 2010].

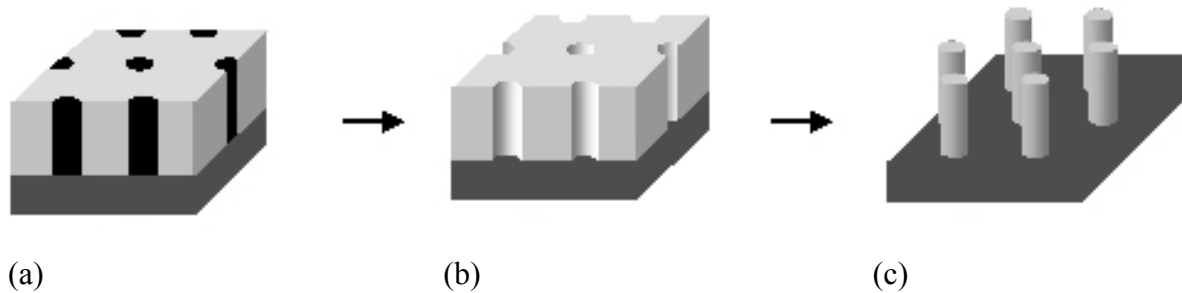


Figure 2 : Schéma du procédé d'obtention de nanoparticules : film mince de copolymère à blocs auto-organisé (a), masque polymère poreux (b) ; nanoparticules organisées (c).

Pour ces applications en nanotechnologie, les films poreux doivent présenter une organisation parfaite avec un nombre de défauts aussi faible que possible et des pores parfaitement perpendiculaires à la surface, à l'interface et sur l'ensemble de la couche. Le contrôle de ces paramètres est primordial. Il passe donc par le contrôle du film de copolymères à blocs et du masque poreux. Généralement, les techniques d'investigation utilisées que sont la microscopie à force atomique et la microscopie électronique à balayage ne sont pas suffisantes pour caractériser l'ensemble du film et doivent être adaptées à cette problématique ou complétées par d'autres techniques. Le chapitre I est consacré à l'adaptation de ces techniques ou à la mise en place d'autres techniques d'analyse permettant une caractérisation morphologique complète des films minces de copolymères à blocs et des masques poreux.

Parmi les copolymères à blocs, seuls PS-PMMA, PS-PEO, PS-PLA, PS-PB présentent tous un bloc extractible et une matrice à base de PS. Les copolymères à blocs PS-PMMA, PS-PEO ont été étudiés dans la littérature dans le cadre de la fabrication de masques poreux [Aissou, 2007 ; Mao, 2005]. Les films de PS-PLA ont peu été étudiés. Il a été démontré au laboratoire [Dirany, 2009 ; Vayer, 2010] que les films minces de polystyrène-poly lactide (PS-PLA) peuvent être organisés sous forme de cylindres perpendiculaires à la surface et arrangés de façon hexagonale par exposition aux vapeurs de solvant (figure 0.3). De plus, l'extraction sélective du PLA par hydrolyse basique permet d'obtenir un masque poreux.

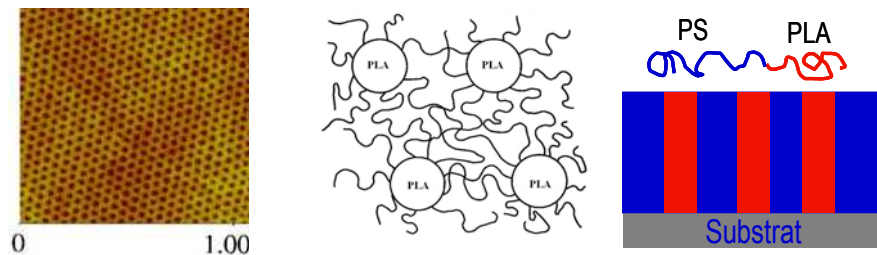


Figure 0.3 : Film mince de PS-PLA organisé

Cependant, l'utilisation de ce système pour des applications pratiques nécessite un contrôle de l'ensemble des opérations permettant la réalisation du masque poreux : dépôt du film de copolymère, réorganisation du copolymère à blocs, extraction sélective du bloc minoritaire. Tout au long de la fabrication des masques poreux, de nombreux paramètres sont critiques et doivent être maîtrisés. Citons par exemple, le contrôle de la nature de la surface du substrat sur lequel le film est déposé, l'épaisseur du film, le mode de dépôt, les conditions de réorganisation du film par exposition aux vapeurs de solvant, les conditions de l'hydrolyse. Le chapitre II est consacré au contrôle et à l'étude de l'influence de ces paramètres. L'optimisation des conditions de préparation des masques poreux à base de copolymère à blocs commercial PS-PMMA est également présentée (le copolymère à blocs PS-PLA n'est pas encore un copolymère à blocs commercial). Dans la littérature, ce copolymère est très souvent utilisé mais généralement réorganisé par recuit thermique. Cette technique nécessite un recuit sous vide à température élevée (170°C) pendant des temps très longs (24 heures ou plus) [Xu, 2001 ; Aissou, 2009]. La réorganisation par exposition aux vapeurs de solvant de films de PS-PMMA est présentée dans cette étude.

Les tailles caractéristiques des masques (diamètre des cylindres et distance centre à centre des cylindres) peuvent être contrôlées soit en modifiant la taille et l'asymétrie du copolymère à blocs, soit en ajoutant des homopolymères au copolymère à blocs [Cho, 2009 ; Stuen, 2009]. Cette deuxième méthode ne nécessite pas de synthèse ou d'achat supplémentaire de copolymère à blocs. De plus, si l'homopolymère ajouté se place au centre des cylindres du bloc minoritaire alors l'extraction sélective de l'homopolymère ou de l'homopolymère et du bloc minoritaire peuvent permettre d'obtenir deux tailles de pore cylindrique et une porosité avec des parois de pore ayant une fonctionnalité particulière. Le chapitre III est consacré à l'étude de films minces de mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères, avec en particulier l'étude du mélange PS-PMMA/PLA. Des études préliminaires sur les mélanges d'homopolymères ont été menées afin d'étudier la compatibilité des polymères entre eux et l'influence du substrat sur la morphologie des films et sont présentées en première partie de ce chapitre. Une discussion générale sur le

comportement de mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères en fonction de la compatibilité des blocs et de l'homopolymère entre eux est présentée en fin de ce chapitre.

Références

| | |
|------------------|--|
| [Aissou, 2009] | K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron, <i>Self-assembling study of a cylinder-forming block copolymer via a nucleation–growth mechanism</i> , Nanotechnology 20, 2009, 095602-095611 |
| [Aissou, 2007] | K. Aissou , M. Kogelschatz , T. Baron, P. Gentile, <i>Self-assembled block polymer templates as high resolution lithographic masks</i> , Surface Science 601, 2007, 2611–2614 |
| [Black, 2001] | C. T. Black, K. W. Guarin, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell, and M. T. Tuominen, <i>Integration of self-assembled diblock copolymers for semiconductor capacitor fabrication</i> , Appl. Phys. Lett. 2001, 79, 409-411 |
| [Cheng, 2001] | J.Y. Cheng, C.A. Ross, V.Z.-H. Chan, E.L. Thomas, R.G.H. Lammertink, G.J. Vancso, <i>Formation of a Cobalt Magnetic Dot Array via Block Copolymer Lithography</i> , Adv. Mater. 2001, 13, 1174–1178 |
| [Cho, 2009] | H. H.Cho, K. Lee, K. Kim, K. H. Baik, J. Cho, J. Kim, K. Shin, J. Bang, <i>Enhanced light emission of nano-patterned GaN via block copolymer thin films</i> , Korean J. Chem. Eng., 2009, 26(1), 277-280 |
| [Dirany, 2009] | M. Dirany, <i>Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de type PS-PLA</i> , thèse université d'Orléans, 2009 |
| [Faustini, 2010] | M. Faustini, M. Vayer, B. Marmiroli, M. Hillmyer, H. Amenitsch, C. Sinturel, D. Grosso, <i>Bottom-up approach toward titanosilicate mesoporous pillared planar nanochannels for nanofluidic applications</i> , Chemistry of Materials, 2010, 22(20), 5687-5694 |
| [Lee, 2011] | Y. J. Lee, S. H. Kim, H. Yang, M. Jang, S. S. Hwang, H. S. Lee, K. Y Baek, , <i>Vertical Conducting Nanodomains Self-Assembled from Poly(3-hexyl thiophene)-Based Diblock Copolymer Thin Films</i> , J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 4228–4234 |
| [Lin, 2005] | Y. Lin, A. Boker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, A. Balazs, T. P. Russell, <i>Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures</i> , Nature 2005, 434, 55-59 |
| [Mao, 2005] | H. Mao, M. Hillmyer, <i>Nanoporous Polystyrene by Chemical Etching of Poly(ethylene oxide) from Ordered Block Copolymers PS-PEO</i> , Macromolecules, 2005, 38(9), 4038-4039. |
| [Olson, 2009] | D.A. Olson, L. Chen, M. Hillmyer, <i>Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers</i> , Chem. Mater, 2008, 20 (3), 869-890 |
| [Park, 1997] | M. Park, C. Harrison, P.M. Chaikin, R.A. Register, D.H. Adamson, <i>Block Copolymer Lithography: Periodic Arrays of ~1011 Holes in 1 Square Centimeter</i> , Science, 1997, 276, 1401-1404 |

| | |
|---------------------------|--|
| [Park, 2001] | C. Park, C. De Rosa, E. L. Thomas, <i>Large Area Orientation of Block Copolymer Microdomains in Thin Films via Directional Crystallization of a Solvent</i> , <i>Macromolecules</i> , 2001, 34, 2602-2606 |
| [Park, 2007b] | D.H. Park, <i>A new process for fabricating nanodot arrays on selective regions with diblock copolymer thin film</i> , <i>Nanotechnology</i> 2007, 18, 365303–365308 |
| [Stoykovich, 2007] | MP. Stoykovich, H Kang, KC Daoulas, G Liu, CC Liu, JJ de Pablo, M Mueller, PF Nealey, <i>Directed self-assembly of block copolymers for nanolithography: Fabrication of isolated features and essential integrated circuit geometries</i> , <i>ACS Nano</i> 2007, 1, 168–175 |
| [Stuen, 2009] | K. O. Stuen , C.S. Thomas , G. Liu , N. Ferrier, P. F. Nealey, <i>Dimensional Scaling of Cylinders in Thin Films of Block Copolymer–Homopolymer Ternary Blends</i> , <i>Macromolecules</i> , 2009, 42 (14), 5139–5145 |
| [Tseng, 2011] | Y. Tseng, Q. Peng, L. E Ocola, D. A. Czaplewski, J. W. Elam, S. B.Darling, " <i>Enhanced Polymeric Lithography Resists via Sequential Infiltration Synthesis</i> ," <i>J. Mater. Chem.</i> , 2011, 21, 11722-11725 |
| [Vayer, 2010] | M. Vayer , M. Hillmyer , M. Dirany, G. Thevenin ,R. Erre, C. Sinturel, <i>Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide</i> , <i>Thin solid films</i> , 2010, 518, 14, 3710-3715 |
| [Xu, 2001] | T. Xu, H.C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C.M. Stafford, T.P. Russell, <i>The influence of molecular weight on nanoporous polymer films</i> , <i>Polymer</i> , 2001, 42, 9091-9095 |

**Chapitre I : Mise en place des techniques d'analyse
permettant une caractérisation morphologique des
films minces de copolymères à blocs**

Ce chapitre comporte deux parties. La première partie est une étude bibliographique des techniques courantes de caractérisation de la morphologie des films minces de copolymères à blocs. Cette partie est un état de l'art des techniques permettant l'étude de la morphologie des films à la surface, à l'interface du film/substrat et de leur morphologie interne. Nous en présenterons les avantages et les limites. Dans la deuxième partie, nous présenterons les travaux réalisés pendant cette thèse concernant la mise en place de techniques d'analyse complémentaires telles que l'analyse d'images AFM, la fabrication des répliques inorganiques des masques poreux, ou l'ellipso-porosimétrie environnementale.

I.1 Etat de l'art des techniques courantes de caractérisation de la morphologie des films minces de copolymères à blocs.

I.1.1 Caractérisation de la surface des films (interface film/air)

I.1.1.1 Analyse de la morphologie des films par microscopie à force atomique

a. Principe de fonctionnement

La microscopie à force atomique (AFM) est la méthode la plus couramment utilisée pour observer la topographie de surface de films de copolymère à bloc [Peng, 2006 ; Liu, 2010 ; Demirel, 2004]. Cette technique est essentiellement basée sur l'exploitation de l'interaction (attraction/répulsion) entre les atomes situés à l'extrémité d'une pointe et les atomes situés à la surface d'un échantillon. La surface d'un échantillon est balayée grâce à une pointe très fine, positionnée à l'extrémité libre d'un levier flexible, pouvant se déplacer dans toutes les directions x, y, z grâce à un scanner piézoélectrique. Le balayage en x, y peut aller de quelques nanomètres à quelques centaines de micromètres. La sensibilité en z est de l'ordre de la fraction de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à quelques micromètres. L'analyse de la déflexion du levier et sa régulation permettent une cartographie de la topographie de surface (figure I.1).

Il y a trois modes principaux de fonctionnement en fonction des types de forces mises en jeu entre la pointe et la surface analysée : le mode contact, le mode non-contact, et le mode contact intermittent (ou mode tapping).

Le mode contact consiste à utiliser les forces répulsives : la pointe appuie sur la surface, et le levier est dévié. La régulation s'effectue sur l'amplitude de cette déviation. Ce

mode est le premier mode utilisé historiquement mais peut conduire à une destruction de la surface de l'échantillon en raison du développement des forces de friction en particulier pour les matériaux mous comme les copolymères à blocs, comme l'a montré Menshikov sur PS-PMMA [Menshikov, 2008].

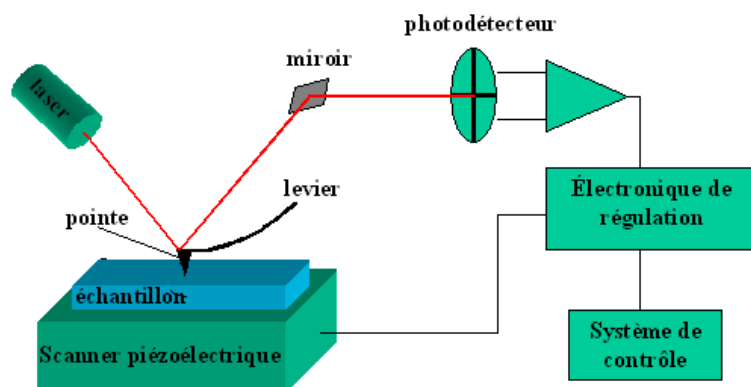


Figure I.1 : Principe de fonctionnement de l'AFM

Le mode non-contact fait intervenir les forces attractives. Dans ce mode, le levier oscille à une fréquence légèrement supérieure à sa fréquence de résonance et l'extrémité de la pointe ne touche pas la surface de l'échantillon. Ce mode est idéal pour des matériaux mous. Les forces mises en jeu dans le régime non-contact étant très faibles, le levier doit être placé assez proche de la surface de l'échantillon. Des perturbations liées aux interactions entre la surface et la pointe en raison de la tension superficielle de la couche de gaz adsorbé à la surface d'échantillon peuvent alors être observées. L'utilisation de leviers rigides permet de minimiser ce phénomène. Ce mode est difficile à régler et la résolution des images est généralement plus faible. Ce mode est utilisé pour des matériaux inorganiques [Pawlak, 2010].

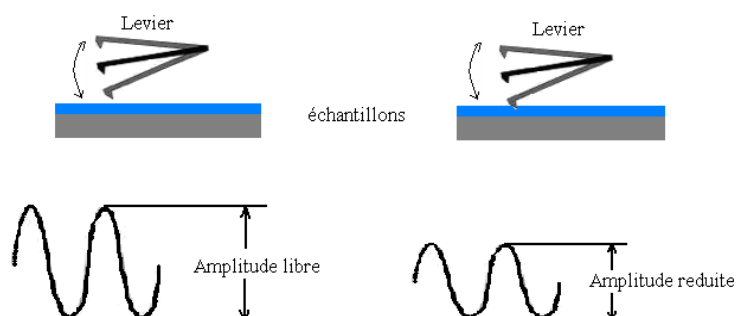


Figure I.2 : AFM en mode tapping

Le mode tapping ou contact intermittent constitue un compromis entre les modes contact et non contact, dans lequel la pointe vient « toucher » la surface d'un échantillon par intermittence. Il consiste à régler l'amplitude d'oscillation pour restituer la topographie de

l'échantillon (voir la figure I.2). Le contact intermittent de la pointe avec la surface permet de limiter la destruction des surfaces des matériaux mous. Pour cette raison, la microscopie AFM en mode tapping a été utilisée comme outil principal pour caractériser la surface des matériaux mous [Brandsch, 1997] comme les copolymères à blocs [Wang, 2003].

Le mode contraste de phase est utilisé en mode tapping. Le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation donnée à la pointe. Ce déphasage change quand la pointe rencontre des régions de propriétés de surface différentes ; l'enregistrement du déphasage donne un contraste caractéristique de l'adhésion et/ou l'élasticité, selon la nature de l'échantillon (figure I.3).

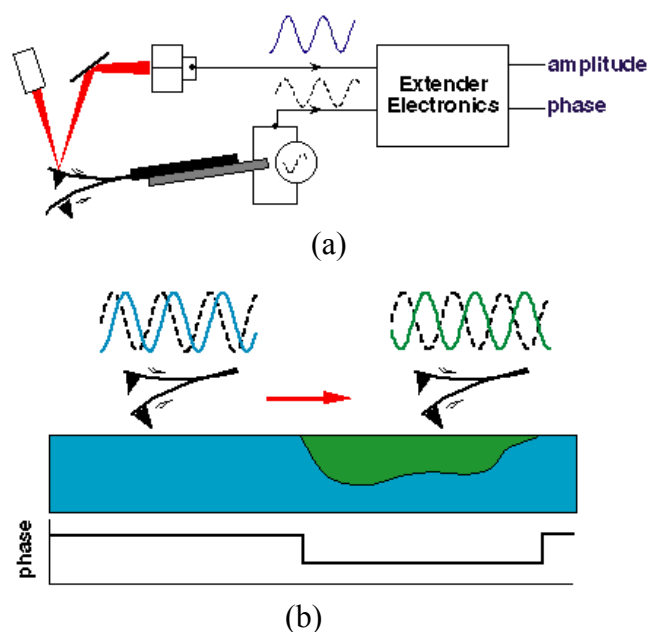
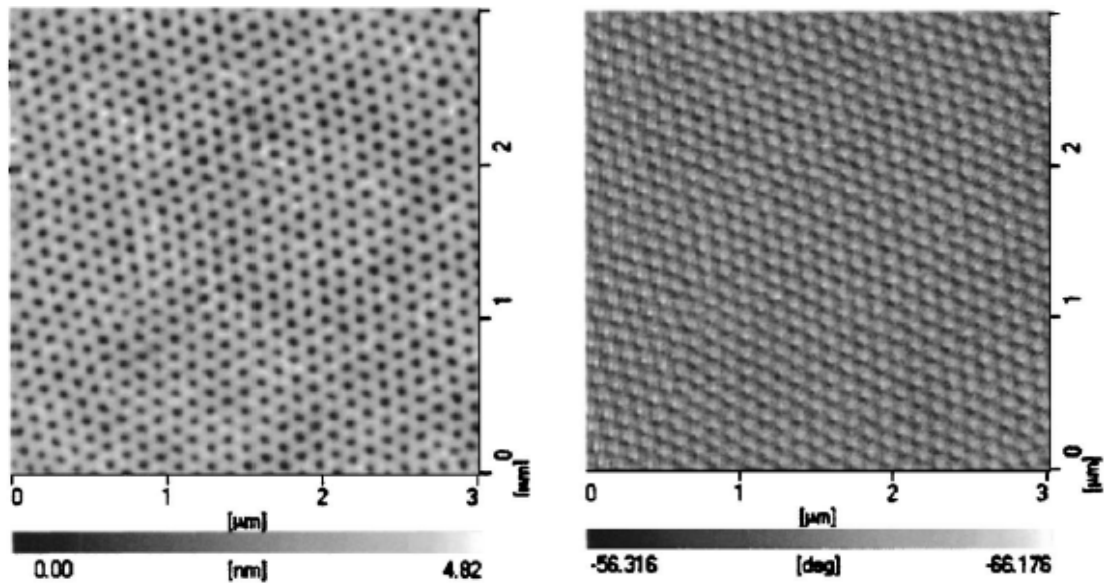


Figure I.3 : Principe de fonctionnement en mode tapping avec détection de phase. Schéma de la tête optique avec son système de détection de retard de phase (a). Le passage de la pointe sur une zone de l'échantillon aux propriétés différentes (adhésion, élasticité) entraîne une augmentation du retard de phase (b)

b. Application de l'AFM pour la caractérisation morphologique de films minces de copolymères à blocs : distinction des blocs

La caractérisation de la morphologie de films minces de copolymère à blocs par AFM consiste à localiser sur la surface les différents blocs du copolymère. Les images AFM d'un échantillon peuvent être présentées en deux modes : régulation d'amplitude (mode hauteur) et détection de phase. La figure I.4 présente la morphologie d'un film PS-PMMA organisé en mode hauteur et en mode détection de phase. La figure I.4a montre que le contraste provient d'une différence de hauteur qui est soit réelle, soit induite par l'action de la pointe, en raison dans ce cas d'une différence de propriétés mécaniques des deux matériaux à la surface (PS et PMMA).



(a) image de hauteur

(b) image de phase

Figure I.4 : images AFM en mode tapping d'un film de PS-PMMA organisé en mode hauteur et en mode détection de phase [Peng, 2006]

Les zones plus brillantes de l'image correspondent aux points d'altitude plus élevée. La figure I.4b présente une image de phase en mode tapping. Le contraste ici est dû à la différence de module élastique entre les deux blocs. Les domaines plus brillants correspondent au bloc avec le module élastique le plus élevé [Magonov, 1997 ; McLean, 1997]. La différence de contraste dans la figure I.2b apparaît donc entre le PMMA plus dur (domaines PMMA sont plus brillants) et le PS (les modules élastiques de PS et PMMA sont respectivement de 3,0 et 3,3 GPa) [Brandrup, 1999]. Il est important de noter que les images AFM (que ce soient des images de hauteurs ou des images de phase) dépendent également des paramètres de réglages de l'AFM, pouvant aller jusqu'à une inversion des contrastes [Bar, 1997 ; Magonov, 1997]. Dans certains cas, il est difficile de distinguer les domaines en raison d'une absence du contraste entre les blocs.

1.1.1.2 Analyse de la morphologie des films par microscopie électronique à balayage

a. Principe de fonctionnement

La microscopie électronique à balayage (MEB) a également été utilisée pour l'observation des structures de film copolymères à blocs [Harrison, 2000, Black, 2004]. Cette méthode est basée sur l'interaction électrons-matière. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre la sonde électronique et l'échantillon

génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. À chaque point d'impact correspond un signal électronique. L'intensité de ce signal électronique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact (qui détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée (figure I.5).

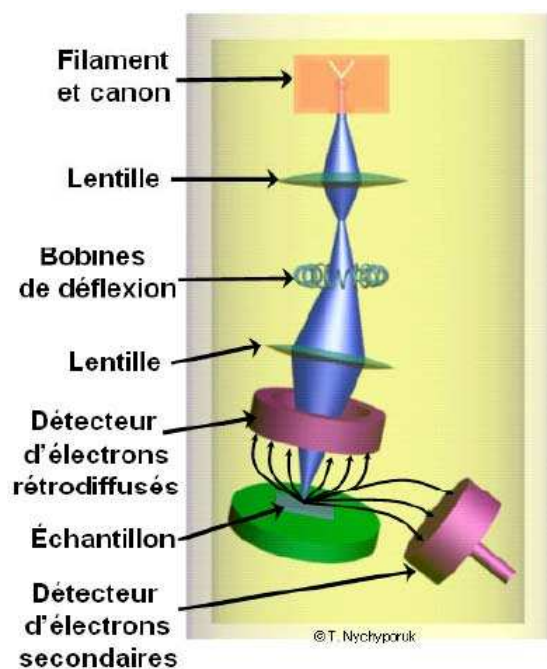


Figure I.5 : Principe de fonctionnement du MEB [Nychyporuk, 2006]

b. Contraste de l'image observée

Le contraste de l'image observée dépend du type d'analyseur utilisé et provient dans notre cas pour partie des différences de relief qui existent sur l'échantillon. Dans le cas d'échantillons polymères, l'obtention d'image est rendue difficile car la très faible conductivité des polymères cause une accumulation des charges électriques. Pour augmenter le contraste, les échantillons doivent être préparés, soit par l'extraction sélective du bloc minoritaire, soit par marquage sélectif d'un des blocs par un élément de numéro atomique plus élevé.

Pour l'étude de films minces de copolymères diblocs PS-PMMA [Harrison, 2000 ; Kim, 2003 ; Park, 2007, Jeong, 2004] et le mélange de PS-PMMA/PMMA [Jeong, 2004], les échantillons sont préparés par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique pour permettre l'extraction sélective des domaines de PMMA (voir la figure I.6).

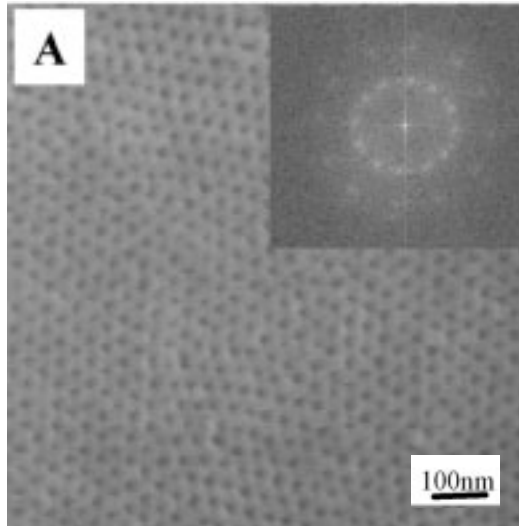
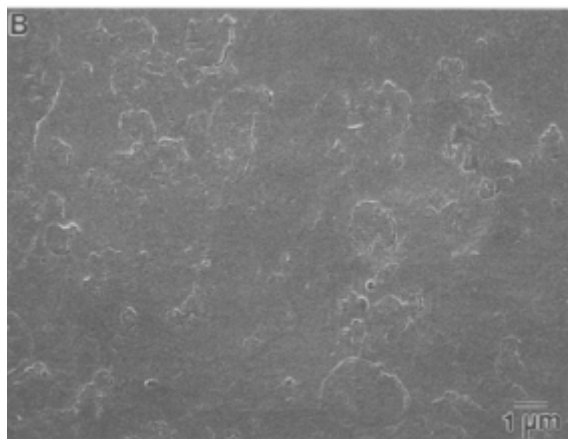
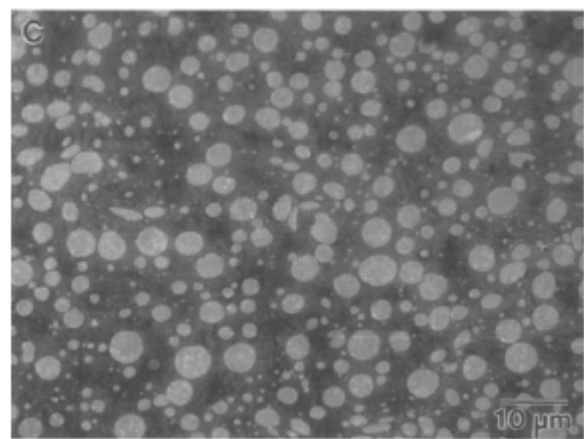


Figure I.6 : Image MEB observée à la surface d'un masque poreux de PS obtenu à partir d'un film de 91 nm d'épaisseur d'un mélange de PS-PMMA/PMMA après l'extraction sélective des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage par acide acétique [Jeong, 2004]

En microscopie électronique, le contraste entre deux phases de polymère peut être obtenu par marquage sélectif avec un élément de numéro atomique élevé. Ceci a été très utilisé en MET pour les copolymères à blocs. Par exemple, RuO_4 a été utilisé pour le Polystyrène-poly(tertiobutyl acrylate) (PS-PtBA) en marquant sélectivement les domaines de PS [Park, 2007]. En MEB, il existe de nombreuses études de mélange d'homopolymères [Brown, 1997, Goizueta, 1993] mais seulement quelques études de copolymères à blocs [Wang, 2005] et Brown et al. ont montré la différence de contraste pour un mélange de deux homopolymères LLDPE/PP (Linear Low Density Polyethylene / Polypropylene) avant (figure 1.7a) et après le traitement RuO_4 (figure I.7b).



(a)



(b)

Figure I.7 : Image MEB du mélange de deux homopolymères LLDPE/PP sans (a) et après traitement RuO_4 (b) [Brown, 1997]

Dans la figure I.7a, le contraste d'image est très faible, il est difficile de distinguer les domaines. En revanche, le traitement par le RuO₄ donne un contraste entre deux phases du mélange. Le domaine de LLDPE est plus brillant et la matrice de PP est plus foncée. Plus récemment, des sels métalliques comme AgNO₃, HAuCl₄ et KCl ont été proposés comme des nouveaux réactifs de marquage au lieu de RuO₄ et OsO₄ (coûteux et toxiques) pour augmenter le contraste d'image MEB entre les deux phases d'un copolymère à blocs [Li, 2010].

I.1.1.3 Analyse des images AFM et MEB.

L'analyse d'images AFM ou MEB de surface des films de copolymères à blocs après binarisation permet de calculer facilement une distribution de taille des domaines, leur aire et les coordonnées des centres des domaines (figure I.8b). L'analyse du degré d'organisation demande des méthodes plus évoluées, comme par exemple la triangulation de Delaunay pour l'étude des phases cylindriques hexagonales. [Aissou, 2007 ; Aissou 2009 ; Tiron, 2011].

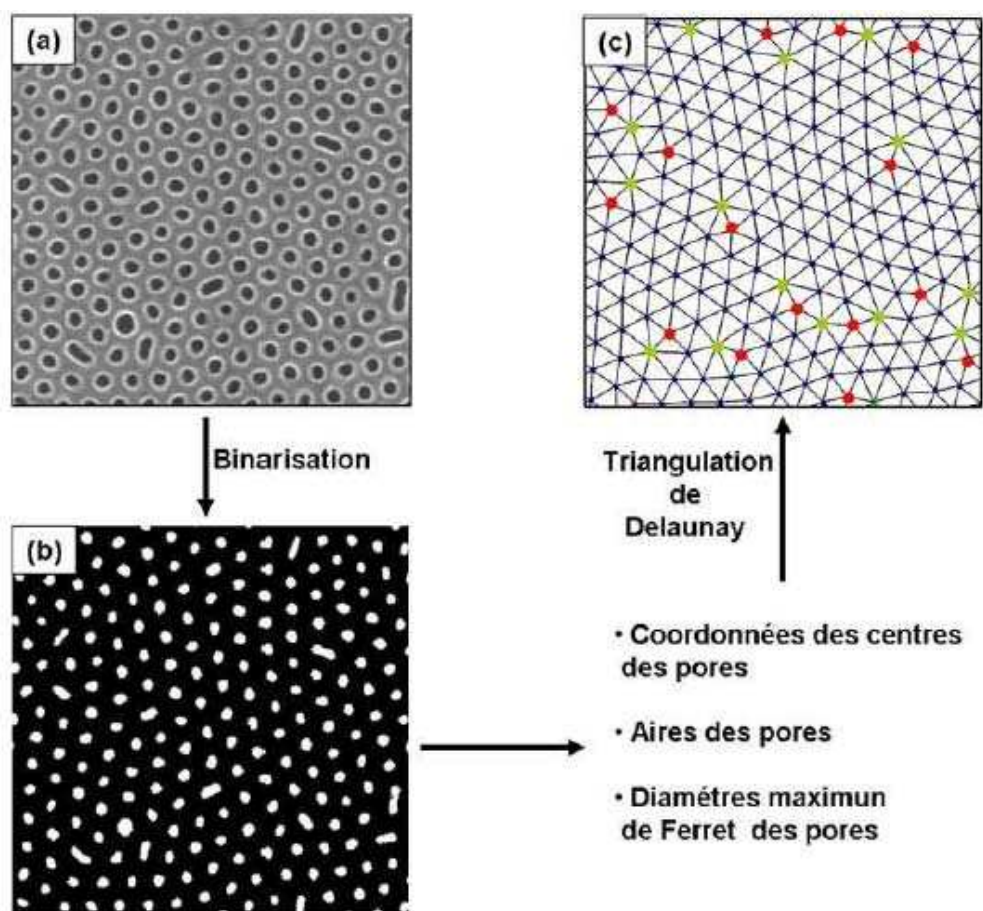


Figure I.8 : Image MEB d'un film de PS-PMMA organisé (a), image binarisée obtenue à partir de (a) (b), triangulation de Delaunay obtenue à partir de (b) (c) [Aissou, 2007]

Dans cette méthode, les coordonnées des centres des domaines sont déterminées pour réaliser un maillage de la surface. Pour chaque centre des domaines, on peut déterminer le nombre de plus proches voisins. Cette méthode permet, pour des échantillons relativement organisés, avec une majorité de domaines perpendiculaires, de localiser facilement les dislocations et des défauts qui se caractérisent généralement par un nombre de plus proches voisins différents de six. Ainsi, le nombre de défauts peut être quantifié avec précision. La figure I.8c présente la triangulation de Delaunay de l'image I.8a. Pour un système hexagonal, les cylindres bien organisés correspondent à des régions où tous les cylindres ont six voisins (points bleus). Les cylindres avec sept voisins (les points verts) et ceux avec cinq voisins (les points rouges) correspondent à des défauts d'organisation. A partir du nombre de ces points, on peut déterminer le degré d'organisation et le degré de défauts du film.

La transformée de Fourier des images AFM et MEB [Vayer, 2010 ; Grozea, 2011 ; Nandan, 2009] est également couramment utilisée ce qui permet, en visualisant le système dans l'espace réciproque, de déterminer le type de morphologie, son niveau d'organisation et enfin les distances périodiques. La figure I.9 présente les images d'AFM en hauteur et sa transformée de Fourier d'image de film de copolymère à blocs de PS-P4VP + HABA (acide (hydroxy-4-phénylazo)-2-benzoïque) après l'extraction de HABA pour différents niveaux d'organisation. La transformée de Fourier de la figure I.9a est typique d'une répartition aléatoire des domaines. Par contre, la transformée de Fourier de la figure I.9b est typique d'un arrangement hexagonal. On peut obtenir aussi la valeur de distance périodique conduisant à la distance centre à centre des cylindres. Cette méthode reste souvent qualitative et la quantification du degré d'organisation (présence de défaut, longueur de persistance) est rarement évoquée.

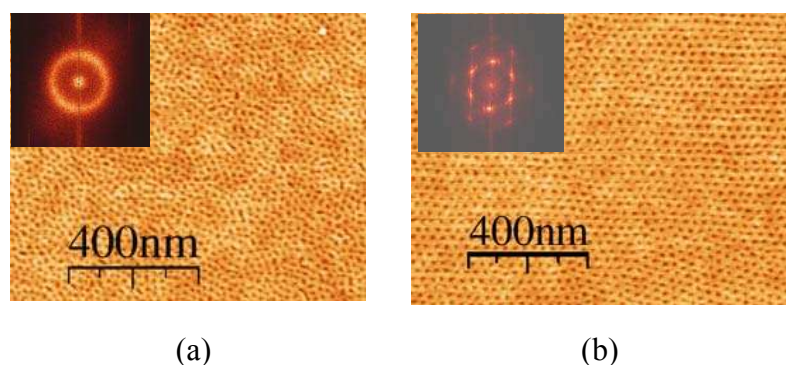


Figure I.9 : Images d'AFM en hauteur et sa transformation de Fourier d'un film de copolymère de PS-P4VP+HABA après l'extraction de HABA. Etat désorganisé (a), état organisé (b) [Nandan, 2009]

1.1.1.3 Microscopie optique

La caractérisation des films par microscopie optique permet d'obtenir certaines

informations sur les propriétés des domaines, à l'échelle microscopique [Coulon, 1990 ; Coulon, 1993 ; Li, 2011b]. L'observation des couleurs d'interférence par microscopie optique a par exemple été utilisée pour étudier le processus d'orientation des domaines grâce à la quantification de l'épaisseur du film qui en résulte.

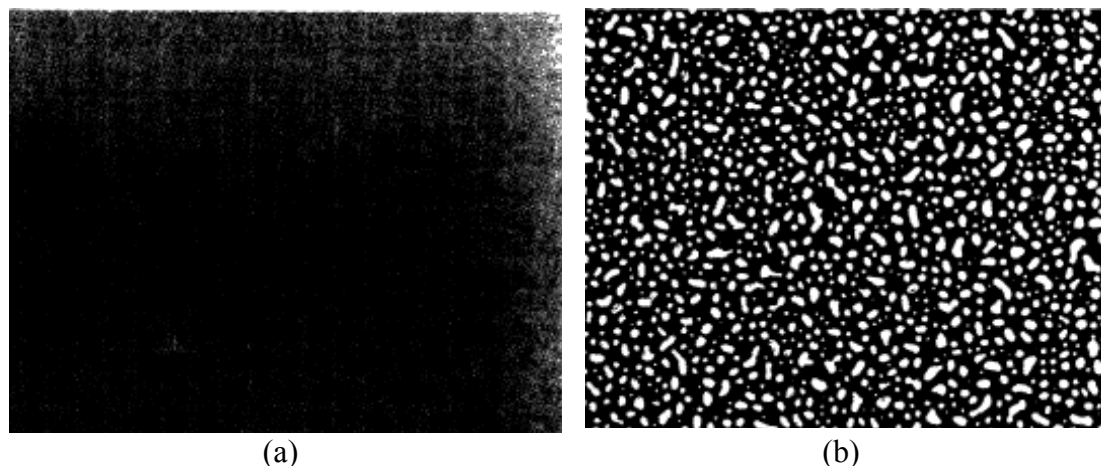


Figure I.10 : Images de microscopie optique d'un film mince de PS-PMMA déposé en spin-coating sur un substrat du silicium (a) et après recuit thermique à 170°C pendant 24h (b) [Coulon, 1990]

L'observation de films non recuits de copolymères diblocs, symétriques PS-PMMA révèle la présence d'une seule couleur d'interférence (noir), ce qui indique que l'épaisseur du film est uniforme et que sa surface libre est plane (figure I.10a). Si on recuit ces films à 170°C pendant 24 heures et plus, on constate l'existence de deux couleurs d'interférence (noir et blanc) (figure I.10b). Les variations de couleur sont discrètes et non pas continues ; elles correspondent à des marches d'épaisseur de hauteur égale à la période de l'empilement lamellaire. La surface libre du film se présente comme un fond uniforme noir constellé de taches blanches réparties uniformément ; ces taches correspondent à des dépressions. La taille moyenne et la distribution spatiale de ces dépressions varient avec le temps de recuit [Coulon, 1990].

1.1.1.4 Mesure de l'angle de contact

Les films minces de copolymères à blocs peuvent être caractérisés par leur énergie de surface. Celle-ci est en effet influencée par la composition chimique de la surface et peut rendre compte de la ségrégation ou non d'un des blocs en surface. Une technique simple consiste à mesurer l'angle de contact de l'eau. Le principe de mesure de l'angle de contact est présenté dans la figure I.11. Pour cela une seringue est remplie d'eau ultra-pure. La platine remonte automatiquement pour mettre en contact la goutte pendante à l'extrémité de

l'aiguille et la surface. La platine redescend et l'image de la goutte est capturée. Les angles de contact sont obtenus par l'analyse d'images.

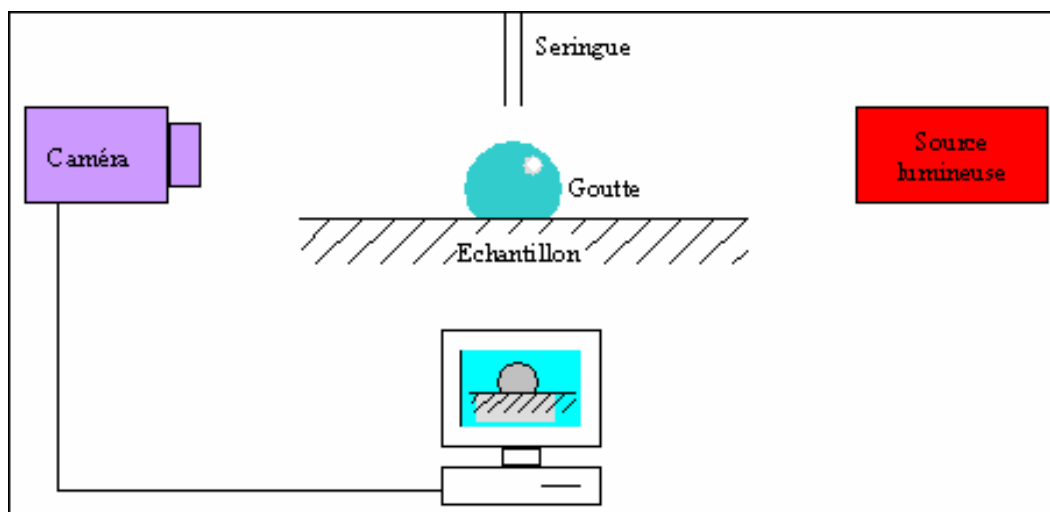


Figure I.11 : Principe de mesure de l'angle de contact

La mesure de l'angle de contact permet d'obtenir des informations sur la composition chimique de la surface du film, et donc encore une fois, permet de caractériser le film d'un point de vue microscopique. Cependant, la topographie de la surface influence la mesure : une surface avec une rugosité élevée peut conduire à des valeurs erronées. En général, les films de copolymères à blocs présentent des surfaces de rugosité très faibles (inférieure à 1 nm). Pour un film mince de PS-PLA après dépôt, l'angle de contact de l'eau est 84° , ce qui correspond à une surface constituée de PS et de PLA. Après exposition aux vapeurs d'acétone, cette valeur diminue jusqu'à 74° (proche de la valeur d'un film de PLA pur). Ceci indique qu'une couche continue de PLA est formée à la surface du film après exposition aux vapeurs d'acétone (un solvant sélectif du PLA). Après l'exposition aux vapeurs de chlorobenzène (solvant sélectif du PS), l'angle de contact de l'eau augmente de 84° à 102° (angle de contact du PS avec l'eau compris entre 99° et 104°) ce qui indique la ségrégation préférentielle du PS à la surface [Vayer, 2010].

I.1.2 Caractérisation de la morphologie interne : interface film/substrat et structure interne du film

Pour les films ultra-minces (moins de 1 distance périodique), les morphologies à la surface, à l'interface substrat/film et la structure interne sont similaires [Xuan, 2004]. Pour les films épais, ces morphologies peuvent être différentes. L'analyse de la surface par AFM

ou MEB ne suffit plus. Pour observer l'interface substrat/film et la structure interne, il faut donc utiliser d'autres procédures expérimentales, basées sur une préparation préalable de l'échantillon (ablation ou décollement du film, analyse de sections transverses...), ou d'autres techniques de caractérisation (GISAXS).

1.1.2.1 Observation de la structure interne par ablation du film

Une première méthode utilisée pour évaluer la morphologie à diverses distances de la surface est l'ablation du film à l'aide d'un plasma d'oxygène. L'observation du film après ablation conduit à des informations sur la structure interne du film [Han, 2009].

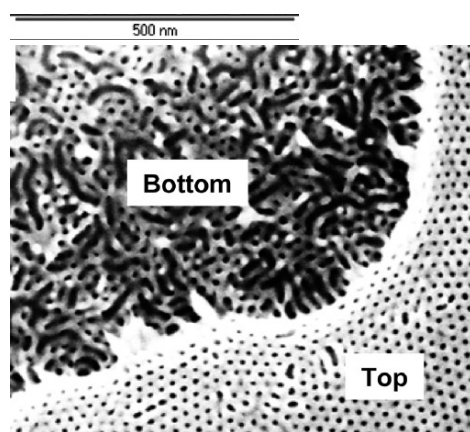


Figure I.12 : Image MEB de la couche supérieure et de l'intérieur de film PS-PMMA de 175 nm d'épaisseur après recuit thermique à 170°C et traitement à l'aide d'un plasma d'O₂ [Han, 2009]

La figure I.12 présente la morphologie de la couche supérieure et de l'intérieur du film de PS-PMMA de 175 nm d'épaisseur après un recuit thermique à 170°C et ablation du film par un plasma d'O₂. Cette image montre qu'il y a plus de cylindres parallèles sur la couche inférieure par rapport à la surface du film. Cependant l'observation interne du film est moins simple que celle de la surface du film en raison de la rugosité formée après l'ablation. Magerle dans une approche similaire, a réalisé des ablations successives d'un film de copolymère. [Magerle, 2000]. Des épaisseurs connues peuvent être enlevées successivement si la vitesse d'ablation est connue. L'analyse par AFM ou MEB donne alors la structure interne du film. Cette méthode permet de connaître d'évolution de la morphologie du copolymère à blocs depuis la surface jusqu'aux couches les plus proches du substrat. La limite de cette approche est liée au fait que les vitesses d'érosion des blocs peuvent être différentes, ce qui peut conduire à une grande rugosité de l'échantillon et donc compliquer l'interprétation des images obtenues.

1.1.2.2 Observation de tranches par MEB ou MET

La structure interne du film peut également être caractérisée par l'analyse de la section transverse du film : soit par MEB [Li, 2010 a ; Jeong, 2004] soit par MET [Li, 2010 b, Han,

2009]. Cette observation permet de donner des informations sur la morphologie à l'interface substrat/film et sur la structure interne du film.

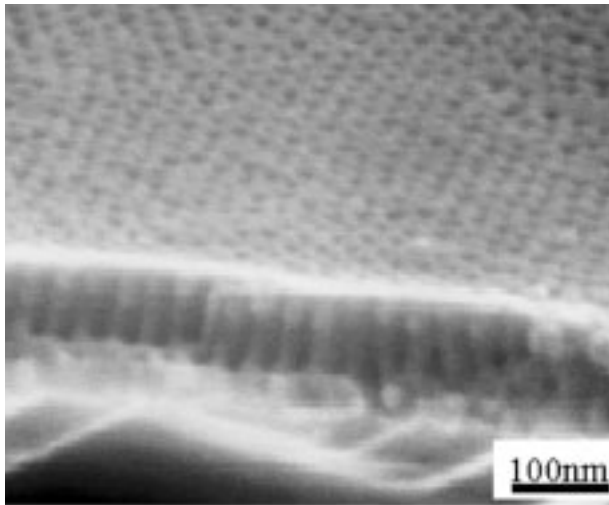


Figure I.13a : Image MEB d'un film poreux de PS obtenus à partir un film de 91 nm du mélange de PS-PMMA/PMMA après extraction des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage par acide acétique [Jeong, 2004]

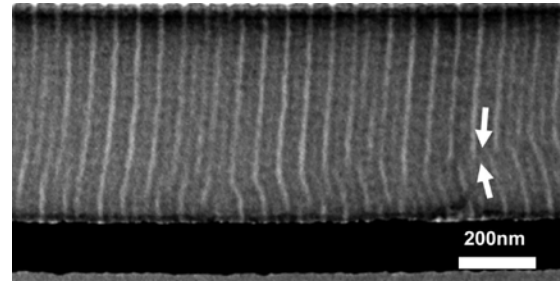


Figure I.13b : Image MET de la tranche d'un film de PS-PMMA de 500 nm d'épaisseur [Han, 2009]

La figure I.13 présente les observations MEB et MET de coupes de films de PS-PMMA. On trouve que les cylindres sont perpendiculaires sur l'ensemble de la couche, de la surface de l'échantillon jusqu'à l'interface avec le substrat. On observe également les défauts d'orientation dans la structure interne du film (figure I.13b). Ces méthodes sont toutefois assez difficiles à mettre en œuvre, en particulier pour le MET : altération possible de la structure de l'interface au cours du processus de délaminage, nombreuses étapes délicates (incorporation, découpe microtomique, marquage sélectif ...).

1.1.2.3 Décollement du film pour l'observation directe de l'arrière du film

Une autre méthode utilisée pour évaluer la morphologie à l'interface du film avec le substrat est le décollement du film de son substrat [Peng, 2004 ; Peng, 2005]. Peng et al. ont déposé un film de copolymère à blocs PS-PMMA sur un substrat de mica, ce qui facilite le décollement du film. Le film de copolymère à blocs sur son substrat est immergé dans un bain d'eau. Le film se décolle, flotte à la surface de l'eau, puis il est transféré sur un substrat de silicium avec le bas du film vers le haut. Ce film peut alors être observé par AFM ou

MEB.

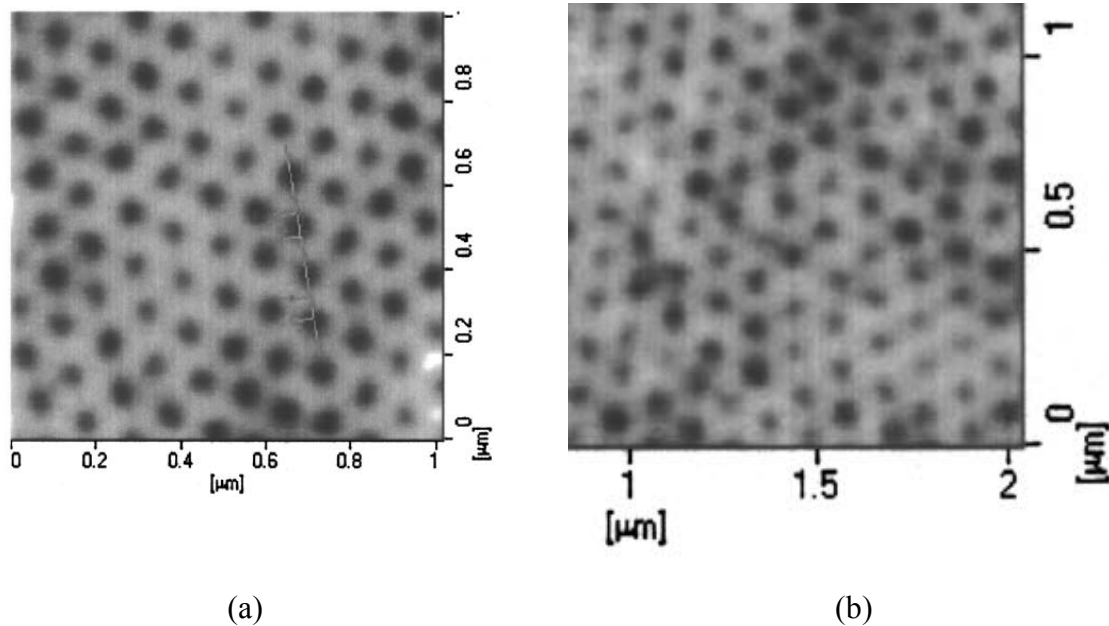


Figure I.14 : Images AFM de la surface (a), et de l'arrière d'un film du mélange PS-PMMA/PMMA après d'exposition aux vapeurs d'acétone (b) [Peng, 2005]

La figure I.14 présente des images d'AFM de la surface et de l'arrière d'un film du mélange PS-PMMA/PMMA après d'exposition aux vapeurs d'acétone. L'observation des cylindres perpendiculaires à la surface et à l'arrière du film confirme que la structure du film est homogène sur toute l'épaisseur du film. Cette technique est difficile à mettre en œuvre car le film libre non supporté est très fragile.

1.1.2.4 Utilisation de la diffusion des rayonnements aux petits angles

Contrairement aux méthodes précédentes qui sont destructrices, la technique de diffusion des rayons X aux petits angles (GI-SAXS : Grazing Incidence Small Angle X ray Scattering) ou de neutrons (GI-SANS : Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering) est une méthode globale et non destructrice permettant une caractérisation de la structure interne de films sans préparation particulière de l'échantillon [Muller-Buschbaum, 2009 ; Renaud, 2003 ; Park, 2009 ; Jehnichen, 2009].

On utilise un faisceau de rayons X ou de neutrons arrivant sur la surface du film avec un angle très faible (incidence rasante) et constant pendant toute l'acquisition du signal. Un détecteur 2D permet de collecter la diffusion du film pour cet angle d'illumination. On obtient l'équivalent du signal SAS (SAS : SAXS -Small Angle X ray Scattering or SANS - Small Angle Neutron Scattering) normalement mesuré sur un volume de matériaux mais ici

pour une couche mince ou une interface. L'analyse de ce signal conduit à la distribution des inhomogénéités de densité électronique de la couche mince sous sa surface libre (figure I.15).

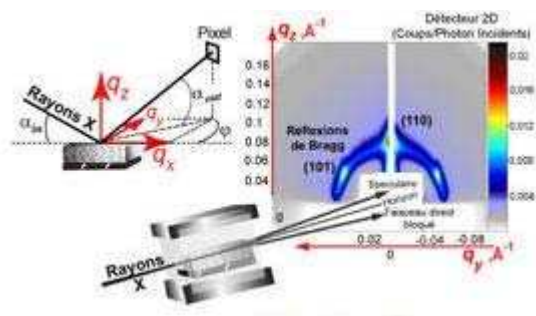


Figure I.15 : Principe de fonctionnement du GI-SAXS

Par exemple, la figure I.16 présente le spectre 2D et 1D GI-SAXS d'un film de PS-P4VP après 4 heures d'exposition aux vapeurs de THF où de multiples réflexions ont été observées. Ces diffractogrammes présentent la structure du volume de la couche de copolymère à blocs. Six réflexions indiquent un arrangement hexagonal des domaines cylindriques avec un ordre à longue distance latérale développé dans le film. La réflexion principale est à $q_0 = 0,171 \text{ nm}^{-1}$, ce qui correspond à une distance de centre à centre entre les domaines de 42,4 nm.

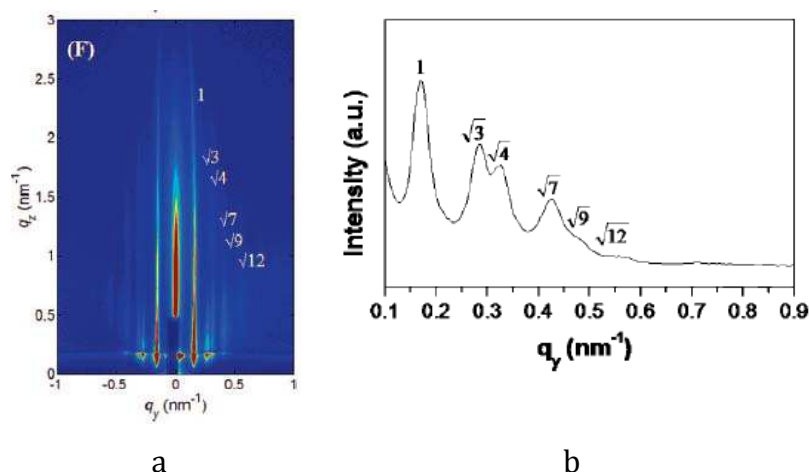


Figure I.16 : Clichés 2D GI-SAXS d'un film mince de PS-P4VP après 4h d'exposition aux vapeurs de THF (a) ; profil 1D (b). L'échantillon a été mesuré au-dessus de l'angle critique ($\alpha = 0,20^\circ$) du polymère ($\alpha = 0,16^\circ$) [Park, 2009]

Muller-Buschbaum et al. ont utilisé le GI-SANS (pas assez de contraste en rayons X car densités électroniques des blocs trop proches) pour étudier la structure du mélange de copolymère tribloc type ABA/homopolymère B (0,1% en volume) de la surface du film jusqu'au substrat SiO_x en faisant varier l'angle d'incidence. Avec la diminution de l'angle d'incidence, la profondeur de diffusion du signal est réduite, ce qui permet d'obtenir des informations de l'extrême surface du film. La structure du volume de la couche peut être

sondée avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique de l'interface du SiO_x -polymère (figure I.17a). La structure à l'interface a été sondée à un angle d'incidence extrêmement faible, sensiblement inférieur à l'angle critique de l'interface du SiO_x -polymère (voir la figure I.17b). Ces images montrent que l'ajout du homopolymère B conduit à une augmentation du désordre de la structure à l'interface par rapport à celle du volume du film.

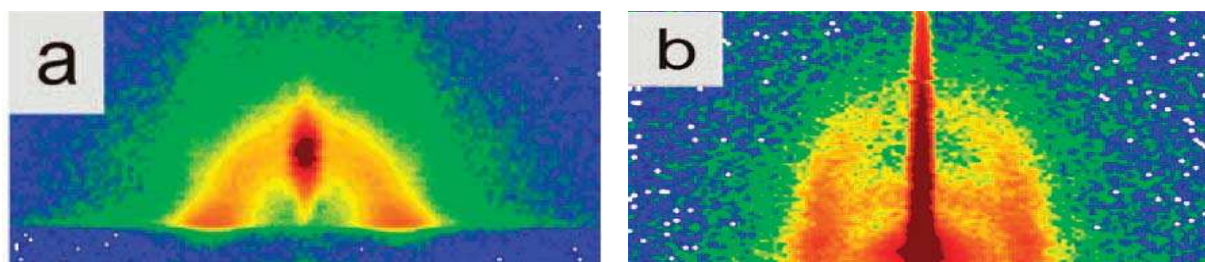


Figure I.17 : Clichés GI-SANS d'un film mince du mélange de copolymère tribloc ABA et 0,1% en volume de l' homopolymère B avec un angle d'incidence supérieur à l'angle critique de l'interface du SiO_x -polymère (a) et un angle d'incidence sensiblement inférieur à l'angle critique de l'interface du SiO_x -polymère (b) [Muller-Buschbaum, 2009]

Cette technique permet également d'étudier les transitions de morphologie de films de copolymère à blocs lors de l'exposition aux vapeurs de solvant [Paik, 2010 ; Muller-Buschbaum, 2004]. La limite de cette méthode repose sur le contraste relativement faible entre les domaines de diffusion et nécessite l'utilisation du rayonnement synchrotron.

I.1.3 Conclusion

La morphologie de films de copolymères à blocs (organisation et orientation) joue un rôle considérable au niveau des applications en nanotechnologie, d'où l'intérêt de pouvoir caractériser très précisément leurs morphologies.

Nous avons vu premièrement que l'AFM et le MEB sont les méthodes les plus couramment répandues pour l'observation de la morphologie de la surface du film. L'analyse des images AFM ou MEB donne des informations sur le type de morphologie, le degré d'organisation du film, la distribution de la taille des domaines, leurs aires, leurs distances centre à centre. Des techniques macroscopiques d'étude de la surface (microscopie optique, mesure de l'angle de contact) permettent de compléter cette caractérisation.

Nous avons vu que pour les films dont l'épaisseur est supérieure à la distance répétitive du copolymère à blocs, ce qui est le cas des films étudiés dans le cadre de cette

thèse, la morphologie de volume peut être très différente de celle de la surface. À côté des techniques de caractérisation de la surface du film, d'autres procédures expérimentales basées sur une préparation préalable de l'échantillon (ablation ou décollement du film, analyse de sections transverses ...), ou techniques de caractérisation (GISAXS) sont alors utilisées.

Ces techniques sont toutefois souvent difficiles à mettre en place. Nous avons donc cherché dans un premier temps à développer des techniques complémentaires, pouvant se combiner avec les méthodes déjà existantes, afin d'avoir une vue la plus complète possible de la morphologie du système étudié. Dans la partie suivante, nous présentons les méthodes mises en place au cours de la thèse dans ce but.

- Afin de comparer les morphologies de surface, nous avons premièrement mis en place un traitement des images AFM spécifique et adapté à notre système.

- Afin de caractériser la morphologie interne des films, nous avons développé une nouvelle méthode qui associe l'analyse par MEB à la préparation d'une réplique inorganique du réseau poreux obtenu par l'extraction sélective du bloc minoritaire.

- Nous avons également utilisé une méthode habituellement développée pour l'étude de matériaux inorganiques afin de caractériser la porosité des films de copolymère à blocs après l'extraction sélective des domaines minoritaires : l'ellipso-porosimétrie environnementale (EEP : Environmental ellisometric porosimetry). Cette technique consiste à tracer une courbe d'isotherme d'adsorption – désorption à partir des variations de l'indice de réfraction du film induite par l'adsorption et la condensation de vapeurs de solvant organique. Ces informations peuvent être utilisées pour déterminer le volume poreux, la taille des pores,...

I.2 Mise en place des nouvelles techniques d'analyse

I.2.1 Exploitation des images AFM par analyse d'images

L'AFM est une technique très puissante pour la caractérisation des surfaces des films de copolymères à blocs. Elle permet d'observer la topographie du film avec une distinction possible des deux blocs du copolymère. Les techniques d'analyse d'images AFM telles que la triangulation de Delaunay et la transformée de Fourier donnent des informations sur le degré, les défauts d'organisation et sur les distances centre à centre des domaines minoritaires. Cependant ces techniques d'analyse d'images ne sont pas suffisantes car elles ne s'appliquent que pour des systèmes bien organisés. Pour analyser les autres structurations des films minces de copolymères à blocs, notamment les morphologies désorganisées ou peu organisées, une

autre technique d'analyse d'images doit être développée.

1.2.1.1 Méthodologie appliquée

Dans les études que nous avons réalisées, nous avons souvent été amenés à comparer des morphologies de surface où se mélangent des cylindres émergeant perpendiculairement (apparaissant sous forme d'un disque parfait) et des cylindres parallèles couchés sur la surface. Seuls ces deux types de configurations des domaines cylindriques sont rencontrés lorsque des substrats différents sont utilisés, ou bien lorsque des expositions à des vapeurs de solvant de durée variable sont réalisées. Nous avons donc cherché à mettre en place une méthode d'analyse d'images permettant de quantifier la part des cylindres perpendiculaires par rapport à ceux orientés de façon parallèle.

Pour ceci, les images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}$ avec une résolution de 512×512 pixels sont aplaties à l'aide du logiciel de traitement d'images, Gwyddion [<http://gwyddion.net/>]. Ce traitement permet d'éliminer les fluctuations de hauteurs à grande échelle (non planéité, ondulation de surface) ce qui va éviter des erreurs causées par le seuillage d'image. À l'aide d'un autre logiciel, Image J [<http://rsbweb.nih.gov/ij/>], on réalise le seuillage de l'image et l'analyse de la taille des domaines. Nous appelons « domaine » une partie isolée de la surface correspondant ici au cylindre de bloc minoritaire (PLA). Au final, on obtient un ensemble de domaines numérotés de 1 à n, avec leurs caractéristiques géométriques (aire, périmètre, position du centre, diamètre de ferret, circularité ...). La figure I.18 illustre ces différentes étapes.

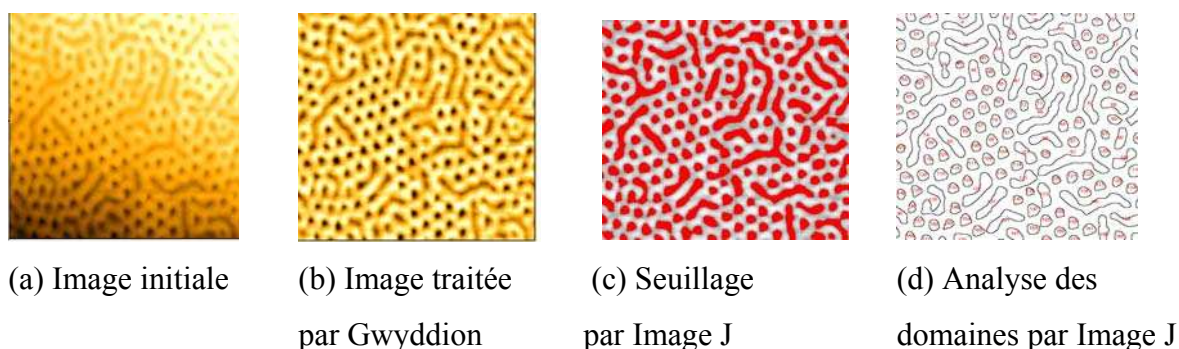


Figure I.18 : Illustration des différentes étapes de traitement d'une image AFM d'une surface d'un film de PS-PLA après exposition aux vapeurs de THF

On effectue un tri de la taille des domaines obtenus en les rapportant à l'aire de référence d'un cylindre émergeant perpendiculairement à la surface. La taille de ce cylindre de référence a été évaluée à partir des images. En effet, compte tenu du fait qu'une image

AFM est toujours la convolution entre la topographie d'une surface et la forme et taille de la pointe, il peut y avoir une faible différence entre la valeur attendue et celle évaluée par AFM. Un exemple est donné à la figure I.19. Ce diagramme présente une portion de la distribution des aires des domaines variant de 100 pixel² à 490 pixel² (ce qui correspond à une taille comprise entre 0 et 2 fois la valeur de l'aire théorique). A partir de ce diagramme, on estime l'aire de référence d'un cylindre perpendiculaire (notée C1D) à 280 pixel² (diamètre de cylindre de 33 nm), qui correspond au maximum de la courbe, c'est-à-dire à la valeur la plus probable. Ceci est en accord avec le diamètre attendu, calculé à partir de la fraction volumique de PLA, de 29 nm (voir chapitre II.1.1).

Pour classer les domaines en fonction de leur aire, nous avons utilisé le mode de comptage décrit à la figure I.20. Pour compter le nombre de cylindres émergeant perpendiculairement, on choisit tous les domaines qui ont des aires comprises entre 0,5D et 1,5D (voir annexe I.1).

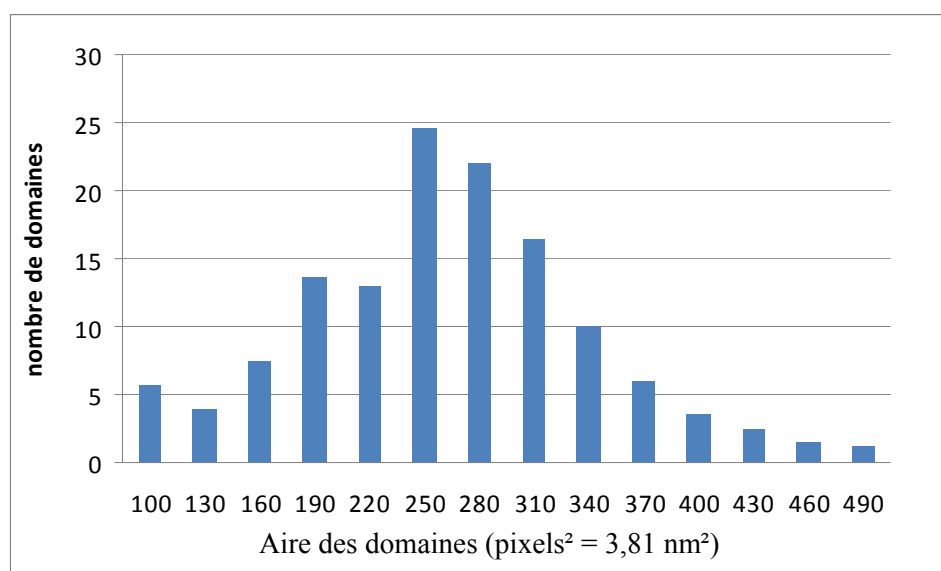


Figure I.19 : Exemple de diagramme donnant le nombre de domaines en fonction de l'aire pour des aires variant de 100 pixels² à 490 pixels²

Les domaines dont l'aire est comprise entre 0 et 0,5D ne sont pas comptabilisés. Ils correspondent à des domaines au bord de l'image. Pour les domaines de plus grande taille (nD), on fait l'hypothèse que les domaines de PLA constitués de cylindres parallèles sont la juxtaposition de n (avec n entier > 1) cylindres perpendiculaires. On les classe alors dans la catégorie d'aires CnD = n*C1D comprises entre (n - 0,5) D et (n + 1,5) D (figure I.20).



Figure I.20 : Schéma de comptage des cylindres d'aire 1D, 2D et plus

Pour améliorer la statistique de ce comptage, nous avons réalisé les mesures sur plusieurs images d'un même échantillon. Nous avons vérifié que les comptages donnaient des résultats similaires sur les différentes zones (annexe I.2). A partir de ces comptages, nous avons réalisé le calcul des valeurs moyennes, et construit différents diagrammes de répartition des domaines.

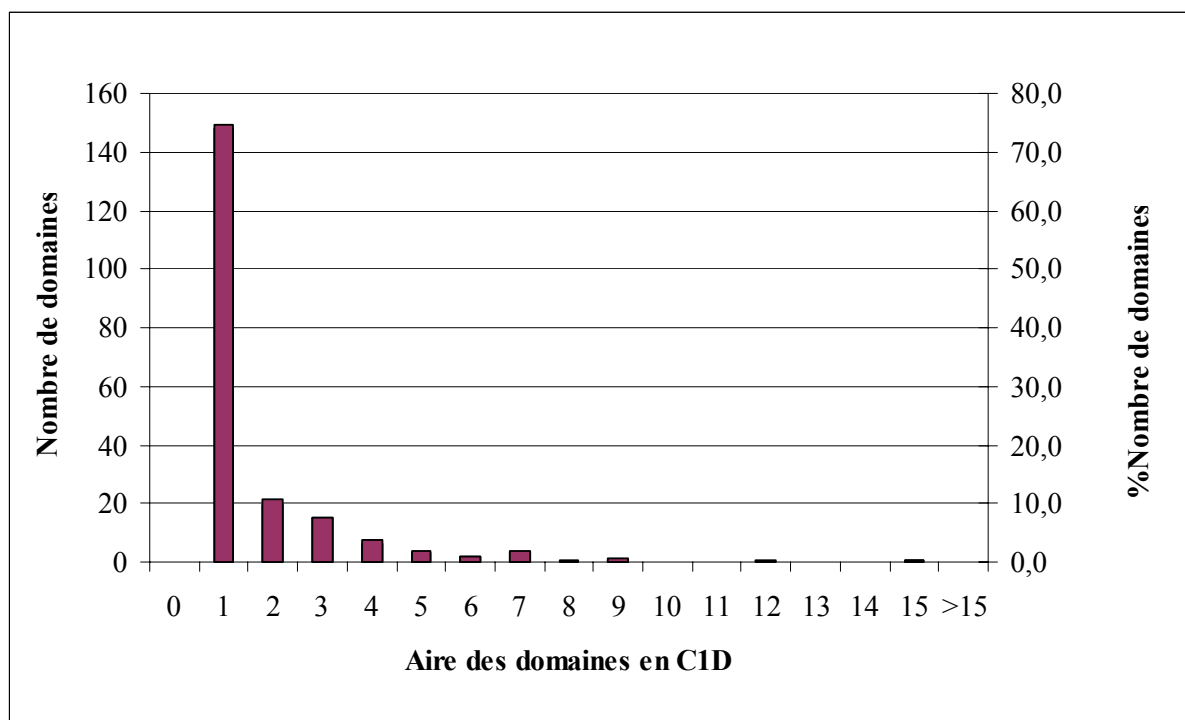


Figure I.21 : Histogramme de répartition de la taille des domaines (nombre de domaines et % en nombre de domaines) de la figure I.18

Nous avons premièrement déterminé le diagramme de répartition en nombre. Un exemple est donné à la figure I.21 pour un échantillon présentant une organisation plutôt perpendiculaire, du type de celle présentée à la figure I.18 (nombre de domaine et % en nombre par catégorie de comptage, moyenne de 4 images $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$). Cet histogramme permet de quantifier la proportion en nombre de cylindres perpendiculaires (domaines 1D) (68 %). Il est important de noter que ce type de présentation ne permet pas de visualiser

l'importance réelle des domaines de grande taille. Par exemple un grand domaine, résultant de la juxtaposition de 15 domaines élémentaires, ne compte que pour une unité, et n'apparaît en conséquence que faiblement représenté sur ces histogrammes. En conséquence, ce mode de comptage en nombre n'a pas été retenu.

Nous avons donc choisi de représenter la répartition des domaines en considérant leur % d'aire. Il est en effet nécessaire de calculer le pourcentage d'aire d'une classe des domaines par rapport l'aire totale des domaines à la surface. Pour l'échantillon étudié ici, les domaines de type 1D ne représentent plus que 43 % de l'aire totale de la surface occupée par le bloc minoritaire, ce qui est beaucoup plus représentatif du niveau d'organisation de la surface. C'est ce type d'histogramme, et particulier sa distribution, qui va nous servir à quantifier le niveau d'organisation à la surface (figure I.22).

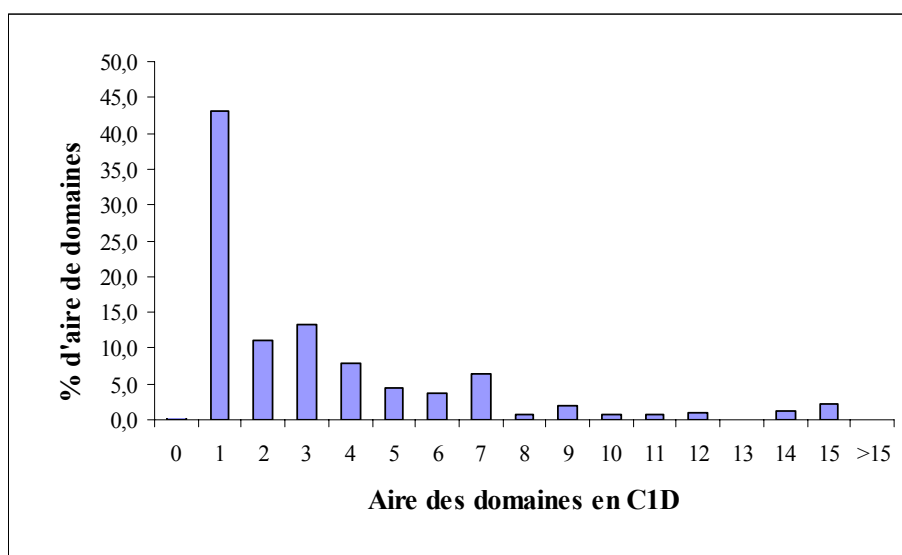


Figure I.22 : Pourcentage d'aire des domaines nD en fonction de leur aire pour un film de PS-PLA

1.2.1.2 Illustration de la méthode

Afin d'illustrer cette méthode, nous présentons les histogrammes de répartition des aires pour 4 morphologies typiques de films de PS-PLA illustrées à la figure I.23. Les résultats d'analyse sont présentés dans la figure I.24 et l'annexe I.3.

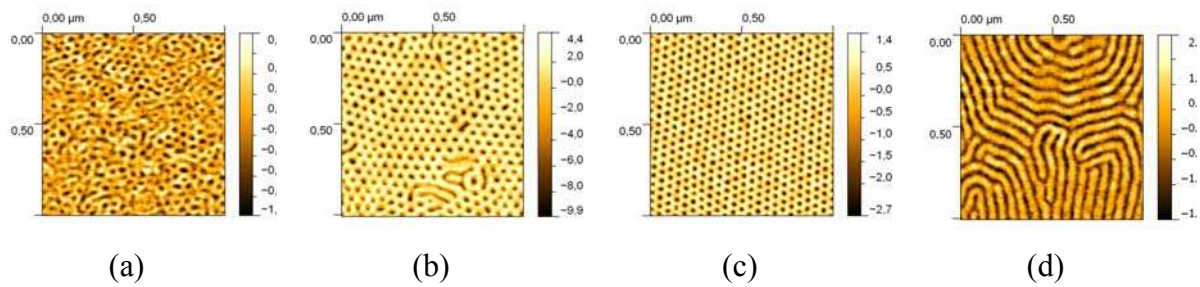


Figure I.23 : Images AFM de films minces de PS-PLA avec des morphologies typiques

Pour chaque morphologie, nous avons considéré le % d'aire des domaines 1D (correspondant à un cylindre) ainsi que la valeur moyenne de l'aire des domaines de taille $> 1D$ afin de quantifier la distribution de cet histogramme. Ce sont ces deux grandeurs qui vont permettre d'évaluer le niveau d'orientation des cylindres et donc le degré d'organisation du film. Ces valeurs sont présentées dans le tableau I.1.

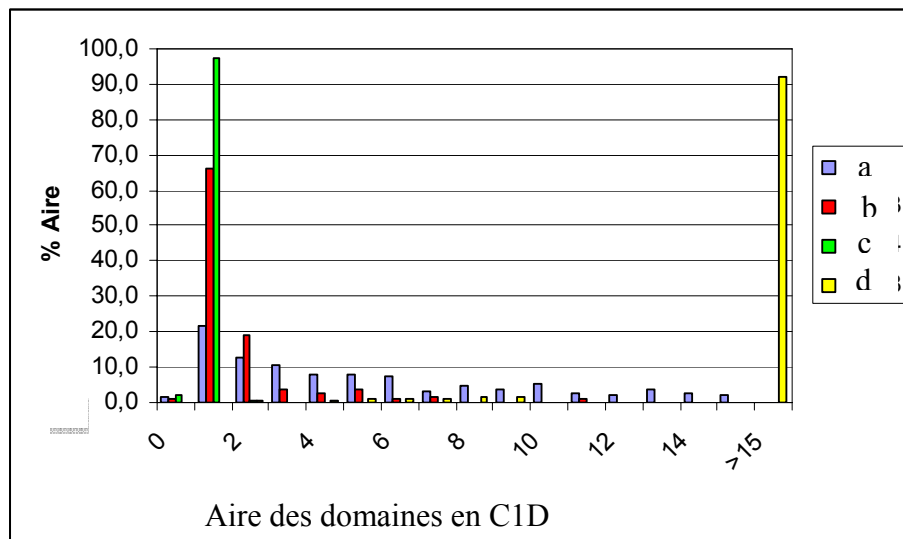


Figure I.24 : Histogramme de répartition de la taille des domaines (pourcentage d'aire) des quatre morphologies présentées figure I.23

| Image | % aire 1D | Aire moyenne des domaines $> 1D$ (exprimée en multiple de D) |
|-------|-----------|---|
| a | 21 | 6 |
| b | 66 | 3 |
| c | 100 | 0 |
| d | 0 | 15 |

Tableau I.1 : Pourcentages d'aire en C1D et aires moyennes des domaines $>1D$ des quatre images de la figure I.23.

Ces valeurs obtenues montrent que la structure (a) est désorganisée, avec une grande variation de la taille des domaines, que la structure (b) présente un niveau d'organisation important avec une proportion importante de domaine 1D et que la structure (c) est parfaitement perpendiculaire. La structure (d) est complètement parallèle. Evidemment, il s'agit ici de morphologies extrêmes, les résultats obtenus sont donc très nettement différents. Nous utiliserons plus tard cette méthode pour mettre en évidence des différences moins marquées, plus difficilement visibles directement sur les images.

Conclusion :

L'analyse des images AFM permet de déterminer une distribution de pourcentage d'aire des domaines (cylindre 1D et de taille supérieure) qui pourra être utilisée pour étudier l'évolution de l'organisation des films de copolymères à blocs. Les limitations de cette méthode proviennent des difficultés de seuillage des images, dues à une rugosité des films à grande échelle. Cette technique ne s'applique donc qu'aux images parfaitement planes et avec un contraste en hauteur ou en phase suffisant et représentatif des domaines.

I.2.2 Caractérisation de la morphologie interne par préparation de réplique inorganique et analyse MEB

I.2.2.1 Principe de la méthode

Dans cette partie, nous proposons une méthode permettant d'obtenir des informations sur la structure interne des films de copolymères à blocs en utilisant une réplique inorganique du réseau poreux obtenue à partir de ces films, par extraction sélective du bloc minoritaire. Beaucoup d'exemples de répliques inorganiques de réseaux poreux sont présentés dans la littérature ; différents procédés tels que l'électrodéposition [Olson, 2009 ; Crossland, 2009], ou l'infiltration par des composés métalliques [Darling, 2005 ; Zhang, 2006] ou des précurseurs sol-gel [Faustini, 2010 ; Melde, 2005 ; Gong, 2008] sont proposés. Ces répliques sont généralement utilisées comme matériaux inorganiques nanostructurés et non pour des fins de caractérisation. Nous proposons de les utiliser ici pour extraire des informations complémentaires sur la structure interne des réseaux poreux polymères. Ces répliques présentent l'avantage d'être moins fragiles et plus faciles à caractériser par MEB. Le principe est présenté dans la figure I.25 : après dépôt et réorganisation du film de copolymère à blocs selon la morphologie désirée (figure I.25 a), l'extraction sélective du composant minoritaire conduit à l'obtention d'un film poreux (figure I.25 b). La porosité est alors remplie par une solution de précurseur inorganique (figure I.25 c). Enfin la calcination permet d'obtenir la réplique inorganique et d'éliminer le réseau polymère (figure I.25 d). Le réseau de silice est une réplique du réseau des domaines minoritaires. Par conséquent

l'observation de cette réplique donne des informations sur la structure interne du film de copolymère à blocs et sur l'interface substrat/film.

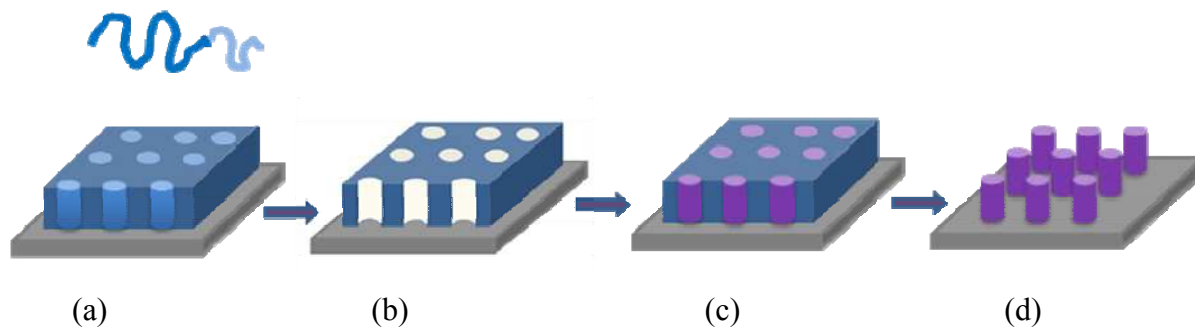


Figure I.25 : Principe de la fabrication de réplique inorganique du réseau poreux : film mince de copolymère à blocs auto-organisé (a); masque polymère poreux obtenu après l'extraction du bloc minoritaire (b); film mince de polymère et de précurseur inorganique dans les pores (c); empreinte inorganique obtenue après l'élimination du polymère (d)

Protocole expérimental :

Un masque poreux de polymère (ici PS) est obtenu à partir d'un film de copolymère après extraction sélective du bloc minoritaire. Une solution de précurseur de silice est préparée à partir de TEOS/H₂O/EtOH/HCl avec une proportion molaire de 1 /5,5/21/0,005 par mélange dans l'ordre de 26,5 mL d'éthanol, 1 mL d'eau ultra pure, 1,25 mL de HCl 0,1M et 5 mL de TEOS et agitation pendant une nuit à température ambiante. Le film poreux de PS est alors immergé dans cette solution et retiré à vitesse constante. Il est ensuite calciné à 450°C pendant 5 minutes pour provoquer la condensation des précurseurs et l'élimination du PS. On obtient une réplique de silice. Des répliques d'épaisseurs différentes sont fabriquées en faisant varier la concentration de la solution de précurseur de silice (dilution dans l'éthanol).

Ces répliques sont analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Hitachi S4200 équipé d'une source d'électrons à émission de champ et d'un analyseur Oxford contrôlé par le logiciel Isis. Les expériences ont toutes été réalisées à 5 keV.

1.2.2.2 Illustration de la méthode

Les informations recueillies dépendent de l'épaisseur de la réplique et de la présence ou non d'une couche supérieure de silice à la surface. Nous allons présenter successivement le cas des répliques épaisses et minces.

a. Sur une réplique épaisse

Une réplique épaisse possède une couche supérieure de silice à la surface mais de nombreuses fissures sont formées dans cette couche pendant la calcination. L'observation se fait sur la tranche, dans les fissures ou après enlèvement de la couche supérieure à l'aide d'un scalpel. La figure I.26 présente ces différents axes d'observation. L'observation sur la tranche permet d'apprécier la morphologie de volume et son homogénéité, tandis que les observations dans les fissures ou après enlèvement de la couche supérieure permettent de sonder l'interface film/substrat. Par exemple, la figure I.26a montre des piliers inorganiques verticaux qui s'étendent du haut vers le bas du film. Les figures I.26b et I.26c montrent l'ancrage des domaines de silice sur le substrat. Cette information est cruciale pour l'utilisation des masques poreux polymères en nanotechnologie ou l'ancrage des pores sur le substrat doit être parfaitement maîtrisé.

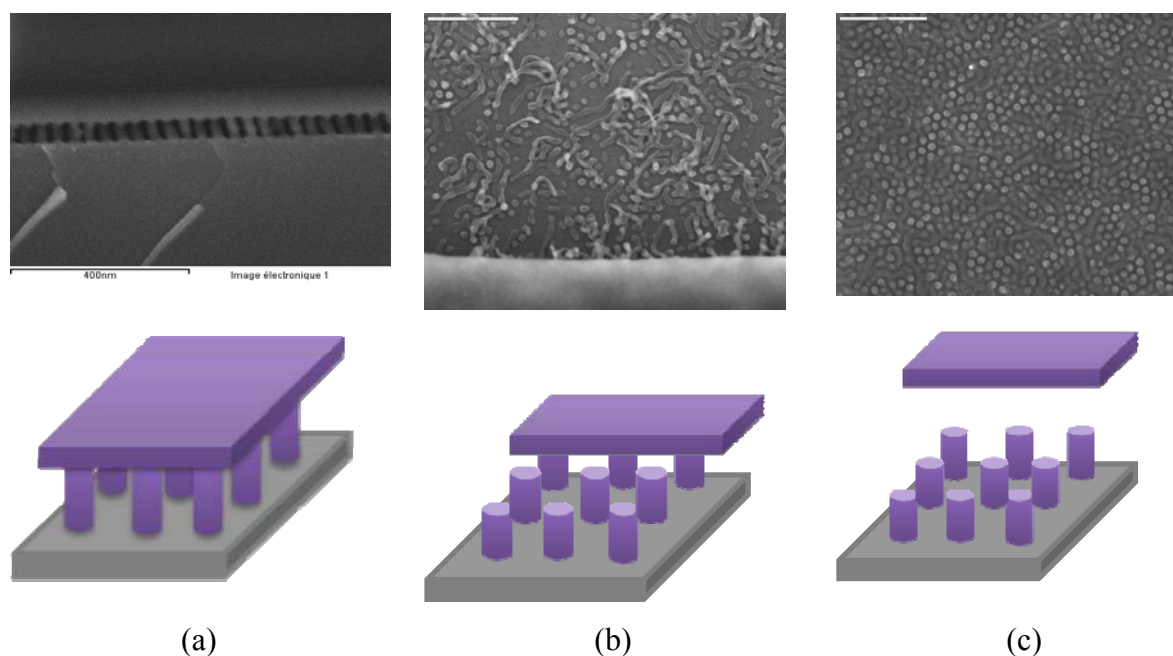


Figure I.26 : Images de MEB des répliques SiO_2 obtenues à partir de films minces de PS-PLA : observation par la tranche (a) ; observation dans la fissure (b) ; observation dans la zone où la couche supérieure est enlevée(c)

b. Sur une réplique mince

Les répliques minces ne possèdent pas de couches supérieures et par conséquent, l'interface film/substrat peut être observée directement par MEB ou AFM. La figure I.27 présente un exemple d'image MEB d'une réplique mince obtenue à partir d'un film de PS-PLA. On peut observer ici des piliers de silice, certains sont arrangés perpendiculairement à la surface du substrat de façon hexagonale et d'autres sont couchés sur le substrat (image en

bas à gauche dans le cercle rouge).

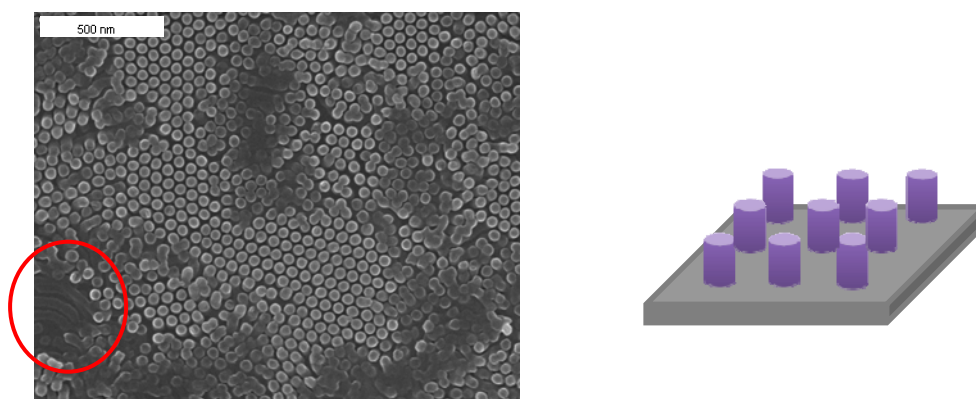


Figure I.27 : Image de MEB d'une réplique SiO_2 sans couche supérieure obtenue à partir d'un film mince de PS-PLA organisé.

1.2.2.3 Quelques exemples de répliques

La figure I.28 présente quatre morphologies typiques de répliques de réseaux poreux obtenues à partir de films minces de copolymères à blocs. Ces morphologies correspondent aux structures internes des films minces de copolymères à blocs avec des domaines minoritaires désorganisés (figure I.28a), des domaines cylindriques perpendiculaires au substrat et arrangés de façon hexagonale (figure I.28b), et des domaines cylindriques parallèles au substrat (figure I.28c). La figure I.28d présente un état intermédiaire entre la structure b et la structure c.

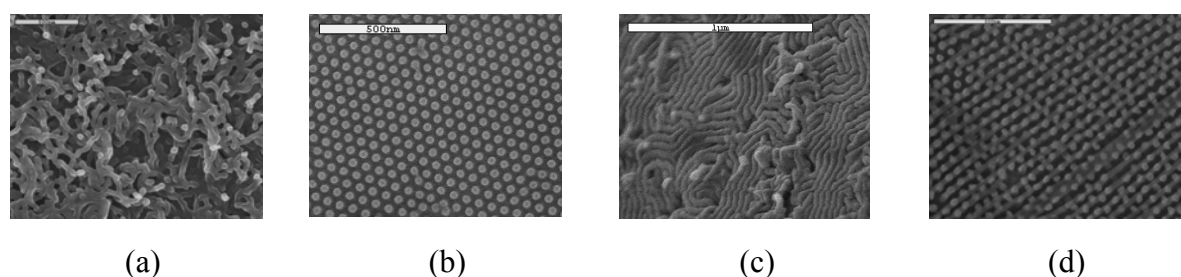


Figure I.28 : Images MEB des répliques de silice typique du réseau poreux de PS à partir de films minces de PS-PLA

Conclusion

Nous avons démontré que l'observation de la réplique inorganique du réseau poreux obtenue à partir de films de copolymères à blocs permet d'obtenir des informations sur la structure interne du film et sur l'interface substrat/film. Cette technique suppose que le réseau poreux soit totalement accessible à la solution de précurseurs inorganiques et donc que le réseau soit percolant.

I.2.3 Ellipso-porosimétrie environnementale (EEP)

I.2.3.1 Principe de la méthode

L'ellipso-porosimétrie a été proposée au début des années 2000 par Baklanov et al. [Baklanov, 2000] et ensuite a été développée par Boissière et al. pour des conditions d'analyse environnementale et appelée éllipso-porosimétrie environnementale (EEP) [Boissière, 2005]. L'ellipso-porosimétrie environnementale peut être utilisée comme une nouvelle technique de caractérisation des systèmes poreux inorganiques et de films minces nanoporeux. Le principe de l'ellipso-porosimétrie environnementale consiste à tracer une courbe d'isotherme d'adsorption – désorption à partir des variations de l'indice de réfraction du film induites par le changement de la pression partielle d'un solvant organique au-dessus du film. Ces données peuvent être utilisées pour déterminer à l'aide d'un modèle la distribution de taille des pores et les propriétés mécaniques du film d'épaisseur allant de quelques nanomètres à quelques micromètres. Cette technique est simple, rapide, non destructive et fiable. Toutefois elle n'a jamais été utilisée pour la caractérisation de systèmes polymères poreux. Nous nous proposons donc d'utiliser l'EEP pour la caractérisation de films polymères poreux obtenus à partir de films minces de copolymères à blocs.

Protocole expérimental :

Dans cette étude, l'EEP est utilisée pour la caractérisation de la porosité de films de PS obtenus à partir de films minces de PS-PLA après extraction sélective des domaines de PLA par hydrolyse basique. Ces mesures ont été effectuées dans la gamme du visible (0,4 – 1,0 μm) à l'angle d'incidence de 70° sur un ellipsomètre équipé d'une cellule permettant le contrôle de l'environnement du film. La température des mesures est fixée à 24°C . L'épaisseur du film et les indices de réfraction ont été déterminés par ajustement des données spectrales à l'aide d'un modèle classique de Cauchy. Un modèle à trois couches a été utilisé pour décrire les échantillons : substrat de silicium, couche mince d'oxyde natif de 2 nm et couche utilisée pour la modélisation du film poreux de PS. Le solvant choisi pour remplir la porosité doit présenter des interactions favorables avec les parois des pores mais il ne doit pas déformer la matrice (gonflement). Pour les systèmes poreux inorganiques, l'eau est couramment utilisée car les propriétés hydrophiles des systèmes facilitent le remplissage. De plus, l'eau ne modifie pas la matrice. Dans cette étude, plusieurs solvants sont testés comme l'eau, l'éthanol, l'isopropanol, l'acétone et le THF. Avec l'eau et l'éthanol, la matrice de PS

ne gonfle pas mais l'adsorption est limitée. Pour l'acétone ou le THF, une forte augmentation de l'épaisseur du film lors l'exposition aux vapeurs de solvant indique un gonflement de la matrice. L'isopropanol (iPrOH) présente un état intermédiaire avec une adsorption suffisante dans les pores et une absence de gonflement de la matrice. Donc l'iPrOH est utilisé dans cette étude.

Pour l'étude du film poreux sec formé de PS et de pores, l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman (Bruggeman Effective Medium Approximation, BEMA) a été utilisée pour déterminer la fraction poreuse f_{PORE} . Dans le modèle BEMA, les propriétés optiques du film (permittivité diélectrique $\tilde{\epsilon} = n^2$) composé de PS et de pores de permittivités diélectriques connues $\tilde{\epsilon}_{\text{PS}}$ et $\tilde{\epsilon}_{\text{PORE}}$ sont alors reliées par l'équation suivante :

$$f_{\text{PS}} \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{PS}} - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_{\text{PS}} + 2\tilde{\epsilon}} + f_{\text{PORE}} \frac{\tilde{\epsilon}_{\text{PORE}} - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_{\text{PORE}} + 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad (\text{eq I.1})$$

Avec $f_{\text{PORE}} + f_{\text{PS}} = 1$.

On mesure ensuite la variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression relative de iPrOH (RP_{iPrOH}), les courbes d'adsorption-désorption classique $V_{\text{iPrOH}}/V_{\text{film}} = f(\text{RP}_{\text{iPrOH}})$ ont été extraites en utilisant une nouvelle fois le modèle BEMA. Dans ce cas, nous proposons que, pour chaque valeur de la pression relative RP_{iPrOH} , les propriétés optiques du film résultent de la combinaison des propriétés optiques du film sec (milieu A : PS avec les pores vides, $\text{RP}_{\text{iPrOH}} = 0\%$) et des propriétés optiques du film avec les pores remplis complètement par le solvant (milieu B : PS avec les pores remplis d'isopropanol, $\text{RP}_{\text{iPrOH}} = 100\%$). Ceci prend en compte les variations de propriétés optiques du solvant confiné dans les pores qu'il aurait fallu prendre en compte si nous avons choisi de modéliser le système comme un mélange de solvant pur et d'une matrice de PS poreuse. Les propriétés optiques ($\tilde{\epsilon}$ permittivité diélectrique) du film consistant en diverses fractions volumiques des deux milieux A et B avec les permittivités diélectriques connues $\tilde{\epsilon}_A$ et $\tilde{\epsilon}_B$ sont alors reliées par l'équation suivante :

$$f_A \frac{\tilde{\epsilon}_A - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_A + 2\tilde{\epsilon}} + f_B \frac{\tilde{\epsilon}_B - \tilde{\epsilon}}{\tilde{\epsilon}_B + 2\tilde{\epsilon}} = 0 \quad (\text{eq I.2})$$

avec f_A, f_B : fraction volumique des milieux A et B.

En utilisant cette méthode, f_A et f_B en fonction de la teneur de iPrOH sont obtenus en ajustant la courbe $n = f(\text{RP}_{\text{iPrOH}})$. À l'aide de la valeur mesurée de f_{PORE} provenant de l'analyse du film sec (f_{PORE}) $V_{\text{iPrOH}}/V_{\text{film}}$ est alors donnée par $f_B \times f_{\text{PORE}}$.

1.2.3.2 Illustration de la méthode

La figure I.29 présente les variations de l'indice de réfraction et de l'épaisseur mesurée par ellipsométrie spectroscopique pendant une expérience d'adsorption-désorption effectuée entre 0 et 100% de la pression de vapeur saturante d'isopropanol (iPrOH) à 24°C ($P^{\circ}_{iPrOH} = 48 \text{ mm Hg}$ à 24°C).

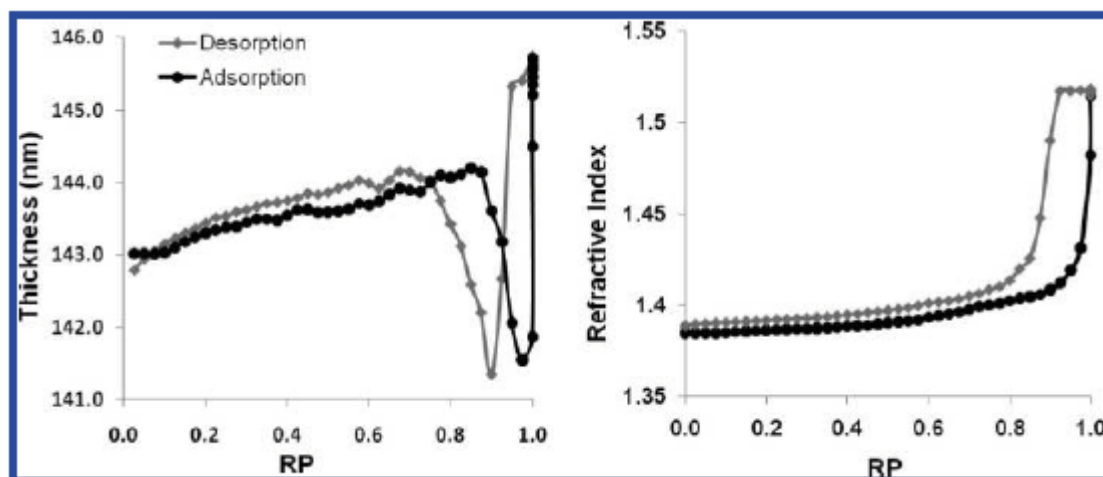


Figure I.29 : Variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction d'un film poreux de PS en fonction de la pression relative (PR) d'isopropanol à 24°C

On trouve que dans l'air sec, l'indice de réfraction de la couche de polymère poreuse obtenue à partir du film de PS-PLA est 1,39, ce qui est inférieur à la valeur du film de PS-PLA ($n_{700\text{nm}} = 1,56$). Cette diminution de l'indice de réfraction confirme la formation de pores dans le milieu en raison de l'élimination du PLA. La fraction poreuse f_{PORE} calculée à partir de l'approximation des milieux effectifs de Bruggeman combinant les propriétés optiques du PS pur ($n_{\text{PS}, 700\text{nm}} = 1,63$) et des pores ($n = 1,00$) donne 34 %, ce qui est en excellent accord avec la fraction volumique de PLA dans le copolymère. A partir de la variation de l'indice de réfraction en fonction de la pression de iPrOH, les courbes d'adsorption- désorption classiques $V_{iPrOH}/V_{\text{film}} = f(R_{PiPrOH})$ peuvent être extraites en utilisant le modèle BEMA. Cela permet le calcul de la distribution de la taille de pore (PSD) à l'aide d'une équation modifiée de Kelvin. Nous verrons dans la suite de la thèse comment cette méthode nous a permis de déterminer la géométrie de la porosité dans le cas d'un échantillon poreux de PS.

Conclusion :

L'EEP est une méthode simple, rapide, non destructive et fiable pour la caractérisation de la porosité d'un masque polymère poreux. A partir de la courbe d'isotherme d'adsorption

– désorption et des variations de l'indice de réfraction du film, la distribution de la taille des pores est calculée en utilisant une équation de Kelvin modifiée dans les deux branches de l'isotherme (adsorption et désorption). Les limitations de cette méthode proviennent du fait que la rigidité d'un réseau polymère poreux est plus faible que celle d'une structure inorganique. Le choix de solvant pour l'étude est fondamental.

I.3 Conclusion du chapitre 1

Les morphologies de films minces de copolymères à blocs sont généralement étudiées par microscopie à force atomique et microscopie électronique à balayage. Nous avons proposé dans ce chapitre une utilisation particulière de ces deux techniques. L'analyse des images AFM nous permet de quantifier la morphologie des films minces avec en particulier la détermination de l'aire couverte par les cylindres du bloc minoritaire arrivant perpendiculairement à la surface (C1D) et la taille moyenne des cylindres du bloc minoritaire parallèles à la surface. Cette quantification permet une comparaison plus précise entre les morphologies désorganisées ou moins bien organisées. L'analyse par MEB de réplique inorganique du réseau polymère poreux obtenue par extraction des domaines minoritaires permet l'investigation du film en volume et aux interfaces. Cette technique est complémentaire des techniques classiques et permet évidemment une meilleure distinction des deux blocs. Elle est très pertinente pour l'analyse de l'interface substrat-film. L'ellipso-porosimétrie environnementale peut quant à elle fournir des informations globales sur le système poreux avec une évaluation du taux de porosité et de la forme des pores.

Références

| | |
|--------------------------|--|
| [Aissou, 2009] | K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron, <i>Self-assembling study of a cylinder-forming block copolymer via a nucleation–growth mechanism</i> , Nanotechnology 20, 2009, 095602-095611 |
| [Aissou, 2007] | K. Aissou , M. Kogelschatz , T. Baron, P. Gentile, <i>Self-assembled block polymer templates as high resolution lithographic masks</i> , Surface Science, 2007, 601, 2611–2614 |
| [Baklanov, 2000] | M. R. Baklanov, K. P. Mogilnikov, V. G. Polovinkin, F. N. Dultsev, <i>Determination of pore size distribution in thin films by ellipsometric porosimetry</i> , J. Vac. Sci. Technol. B, 2000, 18, 1385-1392 |
| [Bar, 1997] | G. Bar, Y. Thomann, R. Brandsch, H.-J. Cantow, <i>Factors Affecting the Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy. Study of Phase-Separated Polymer Blends of Poly(ethene-co-styrene) and Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)</i> , Langmuir, 1997, 13, 3807-3812 |
| [Black, 2004] | C. T. Black, K. W. Guarini, <i>Structural evolution of cylindrical-phase diblock copolymer thin films</i> , Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2004, 42 (8) 1970–1975 |
| [Boissiere, 2005] | C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau, C. Sanchez, <i>Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry</i> , Langmuir, 2005, 21, 12362-12371 |
| [Brandrup, 1999] | J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch Wiley, <i>Polymer Handbook</i> , 1999, 4th ed., New York |
| [Brandsch, 1997] | R. Brandsch, G. Bar, M.-H. Whangbo, <i>On the Factors Affecting the Contrast of Height and Phase Images in Tapping Mode Atomic Force Microscopy</i> , Langmuir 1997, 13, 6349 |
| [Brown, 1997] | G. M. Brown and J. H. Butler, <i>New method for the characterization of domain morphology of polymer blends using ruthenium tetroxide staining and low voltage scanning electron microscopy (LVSEM)</i> , Polymer, 1997, 38 (15), 3937-3945 |
| [Chen, 2009] | W. Chen, S. Park, J.Y. Wang, T. P. Russell, <i>Fabrication of Nanoporous Block Copolymer Thin Films through Mediation of Interfacial Interactions with UV Cross-Linked Polystyrene</i> , Macromolecules, 2009, 42, 7213–7216 |
| [Coulon, 1990] | G. Coulon, D. Ausserre and T. P. Russell, <i>Interference microscopy on thin diblock copolymer films</i> , J. Phys. France, 1990, 51, 777-786 |

| | |
|--------------------------|---|
| [Coulon, 1993] | G. Coulon, J. Daillant, B. Collin, J. J. Benattar, Y. Gallot, <i>Time evolution of the free surface of ultrathin copolymer films</i> , <i>Macromolecules</i> , 1993, 26, 1582–1589 |
| [Crossland, 2010] | E. J. W. Crossland, S. Ludwigs, M. Hillmyer, U. Steiner, Control of gyroid forming block copolymer templates: effects of an electric field and surface topography, <i>Soft Matter</i> , 2010, 6, 670–676 |
| [Darling, 2005] | Seth B. Darling, Nataliya A. Yufa, Amadou L. Cisse, Samuel D. Bader, and Steven J. Sibener, <i>Self-Organization of FePt Nanoparticles on Photochemically Modified Diblock Copolymer Templates</i> , <i>Adv. Mater.</i> , 2005, 17, 2446–2450 |
| [Demirel, 2004] | A. L. Demirel, M. Degirmenci, Y. Ya, <i>Atomic force microscopy investigation of asymmetric diblock copolymer morphologies in thin films</i> , <i>European Polymer Journal</i> , 2004, 40, 1371–1379 |
| [Faustini, 2010] | M. Faustini, M. Vayer, B. Marmiroli, M. Hillmyer, H. Amenitsch, C. Sinturel, D. Grosso, <i>Bottom-up approach toward titanosilicate mesoporous pillared planar nanochannels for nanofluidic applications</i> , <i>Chemistry of Materials</i> , 2010, 22 (20), 5687-5694 |
| [Garcia, 1999] | R. Garcia, J. Tamayo, A. San Paulo, <i>Phase Contrast and Surface Energy Hysteresis in Tapping Mode Scanning Force Microscopy</i> , <i>Surf. Interface Anal.</i> , 1999, 27, 312-316 |
| [Goizueta, 1993] | G. Goizueta, T. Chiba, T. Inoue, <i>Phase morphology of polymer blends: 2. SEM observation by secondary and backscattered electrons from microtomed and stained surface</i> , <i>Polymer</i> , 1993, 34, 253-256 |
| [Gong, 2008] | Y. Gong, W. Joo, Y. Kim, J. K. Kim, <i>Inorganic Nanoporous Films from Block Copolymer Thin Film</i> , <i>Chem. Mater.</i> 2008, 20, 1203-1205 |
| [Grozea, 2011] | C. M. Grozea, I.T. S. Li, D. Grozea, G. C. Walker, <i>Microdomain Orientation of Diblock Copolymer Ultrathin Films Solvent Annealed at Low Temperatures</i> , <i>Macromolecules</i> 2011, 44, 3901-3909 |
| [Han, 2009] | E. Han, K.O. Stuen, M. Leolukman, C. Liu, P. F. Nealey, P. Gopalan, <i>Perpendicular Orientation of Domains in Cylinder-Forming Block Copolymer Thick Films by Controlled Interfacial Interactions</i> , <i>Macromolecules</i> , 2009, 42, 4896-4901 |
| [Harrison, 2000] | C. Harrison, P. M. Chaikin, D.A. Huse, R.A. Register, D.H. Adamson, A. Daniel, et al, <i>Reducing substrate pinning of block copolymer microdomains with a buffer layer of polymer brushes</i> , |

| | |
|--------------------------|--|
| | Macromolecules, 2000, 33, 857-865 |
| [Jehnichen, 2009] | D. Jehnichen, D. Pospiech, S. Ptacek, K. Eckstein, P. Friedel, A. Janke, C. M. Papadakis, <i>Nanophase-separated diblock copolymers: Structure investigations on PPMA-b- PMMA using X-ray scattering methods</i> , Z. Kristallogr. Suppl., 2009, 30, 485-490 |
| [Jeong, 2004] | U. Jeong, D.Y Ryu, D.H Khi, J.K Kim, T.P. Russell, <i>Enhancement in the Orientation of the microdomain in Block Copolymer Thin Films upon the Addition of homopolymer</i> , Adv. Mater., 2004, 16 (6), 533-536 |
| [Kim, 2003] | S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, P.F. Nealey, <i>Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates</i> , Nature, 2003, 424, 411-414 |
| [Lee, 2011] | Y. J. Lee, S. H. Kim, H. Yang, M. Jang, S. S. Hwang, H. S. Lee, K. Y Baek, <i>Vertical Conducting Nanodomains Self-Assembled from Poly(3-hexyl thiophene)-Based Diblock Copolymer Thin Films</i> , J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 4228–4234 |
| [Li, 2010 a] | X. Li, J. Gao, L. Xue, Y. Han, <i>Porous Polymer Films with Gradient-Refractive-Index Structure for Broadband and Omnidirectional Antireflection Coatings</i> , Advanced Functional Materials, 2010, 20 (2), 22, 259–265 |
| [Li, 2010 b] | Y. Li, H. Huang, T.He, <i>The Effect of the Preferential Affinity of the Solvent on the Microstructure of Solution-Cast Block Copolymer Thin Films</i> , J. Phys. Chem. B, 2010, 114, 1264-1270 |
| [Li, 2010] | J. Z. Li, Y. Wanga, Z. H. Wang, D. Mei, W. Zou, A. M.Chang, Q. Wang, M. Komura, K.Ito, T. Iyod, <i>Phase-selective staining of metal salt for scanning electron microscopy imaging of block copolymer film</i> , Ultramicroscopy , 2010, 110, 1338-1342 |
| [Lin, 2005] | Y. Lin, Al. Boker, J. He, K. Sill, H. Xiang, C. Abetz, X. Li, J. Wang, T. Emrick, S. Long, Q. Wang, Anna Balazs, T. P. Russell, <i>Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures</i> , Nature, 2005, 434, 55-59 |
| [Liu, 2010] | Y. Liu, Y. Gong, L. He, B. Xie, X. Chen, M. Han, G. Wang, <i>Formation of periodic nanoring arrays on self-assembled PS-b-PMMA film under rapid solvent-annealing</i> , Nanoscale, 2010, 2, 2065-2068 |
| [Magerle, 2000] | R. Magerle, <i>Nanotomography</i> , Phys. Rev. Lett., 2000, 85, 2749-2752 |

| | |
|---------------------------------|---|
| [Magonov, 1997] | S. N. Magonov, <i>Characterization of polymer surfaces with atomic force microscopy</i> , Annu. Rev. Mater. Sci., 1997, 27,175-222 |
| [McLean, 1997] | R. S. McLean and B. B. Sauer, <i>Tapping-mode AFM studies using phase detection for ... and other block copolymers</i> , Macromolecules 1997, 30, 8314-8317 |
| [Melde, 2005] | B. J. Melde, S. L. Burkett, T. Xu, J. T. Goldbach, T. P. Russell, C. J. Hawker, <i>Silica Nanostructures Templated by Oriented Block Copolymer Films Using Pore Filling and Selective-Mineralization Routes</i> , Chem. Mater., 2005, 17, 4743-4749 |
| [Menshikov, 2008] | E. A. Menshikov, A.V. Bol'shavoca, I.V. Yaminskii, <i>Analysis of the Structure of Block Copolymer Films by atomic Force Microscopy</i> , Moscow uni. Phys. Bulletin, 2009, 64,166-171 |
| [Muller-Buschbaum, 2004] | P. Muller-Buschbaum, N. Hermsdorf , S.V. Rothc, J. Wiedersich, S. Cunis, R. Gehrke, <i>Comparative analysis of nanostructured diblock copolymer films</i> , Spectrochimica Acta Part B, 2004, 59, 1789– 1797 |
| [Muller-Buschbaum, 2009] | P. Muller-Buschbaum, L. Schulz, E. Metwalli, J.-F. Moulin, and R. Cubitt, <i>Interface-Induced Morphology Transition in Triblock Copolymer Films Swollen with Low-Molecular-Weight Homopolymer</i> , Langmuir, 2009, 25, 4235-4242 |
| [Nadan, 2009] | B. Nandan, E. B. Gowd, N. C. Bigall, A. Eychmüller, P. Formanek, P. Simon, M. Stamm, <i>Arrays of Inorganic Nanodots and Nanowires Using Nanotemplates Based on Switchable Block Copolymer Supramolecular Assemblies</i> , Adv Func Mater, 2009,19, 2805-2811 |
| [Nychyporuk, 2006] | Tetyana Nychyporuk, <i>Nouvelles Morphologies du siliciul Nanostructuré Issues de l'Anodisation Electrochimiques: élaboration, propriétés Physico-Chimiques et Applications</i> , thèse n° d'ordre 2006ISAL0122, 2006 |
| [Olson, 2009] | D. A. Olson, L. Chen, M. Hillmyer, <i>Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers</i> , Chem. Mater., 2008, 20 (3), 869-890 |
| [Paik, 2010] | M.Y. Paik, J. K. Bosworth, D.M. Smilges, E. L. Schwartz, X.r Andre, C. K. Ober, <i>Reversible Morphology Control in Block Copolymer Films via Solvent Vapor Processing: An in Situ GISAXS Study</i> , Macromolecules, 2010, 43, 4253–4260 |
| [Park, 2007] | S. M. Park, M. P. Stoykovich, R. Ruiz, Y. Zhang, C.T. Black, P.F. Nealey, <i>Directed assembly of lamellae-forming block copolymers by using chemically and topographically patterned substrates</i> , Adv |

| | |
|----------------|--|
| | Mater, 2007, 19, 607-611 |
| [Park, 2009] | S. Park, B. Kim, J. Xu, T. Hofmann, B. M. Ocko, T. P. Russell, <i>Lateral Ordering of Cylindrical Microdomains Under Solvent Vapor</i> , <i>Macromolecules</i> , 2009, 42, 1278–1284 |
| [Pawlak, 2010] | R. Pawlak, L. Nony, F. Bocquet, V. Oison, M. Sassi, J.M. Debierre, C. Loppacher, L. Porte, <i>Supramolecular Assemblies of 1,4-Benzene Diboronic Acid on KCl(001)</i> , <i>J.Phys.Chem.C</i> , 2010,140 (20), 9290-9295 |
| [Peng, 2004] | J. Peng, Y. Xuan, H. Wang, Y. Yang, B. Li, Y. Han, <i>Solvent-induced microphase separation in diblock copolymer thin films with reversibly switchable morphology</i> , <i>JJ. Chem. Phys.</i> , 2004, 120(23), 11163-11171 |
| [Peng, 2005] | J. Peng, Y. Wei, H. Wang, B. Li, Y. Han, <i>Solvent Induced Sphere Development in Symmetric Diblock Copolymer Thin Films</i> , <i>Macromol. Rapid Commun.</i> , 2005, 26, 738–743 |
| [Peng, 2006] | J. Peng, <i>Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> , 2006, 125, 064-702 |
| [Renaud, 2003] | G. Renaud, R. Lazzari, C. Revenant, A. Barbier, M. Noblet, O. Ulrich, F. Leroy, J. Jupille, Y. Borenzstein, C.R. Henry, J.-P. Deville, F. Scheurer, J. Mane-Mane, O. Fruchart, <i>Real-time monitoring of growing nanoparticles</i> , <i>Science</i> , 2003, 300, 416–1419 |
| [Tiron, 2011] | R. Tiron, X. Chevalier, C. Couderc, J. Pradelles, J Bustos, L. Pain, C. Navarro, S. Magnet, G. Fleury, G. Hadziioannou, <i>Optimization of block copolymer self-assembly through graphoepitaxy: A defectivity study</i> , <i>Vac. Sci. Technol.B</i> , 2011, 29, 1520-8567 |
| [Vayer, 2010] | M. Vayer, M.Hillmyer, M. Dirany, G. Thevenin, R. Erre, C. Sinturel, <i>Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide</i> , <i>Thin solid films</i> , 2010, 518 (14), 3710-3715 |
| [Wang, 2003] | Y. Wang, R. Song, Y. Li , J. Shen, <i>Understanding tapping-mode atomic force microscopy data on the surface of soft block copolymers</i> , <i>Surface Science</i> , 2003, 530, 136-148 |
| [Wang, 2005] | H. Wang, A. B. Djurixic', M. H. Xie, W. K. Chan, O. Kutsay, <i>Perpendicular domains in poly(styrene-b-methyl methacrylate) block copolymer films on preferential surfaces</i> , <i>Thin Solid Films</i> , 2005, 488, 329-336 |
| [Xuan, 2004] | Y. Xuan, J. Peng, L. Cui, H. Wang, B. Li, Ya. Han, <i>Morphology</i> |

| | |
|----------------------|---|
| | <i>Development of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film via Solvent Vapor Treatment</i> , <i>Macromolecules</i> , 2004, 37, 7301-7307 |
| [Zhang, 2006] | Q. Zhang, S. Gupta, T. Emrick, T.P. Russell, <i>Surface-functionalized CdSe nanorods for assembly in diblock copolymer templates</i> , <i>J Am Chem Soc.</i> , 2006, 128(12), 3898-3899 |

**Chapitre II. Contrôle et optimisation des conditions
de préparation de masques à porosité contrôlée à
partir de films de copolymères à blocs.**

Ce chapitre comporte quatre parties. La première partie est une étude bibliographique afin de choisir, a priori, les meilleurs paramètres permettant l'obtention de films de copolymères à blocs pouvant permettre la préparation de masques à porosité contrôlée. Le choix du copolymère à blocs, du substrat, de la solution de dépôt, de l'épaisseur du film et du solvant utilisé lors de l'exposition pour la réorganisation du film sont ici discutés. La deuxième partie présente nos travaux expérimentaux concernant le contrôle de la nature du substrat et de l'épaisseur du film. Dans les troisième et quatrième parties, nous présenterons l'optimisation des conditions de préparation de masques poreux pour des applications en nanotechnologie à partir de films minces de copolymère à blocs PS-PLA et de copolymère à blocs commercial PS-PMMA, lors de la préparation du substrat, du dépôt du film, de l'exposition aux vapeurs de solvant et de l'obtention des masques poreux.

II.1 Choix des paramètres permettant l'obtention de masques à porosité contrôlée

II.1.1 Choix a priori du copolymère à blocs

Ce choix est gouverné d'une part par la capacité des blocs du copolymère à se ségréger et donc à s'auto-organiser de façon à obtenir une structure cylindrique avec un arrangement hexagonal des cylindres, et d'autre part par la possibilité d'éliminer le bloc minoritaire. Une fois ce choix effectué, le degré de polymérisation du copolymère à blocs détermine la taille et l'espacement des pores dans le masque poreux. La séparation de phase à l'échelle nanométrique se produit si les blocs du copolymère sont suffisamment incompatibles. Cette séparation de phase est gouvernée par la valeur de χN où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins et N est le degré de polymérisation. Ce paramètre χ dépend de la température T selon une loi $\chi = A + \frac{B}{T}$. Pour les valeurs de χN nulles, les blocs sont complètement miscibles et le copolymère à blocs est dans un état désordonné (figure II.1a). Pour les valeurs de χN faibles (figure II.1b), il existe des fluctuations de concentration mais il n'y a pas de création d'interfaces. Pour les valeurs de χN très grandes (supérieure à 15) (figure II.1d), les blocs sont fortement ségrégés [Helfand, 1982]. L'interphase qui définit la zone où la composition du milieu varie de A pur à B pur est alors très étroite avec la composition en blocs A ou B qui varie de façon abrupte dans cette zone : on parle alors d'interface. [Helfand, 1982].

Pour des valeurs de χN intermédiaires (figure II.1c), les blocs sont ségrégués mais l'interphase entre les deux blocs est plus large.

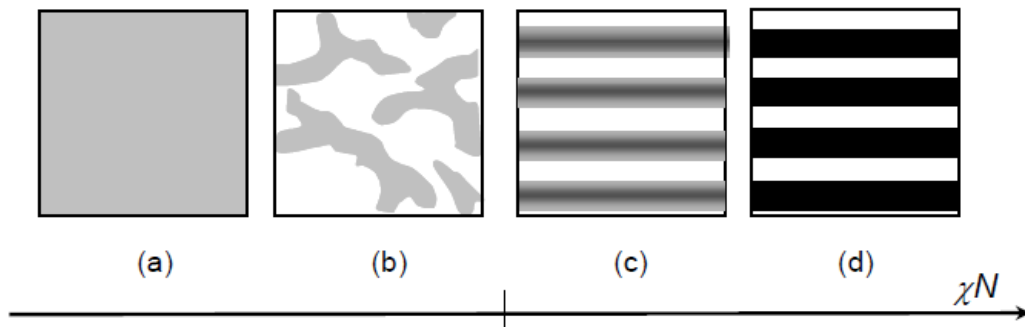


Figure II.1 : représentation schématique de la structure d'un copolymère dibloc A-B en fonction de χN (l'espèce A est représentée en blanc et l'espèce B en noir) : état désordonné avec concentration locale des blocs uniforme, (a), état désordonné avec fluctuations de concentration locale des blocs (b), état ordonné avec interfaces larges (c), état ordonné avec interfaces étroites [Michel Cloitre]

La figure II.2 présente le diagramme de phase théorique d'un copolymère à bloc AB en fonction de la fraction volumique du bloc A (f_A) et de l'incompatibilité entre les blocs (χN). Le paramètre f_A s'écrit selon l'expression :

$$f_A = \frac{N_A v_A}{N_A v_A + N_B v_B} \quad (\text{eq II.1})$$

N_A est le degré de polymérisation du bloc A et v_A est le volume molaire du monomère A.

N_B est le degré de polymérisation du bloc B et v_B est le volume molaire du monomère B.

N_i est le degré de polymérisation du monomère i et v_i est le volume molaire du monomère i.

Ils sont définis par :

$$N_i = \frac{M_{ni}}{M_{0i}} \quad \text{et} \quad v_i = \frac{M_{ni}}{dN_i} \quad (\text{eq II.2})$$

M_{ni} est le poids moléculaire total du bloc i, M_{0i} est le poids moléculaire d'un monomère i et d est la densité du monomère i.

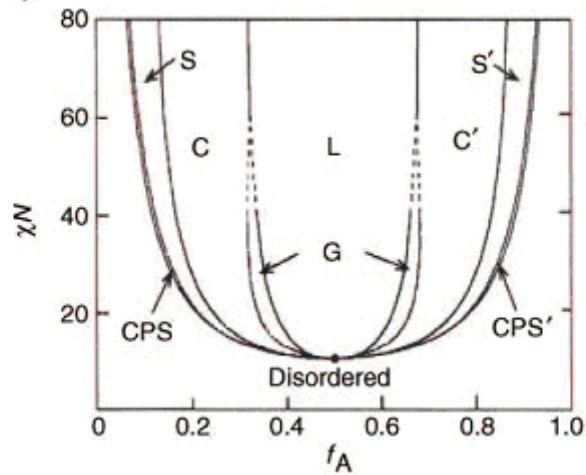


Figure II.2 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère à blocs AB [Bates, 2005]

Ce diagramme de phase indique que dans la zone où le χN est suffisamment grand (cas (c) et (d) de la figure II.1, $\chi N > 10,5$) l'augmentation de f conduit à différentes morphologies qui vont de sphères en réseau cubique faces centrées (CPS), en passant par des sphères en réseau cubique centré (S), des cylindres en réseau hexagonal (C), des gyroïdes (G), des lamelles (L). Pour l'application en nanotechnologie visée, les films de copolymères à blocs doivent présenter une morphologie de type cylindres en réseau hexagonal (C) avec les cylindres perpendiculaires à la surface. On choisit donc des copolymères à blocs avec une fraction volumique du bloc B minoritaire $f_B \sim 0,30$ et une valeur χN suffisamment grande.

Une fois le choix du copolymère à blocs effectué pour obtenir la morphologie désirée, le diamètre des cylindres (d) et leur distance centre à centre (d_{c-c}) dépendent des paramètres f , χN et de paramètres intrinsèques au système. La dimension caractéristique d'un domaine (R), peut être calculée à partir de la formule ci-dessous (eq II.3) [Matsen, 1997].

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

avec α^A , α^B , β facteurs thermodynamiques des énergies élastiques et interfaciales entre les blocs :

$$\alpha^A = \frac{\pi^2}{16} \quad \alpha^B = \frac{\pi^2 (1 - f^{1/3})^3 (3 + f^{1/2})}{16(1 - f)^2} \quad \beta = \frac{2f^{1/2}}{6^{1/2}} \quad (\text{eq II.4,5,6})$$

On remarquera que R est proportionnel à $N^{2/3}$, ce qui montre que la variation de dimension caractéristique est peu sensible à N .

Le diamètre des cylindres (d), la distance périodique (D^*) et la distance centre à centre (d_{c-c}) peuvent être calculés à partir de la valeur de R .

$$\begin{cases} d = 2\sqrt{f}R \\ D^* = \left(\frac{3\pi^4}{4}\right)^{1/6} R \\ d_{c-c} = \frac{\sqrt{3}}{2}D^* \end{cases} \quad (\text{eq II.7})$$

Parmi l'ensemble des copolymères à blocs disponibles, nous nous sommes intéressés aux PS-PMMA, PS-PLA, PS-P4VP, et PS-PEO. Leur formule chimique est présentée dans la figure II.3.

| | |
|---|-----------------------------|
| $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_m \left[\text{O} - \underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ | Formule chimique PS-PLA |
| $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_m \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | Formule chimique PS-PMMA |
| $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_m \left[\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} \right]_n \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ | Formule chimique PS-PEO |
| $\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_m \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_5\text{H}_4\text{N}}{\text{CH}} \right]_n$ | Formule chimique PS-P4VP |
| Figure II.3 : Formules chimiques des copolymères à blocs | |

Les caractéristiques des copolymères à blocs que nous avons considérés avec une fraction volumique voisine de 0,30 sont présentées au tableau II.1. Parmi ceux-ci, PS-PLA et

PS-P4VP présentent une grande valeur de $\chi_{AB}N$ et donc une très forte ségrégation des blocs. PS-PMMA 1, PS-PMMA 2 et PS-PEO ont des valeurs de $\chi_{AB}N$ plus faibles et donc les blocs présentent entre eux une ségrégation plus faible. Il est donc a priori plus facile d'obtenir une structure organisée avec PS-PLA et PS-P4VP qu'avec PS-PMMA et PS-PEO. Pour tous ces copolymères à blocs, le diamètre des cylindres et la distance centre à centre sont de quelques dizaines de nanomètres.

| AB | χ_{AB} | M_A | M_B | M_{tot} | f_B | $\chi_{AB}N$ | d | dc-c |
|-----------|-------------|-------|-------|-----------|-------|--------------|------|------|
| PS-PMMA 1 | 0,037 | 46,1 | 21,0 | 67,1 | 0,29 | 24 | 19,4 | 36,6 |
| PS-PMMA 2 | 0,037 | 68,0 | 33,5 | 101,5 | 0,30 | 37 | 23,3 | 41,8 |
| PS-PLA | 0,22 | 56,0 | 34,0 | 90,0 | 0,34 | 170 | 28,7 | 57,3 |
| PS-P4VP | 0,34 | 41,5 | 17,5 | 59,0 | 0,32 | 192 | 32,5 | 67,9 |
| PS-PEO | 0,035 | 18,0 | 7,5 | 25,5 | 0,27 | 12 | 13,7 | 31,3 |

Tableau II.1: Caractéristiques des copolymères à blocs étudiés : χ_{AB} paramètre d'interaction de Flory- Huggins entre A et B, M_A , M_B poids moléculaires des blocs A et B en kg.mol^{-1} , M_{tot} poids moléculaire total en kg.mol^{-1} , f_B fraction volumique du bloc B, d diamètre des cylindres en nm, d_{c-c} distance centre à centre en nm

Le deuxième critère pour choisir un type de copolymères à blocs est la possibilité d'extraction sélective du domaine minoritaire afin d'obtenir des masques polymères poreux pour des applications en nanotechnologie. Pour le PS-PLA, les domaines de PLA peuvent être éliminés facilement par l'hydrolyse basique [Olayo-Valles, 2005 ; Chen, 2007]. Les domaines de PMMA pour le PS-PMMA peuvent être éliminés sélectivement par l'irradiation UV et rinçage par l'acide acétique [Harrison, 2000 ; Kim, 2003 ; Park, 2007 ; Jeong, 2004]. Pour le PS-PEO, peu d'études concernent l'extraction sélective des domaines de PEO. Ces domaines peuvent potentiellement être extraits par l'attaque de l'acide iodhydrique (HI) à une température voisine de 60°C [Mao, 2005]. En ce qui concerne le PS-P4VP, les domaines de P4VP ne peuvent pas être extraits. Ils peuvent être seulement gonflés et déplacés vers la surface du film par l'éthanol (solvant sélectif du bloc P4VP), créant ainsi une porosité au centre des cylindres [Park, 2007b].

À partir de toutes ces considérations, le PS-PLA a été choisi en raison d'une part de la grande aptitude des deux blocs à ségréger et donc de la facilité potentielle à obtenir une structure organisée et d'autre part de la facilité de l'extraction sélective des domaines de PLA

par l'hydrolyse basique. Le PS-PMMA malgré une valeur de χ_N plus faible a également été testé car d'une part c'est un polymère commercial et d'autre part le PMMA peut être extrait sélectivement. Les autres copolymères PS-P4VP et PS-PEO répondent moins bien aux critères fixés. Nous n'avons réalisé que quelques essais sur ces copolymères.

II.1.2 Choix a priori du substrat

La nature du substrat influence la qualité des films minces de copolymères à blocs (morphologie, adhésion au substrat, rugosité).

To et al. ont constaté que le traitement du silicium par HF joue un rôle dans la réduction des défauts, dans l'amélioration de l'adhérence mécanique d'un film de poly(styrène-b-2-ferrocenyléthylméthacrylate) et permet d'obtenir des grandes surfaces de films de faible rugosité [To, 2004].

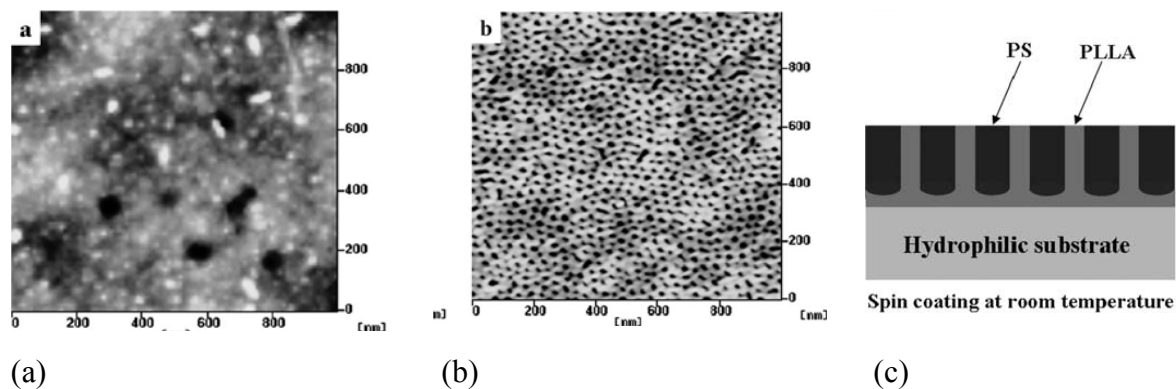


Figure II.4 : Images d'AFM de l'interface film/substrat d'un film de PS-PLLA déposé sur une lame de verre avant (a) et après l'extraction sélective des domaines de PLLA (b), illustration du phénomène (c) [Ho, 2005]

Ho et al. ont montré que pour les films minces (moins de 100 nm d'épaisseur) de copolymère à blocs PS-PLLA, la morphologie du film est influencée par la nature du substrat en raison d'une différence d'affinité des blocs pour le substrat (différence d'énergie interfaciale entre le substrat et les blocs) [Ho, 2005]. Des films de PS-PLLA sont déposés sur quatre types de substrats (lames de verre nu, recouvertes de carbone, d'oxyde d'indium-étain et substrat de silicium). Les morphologies de ces films en surface sont similaires avec des cylindres de PLLA perpendiculaires à la surface. Cependant, l'observation de l'interface film/substrat du PS-PLLA déposé sur la lame de verre (substrat hydrophile), avant et après extraction des

domaines de PLLA suggère l'existence d'une couche mince de PLLA (quelques nanomètres) à l'interface film/substrat (voir la figure II.4).

Olayo-Valles et al. ont étudié l'influence de la nature du substrat sur la résistance de films de PS-PLA lors de l'extraction sélective des domaines de PLA [**Olayo-Valles, 2005**]. La résistance des films déposés sur un substrat hydrophobe (silicium modifié par du hexaméthylidisilazane (HMDS)) est plus grande que celle des films déposés sur un substrat hydrophile (silicium traité par une solution SC1 ($\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)). Cette plus forte résistance peut être attribuée soit à l'absence d'une couche mince de PLA à l'interface film/substrat, soit à une meilleure adhésion entre le PS et le silicium traité HDMS, soit à la combinaison de ces deux phénomènes.

Chen et al. ont utilisé quant à eux un substrat de silicium hydrophile (silicium traité par la solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)) pour étudier la réorganisation d'un film de copolymère dibloc PS-PLA lamellaire. Les lamelles de PLA sont alors perpendiculaires ou parallèles au substrat selon les conditions de réorganisation indépendamment de la nature du substrat [**Chen, 2007**].

Pour le copolymère à blocs PS-PMMA, l'influence de la nature du substrat sur la morphologie du film a été étudiée par de nombreux auteurs [**Mansky, 1997 ; Huang, 1998 ; In, 2006 ; Stuen, 2007 ; Peters, 2000a,b ; Sohn, 2002**]. La figure II.5 présente les morphologies de surface d'un film de PS-PMMA lamellaire déposé sur deux types de substrats, un substrat de silicium rendu hydrophile par traitement CARO ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$) et un substrat neutralisé. Pour le substrat hydrophile, on obtient des lamelles parallèles à la surface du film tandis que le substrat neutre conduit à l'obtention de lamelles perpendiculaires à la surface du film.

La neutralisation des substrats est souvent utilisée dans le cas du PS-PMMA. Elle est réalisée soit par greffage d'une couche mince de copolymère statistique PS-PMMA [**Mansky, 1997 ; Huang, 1998 ; Ryu, 2005 ; Ryu, 2007 ; In, 2006 ; Stuen, 2007**], soit par dépôt d'une monocouche auto assemblée (self-assembled monolayers) comme par exemple le 3-p-methoxyphenylpropyltrichlorosilane (MPTS) [**Sohn, 2002**] et l'octadecyltrichlorosilane (OTS) [**Peters, 2000 a,b**]. Peng et al. utilisent un substrat de silicium hydrophile (silicium traité par la solution piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$)) pour étudier la réorganisation d'un film de copolymère dibloc PS-PMMA de type cylindrique. Les cylindres de PMMA perpendiculaires à la surface peuvent être obtenus selon les conditions de réorganisation [**Peng, 2006**].

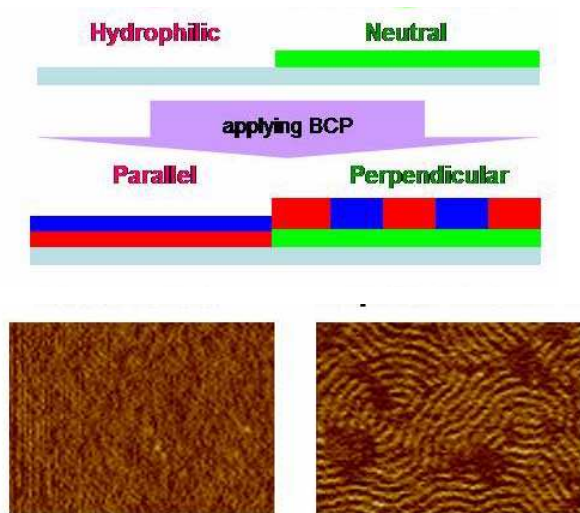


Figure II.5 : Orientation de la morphologie lamellaire de PS-PMMA pour deux types de substrats [Stuen, 2007]

Dans le cas du PS-PLA comme dans celui du PS-PMMA ou même pour d'autres copolymères à blocs, peu de travaux étudient simultanément l'influence de la nature du substrat sur la morphologie initiale du film, sur la morphologie après réorganisation et sur l'adhésion du film au substrat lors de l'extraction du bloc minoritaire. Il est difficile de trouver un consensus sur l'influence du substrat sur la morphologie du film. De plus, ces travaux ne qualifient pas la nature du substrat mais indiquent simplement le type de traitement utilisé. Pour le PS-PLA comme pour le PS-PMMA, il serait donc intéressant de tester différents traitements conduisant à des surfaces plutôt hydrophiles ou plutôt hydrophobes ou plutôt neutres.

Les masques poreux des copolymères à blocs trouvent principalement leurs applications dans l'industrie de la microélectronique. L'utilisation de substrat de silicium pour le dépôt de films minces de copolymères à blocs est donc impérative. Dans cette industrie, le nettoyage et le traitement du silicium se fait en milieu liquide au travers de nombreuses étapes pour éliminer successivement particules, composés organiques et métalliques sur les surfaces et pour conduire à l'obtention de surfaces de nature chimique définie. Le tableau II.2 présente quelques exemples d'étapes de traitement de substrats de silicium.

Les solutions de traitement oxydantes telles CARO, SC1 conduisent à un oxyde de silicium dit chimique. Angermann et al. montrent qu'après 5 minutes de traitement CARO ($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$:1/1 à 120°C), une couche de 20 \AA d'oxyde de silicium est formée avec des terminaisons en majorité de type groupe silanol $\equiv\text{Si-OH}$ et quelques groupes siloxane $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ [Angermann, 2008]. Le caractère polaire des terminaisons silanol rend la surface hydrophile.

Pour le traitement HF/HCl, l'acide fluorhydrique permet d'éliminer les oxydes, d'enlever les particules par mécanisme de gravure et d'obtenir des surfaces terminales sans oxyde, présentant une passivation hydrogène (voir la figure II.6). Le retrait particulaire doit être précédé d'un traitement oxydant CARO pour séparer les particules du substrat par la formation d'un oxyde. L'ajout d'un acide fort HCl 1% permet de limiter l'augmentation de la rugosité et favorise le retrait particulaire. La terminaison $\equiv\text{Si-H}$ peu polarisée conduit à une surface hydrophobe.

| étapes | Détail (1) | objectif |
|---------------------|---|---|
| CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [3 /1] 120°C;10 min Rinçage eau par spray ; 50°C, 10 min | Retrait des composés organiques |
| HF | HF/H ₂ O [1/50]20°C, 10 min Rinçages eau par débordement, 20°C, 10 min | Retrait homogène de l'oxyde |
| SC1 | NH ₄ OH/ H ₂ O ₂ / H ₂ O [0,25/1/5] 55°C ; 10 min Rinçages eau par débordement, 20°C, 10 min | Retrait des particules et des composés organiques |
| SC2 | HCl/H ₂ O ₂ /H ₂ O [1/1/5]; 20°C, 10 min Rinçages eau par débordement, 20°C, 10 min | Retrait des métaux |
| O ₃ | Débordement solution contenant 10 ppm O ₃ , 20°C ; 10 min | Retrait des composés organiques et des métaux nobles |
| HF/HCl | HCl 1%, HF 1%, 20°C, 10 min Rinçages HCl 0.01% par débordement, 20°C, 10 min | Retrait des métaux et de l'oxyde sacrificiel |
| O ₃ /HCl | Débordement, HCl 0,01%, O ₃ 3 ppm, 20°C, 7 min | Passivation finale |
| CS1 | NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O [1/1/5] 75°C- 80°C; 10 min | Retrait des composés organiques et des métaux |
| CS2 | HCl/H ₂ O ₂ / H ₂ O [1/1/6]; 75°C - 80°C; 10min | Retrait des métaux et des ions |

Tableau II.2 : Etapes élémentaires possibles pour le traitement de substrats de silicium [Baudrant, 2003 ; Angermann, 2004 ; Angermann, 2008] (1) les conditions sont données à titre d'exemple

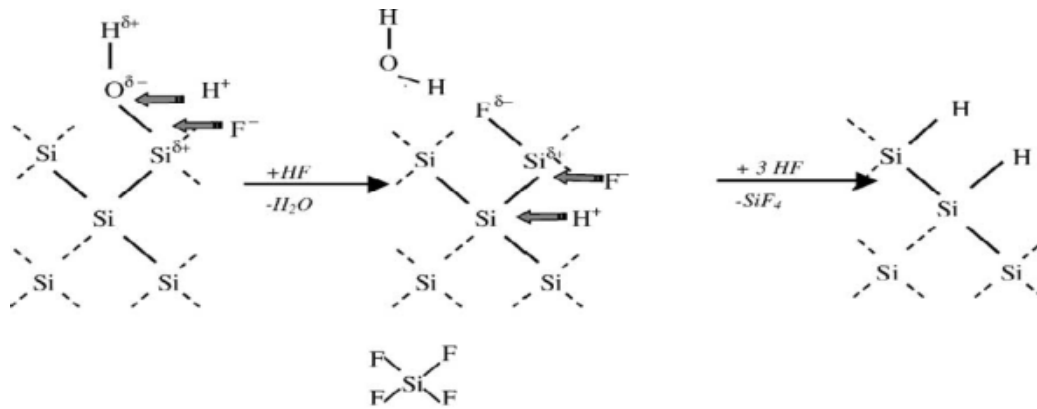


Figure II.6 : Attaque d'HF sur l'oxyde de silicium pour obtenir une surface avec des terminaisons silane $\equiv\text{Si-H}$ [Angermann, 2008]

Les travaux qui étudient l'influence de la nature du substrat sur la morphologie des films de copolymères à blocs avant et après réorganisation et l'adhésion du film au substrat sont comme nous venons de le montrer contradictoires et ne donnent que des conclusions partielles. Pour nos copolymères à blocs, il serait donc intéressant de tester différents traitements conduisant à des surfaces plutôt hydrophiles ou plutôt hydrophobes ou plutôt neutres. Nous proposons de tester des procédures comprenant des étapes proposées dans l'industrie électronique pour le nettoyage et la modification des surfaces de silicium :

- Les traitements tels CARO et SC1 (CARO + HF/HCl + SC1) qui conduisent à des surfaces plutôt hydrophiles,
- Le traitement HF/HCl (CARO + HF/HCl) qui conduit aux surfaces plutôt hydrophobes,
- Pour le PS-PMMA, le greffage sur le silicium d'un copolymère statistique PS-PMMA qui conduit à une surface neutre.

II.1.3 Choix a priori du solvant de la solution de dépôt

Le solvant de la solution de dépôt doit bien évidemment solubiliser le copolymère à blocs c'est-à-dire qu'il ne doit pas y avoir de séparation de phase macroscopique dans la solution.

De nombreux auteurs ont montré l'influence de la nature du solvant sur la morphologie des films obtenus après dépôt de la solution soit par spin-coating soit par dip-coating. La morphologie d'un film de copolymères à blocs après dépôt résulte de l'évaporation du solvant (diminution de la concentration de solvant dans le film et donc

augmentation de la concentration de polymère) au travers du processus de transition de phase désordre-ordre. Ce processus dépend donc de l'évolution du paramètre d'interaction de Flory-Huggins des blocs dans la solution et de la vitesse d'évaporation du solvant. La cinétique de ce processus détermine donc la morphologie des films [Kim, 1998]. La sélectivité du solvant vis-à-vis des blocs du copolymère joue donc un rôle important sur la morphologie du film. Dans le cas de dépôts de PS-PLLA par spin-coating, l'utilisation de solvants neutres tels que 1,1,2-trichloroéthane, chloroforme, 1,2-dichloroéthane conduit à la formation de films micro-séparés mais désorganisés. L'utilisation de solvant sélectif du bloc majoritaire peut conduire à la formation de films micro-séparés et organisés à condition que le solvant ait de plus, une faible vitesse d'évaporation comme par exemple le chlorobenzène ($P_{vp} = 12$ mm Hg) [Ho, 2005].

La vitesse d'évaporation du solvant joue également un rôle dans l'orientation des morphologies. Kim et al. montrent que pour PB-PS-PB une vitesse importante entraîne un gradient de concentration maximum dans le film et une orientation des cylindres de PS perpendiculaire à la surface [Kim, 1998 ; Ho, 2005]. Une vitesse très faible entraîne une orientation des cylindres parallèles à la surface.

De plus, la nature du solvant influence l'homogénéité et la rugosité des films de polymères et de copolymères à blocs après dépôt [Strawhecker, 2001]. Une étude sur 18 solvants différents a montré que la rugosité de films de PS et PEMA augmente de façon monotone avec la pression de vapeur saturante entre 15 nm pour le styrène ($P_{vp} = 18$ mm Hg) et 144 nm pour dichlorométhane ($P_{vp} = 219$ mm Hg). La rugosité des films est dictée par la vitesse d'évaporation du solvant. L'augmentation de la concentration du polymère près de la surface peut entraîner la formation d'une peau et être ensuite accompagnée de « l'éclatement » de cette peau par piégeage du solvant [Strawhecker, 2001].

Le choix du solvant de la solution de dépôt du copolymère à blocs se fait donc selon plusieurs critères : premièrement, la solubilisation du copolymère à blocs, deuxièmement la sélectivité pour le bloc majoritaire, enfin la faible pression de vapeur saturante.

La sélectivité d'un solvant pour un polymère peut être évaluée théoriquement grâce au paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui peut être calculé à partir des valeurs des composantes polaires et dispersives des paramètres de solubilité des solvants et des polymères à partir de la formule :

$$\chi_{P-S} = V_m [(\delta_P^d - \delta_S^d)^2 + (\delta_P^p - \delta_S^p)^2] / RT \quad (\text{eq II.8})$$

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_p^d et δ_s^d , δ_p^p , δ_s^p respectivement les composantes dispersives et polaires du paramètre de solubilité des solvants et des polymères (en MPa). Si le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est inférieur à 0,5 alors le solvant est sélectif du polymère. Le tableau II.3 répertorie des solvants qui présentent une compatibilité soit pour l'un des blocs soit pour les deux blocs de nos copolymères à blocs (PS-PLA, PS-PMMA, PS-P4VP, PS-PEO).

Parmi ces solvants, le benzène, chlorobenzène, THF, chloroforme, toluène peuvent assurer la solubilisation des copolymères et sont sélectifs pour PS. Parmi ces derniers, on choisit comme solvant le chlorobenzène et le toluène qui ont une faible pression de vapeur saturante.

| Solvant (S) | P mm Hg à 25°C | $\chi_{\text{PS/S}}$ | $\chi_{\text{PLA/S}}$ | $\chi_{\text{PEO/S}}$ | $\chi_{\text{PMMA/S}}$ | $\chi_{\text{P4VP/S}}$ |
|--------------------|----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| acétone | 201,0 | 1,31 | 0,28 | 0,07 | 0,33 | 0,44 |
| benzène | 70,0 | 0,35 | 0,56 | 0,40 | 0,66 | 0,57 |
| chlorobenzène | 12,0 | 0,01 | 1,21 | 1,50 | 1,44 | 0,83 |
| chloroforme | 160,0 | 0,08 | 1,43 | 1,57 | 1,67 | 1,10 |
| éthanol | 44,0 | 0,61 | 0,19 | 0,07 | 0,26 | 0,24 |
| méthanol | 128,0 | 1,19 | 0,30 | 0,15 | 0,30 | 0,45 |
| isopropanol | 44,0 | 0,31 | 0,63 | 0,52 | 0,80 | 0,54 |
| tétrahydrofuranne | 129,0 | 0,14 | 0,62 | 0,61 | 0,80 | 0,48 |
| toluène | 24,0 | 0,42 | 2,98 | 3,23 | 3,36 | 2,40 |
| 1,2-dichloroéthane | 32,0 | 0,32 | 0,24 | 0,22 | 0,18 | 0,34 |

Tableau II.3 : Pression de vapeur saturante (P) et paramètres d'interaction de Flory-Huggins ($\chi_{\text{bloc/S}}$) entre le bloc et le solvant pour quelques solvants.

II.1.4 Choix a priori de l'épaisseur du film

Quel que soit le type de copolymères à blocs (lamellaire, cylindrique ou sphérique), la morphologie adoptée en film mince dépend des interactions substrat/film, film/air et de l'épaisseur du film [Olayo-valles, 2005 ; Knoll, 2002 ; Hamley 2009].

Lorsque le copolymère à blocs est symétrique, la morphologie lamellaire peut présenter une orientation perpendiculaire ou parallèle à la surface du substrat. La figure II.7

illustre la relation entre l'orientation, l'énergie interfaciale et l'épaisseur du film: si l'affinité des interfaces substrat/polymère et polymère/air est préférentielle pour un des blocs, alors une morphologie symétrique est observée avec une épaisseur égale à nD^* (D^* : distance périodique du système (voir paragraphe II.1.1)) avec des lamelles parallèles à la surface. Si la surface du substrat a une affinité préférentielle pour un des blocs et que l'interface film/air a une affinité pour l'autre bloc, alors la morphologie la plus stable thermodynamiquement est une morphologie asymétrique avec une épaisseur égale à $(n+1/2)D^*$ avec des lamelles parallèles à la surface. Si le substrat est neutre, alors les lamelles s'orientent perpendiculairement à la surface [Hamley, 2009].

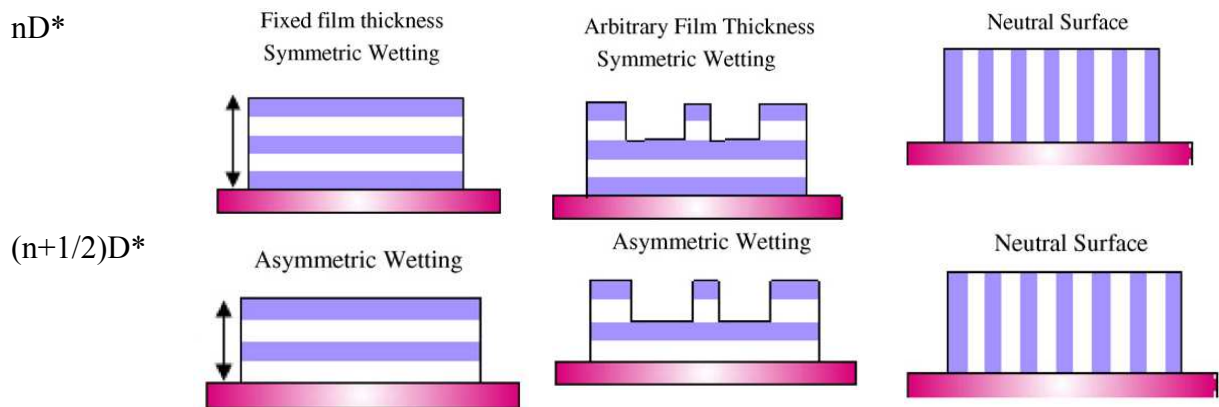


Figure II.7 : Configuration des films de copolymères à blocs lamellaires [Hamley, 2009]

Lorsque le copolymère à blocs est asymétrique, la morphologie adoptée est plus difficile à prévoir. Knoll et al. étudient la morphologie de films de copolymère tribloc PS-PB-PS lors de la réorganisation par exposition aux vapeurs de solvant neutre (chloroforme) en fonction de l'épaisseur initiale [Knoll, 2002]. Au cours de l'exposition, le film adapte son épaisseur. La figure II.8 montre que plusieurs morphologies (cylindres perpendiculaires, cylindres parallèles, lamellaires perforés) ont été observées en fonction de l'épaisseur.

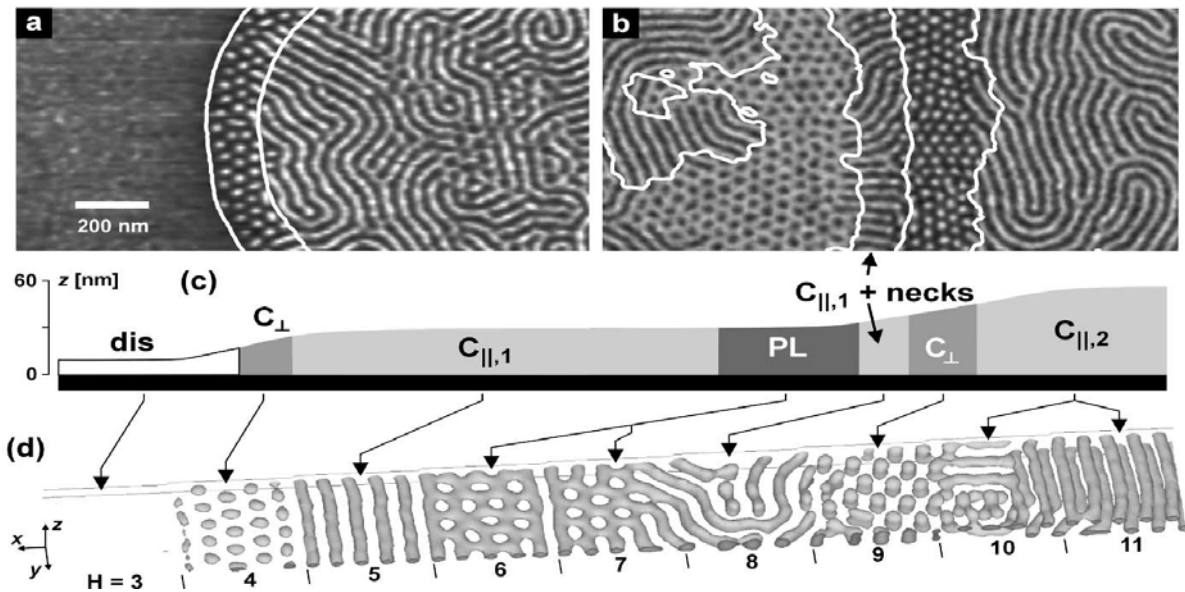


Figure II.8 : Images AFM en phase de films de copolymère à blocs PS-PB-PS après réorganisation (a, b). Les différentes structures sont délimitées par les lignes blanches et correspondent à des zones de différentes épaisseurs. Schéma donnant les structures observées en fonction de l'épaisseur à partir des images AFM de (a) et (b) (c). Structures obtenues par simulation pour un copolymère tribloc ABA. C_{\perp} et C_{\parallel} correspondent aux structures cylindriques perpendiculaires et parallèles à la surface, PL correspond à une structure lamellaire perforée(d) [Knoll ,2002]

Ils proposent donc un diagramme de phase en fonction de l'épaisseur, de l'énergie d'interaction polymère /solvant ϵ_M qui est reliée directement à la pression d'exposition aux vapeurs de solvant (figure II.9).

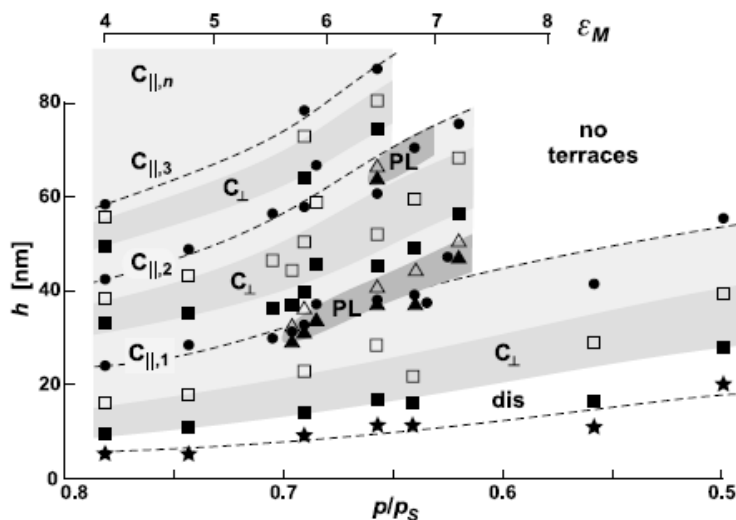


Figure II.9 : Diagramme de phase de films minces de copolymère tribloc type PS-PB-PS déposés sur substrat de silicium après exposition aux vapeurs de chloroforme [Knoll, 2002]

Ji et al. étudient la relation épaisseur, nature du substrat, morphologie de surface pour des réorganisations par recuit thermique, pour un copolymère à blocs PS-PMMA cylindrique [Ji, 2011]. Si l'épaisseur du film est inférieure à trois distances périodiques, alors la nature du substrat influence l'orientation du film : si le substrat a une affinité préférentielle pour l'un des blocs alors les cylindres s'orientent de façon parallèle à la surface, si le substrat est neutre alors les cylindres s'orientent de façon perpendiculaire à la surface. Pour des épaisseurs supérieures à $3D^*$, les cylindres en surface sont toujours orientés de façon perpendiculaire quels que soient la nature du substrat et le temps de recuit. Une observation d'une coupe d'un film épais indique que cette orientation n'est valable qu'en surface.

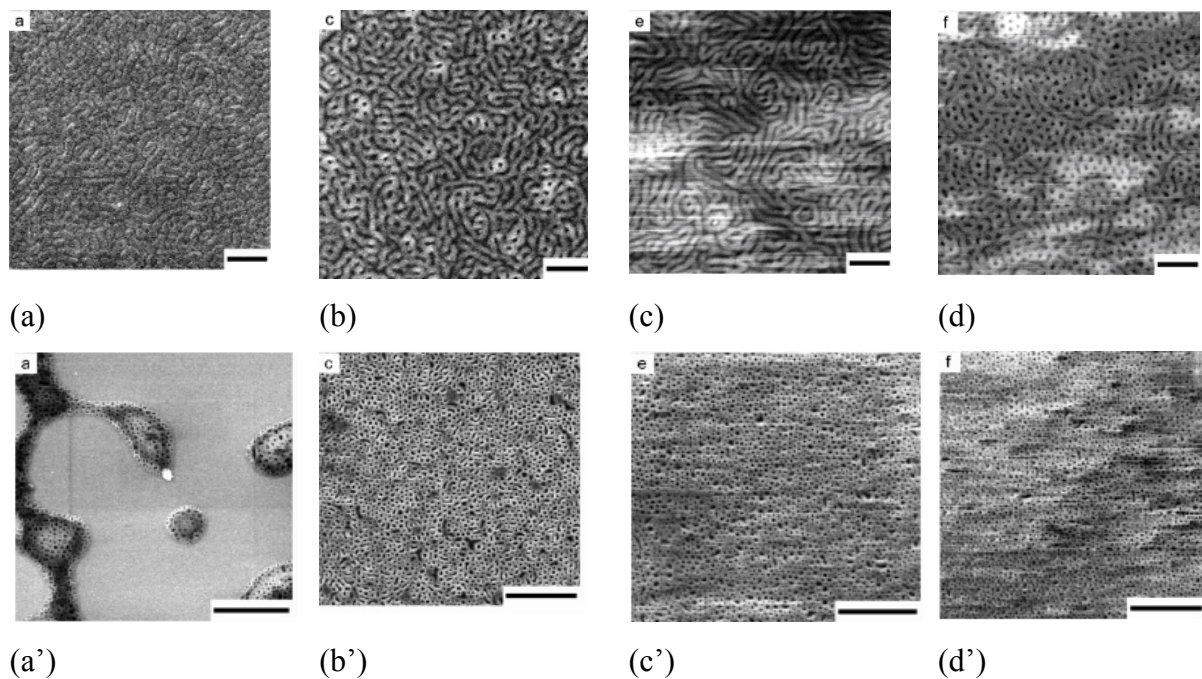


Figure II.10 : Images MEB de films de PS-PLA après le dépôt par spin-coating avec des épaisseurs de 24 nm ($< 0,5D^*$)(a), 73 nm ($> 1D^*$)(b), 158 nm ($3D^*$)(c) et 324 nm ($5D^*$)(d), (a', b', c', d') sont les films correspondant à (a, b, c, d) après recuit à 110°C pendant 12 heures [Olayo-Valles, 2005]

Olayo-Valles et al. étudient l'influence de l'épaisseur sur la morphologie après dépôt et après réorganisation par recuit thermique pour des films de PS-PLA cylindrique (96 kg.mol^{-1} , distance périodique du système $D^* = 60 \text{ nm}$) [Olayo-valles, 2005]. Les films sont préparés à partir de solutions de concentrations différentes et présentent des épaisseurs variant de 24 à 324 nm. Après dépôt, l'observation par MEB de ces films montre qu'avec les films ultra-minces (épaisseur $< 1D^*$), la morphologie à la surface est plutôt constituée de cylindres

parallèles (Figure II.10a). Avec l'augmentation d'épaisseur du film (de $1D^*$ à $2,5D^*$), un mélange de cylindres perpendiculaires et de cylindres parallèles est plutôt observé (figure II.10b, c, d) sauf pour une épaisseur d'environ $3D^*$ où la morphologie est plutôt avec des cylindres parallèles (figure II.10c).

Après recuit thermique, Olayo-valles et al. montrent l'apparition d'un phénomène de démouillage (formation de zones sans film et de gouttelettes contenant le copolymère) pour des films d'épaisseur inférieure à $1D^*$ (figure II.10 a'). Pour les films d'épaisseur supérieure, la morphologie est plutôt constituée de cylindres perpendiculaires (figure II.10 b', c', d'). On notera l'absence d'organisation à longue distance. En conclusion, sauf pour les films ultraminces ($< 1D^*$), il existe toujours des conditions (nature du substrat, conditions de réorganisation) pour lesquelles une morphologie avec des cylindres perpendiculaires à la surface est observée. Cependant, la majorité des observations concerne l'étude de la surface des films et ne s'intéresse pas à l'intérieur du film.

Afin d'obtenir des films avec une possible orientation des cylindres perpendiculaires à la surface, nous avons donc choisi d'étudier des films d'épaisseur comprise entre $1,5D^*$ et $2,5D^*$.

II.1.5 Choix a priori du solvant d'exposition

Plusieurs études montrent que lors du dépôt de film par spin-coating ou dip-coating, l'évaporation est très rapide et la structure du film de copolymère à blocs est figée et n'a pas le temps de s'organiser. Une réorganisation est donc nécessaire. Différentes techniques peuvent être mises en œuvre. Généralement les films peuvent être réorganisés par recuit thermique ou par exposition aux vapeurs du solvant. Des cylindres perpendiculaires à la surface peuvent être obtenus pour des films de copolymères à blocs PS-PMMA [Xu, 2001 ; Aissou, 2009] et PS-PLA [Olayo-Valles, 2005] par recuit thermique. Cependant, cette technique présente des limitations expérimentales à cause de la dégradation possible des domaines de PLA [Guo, 2006] et demande des temps de recuits qui sont généralement de plusieurs dizaines d'heures. De plus, la réorganisation est limitée dans le cas des masses molaires élevées en raison de leur faible mobilité à l'état fondu. Il est donc intéressant d'utiliser une autre technique de réorganisation des films minces (exposition aux vapeurs de solvant) qui permettrait d'améliorer le degré d'organisation par rapport au recuit thermique et qui pourrait être plus rapide.

L'exposition aux vapeurs de solvant a été étudiée pour la réorganisation de films de copolymères à blocs PS-PMMA [Xuan, 2004 ; Chen, 2004 ; Peng, 2006 ; Liu, 2010 ; Grozea, 2011], PS-PLA [Ho, 2005 ; Vayer, 2010], PS-PEO [Peng, 2007], PS-P4VP [Park, 2009]. La morphologie obtenue dépend de la nature du solvant et du temps d'exposition. Vayer et al. montrent l'influence des conditions d'exposition aux vapeurs de solvant (type de solvant et temps de recuit) sur la morphologie de films minces de PS-PLA [Vayer, 2010]. Trois solvants ont été testés et leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau II.4.

| Solvant (S) | P (mm Hg à 25°C) | $\chi_{PS/S}$ | $\chi_{PLA/S}$ |
|---------------|------------------|---------------|----------------|
| acétone | 201,0 | 1,31 | 0,28 |
| chlorobenzène | 12,0 | 0,01 | 1,21 |
| THF | 129,0 | 0,15 | 0,62 |

Tableau II.4 : Pression de vapeur saturante (P), $\chi_{\text{bloc/S}}$: paramètres d'interaction de Flory-Huggins entre le bloc et le solvant pour le PS-PLA et 3 solvants

Après dépôt, le film de PS-PLA présente une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Lors de l'exposition aux vapeurs d'acétone, solvant sélectif du PLA, une migration du PLA à la surface du film sous forme d'une couche homogène est observée (figure II.11b). Dans le cas du chlorobenzène (solvant sélectif du PS), une réorganisation est observée avec des cylindres perpendiculaires à la surface. On remarque que dans certaines zones de la surface, le PS se trouve sous forme d'une couche homogène. Dans d'autres zones, des cylindres orientés parallèlement à la surface sont observés. On note également que la réorganisation est limitée sur quelques distances périodiques (figure II.11c). En revanche, dans le cas d'un solvant légèrement sélectif du PS comme le THF, la réorganisation avec des cylindres perpendiculaires à la surface organisés de façon hexagonale est obtenue à longue distance (figure II.11 d).

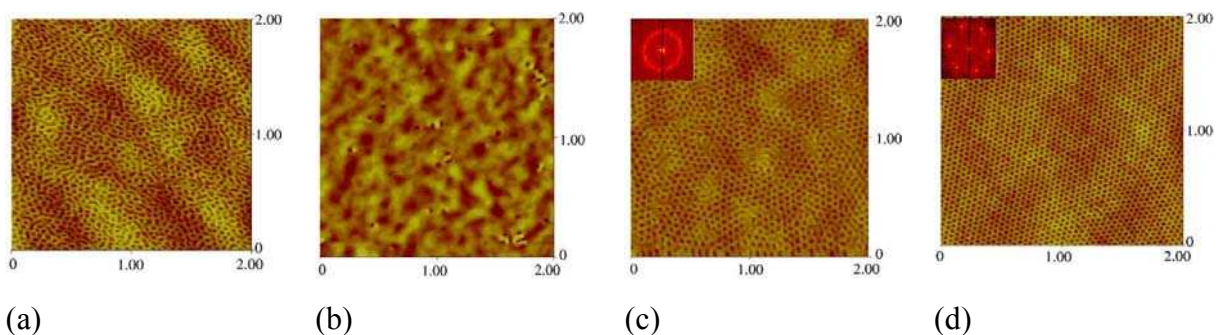


Figure II.11 : images AFM de film de PS-PLA après le dépôt (a) et après 4 heures l'exposition aux vapeurs d'acétone (b), de chlorobenzène (c) et de THF (d) [Vayer, 2010].

Le choix du solvant s'effectue donc principalement selon le critère de sélectivité du solvant vis-à-vis de chacun des blocs du copolymère, à partir de la valeur du paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{p-s} (comme présenté dans le chapitre II.1.3). Pour faciliter une réorganisation d'un film de copolymère à blocs avec des cylindres de domaines minoritaires perpendiculaires à la surface, le solvant doit gonfler le film pour assurer la mobilité des chaînes de polymères, donc être au moins un solvant des domaines majoritaires. De plus, ce solvant doit présenter une pression de vapeur saturante suffisamment grande pour assurer un gonflement du film dans un temps raisonnable et une réorganisation correcte.

II.2 Contrôle des paramètres lors de la fabrication des masques à porosité contrôlée à partir de copolymères à blocs

II.2.1 Contrôle de la nature du substrat

Le but de cette partie est d'évaluer les protocoles de traitement du silicium soit dit hydrophobes, soit dit hydrophiles. Après traitement, la nature hydrophile ou hydrophobe des surfaces est caractérisée par la mesure de l'angle de contact statique avec l'eau, solvant qui possède une composante polaire très importante. La reproductibilité et la pérennité dans le temps des substrats traités (incluant le stockage) ont été également évaluées.

II.2.1.1 Caractérisation de la surface par mesure de l'angle de contact de l'eau

Rappel théorique sur l'énergie de surface et son évaluation par la mesure de l'angle de contact

Lorsque l'on dépose une goutte sur un solide, celle-ci adopte une configuration particulière reflétant les interactions se produisant entre le solide et le liquide. La forme adoptée par la goutte correspond à l'énergie libre minimale du système. La relation de Young décrit l'équilibre du système en fonction des énergies interfaciales et de l'angle de contact de la goutte posée (θ_{SL}) selon :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta_{SL} \quad (\text{eq II.9})$$

avec γ_S énergie de surface du solide, γ_L énergie de surface du liquide, γ_{SL} énergie de d'interface solide /liquide

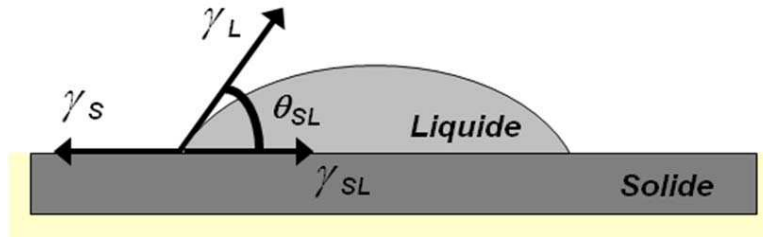


Figure II.12 : Angle de contact du liquide sur un substrat solide

On voit que la mouillabilité augmente (θ_{SL} diminue, donc $\cos\theta_{SL}$ augmente) lorsque la tension de surface du liquide γ_L est élevée ou bien lorsque l'énergie du substrat γ_S est élevée. En présence de la vapeur du liquide, il faut distinguer l'énergie de surface du solide γ_S sans vapeur adsorbée et, l'énergie de surface γ_{SV} du solide avec la vapeur adsorbée. L'équilibre du système s'écrit alors $\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta_{SL}$. Il y a plusieurs modèles pour calculer l'énergie d'interface solide-liquide. Le modèle d'Owens-Wendt considère que les énergies de surface du solide et du liquide s'expriment comme la somme d'une composante dispersive et d'une composante polaire sous la forme :

$$\gamma_S = \gamma_S^P + \gamma_S^D \quad \gamma_L = \gamma_L^P + \gamma_L^D \quad (\text{eq II.10})$$

L'équation reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit :

$$\gamma_L(1+\cos\theta) = 2(\gamma_S^D*\gamma_L^D)^{0,5} + 2(\gamma_S^P*\gamma_L^P)^{0,5} \quad (\text{eq II.11})$$

À partir de ce modèle, au moins deux liquides différents sont nécessaires pour déterminer les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface du solide.

II.2.1.2 Protocoles expérimentaux

Les substrats de silicium sont nettoyés successivement dans un bain de dichlorométhane, méthanol et eau distillée sous ultrasons pendant 10 minutes. Ensuite, ces substrats sont traités chimiquement pour retirer les composés organiques, les particules et les métaux et pour modifier la nature chimique de la surface du substrat.

Les détails des 3 traitements évalués sont présentés dans le tableau II.5 :

| procédure | étapes | Détail |
|-----------|----------------|---|
| CARO | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 10 min ou 30 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| | Etuvage ou non | Etuvage à 60°C dans une étuve ventilée pendant 10, 30 min |

| | | |
|--------|--------|---|
| HF/HCl | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 10 min ou 30min Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface Séchage par centrifugation |
| | HF/HCl | HF/HCl/H ₂ O [1/1/5] ou [1/1/50] pendant 10 min ou 30 min Rinçage par écoulement de HCl 0,1% sur la surface Séchage par centrifugation |
| SC1 | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 10 min ou 30 min Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface Séchage par centrifugation |
| | HF/HCl | HF/HCl/H ₂ O [1/1/5] ou [1/1/50] pendant 10 min ou 30 min Rinçage par écoulement de HCl 0,1% sur la surface Séchage par centrifugation |
| | SC1 | NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O [0,25/1/5] ou [1/1/5] ; 10 ou 30 min Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface Séchage par centrifugation |

Tableau II.5 : Protocoles de traitement du substrat silicium. Les proportions sont des proportions volumiques. Les solutions utilisées sont de concentrations volumiques H₂SO₄ 90% et H₂O₂ 30%

Procédure expérimentale de mesure de l'angle de contact de l'eau

L'angle de contact de l'eau a été mesuré par le Digidrop DS de GBX à température ambiante. Lorsque la seringue est remplie de l'eau ultra-pure, la vis micrométrique est tournée de façon à former une goutte d'un volume de 0,5-0,8μL. La platine remonte automatiquement pour mettre en contact la goutte pendante à l'extrémité de l'aiguille et la surface. La platine redescend et l'image de la goutte est capturée. Les angles de contact sont obtenus par analyse d'images.

Pour déterminer les valeurs de l'énergie de surface des substrats, les angles de contact de l'eau, de l'éthylène glycol et du diiodométhane sont mesurés. Le tableau II.6 donne les valeurs des différentes composantes de ces liquides.

| Liquides | γ_L (mJ/m ²) | γ_L^D (mJ/m ²) | γ_L^P (mJ/m ²) |
|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Eau | 72,8 | 21,8 | 51,0 |
| Ethylène glycol | 48,0 | 29,0 | 19,0 |
| Diiodiméthane | 50,8 | 50,8 | 0,0 |

Tableau II.6 : Valeurs des composantes dispersives, polaires et hydrogène des liquides utilisés

II.2.1.3 Caractérisation des différents traitements de surface

a. Traitements hydrophiles

a.1 CARO- H₂SO₄/H₂O₂

→ Influence du temps de traitement

Les échantillons sont traités avec une solution CARO c'est-à-dire H₂SO₄/H₂O₂ [2/1] (proportions volumiques) (H₂SO₄ 90% vol. et H₂O₂ 30% vol.) pendant 10 ou 30 minutes à 90°C. Le séchage de l'échantillon se fait par centrifugation sur le spin-coater. Les angles de contact de l'eau de ces substrats sont mesurés immédiatement après séchage. Les résultats sont présentés dans le tableau II.7. On observe que pour 10 minutes de traitement, les angles sont compris entre 9° et 24°. Au bout de ce temps, la surface du substrat n'est pas stabilisée. Pour 30 minutes de traitement, l'intervalle de mesure est plus faible, compris entre 10 et 12°. Au vu de ces résultats, on retient un temps de réaction de 30 minutes et une valeur d'angle de contact de 11°. Cette valeur est expliquée par la présence sur la surface de terminaisons polaires plutôt de type silanol ≡Si-OH comme l'a montré Angermann [Angermann, 2008].

| Type de traitement | Angle de contact de l'eau (°) |
|--------------------|-------------------------------|
| Caro 10 min 90°C | 13 ± 5 |
| Caro 30 min 90°C | 11 ± 1 |

Tableau II.7 : Angle de contact de l'eau sur un substrat Si en fonction du temps de traitement CARO

→ Influence du mode de séchage

Deux types de mode de séchage ont été testés : séchage par centrifugation et séchage par un étuvage dans une étuve ventilée à 60°C pendant 30 min. Les angles de contact de l'eau avec les substrats sont présentés dans le tableau II.8. Nous avons constaté que le séchage du substrat par centrifugation conduit à une valeur d'angle de contact plus faible (11°) que le séchage par étuvage (27°). Cette augmentation vient probablement de la transformation de groupements silanol en groupements siloxane moins polaires ≡Si-O-Si≡ [Angermann, 2008].

| Type de traitement | Angle de contact de l'eau (°) |
|--|-------------------------------|
| Caro 30 min 90°C + centrifugation | 11 ± 1 |
| Caro 30 min 90°C + étuvage 60°C 30 min | 27 ± 5 |

Tableau II.8 Angle de contact de l'eau sur un substrat Si après un traitement CARO en fonction du mode de séchage

→ **Influence du mode de stockage**

Nous avons constaté également que les substrats traités par CARO sont très sensibles à l'environnement extérieur quel que soit le mode de séchage. Un stockage contrôlé des substrats est donc nécessaire. Nous avons testé le stockage dans un dessiccateur saturé en eau (D_{H_2O}) pour les substrats traités CARO et séchés par centrifugation, ceci afin d'essayer de préserver les groupements silanol, fortement polaires. Nous avons également testé le stockage dans un dessiccateur rempli de desséchant (silicagel)(D_S) pour les substrats traités CARO et séchés par étuvage, ceci afin de préserver dans ce cas les groupements siloxane.

| Temps de stockage | Angle de contact (°) |
|--------------------|----------------------|
| 0 | 11 ± 1 |
| D_{H_2O} 10min | 15 ± 2 |
| D_{H_2O} 30min | 23 ± 1 |
| D_{H_2O} 60 min | 27 ± 2 |
| D_{H_2O} 120 min | 40 ± 8 |
| D_{H_2O} 64 h | 53 ± 8 |

Tableau II.9 : Angle de contact de l'eau sur substrats Si après un traitement CARO 30 min à 90°C, séchage par centrifugation et stockage dans un dessiccateur saturé en eau, en fonction du temps de stockage

Les angles de contact de l'eau pour un stockage dans un dessiccateur saturé en eau après un traitement CARO et un séchage par centrifugation sont présentés dans le tableau II.9. On constate que l'angle de contact augmente avec le temps de stockage. Ce mode de stockage n'évite donc pas le vieillissement des substrats.

Les angles de contact de l'eau pour un stockage dans un dessiccateur avec un desséchant après un traitement CARO et un séchage par étuvage sont présentés dans le tableau II.10. On constate alors que l'angle de contact augmente puis se stabilise avec le temps de stockage à 42°.

| Temps de stockage | Angle de contact (°) |
|-------------------|----------------------|
| 0 min | 27 ± 5 |
| 10 min | 34 ± 5 |
| 30 min | 35 ± 3 |
| 2 h | 38 ± 6 |
| 1 jour | 39 ± 1 |
| 2 jours | 41 ± 13 |
| 1 semaine | 42 ± 2 |

Tableau II.10 : Angle de contact de l'eau sur substrat Si après un traitement CARO 30 min à 90°C, séchage par étuvage à 60°C pendant 30 min et stockage dans un dessiccateur contenant un desséchant, en fonction du temps de stockage

En conclusion, les substrats traités CARO et CARO+étuve initialement hydrophiles évoluent quelles que soient les conditions de stockage étudiés. Le vieillissement intervient après quelques minutes de stockage et conduit toujours à un substrat avec un angle de contact plus important. Cette augmentation est due à la transformation de groupements silanol en groupements siloxane moins polaires. Les substrats traités CARO doivent donc être utilisés immédiatement après leurs préparations.

a.2 SC1 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O)

SC1 permet également de générer une surface plutôt hydrophile. Dans ce cas, l'ammoniaque attaque SiO₂ qui est régénéré par l'eau oxygénée. Comme pour le traitement CARO, une couche d'oxyde de silicium chimique est formée après le traitement SC1 [Ohmi, 1992]. Angermann confirme qu'une couche de 10Å d'oxyde du silicium est formée après un traitement SC1 (NH₄OH/H₂O₂/H₂O [1/1/6] (proportions volumiques) pendant 10 min + 10 min à 75°C) [Angermann, 2008].

→ Influence des conditions de traitement

Pour tous les essais de traitement SC1, le substrat de silicium est prétraité avec les étapes CARO 30 min 90°C puis HF/HCl/H₂O [1/1/50] 10 min ; le traitement SC1 est ensuite réalisé. Les échantillons sont séchés par centrifugation. Dans la littérature, deux compositions sont proposées pour la solution SC1, soit une proportion volumique [1/1/5] pour NH₄OH/H₂O₂/H₂O, soit une proportion [0,25/1/5]. Nous avons testé ces deux proportions.

L'activité de H₂O₂ dans la solution de traitement est très sensible à la lumière et à la température. Nous avons donc également étudié l'influence de ces paramètres sur le traitement SC1. Les angles de contact de l'eau sont mesurés et présentés dans le tableau II.11.

| Proportions volumiques | Temps (min) | Lumière | Température | Angle de contact (°) | Ecart-type (°) |
|------------------------|-------------|---------|-------------|----------------------|----------------|
| 0,25/1/5 | 10 | obs | RT | 14 | 7 |
| 0,25/1/5 | 10 | lum | RT | 10 | 5 |
| 0,25/1/5 | 10 | lum | 65°C | 8 | 1 |
| 0,25/1/5 | 30 | obs | RT | 8 | 1 |
| 0,25/1/5 | 30 | lum | RT | 8 | 3 |
| 0,25/1/5 | 30 | lum | 65°C | 7 | 1 |
| 1/1/5 | 10 | lum | RT | 9 | 3 |
| 1/1/5 | 30 | lum | RT | 33 | 16 |

Tableau II.11 : Angles de contact de l'eau des substrats après traitement SC1 en fonction des proportions volumiques de NH₄OH/H₂O₂/H₂O, du temps de traitement et des conditions de traitement (température et absence ou non de lumière), (obs= obscurité lum= lumière)

Pour la solution SC1 [0,25/1/5], quels que soient le temps, la présence ou non de lumière, la température du traitement SC1, l'angle de contact est voisin de 10° et semblable à celui obtenu après un traitement CARO. Il indique une surface plutôt hydrophile.

Pour la solution SC1 [1/1/5] un temps de traitement de 10 min conduit au même angle de contact (9°) que pour la solution [0,25/1/5]. Pour le temps de traitement de 30 min, on obtient des angles plus importants compris entre 11 et 53°. Un traitement avec solution de SC1 [0,25/1/5] permet d'obtenir une surface hydrophile qui évolue moins au cours du temps de traitement et qui est moins sensible aux conditions de traitement.

→ Influence des conditions de séchage

Comme dans le cas du traitement CARO, le substrat du silicium traité est plutôt hydrophile. Deux conditions de séchage ont été testées : séchage par centrifugation et séchage par étuvage 60°C pendant 30 min. Les résultats sont présentés dans le tableau II.12. Pour un temps de traitement de 10 min, les angles de contact sont très proches quel que soit le type de séchage.

Pour un temps de traitement de 30 min, un étuvage entraîne une augmentation de l'angle de contact.

| Proportions volumiques | Temps (min) | Condition de séchage | Angle de contact (°) | Ecart-type (°) |
|------------------------|-------------|----------------------|----------------------|----------------|
| 0,25/1/5 | 10 | Centrifugation | 14 | 7 |
| 0,25/1/5 | 10 | étuvage | 12 | 2 |
| 0,25/1/5 | 30 | centrifugation | 8 | 1 |
| 0,25/1/5 | 30 | étuvage | 20 | 6 |

Tableau II.12 : Angles de contact de l'eau des substrats après traitement SC1 en fonction des conditions de séchage (étuvage à 60°C pendant 30 min, centrifugation)

En conclusion, pour obtenir une surface de silicium reproductible hydrophile avec un angle de contact de l'eau voisin de 10°, on utilise une solution de traitement SC1 NH₄OH/H₂O₂/H₂O [0,25/1/5], un temps de traitement de 10 minutes. Le traitement s'effectue à la lumière, à température ambiante. Il n'est pas souhaitable d'étuver les substrats après le traitement SC1. Les substrats doivent être utilisés aussi rapidement que possible après traitement.

b. Traitement hydrophobe : HF/HCl

→ **Influence de la concentration et du temps de traitement**

Deux concentrations (HF/HCl/H₂O [1/1/5] et [1/1/50]) et deux temps de traitement (10 et 30 minutes) en présence ou non de lumière ont été testés. Avant traitement, les échantillons sont traités avec un traitement CARO 30 min 90°C et séchés par centrifugation. Après traitement, les échantillons sont rincés à l'eau ultra-pure et séchés par centrifugation. L'angle de contact est mesuré immédiatement. Les angles de contacts obtenus sont présentés dans le tableau II.13.

| Proportions volumiques | Temps (min) | Lumière | Angle de contact (°) | Ecart-type (°) |
|------------------------|-------------|-----------|----------------------|----------------|
| 1/1/50 | 10 | obscurité | 79 | 4 |
| 1/1/50 | 10 | lumière | 79 | 3 |
| 1/1/50 | 30 | obscurité | 84 | 3 |
| 1/1/5 | 10 | obscurité | 83 | 4 |
| 1/1/5 | 30 | obscurité | 80 | 2 |

Tableau II.13 : Angles de contact de l'eau sur des substrats traités HF/HCl en fonction des proportions volumiques et du temps de traitement

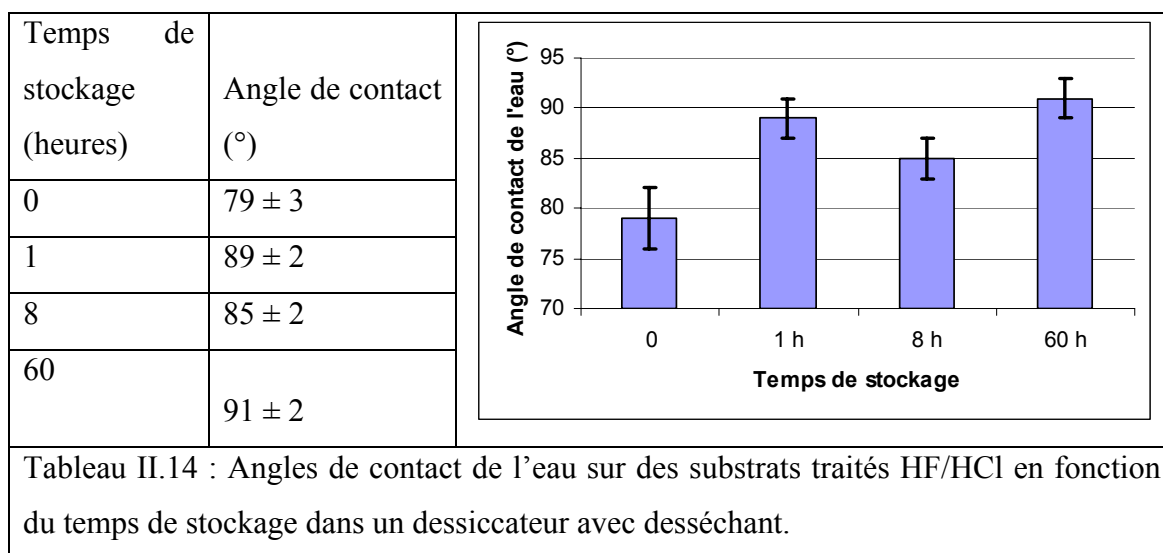
Quels que soient les proportions volumiques, le temps de traitement, l'absence ou la présence de lumière, les angles de contact après traitement HF/HCl sont très proches et voisins de 80°.

→ **Influence du temps de stockage**

Nous avons constaté également que les substrats traités par HF/HCl sont sensibles à l'environnement extérieur ainsi que l'indique Angemann [Angemann 2004,2008]. Un stockage contrôlé des substrats est donc nécessaire. Nous avons testés le stockage dans un dessiccateur contenant un desséchant (D_s). Le but ici est de préserver dans ce cas les groupements silane ≡Si-H. Les angles de contact de l'eau après stockage dans un dessiccateur avec desséchant sont présentés dans le tableau II.14.

On constate que l'angle de contact augmente avec le temps de stockage dans un dessiccateur contenant un desséchant. Il se stabilise autour de 90°. Une explication possible est le piégeage par le desséchant des molécules d'eau adsorbées sur la surface.

Le stockage dans un dessiccateur contenant un desséchant diminue la vitesse de vieillissement de ces substrats de silicium. Les substrats peuvent donc être conservés quelques jours dans un dessiccateur contenant un desséchant.



c. Comparaison des traitements

Quatre protocoles de traitements de substrats ont été évalués. Les traitements CARO et SC1 conduisent à des angles de contact voisins avec un angle de 11° pour le traitement CARO et un angle de 10° pour le traitement SC1, indiquant une surface très hydrophile. Le

traitement HF/HCl conduit à une surface avec un angle de contact voisin de 80° donc très hydrophobe. Le traitement CARO suivi d'un étuvage conduit à une surface intermédiaire avec un angle de contact de 27°.

Pour ces quatre traitements, nous avons déterminé l'énergie de surface des substrats ainsi que leurs composantes dispersives et polaires.

Pour ce faire, les angles de contact de l'eau, du diiodométhane, de l'éthylène glycol sont mesurés. Les valeurs des composantes dispersives et polaires ainsi que l'énergie totale de surface des substrats sont alors calculées et tous ces résultats sont présentés dans le tableau II.15.

| Type de traitement | Angle de contact (°) | | | énergie (mJ/m ²) | | |
|--------------------|----------------------|---------------|-----------------|------------------------------|------------|----------|
| | eau | diiodométhane | éthylène glycol | γ_D | γ_P | γ |
| HF/HCl | 80 (1) | 25 (3) | 44 (1) | 44 | 3,2 | 47,2 |
| CARO | 11 (1) | 44 (4) | 20 (3) | 29,5 | 36,2 | 65,7 |
| CARO+Etuve | 27 (4) | 46 (7) | 23°(4) | 29,4 | 32,6 | 62,0 |
| SC1 | 10 (3) | 44 (1) | 18 (4) | 29,8 | 35,6 | 65,4 |

Tableau II.15 : Angles de contact (écart-type) de l'eau, du diiodométhane, de l'éthylène glycol, composante dispersive γ_D , composante polaire γ_P et énergie totale γ en fonction du traitement du substrat

On constate que le substrat traité par HF/HCl a une composante polaire très faible et une composante dispersive beaucoup plus grande. Ceci confirme la nature hydrophobe de ce substrat. Par contre les substrats traités par CARO et SC1 ont une composante polaire plus grande et par conséquent un caractère hydrophile plus important. L'étuvage après traitement CARO fait diminuer légèrement la composante polaire. Ceci correspond à une surface moins hydrophile.

d. Conclusion

Quatre protocoles de traitements (tableau II.16) de substrat ont été évalués. Ces traitements permettent de modifier la nature hydrophile ou hydrophobe d'une surface de silicium. Il est à noter que les surfaces traitées sont très sensibles à l'environnement et se modifient avec le temps. Pour les traitements CARO et SC1, le vieillissement est très rapide quelles que soient les conditions de stockage et impose de préparer les substrats juste avant

leur utilisation. Pour le traitement HF/HCl, le stockage dans un dessiccateur avec desséchant est possible pendant quelques jours.

| Procédure | étapes | Détail |
|----------------|---------|---|
| CARO | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 30 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| CARO +étuve | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 30 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| | Etuvage | Etuvage à 60°C dans une étuve ventilée pendant 30 min |
| HF/HCl | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 10 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| | HF/HCl | HF/HCl/H ₂ O [1/1/50] pendant 10 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement de HCl 0,1% sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| SC1 | CARO | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 10 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| | HF/HCl | HF/HCl/H ₂ O [1/1/50] pendant 10 min |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement de HCl 0,1% sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |
| | SC1 | NH ₄ OH/ H ₂ O ₂ /H ₂ O [0,25/1/5] pendant 10 minutes |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |

Tableau II.16 : Procédures de traitement des substrats de silicium.

Parmi les quatre traitements, deux ont été retenus plus particulièrement à cause de leur facilité de mise en œuvre, le traitement SC1 qui rend la surface hydrophile avec un angle de contact de l'eau de 10° et le traitement HF/HCl qui rend la surface hydrophobe avec un angle de contact de l'eau de 80°.

II.2.1.4 Test de déposabilité du solvant sur les substrats

Le but de ce test est de savoir si on peut déposer un film de copolymères à blocs en solution dans du chlorobenzène, solvant sélectif du PS. On teste donc l'étalement de la solution sur le substrat. Si la solution ne s'étale pas, il est impossible de faire un dépôt. Pour tester la capacité à réaliser des films de PS-PLA à partir de solutions dans le chlorobenzène, on mesure les angles de contact du chlorobenzène (Cb) et de solutions dans le chlorobenzène d'homopolymères PS, PLA, et copolymères PS-PLA (20 mg/mL) sur les substrats de silicium traités CARO, (CARO + étuve), (HF/HCl) et (SC1).

| Liquide | CARO | CARO + étuve | HF/HCl | SC1 |
|-------------|--------|--------------|--------|--------|
| Eau | 11 (1) | 27 (4) | 80 (1) | 10 (4) |
| Cb | 6 (1) | 3 (1) | 3 (2) | 7 (2) |
| Cb + PS | 7 (1) | 8 (4) | 5 (4) | 7 (2) |
| Cb + PLA | 8 (2) | 6 (2) | 9 (3) | 9 (1) |
| Cb + PS-PLA | 10 (3) | 10 (2) | 8 (2) | 9 (3) |

Tableau II.17 : Angle de contact ($^{\circ}$) (écart-type) du chlorobenzène (Cb) et de solutions dans le chlorobenzène d'homopolymères PS, PLA, et copolymères PS-PLA (20 mg/mL) en fonction du type de traitement de surface du substrat. L'angle de contact de l'eau est donné pour mémoire

Les angles de contact sont présentés dans le tableau II.17. Quel que soit le substrat hydrophile ou hydrophobe, le chlorobenzène ou les solutions étudiées mouillent complètement le substrat avec des angles de contact inférieurs à 10° . Il est donc possible de déposer des solutions de copolymères à blocs à base de chlorobenzène sur ces substrats.

II.2.2 Contrôle de l'épaisseur des films minces

La morphologie des films après dépôt et après réorganisation est influencée par l'épaisseur [voir chapitre II 1.2 ; Mahbub Alam, 2010 ; Knoll, 2002]. Le contrôle de l'épaisseur des films est donc primordial. Il existe principalement deux méthodes de dépôt de films minces de copolymères à blocs : une méthode par spin-coating et une méthode par dip-coating. Les paramètres permettant de contrôler l'épaisseur des films dépendent bien évidemment de la méthode de dépôt du film utilisée.

II.2.2.1 Contrôle de l'épaisseur du dépôt lors de la préparation des films minces par spin-coating

a. Principe du spin-coating

Le « spin-coating » ou dépôt à la tournette est une technique de dépôt de films minces sur des substrats (figure II.13). Une ou plusieurs gouttes de solution contenant l'élément à déposer est placée au centre du substrat, puis l'échantillon est mis en rotation à haute vitesse afin de former un film homogène puis de permettre l'évaporation du solvant de la solution.

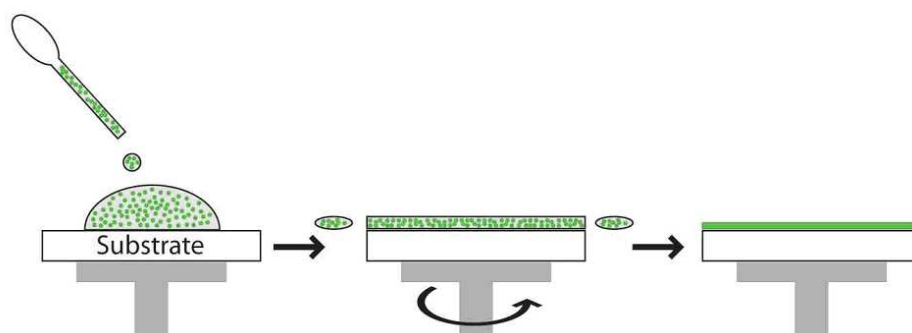


Figure II.13 : principe du spin-coating .

L'épaisseur du film dépend de plusieurs paramètres à savoir la viscosité et donc la concentration de la solution, la vitesse de rotation, le temps de rotation, la vitesse d'évaporation du solvant qui dépend de la température. Meyerhofer décrit la dépendance de l'épaisseur finale du film (h) avec la vitesse de rotation (ω), la viscosité initiale de la solution (η) et la vitesse d'évaporation du solvant (m) selon l'équation suivante [Farrell, 2008] :

$$h = \left(\frac{3 \cdot \eta \cdot m}{2 \rho_{A0} \omega^2} \right)^{1/3} \quad (\text{eq II.12})$$

avec ρ_{A0} : concentration massique initiale de solvant dans la solution.

Une équation simplifiée a été proposée $h \sim \omega^{-N}$ avec h : épaisseur de film, ω la vitesse de rotation et N paramètre qui dépend de la vitesse d'évaporation du solvant [Mohajerani, 2007].

De cette équation, on peut déduire que l'épaisseur est d'autant plus grande que la viscosité de la solution, la concentration de la solution et la vitesse d'évaporation du solvant sont importantes et que la vitesse de rotation est faible.

b. Influence de la concentration de la solution (PS-PLA)

Les films de PS-PLA sont déposés à partir de solutions de PS-PLA dans le chlorobenzène par spin-coating sur un substrat traité SC1 avec deux étapes de rotation : 6 s à 450 rpm ensuite 40 s à 2500 rpm. La concentration de copolymère à blocs varie de 10 à 40 mg/mL. Tous les essais sont effectués à température ambiante. La figure II.14 montre que l'épaisseur du film augmente avec la concentration de la solution à vitesse de dépôt constante.

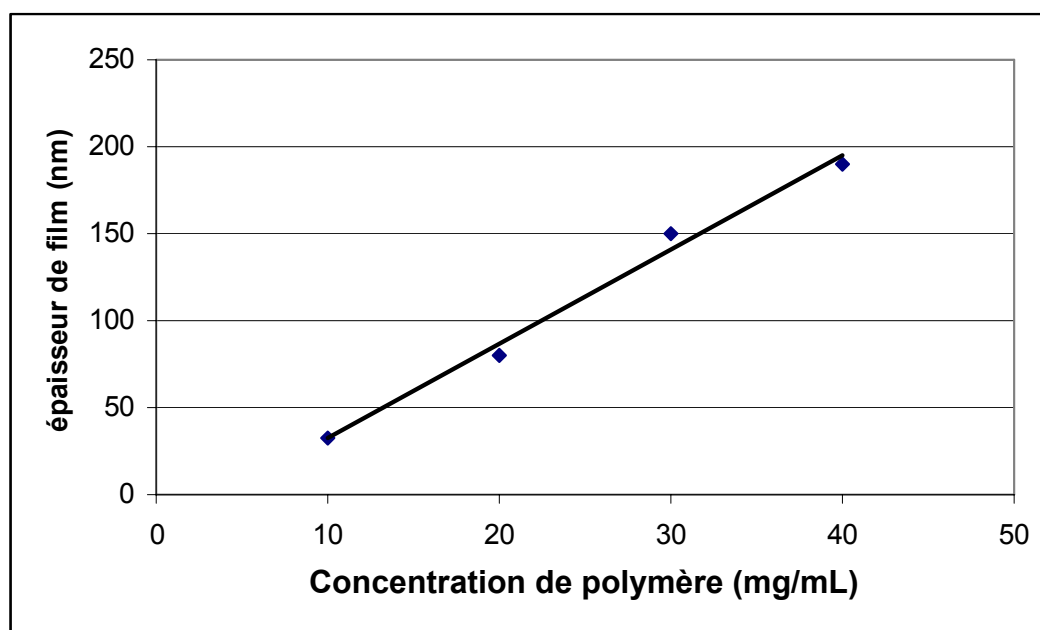


Figure II.14 : Influence de la concentration du polymère sur l'épaisseur du film déposé

c. Influence de la vitesse de rotation (PS-PMMA)

Des films de PS-PMMA sont déposés par spin-coating sur un substrat de silicium traité SC1 à partir de solutions de PS-PMMA à 40 mg/mL dans le toluène (Mt40), à 20 mg/mL dans le toluène (Mt20) et à 20 mg/mL dans le chlorobenzène (Mc20) avec deux étapes de rotation : 6 s à 450 rpm puis 40 s différentes vitesses de rotation de 1500 à 3500 rpm.

La figure II.15 montre que l'épaisseur du film diminue de façon monotone avec la vitesse de rotation. Comme déjà observé précédemment pour les films de PS-PLA, l'épaisseur augmente avec la concentration de la solution (comparaison de Mt20 et Mt40). De plus, pour une concentration identique, l'épaisseur dépend de la nature du solvant (comparaison de Mt20 et Mc20). Une vitesse d'évaporation plus faible du solvant chlorobenzène ($P_{CB} = 12$ mm Hg) par rapport au toluène ($P_{To} = 24$ mm Hg) conduit à une épaisseur plus faible du film. Plus l'évaporation du solvant est rapide, plus le film est épais.

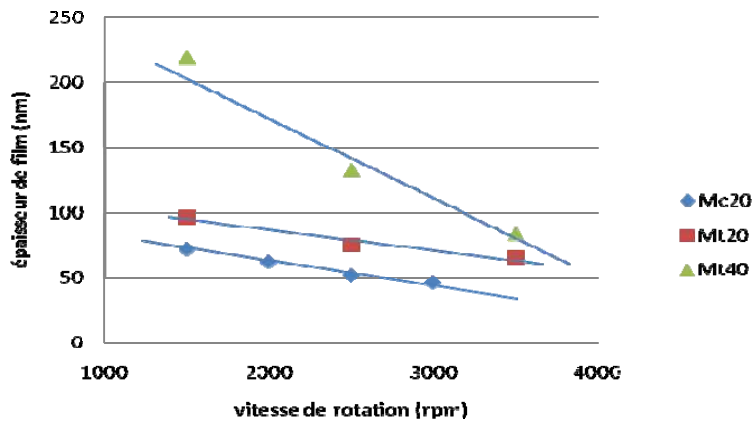


Figure II.15 : Influence de la vitesse de rotation, de la concentration de la solution de dépôt et du solvant de dépôt sur l'épaisseur du film. Mt20 : PS-PMMA à 20 mg/mL dans le toluène ; Mt40 : PS-PMMA à 40 mg/mL dans le toluène ; Mc20 : PS-PMMA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène

II.2.2.2 Contrôle de l'épaisseur des films en dip-coating

a. Principe du dip-coating

La méthode du dip-coating est souvent utilisée pour déposer des films minces inorganiques sur des substrats à partir de solutions de précurseurs sol-gel [Brinker, 1991 ; Evgeny, 2011, Faustini, 2010] mais également pour déposer des films minces de polymères [Boker, 2001 ; Fang, 2008]. Le principe de cette méthode consiste en l'immersion du substrat dans une solution de dépôt. Le substrat est ensuite retiré de la solution à vitesse contrôlée.

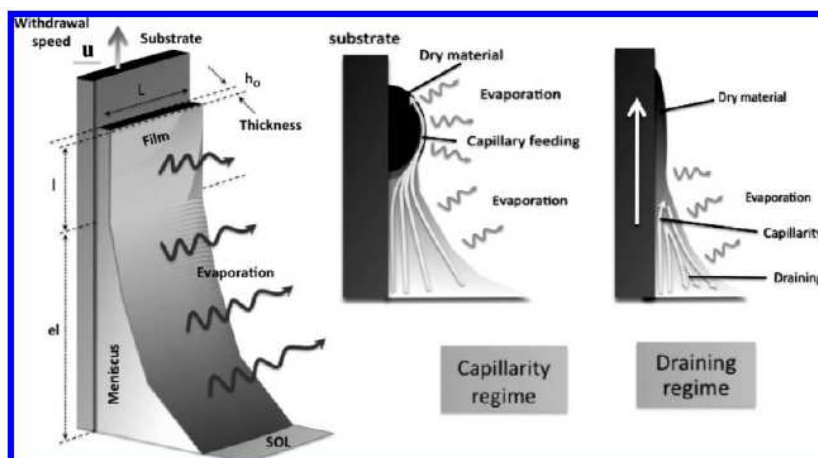


Figure II.16 : Exemple d'un protocole de dip-coating pour un dépôt de film [Faustini 2010]

L'épaisseur du film dépend de la vitesse de retrait, de la concentration, de la nature du solvant et de la viscosité de la solution de dépôt. [Fang, 2008 ; Faustini, 2010]. Selon la vitesse de retrait, deux régimes sont observés : un régime capillaire et un régime de drainage. Le régime capillaire correspond aux vitesses de retrait faibles. Dans ce cas, les forces capillaires sont prépondérantes et l'évaporation du solvant n'est plus un phénomène négligeable. Faustini et al. ont montré que l'épaisseur du film dans ce régime varie linéairement avec l'inverse de la vitesse de retrait selon l'équation suivant :

$$h = \frac{c_i M_i}{\alpha_i \rho_i} \frac{E}{L} \frac{1}{u} = k_i \frac{E}{L} \frac{1}{u} \quad (\text{eq II.13})$$

Avec : h : épaisseur du film ; c_i : concentration molaire de la solution de dépôt ; M_i , ρ_i , α_i : masse molaire, densité et fraction volumique du matériau après dépôt ; E : vitesse d'évaporation ; l : aire d'échantillon ; u : vitesse de retrait ; L : largeur de l'échantillon.

Pour les vitesses plus importantes, l'excès de liquide s'écoule de la surface et le solvant s'évapore en formant une couche mince. Landau et al ont étudié l'épaisseur du film en se basant sur l'équation hydrodynamique du fluide de Newton [Landau, 1942]. L'épaisseur du film peut être calculée selon l'équation de Landau-Levich :

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (\text{eq II.14})$$

Avec : h : épaisseur du film ; η : viscosité de la solution ; v : vitesse de retrait ; γ_{LV} : tension de surface du liquide/gaz ; ρ : densité de la solution ; g : constante de gravité.

b. Influence de la vitesse de retrait et de la concentration sur l'épaisseur de films obtenus par dip-coating

Des films de PS-PLA sont déposés par dip-coating à partir d'une solution dans le chlorobenzène de PS-PLA à des concentrations de 20 et 40 mg/mL et à 70°C. Les épaisseurs de ces films sont mesurées par l'ellipsométrie. Les résultats sont présentés dans la figure II.17. L'épaisseur dépend de la concentration et de la vitesse de retrait du substrat et varie dans nos conditions de 17 à 423 nm. De plus, pour une solution de 20 mg/mL, l'épaisseur diminue avec la vitesse de retrait de 0,01 à 0,1 mm/s, puis augmente à nouveau pour les vitesses de 0,12 à 48 mm/s. La forme de cette courbe est en accord avec le modèle proposé par Faustini et al. [Faustini, 2010], modèle qui combine les deux régimes, régime capillaire pour les faibles vitesses de retrait et régime de drainage pour les vitesses de retrait plus importantes.

L'épaisseur obtenue est plus importante pour un dépôt à partir d'une solution de concentration de 40 mg/mL qu'à partir d'une solution de concentration 20 mg/mL. Ceci peut s'expliquer par la plus grande viscosité de la solution. Le contrôle de l'épaisseur des films peut donc être effectué par dip-coating.

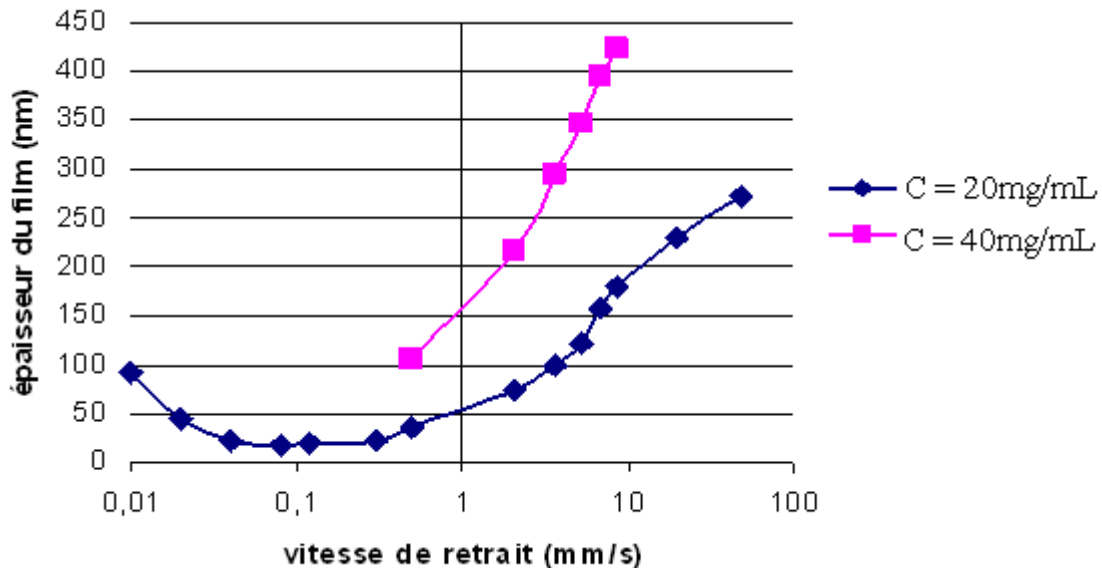


Figure II.17 : Épaisseur de film en fonction de la vitesse de retrait d'échantillons en dip-coating.

II.3 Optimisation des conditions de préparation des masques poreux à base de PS-PLA

Lors de précédents travaux au laboratoire [Dirany, 2009 ; Vayer 2010], il a été démontré qu'il était possible d'obtenir des masques avec un arrangement hexagonal de pores cylindriques perpendiculaires à la surface du substrat. Pour ce faire, le copolymère à blocs polystyrène-poly lactide (PS-PLA) a été utilisé en raison de la facilité de dégradation des domaines de PLA par hydrolyse basique. Cependant, l'utilisation de ces masques pour des applications de nanolithographie est limitée à cause de difficultés de reproductibilité et de maîtrise des paramètres expérimentaux. L'objectif de ce chapitre est l'optimisation des paramètres de préparation, d'exposition aux vapeurs de solvant de films minces de copolymères à blocs et de dégradation des blocs minoritaires pour la fabrication de masques à porosité contrôlée à partir de films minces de copolymères à blocs PS-PLA. L'influence de la nature du substrat et de l'épaisseur du film sur la morphologie et notamment sur la

structuration du film a été étudiée après dépôt et après exposition aux vapeurs de solvants. Afin d'obtenir une caractérisation aussi complète et aussi pertinente que possible de l'ensemble du film (surface, volume et interface film/substrat) que ce soit pour les films de copolymères à blocs ou pour les masques poreux, les techniques de caractérisation présentées dans le chapitre I ont été utilisées.

II.3.1 Etude de la morphologie après dépôt

II.3.1.1. Influence de la nature du substrat sur la morphologie initiale pour des films de 100 nm d'épaisseur

Comme évoqué dans la partie précédente (chapitre II.1), la nature du substrat influence la morphologie et la qualité (adhésion, intégrité) des films minces de copolymères à blocs. L'influence de la nature du substrat sur la morphologie du film après dépôt a donc été évaluée.

Protocole expérimental :

Les films sont élaborés à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène. Une goutte de solution est déposée et les films sont obtenus par spin-coating (6 s à 300 tours/min, suivi de 40 s à 2500 tours/min) sur des substrats de silicium traités SC1 et HF/HCl selon les protocoles donnés dans le tableau II.16.

La surface du film est observée d'abord par microscopie optique pour tester l'homogénéité du film puis par microscopie à force atomique (AFM). L'épaisseur du film est évaluée en réalisant une rayure puis en mesurant la hauteur de la marche par AFM. Des empreintes inorganiques (répliques) sont ensuite réalisées puis observées par MEB pour étudier l'interface substrat/film.

Observation de la surface de film après dépôt en microscopie optique :

Les images de microscopie optique des échantillons sont présentées dans la figure II.18. Quel que soit le type de traitement du substrat, les films sont homogènes avec quelques poussières.

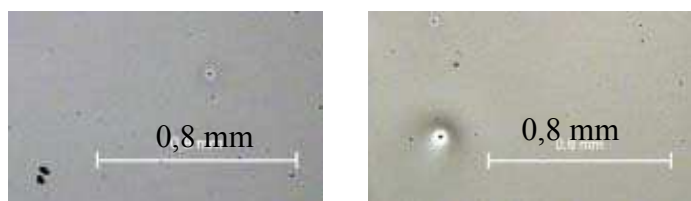


Figure II.18 : Images de microscopie optique des films de PS-PLA après dépôt sur des substrats traités : SC1 (a),

(a)

(b)

HF/HCl (b)

Observation de la surface de film après dépôt en AFM :

Les films après dépôt mesurent 100 nm d'épaisseur. Les images AFM des films déposés sur substrats SC1 et HF/HCl sont présentées dans la figure II.19.

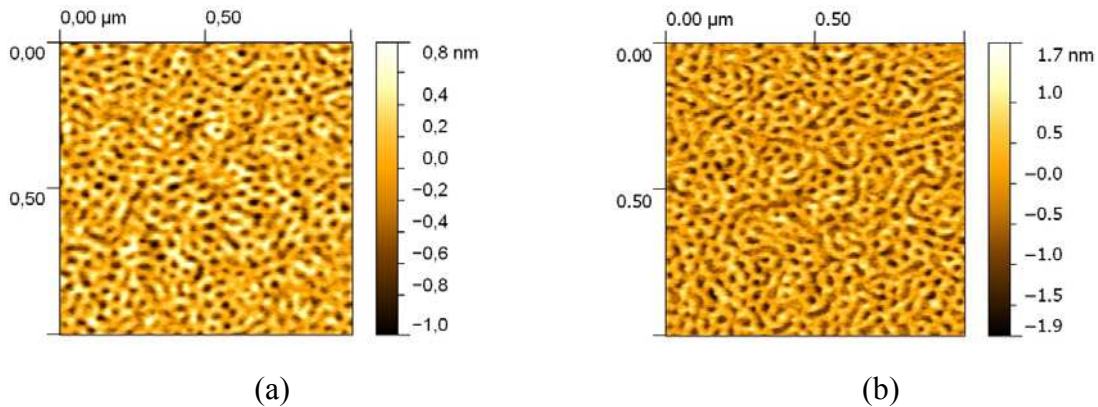


Figure II.19 : Images AFM des films de PS-PLA après dépôt sur un substrat de silicium traité SC1 (a) et HF/HCl (b)

On observe que pour les 2 types de substrat, le film après dépôt présente une séparation de phase à l'échelle nanométrique. De plus, il n'y a pas de différence apparente de morphologie de surface entre les deux types de traitement. Afin de mieux apprécier les différences de morphologie si celles-ci existent, les images sont analysées grâce au traitement présenté dans le chapitre I. Pour chaque traitement, un échantillon est préparé, deux endroits sur la surface et 4 images par endroit sont examinées. Les résultats obtenus sont ensuite moyennés sur 8 images et présentés dans le tableau II.18. Ces résultats ne mettent en évidence que de très faibles différences entre les traitements du substrat. Le traitement SC1 conduit à un film de PS-PLA après dépôt avec un % d'aire de cylindres 1D de 25% et une moyenne des cylindres nD voisin de 4D. Le traitement HF/HCl entraîne une augmentation du % d'aire des cylindres 1D autour de 31% et une diminution de la moyenne des cylindres nD voisin de 3D.

Les angles de contact de l'eau avec le film après dépôt sont mesurés et présentés dans le tableau II.19. Les valeurs ne varient pas significativement en fonction du traitement du substrat.

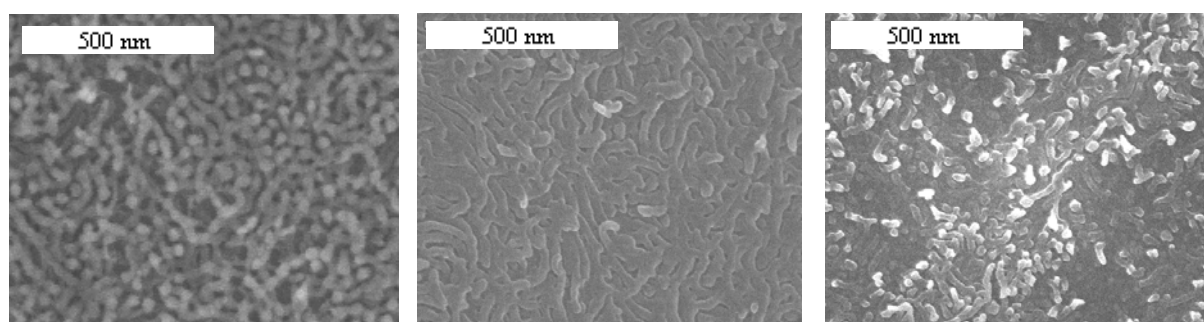
| Type de | % d'aire | Taille moyenne des | Angle de contact | Angle de contact |
|---------|----------|--------------------|------------------|------------------|
|---------|----------|--------------------|------------------|------------------|

| traitement | des cylindres 1D | cylindres nD | du substrat nu (°) | du film (°) |
|------------|------------------|--------------|--------------------|-------------|
| SC1 | 25 | 4D | 10 | 86 |
| HF/HCl | 31 | 3D | 79 | 85 |

Tableau II.19 : % d'aire des cylindres 1D et moyenne des cylindres nD des images AFM des films de PS-PLA après dépôt. Angle de contact de l'eau avec le substrat nu et avec le film après dépôt.

Observation de l'interface substrat/film :

Comme présentée dans la partie I, l'analyse des empreintes inorganiques permet d'obtenir des informations sur la structure interne du film et sur l'interface substrat/film. Les répliques de films PS-PLA après spin-coating sur les substrats traités SC1 et HF/HCl sont présentées ci-dessous :



(a) SC1, morphologie à l'interface film/substrat

(b) HF/HCl, structure interne

(c) HF/HCl, morphologie à l'interface film/substrat

Figure II.20 : Images MEB des répliques des films de PS-PLA après dépôt sur substrat silicium traité SC1 ou HF/HCl

Après spin-coating, quel que soit le traitement de la surface, une réplique du réseau poreux peut être effectuée. La structure de ce réseau est désorganisée en volume (figure II.20b) comme à l'interface substrat/film (figures II.20a et II.20c). Le fait même d'être capable d'effectuer une réplique dans ces deux cas (HF/HCl, SC1) indique que l'interface substrat/film est constituée à la fois de PS et de PLA qui contribuent respectivement à l'adhésion du film lors de l'hydrolyse et à l'ancrage de l'empreinte inorganique. Ce n'est pas a priori ce à quoi on pourrait s'attendre à partir des résultats présentés dans la littérature avec une couche de mouillage de PS pour un substrat hydrophobe et une couche de mouillage de PLA pour un substrat hydrophile [Ho, 2005]. Nous avons d'ailleurs vérifié que si on dépose

une sous-couche de PS avant le dépôt du copolymère à blocs, la réplique n'adhère pas au substrat ainsi que la montre la figure II.21a. Dans ce cas, la couche de PS empêche les précurseurs inorganiques de SiO₂ de déboucher sur la surface du silicium. L'exposition aux vapeurs de THF d'un tel échantillon permet d'incorporer du PLA à l'interface. La figure II.21b de la réplique montre que l'interface substrat/film d'un tel échantillon s'enrichit de domaines de PLA.

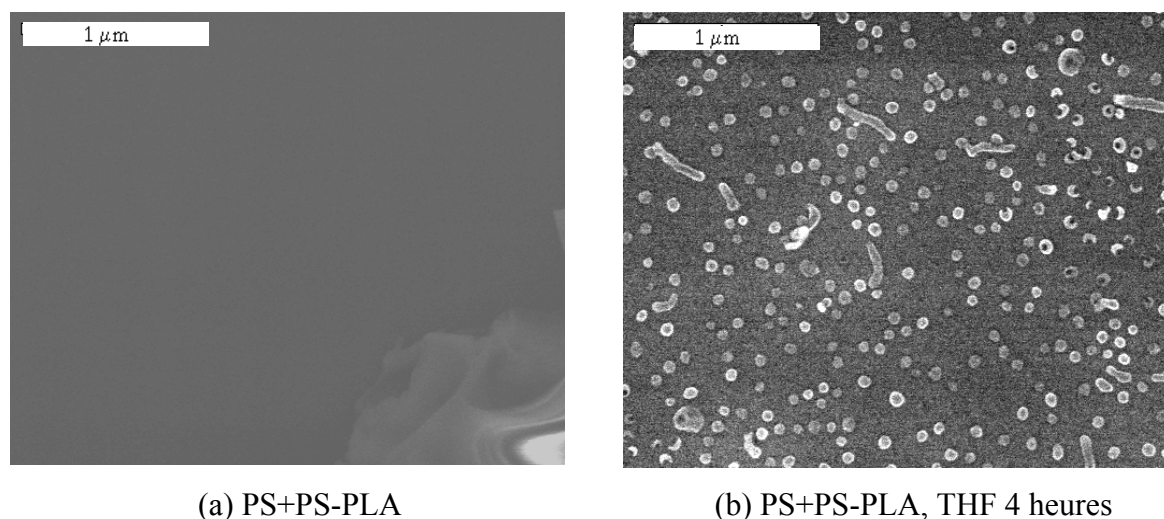


Figure II.21 : Images MEB de répliques à partir de film de PS-PLA déposé sur une sous-couche de PS après dépôt (a) et après exposition aux vapeurs de THF (b)

II.3.1.2 Influence de l'épaisseur sur la morphologie de surface

a. En spin-coating

Les films sont élaborés à partir de solutions de PS-PLA à 10, 20, 30, 40 mg/mL dans le chlorobenzène à température ambiante. Une goutte de solution est déposée et les films sont obtenus par spin-coating (6 s à 300 tours/min, suivi de 40 s à 2500 tours/min) sur des substrats de silicium traités HF/HCl et SC1. La surface du film est observée par microscopie à force atomique. L'épaisseur du film est évaluée en réalisant une rayure puis en mesurant la hauteur de la marche en AFM. Les images obtenues sont analysées selon la procédure décrite dans le chapitre I.

Les figures II.22, II.23 et le tableau II.20 présentent les images AFM et les résultats de l'analyse de ces images.

Pour les films déposés sur un substrat traité SC1, une épaisseur faible de 33 nm, inférieure à une distance périodique, conduit à un % d'aire de cylindres 1D faible (10%). Le pourcentage

maximum d'aire de cylindres 1D (39%) est obtenu pour une épaisseur de film de 150 nm. Pour les films déposés sur un substrat HF/HCl, les observations sont identiques : une épaisseur faible (33 nm) inférieure à une distance périodique, conduit à un pourcentage de cylindres 1D faible (24%). Le plus grand pourcentage de cylindres 1D (49 %) est obtenu pour une épaisseur de film de 150 nm.

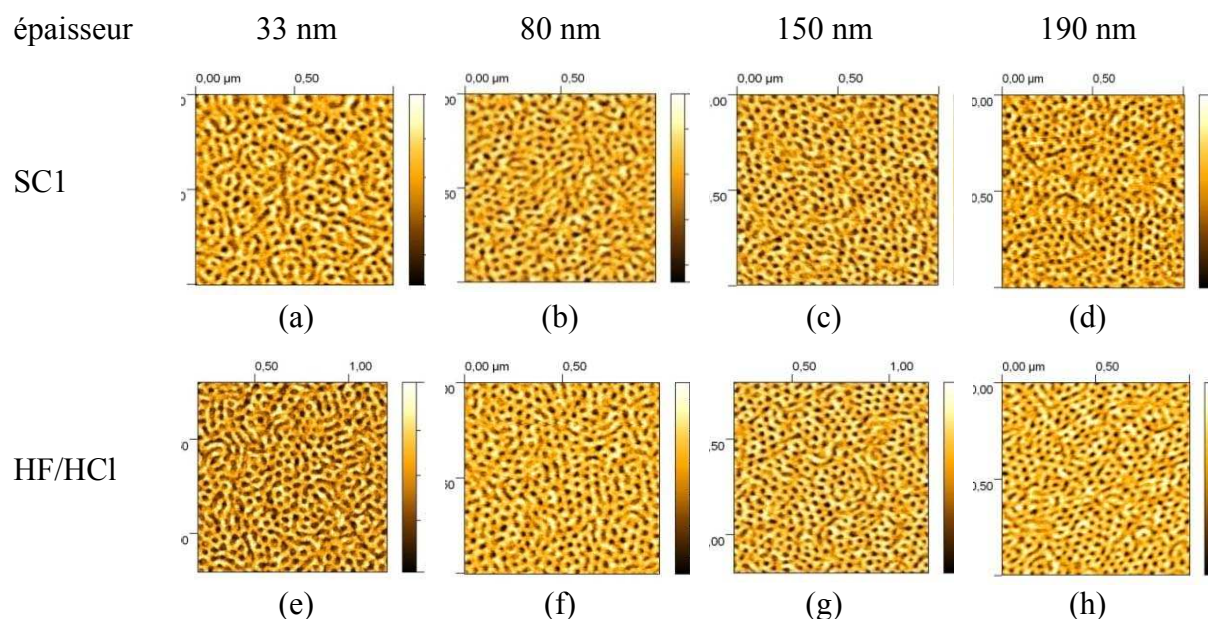
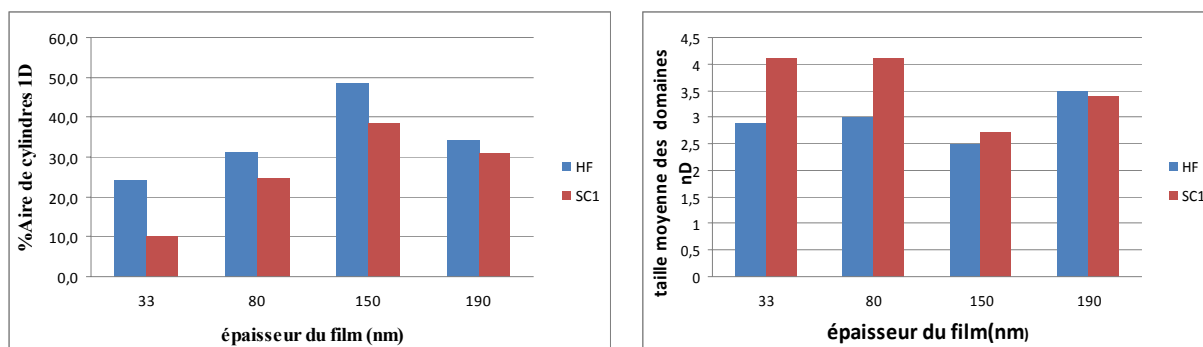


Figure II.22: Images AFM de films de PS-PLA de l'épaisseur différent déposés sur les substrats silicium traité SC1 (a), (b), (c), (d) et traité HF/HCl (e), (f), (g), (h)

| Epaisseur | 33 nm | | 80 nm | | 150 nm | | 190 nm | |
|-----------|-------|-----|-------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | SC1 | 10% | 4D | 25% | 4D | 39% | 3D | 31% |
| HF/HCl | 24% | 3D | 31% | 3D | 49% | 2D | 34% | 3D |

Tableau II.20 : résultats de l'analyse d'images AFM des films obtenus après dépôt sur des substrats de type SC1 et HF/HCl avec pourcentage d'aire 1D et taille moyenne des cylindres nD

Comme le montre la figure II.23, les films déposés sur des substrats HF/HCl conduisent toujours à un pourcentage d'aire de cylindres 1D plus important que les films déposés sur des substrats traités SC1. Ils conduisent également à des domaines de PLA (> 1D) qui sont en moyenne plus petits ou identiques.



(a)

(b)

Figure II.23 : Pourcentage d'aire de cylindres 1D (a) et taille moyenne des cylindres nD en fonction de l'épaisseur et de la nature du substrat pour un film de PS-PLA après dépôt par spin-coating.

b. En dip-coating

Les films sont élaborés à partir de solutions de PS-PLA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène à 70°C en dip-coating sur un substrat traité SC1. Le substrat est retiré avec une vitesse qui varie par palier de façon « step by step ». Le film de PS-PLA présente alors cinq zones d'épaisseur différente de 36 à 146 nm comme le montre la figure II.24 où chaque épaisseur correspond à une couleur différente.

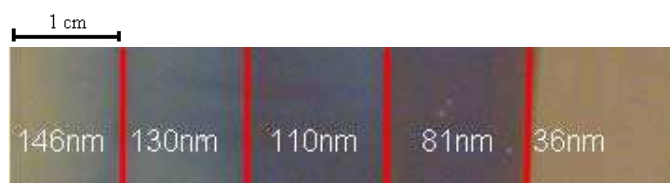


Figure II.24 : Photographie d'un échantillon avec un film de PS-PLA déposé en dip-coating et présentant plusieurs épaisseurs

La surface du film est observée par microscopie à force atomique. Les images AFM obtenues sont présentées dans la figure II.25. Les images obtenues sont analysées selon la procédure décrite dans le chapitre I et les résultats sont présentés dans le tableau II.21.

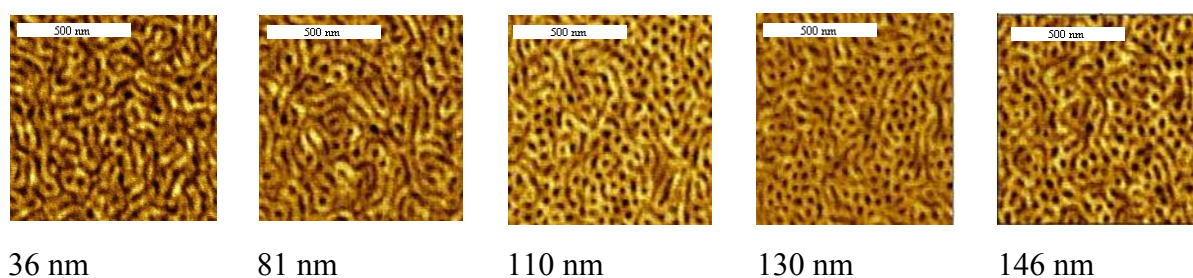


Figure II.25 : Images AFM des films de PS-PLA d'épaisseurs différentes déposés en dip-coating sur un substrat silicium traité SC1

| Épaisseur | 36 nm | 81 nm | 110 nm | 130 nm | 146 nm |
|---------------------------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| % aire de cylindres 1D | 5 | 12 | 25 | 23 | 20 |
| Taille moyenne des cylindres nD | 14 | 7 | 4 | 4 | 4 |

Tableau II.21 : Pourcentages d'aire de cylindres 1D et tailles moyennes des cylindres nD obtenus après le traitement des images dans la figure II.25

Comme pour les échantillons obtenus par spin-coating, un film très fin de 36 nm (inférieur à une distance périodique) présente un % d'aire de cylindres 1D très faible (5%) et des domaines nD de grande taille (14D). Quand l'épaisseur augmente, le pourcentage d'aire de cylindres 1D augmente et passe un maximum, la taille moyenne des cylindres nD diminue et passe par un minimum pour une épaisseur de 110 nm. Ces deux tendances sont montrées dans la figure II.26

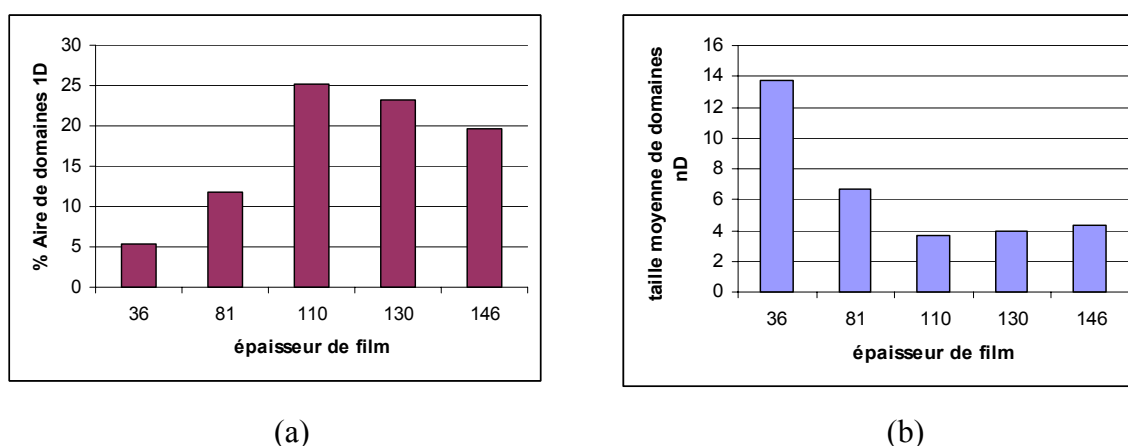


Figure II.26 : % d'aire de cylindres 1D (a) et taille moyenne des cylindres nD (b) en fonction de l'épaisseur pour un film de PS-PLA après dépôt par dip-coating

c. Comparaison des morphologies obtenues selon le mode de dépôt

La comparaison des morphologies obtenues après dépôt à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène est présentée dans la figure II.27 selon le mode de dépôt (spin-coating ou dip-coating), selon la nature du substrat (SC1 ou HF/HCl) et reprend les résultats des tableaux II.21 et II.20.

La morphologie initiale de surface d'un film de copolymère à blocs dépend du mode de dépôt. Quelle que soit l'épaisseur considérée, la morphologie d'un film préparé par dip-coating est différente de la morphologie d'un film préparé par spin-coating. Pour les dépôts par dip-coating, le % d'aire de domaines 1D est très inférieur à celui observé pour les dépôts

effectués par spin-coating. Ceci peut s'expliquer par une vitesse d'évaporation différente. Le solvant utilisé, chlorobenzène, est identique dans les deux cas. La concentration de la solution est identique : 20 mg/mL. En spin-coating, le solvant s'évapore à température ambiante sous l'action de la force centrifuge. Dans le cas du dip-coating, l'échantillon est placé dans une chambre à 70°C et contenant des vapeurs de chlorobenzène. Il est donc exposé à des vapeurs de chlorobenzène pendant sa préparation qui pourraient induire une orientation parallèle des cylindres de PLA.

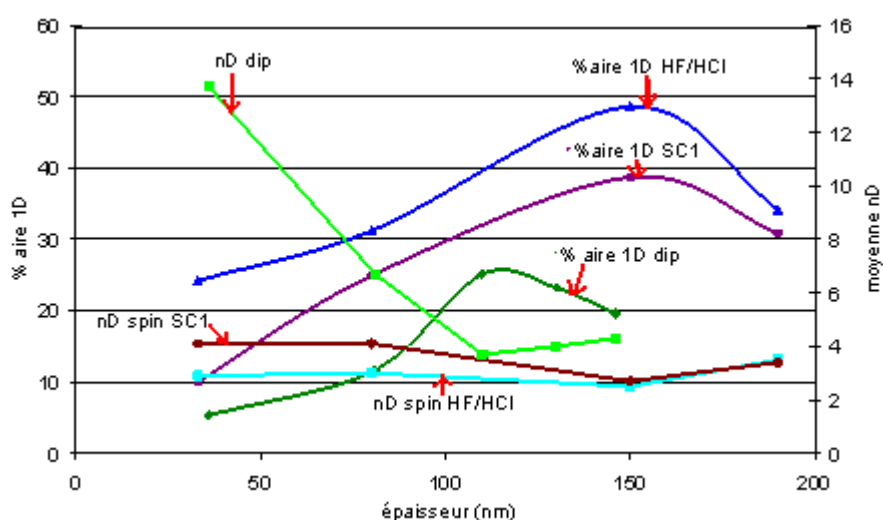


Figure II.27 : Pourcentage d'aire de cylindres 1D (a) et taille moyenne des cylindres nD (b) en fonction de l'épaisseur pour un film de PS-PLA après dépôt par spin-coating sur substrat SC1 ou HF/HCl ou par dip-coating sur substrat traité SC1

II.3.2 Optimisation des conditions d'exposition aux vapeurs de solvant

Comme présenté dans le chapitre II.1, l'exposition aux vapeurs de solvant est un procédé permettant de réorganiser les films de copolymères à blocs. Les vapeurs pénètrent dans les films et vont ainsi en plastifiant le film offrir beaucoup plus de mobilité aux chaînes de copolymère pour s'organiser. Les valeurs de $\chi_{\text{bloc/Solvant}}$ doivent être faibles. Le tableau II.22 présente les caractéristiques de quelques solvants. Parmi ceux-ci, le benzène, le THF et le dichloroéthane (DCE) sont adaptés. Le DCE est un solvant neutre légèrement sélectif du PLA. Le THF et le benzène sont des solvants plutôt sélectifs du PS. En raison de la très grande toxicité du benzène, seuls le DCE et le THF ont été testés.

| Solvant (S) | P mm hg à 25°C | $\chi_{PS/S}$ | $\chi_{PLA/S}$ |
|--------------------------|----------------|---------------|----------------|
| acétone | 201,0 | 1,31 | 0,28 |
| benzène | 70,0 | 0,35 | 0,56 |
| chlorobenzène | 12,0 | 0,01 | 1,21 |
| chloroforme | 160,0 | 0,08 | 1,43 |
| méthanol | 128,0 | 1,19 | 0,30 |
| THF | 129,0 | 0,14 | 0,62 |
| toluène | 24,0 | 0,42 | 2,98 |
| 1,2-dichloroéthane (DCE) | 32,0 | 0,32 | 0,24 |

Tableau II.22 : Pression de vapeur saturante et paramètres de Flory-Huggins $\chi_{PLA/S}$ et $\chi_{PS/S}$ pour différents solvants

II.3.2.1 Exposition aux vapeurs de DCE

Les films de PS-PLA sont déposés par spin-coating à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène sur des substrats traités SC1 et HF/HCl. L'épaisseur des films est évaluée par AFM. Ces films sont exposés pendant des temps variant de 2 heures à 8 heures aux vapeurs de DCE à une température de 20°C grâce au dispositif présenté dans la figure II.28.

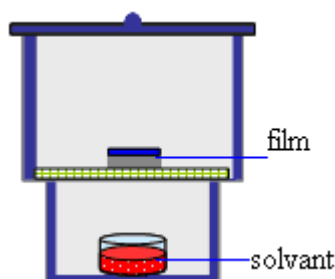


Figure II.28 : Dispositif expérimental utilisé pour l'exposition des substrats aux vapeurs de solvants

Les échantillons sont placés sur la plaque poreuse en céramique dans un dessiccateur de 1250 mL, un cristalliseur contenant 15 mL de solvant est placé au fond. L'échantillon est placé au dessus du solvant, face vers le haut, à une distance de 50 mm. La figure II.29 présente les images de microscopie optique des films. Après dépôt, le film est homogène avec une couleur uniforme. Après exposition aux vapeurs de DCE, le film présente à l'échelle microscopique des zones de couleur indiquant des zones d'épaisseurs différentes. De plus dans certain cas (SC1+DCE - 4 heures, DCE - 6 heures et DCE - 8 heures), on observe un retrait total du film de certaines parties de la surface indiquant un démouillage.

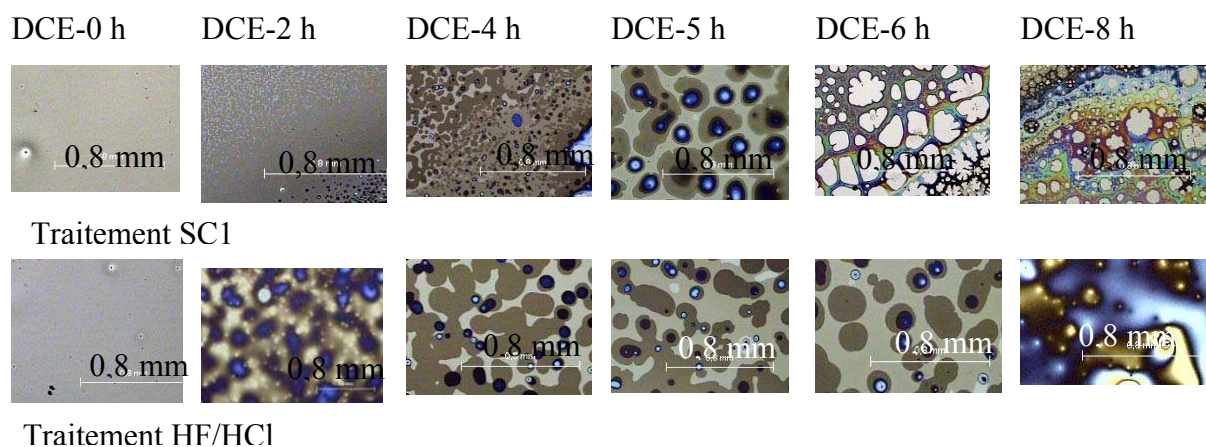


Figure II.29 : Images de microscopie optique de films de PS-PLA déposés sur des substrats silicium traités SC1 et HF/HCl avant et après exposition aux vapeurs de DCE pendant des temps variant de 2 à 8 heures.

Les angles de contact sont mesurés seulement pour les échantillons ne présentant pas de démouillage. Ces résultats sont présentés dans le tableau II.23.

Après exposition aux vapeurs de DCE, les angles de contact de l'eau sont légèrement inférieurs aux angles de contact des films après dépôt. Cela pourrait indiquer une migration préférentielle du PLA en surface du film et est en accord avec la relative sélectivité du DCE pour le PLA.

| Temps (h) | 0 | 2 | 4 | 5 | 6 |
|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| SC1 | 92 (1) | 80 (2) | 67 (9) | 80 (4) | |
| HF/HCl | 85 (3) | 81 (4) | 94 (2) | 82 (4) | 88 (1) |

Tableau II.23 : Angle de contact (écart-type) de l'eau sur des films de PS-PLA déposés sur les substrats traités SC1 et HF/HCl avant et après exposition aux vapeurs de DCE en fonction du temps d'exposition.

Les échantillons après dépôt, après exposition aux vapeurs de DCE et après exposition et hydrolyse sont examinés en microscopie à force atomique. Les images les plus représentatives sont présentées dans la figure II.30. Après dépôt, les films présentent une morphologie désorganisée à l'échelle nanométrique indiquant une séparation de phase à l'échelle nanométrique. Sur ces images, les domaines de PLA apparaissent en sombre comme des domaines discrets dans une matrice de PS.

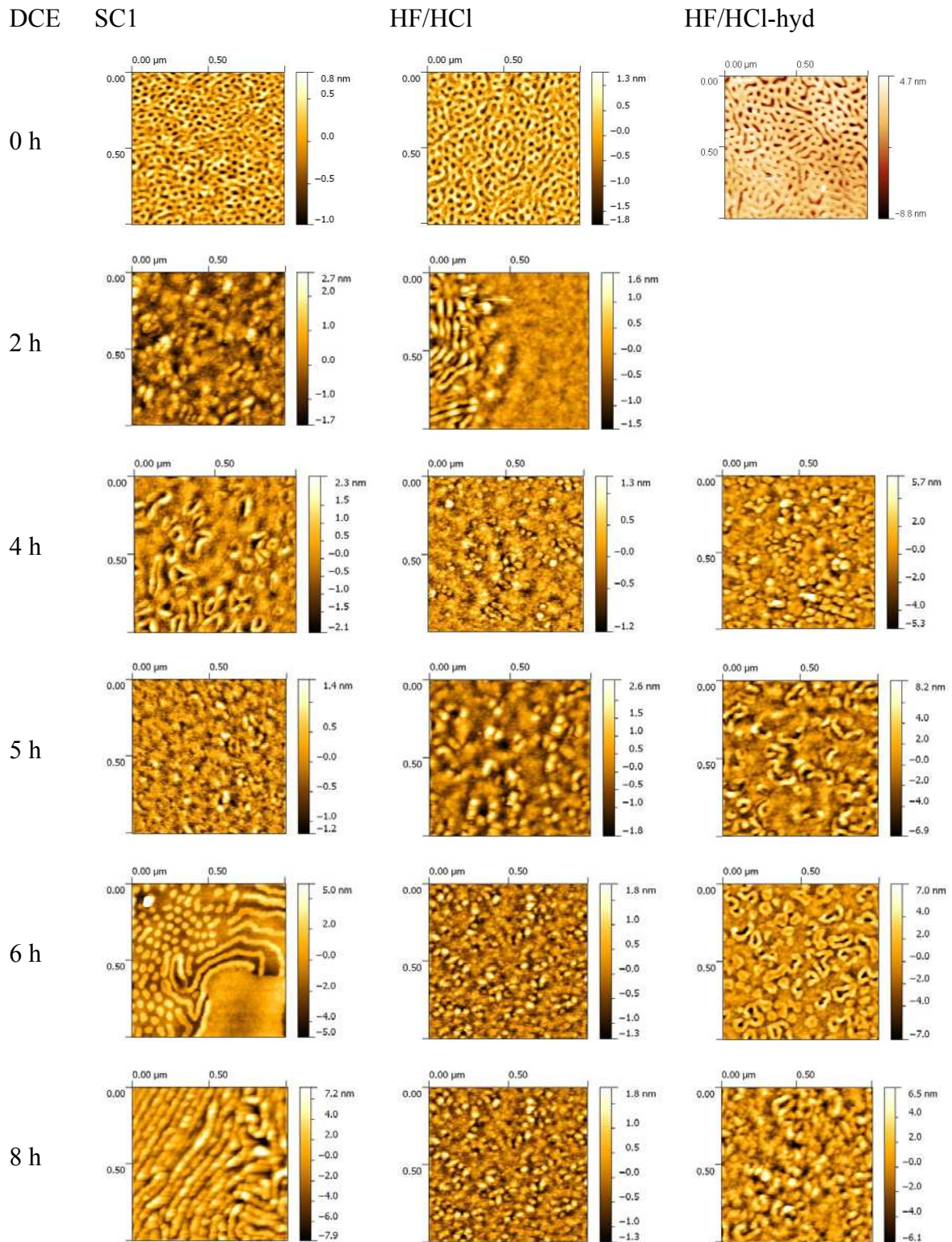


Figure II.30 : Images AFM des films de PS-PLA après dépôt sur deux types de substrats SC1 et HF/HCl, après exposition aux vapeurs de DCE pour des temps variant de 0 à 8 heures, après hydrolyse des domaines de PLA

Après exposition aux vapeurs de DCE, cette morphologie de surface disparaît. Aucune

organisation n'est observée. Les domaines plus clairs deviennent minoritaires dans une matrice plus sombre. Afin d'identifier la nature de ces domaines, les échantillons sont hydrolysés et réexaminés par AFM (colonne de droite dans la figure II.30). On observe alors la même topographie de surface avec un contraste plus important. L'exposition aux vapeurs de DCE entraîne une ségrégation préférentielle du PLA à la surface. Le solvant neutre DCE ($\chi_{PS/DCE}$ et $\chi_{PLA/DCE} < 0,5$) ne permet pas de réorganiser les films de PS-PLA selon des cylindres perpendiculaires à la surface et n'est donc pas un solvant à utiliser pour les expositions aux vapeurs de solvant. Un autre solvant plus sélectif du PS est testé : le THF, avec $\chi_{PS/THF} < 0,5$ et $0,5 < \chi_{PLA/THF} < 1$ et qui possède une tension de vapeur saturante plus grande.

II.3.2.2 Exposition aux vapeurs de THF

Plusieurs paramètres tels que le temps d'exposition, la nature du substrat, l'épaisseur du film, les conditions expérimentales influencent la morphologie finale du film après exposition aux vapeurs de solvant. Nous avons étudié l'influence de ces paramètres.

a. Influence du temps d'exposition et de la nature du substrat

Les films de PS-PLA sont déposés par spin-coating à partir d'une solution de PS-PLA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène sur des substrats de silicium traités SC1 et HF/HCl. L'épaisseur de ces films est voisine de 100 nm.

Après dépôt, les films de PS-PLA sont exposés aux vapeurs de tétrahydrofuranne (THF) à température ambiante (20°C) selon le protocole décrit au chapitre II.3.2 pendant des temps variant de 1 à 8 heures. Afin d'évaluer l'influence du substrat, les films préparés sur les différents substrats sont exposés rigoureusement aux mêmes conditions (exposition dans le même dessiccateur en même temps).

La morphologie à la surface est étudiée par microscopies optique et à force atomique. La composition de surface est testée par mesure de l'angle de contact de l'eau. La structure interne et la morphologie à l'interface sont observées en MEB grâce à l'étude de répliques.

a.1 Observation de la surface en fonction du temps

Observation de la surface en microscopie optique :

Les images de microscopie optique des échantillons après exposition aux vapeurs de THF sont présentées dans la figure II.31. Pour les films déposés sur les substrats traités HF/HCl et SC1, tous les films, sans exposition ou avec exposition au THF, sont homogènes.

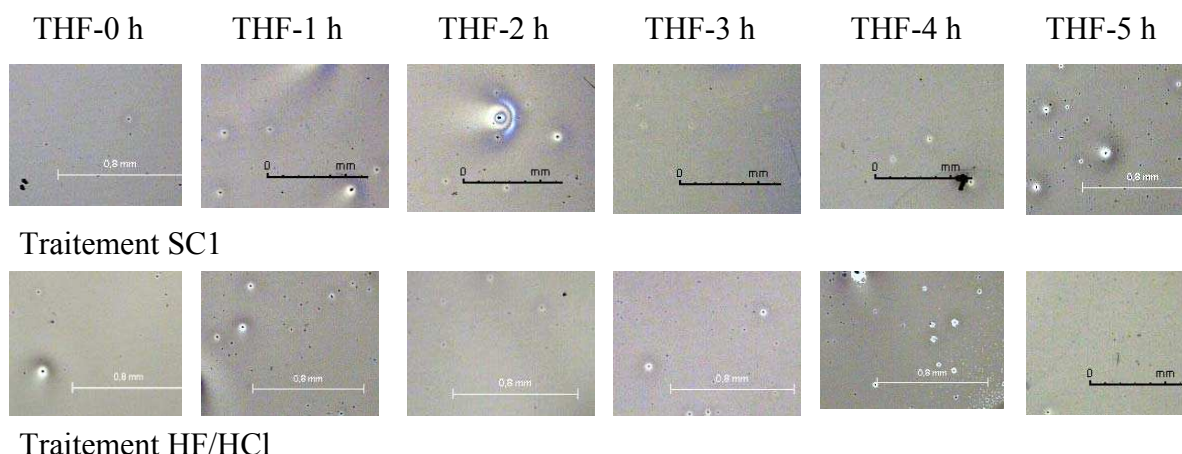


Figure II.31 : Images en microscopie optique des films de PS-PLA déposés sur les substrats de silicium traités SC1 et HF/HCl avant et après exposition aux vapeurs de THF en fonction du temps. L'échelle est identique sur toutes les images et égale à 0,8 mm

Les angles de contact de l'eau mesurés sont tous compris entre 85 et 97° comme le montre le tableau II.24. Ils varient donc peu quels que soient la nature du substrat et le temps d'exposition au THF. On n'observe pas de phénomène de démoillage pour des temps d'exposition au THF jusqu'à 5 heures.

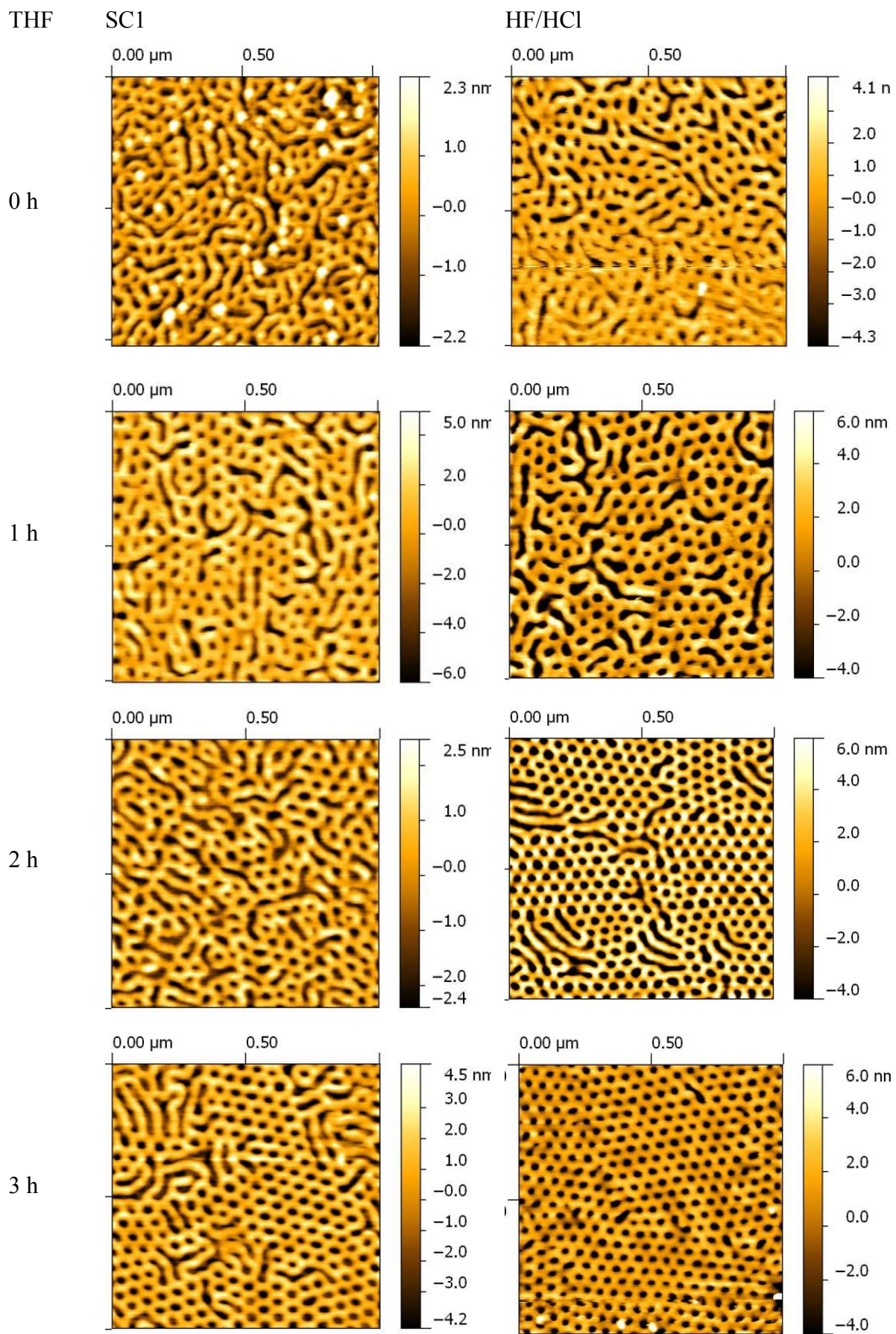
| Temps (h) | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------|----|----|----|----|----|----|
| SC1 | 86 | 86 | 87 | 86 | 88 | 91 |
| HF/HCl | 85 | 89 | 97 | 88 | 90 | 96 |
| PS | 90 | | | | | |
| PLA | 70 | | | | | |

| Temps d'exposition THF | SC1 (°) | HF/HCl (°) | PS (°) | PLA (°) |
|------------------------|---------|------------|--------|---------|
| 0h | 86 | 86 | 90 | 70 |
| 1h | 86 | 87 | | |
| 2h | 86 | 88 | | |
| 3h | 88 | 91 | | |
| 4h | 88 | 90 | | |
| 5h | 91 | 96 | | |

Tableau II.24 : Angles de contact (°) de l'eau sur des films de PS-PLA déposés sur des substrats silicium traités SC1 et HF/HCl après différent temps d'exposition aux vapeurs de THF. Les angles de contact de l'eau sur des films d'homopolymères PS et PLA sont donnés pour référence.

Observation de la surface en AFM :

La morphologie de surface des films est examinée par AFM après dépôt et exposition aux vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 8 heures. Tous les films sont hydrolysés avant examen AFM de façon à augmenter le contraste. Les images sont présentées dans la figure II.32 pour des substrats traités SC1 et HF/HCl.



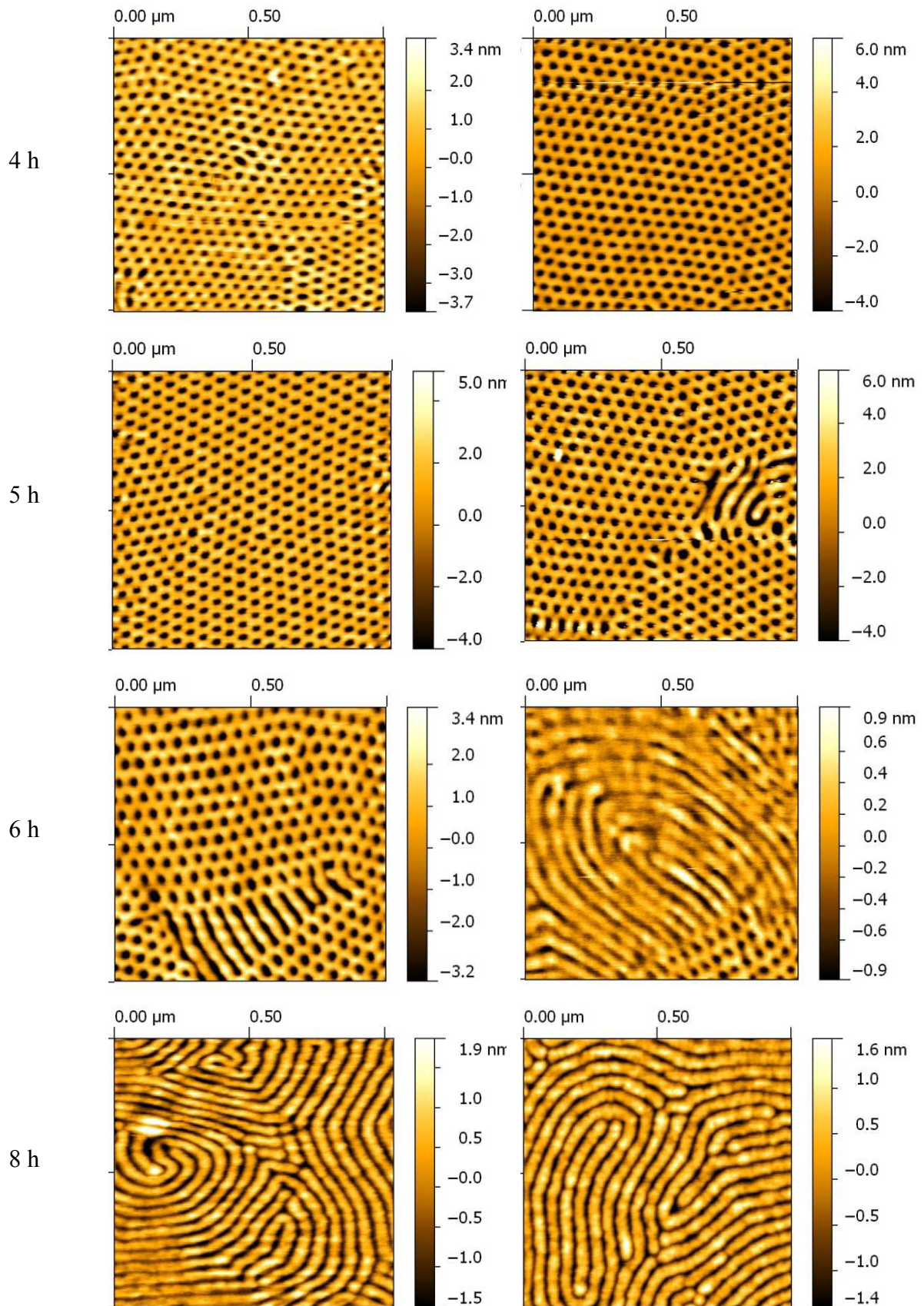


Figure II.32 : Images AFM des films de PS-PLA d'épaisseur 100 nm hydrolysés après dépôt sur des substrats traités SC1 et HF/HCl et après exposition aux vapeurs de THF pour des temps variant de 0 à 8 heures

Que ce soit pour les substrats SC1 ou HF/HCl, l'exposition au THF conduit lentement à une réorganisation de la morphologie de la surface du film. Après 1 heure d'exposition au THF pour HF/HCl et après 1 heure et 2 heures d'exposition pour SC1, le film ne se réorganise pas de façon visible : les domaines de PLA sont organisés comme dans le film après spin-coating. Pour un temps d'exposition plus long (entre 3-4 heures pour SC1 et 2-3 heures pour HF/HCl), les films se réorganisent avec plutôt des cylindres perpendiculaires à la surface et quelques cylindres parallèles. Après 4 heures d'exposition au THF pour HF/HCl et après 5 heures d'exposition pour SC1, les cylindres de PLA sont parfaitement perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale. Après 5 heures d'exposition au THF pour HF/HCl et après 6 heures d'exposition pour SC1, les cylindres perpendiculaires commencent à se transformer en domaines allongés (appelés cylindres parallèles). Tous les cylindres de PLA sont parallèles à la surface après 8 heures d'exposition.

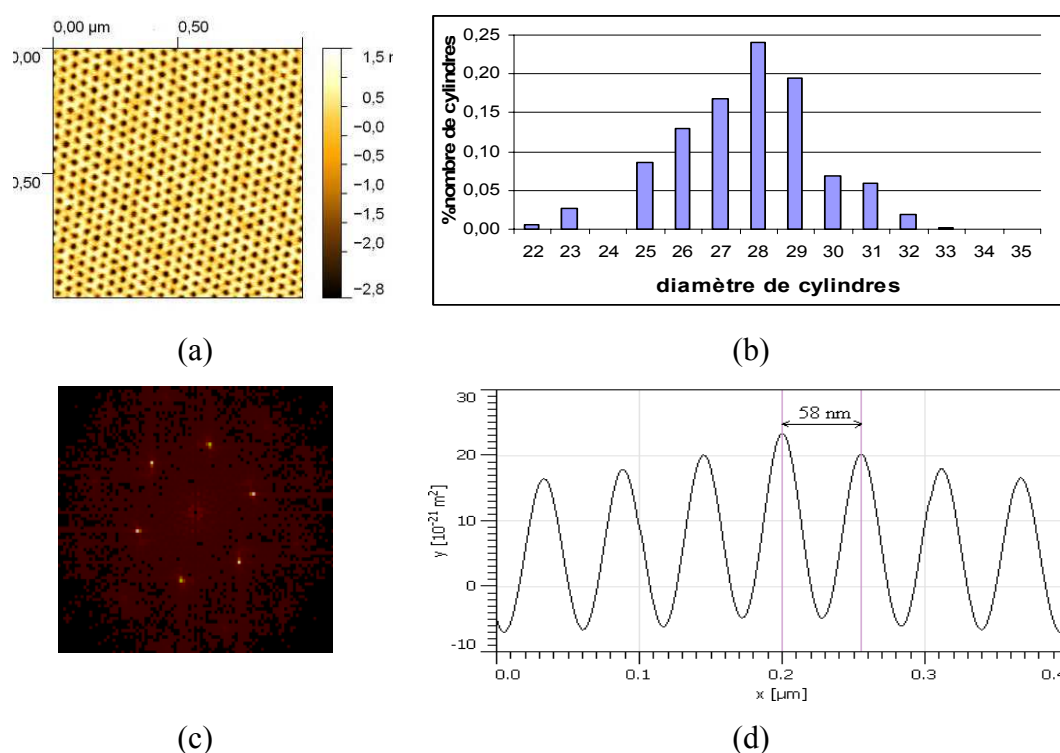


Figure II.33 : Surface d'un film de PS-PLA parfaitement organisé sous forme de cylindres perpendiculaires à la surface et arrangés de façon hexagonale : image AFM (a) ; analyse du diamètre des cylindres en nm (b) ; transformée de Fourier de l'image (c) ; fonction d'auto-corrélation (d)

La figure II.33 présente l'image AFM et les caractéristiques associées d'un film où les cylindres de PLA sont parfaitement perpendiculaires à la surface et arrangés de façon

hexagonale. Ceci correspond à un film de PS-PLA après exposition aux vapeurs de THF pendant 5 heures sur un substrat SC1. La figure II.33b présente le pourcentage en nombre de cylindres en fonction des diamètres des cylindres de PLA (le diamètre moyen des cylindres est de 28 nm).

La transformation de Fourier de l'image (figure II.33c) présente six taches arrangées selon un hexagone parfait avec une distance périodique de 52 nm qui correspond à une morphologie avec des cylindres organisés de façon hexagonale. La distance centre à centre des cylindres calculée à partir de cette valeur (52 nm) est de 60 nm. La fonction d'auto-corrélation permet également de donner la distance centre à centre de 58 nm (figure II.33d). Le diamètre des cylindres de PLA et la distance centre à centre sont en bon accord avec les valeurs théoriques calculées ($d = 28,7$ nm et $d_{c-c} = 57,3$ nm, voir chapitre II.1).

Afin d'apprécier la qualité et la cinétique d'organisation, les images AFM sont analysées selon le procédé décrit dans le chapitre I.2.1. Les résultats sont présentés dans le tableau II.25 et la figure II.34.

| Temps d'exposition aux vapeurs de THF (h) | SC1 | | HF/HCl | |
|---|-----|----|--------|----|
| | %1D | nD | %1D | nD |
| 0 | 25 | 4 | 31 | 3 |
| 1 | 22 | 4 | 22 | 4 |
| 2 | 20 | 4 | 61 | 5 |
| 3 | 48 | 3 | 84 | 4 |
| 4 | 85 | 2 | 93 | 2 |
| 5 | 96 | 2 | 80 | 2 |
| 6 | 62 | 5 | 21 | 6 |
| 8 | 3 | 13 | 2 | 13 |

Tableau II.25 : Pourcentages des domaines 1D et tailles moyennes des domaines nD obtenus à partir de l'analyse des images AFM des films de PS-PLA déposés sur les substrats traités SC1 et HF/HCl avant et après exposition aux vapeurs de THF.

Initialement le % d'aire des domaines 1D pour un substrat HF/HCl est plus important (31%) que pour un substrat SC1 (25%). Après 1 heure d'exposition au THF, le % d'aire de domaines 1D diminue pour les deux substrats (22%). Le % d'aire de domaines 1D continue à diminuer pour SC1 (20% pour 2 heures), puis augmente jusqu'à 96% pour 5 heures

d'exposition. Ensuite on observe une diminution très rapide des domaines 1D (62% pour 6 heures d'exposition et 3% pour 8 heures). Ceci correspond au changement de structuration de la surface avec des cylindres qui passent de perpendiculaires par rapport à la surface à parallèles. Pour le substrat HF/HCl, cette évolution est beaucoup plus rapide, avec un passage à un % maximum de domaines 1D à 94% pour 4 heures, suivi d'une diminution au bout de 5 heures. Après 8 heures d'exposition, le % d'aire de domaines 1D est très faible (2%) et correspond à des cylindres de PLA uniquement parallèles à la surface. Ceci est en accord avec l'augmentation très importante de la taille moyenne des domaines nD.

Cette cinétique a également été étudiée pour les substrats traités CARO et CARO+Etuve, pour lesquels des résultats identiques au substrat SC1 ont été obtenus.

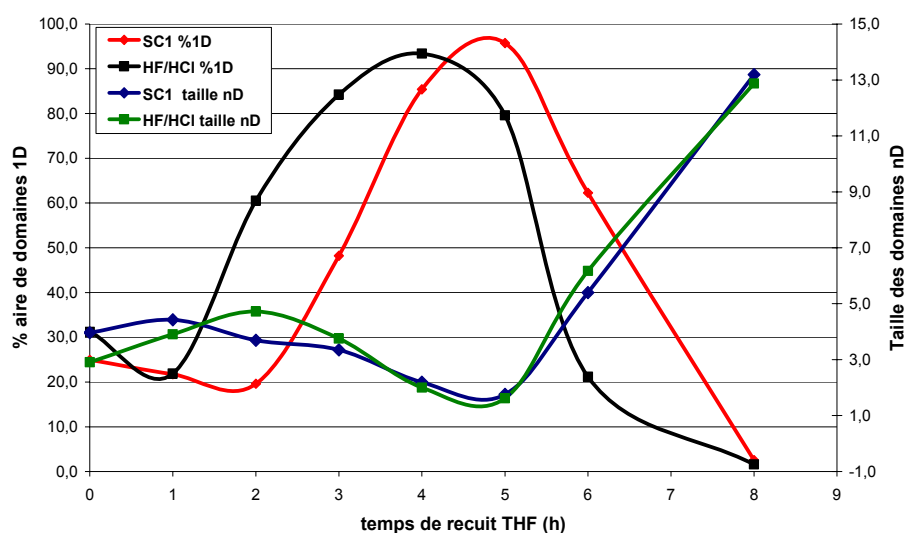
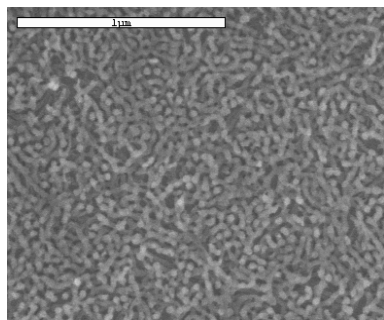


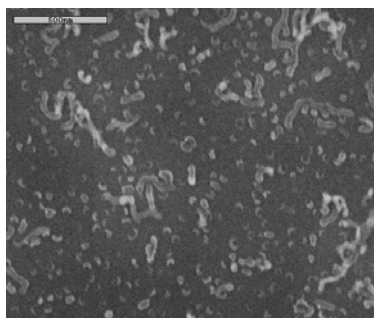
Figure II.34 : Analyse des images AFM des films de PS-PLA déposés sur les substrats traités SC1 et HF/HCl avant et après exposition aux vapeurs de THF. Pourcentage d'aire de domaines 1D et taille moyenne des domaines nD en fonction du temps d'exposition

a.2 Observation de la structure interne et de l'interface substrat/film

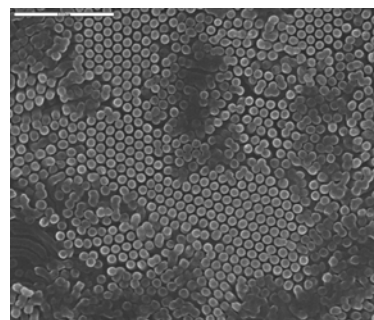
Les répliques des films déposés sur les substrats silicium traités SC1 et HF/HCl après exposition aux vapeurs de THF sont étudiées par MEB afin d'étudier la structure interne et la morphologie à l'interface substrat/film. Les images MEB sont présentées dans la figure II.35.



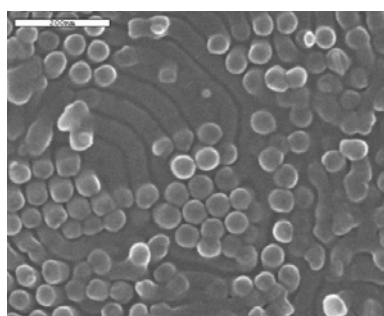
(a) SC1 après dépôt,
morphologie interne



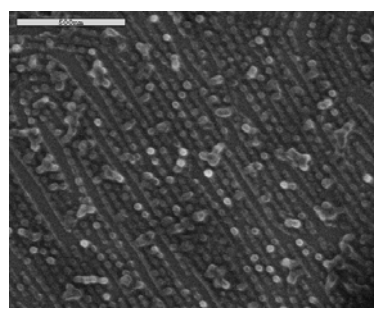
(b) SC1 +THF 2 h,
interface substrat/film



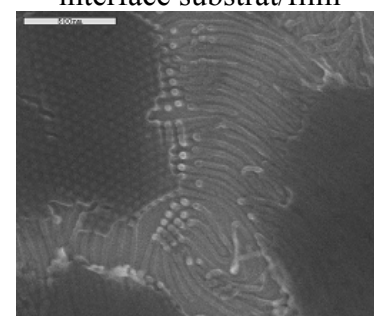
(c) SC1 +THF 4 h,
morphologie interne,
interface substrat/film



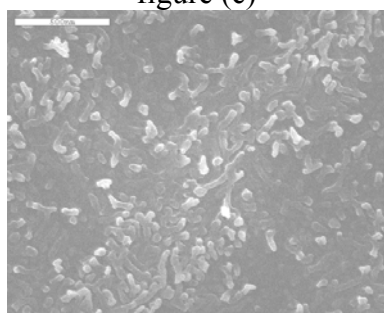
(d) SC1+THF 4 h,
zoom d'une partie de la
figure (c)



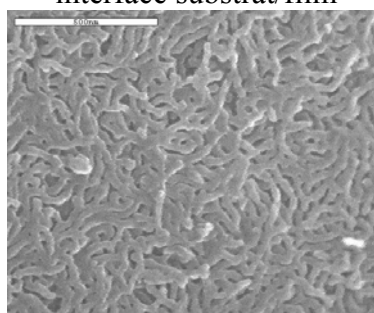
(e) SC1 +THF6h,
morphologie interne,
interface substrat/film



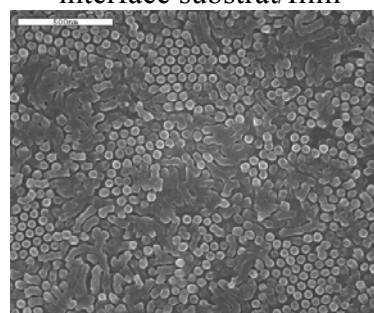
(f) SC1 +THF 6 h,
surface,
interface substrat/film



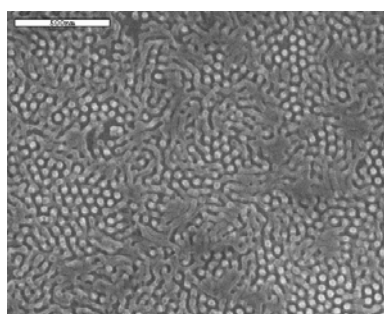
(g) HF/HCl après dépôt,
interface substrat/film



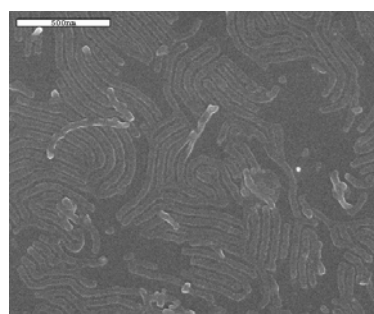
(h) HF/HCl après dépôt,
morphologie interne



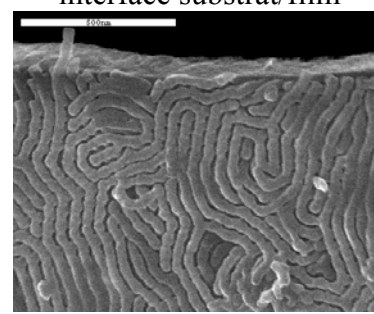
(i) HF/HCl +THF 2 h,
morphologie interne,
interface substrat/film



(j) HF/HCl +THF 3 h,
morphologie interne,
interface substrat/film



(k) HF/HCl +THF 4 h,
interface substrat/film



(l) HF/HCl +THF 4 h,
morphologie interne vue à
partir du substrat

Figure II.35 : Images MEB de répliques de silice obtenues à partir de films de PS-PLA déposés sur substrats SC1 et HF/HCl après exposition aux vapeurs de THF

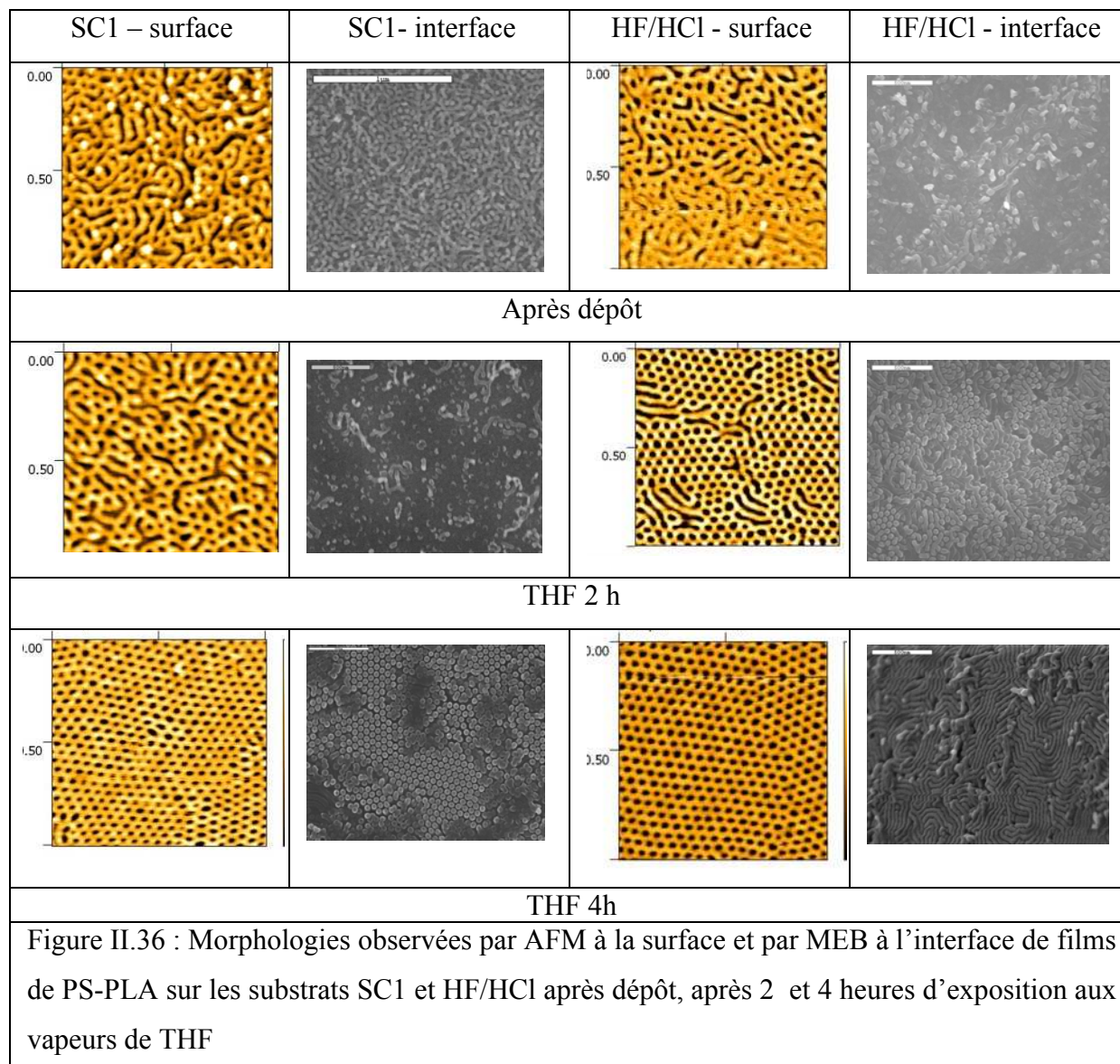
Pour les échantillons HF/HCl et SC1 sans exposition, la morphologie est très désordonnée. Pour les échantillons HF/HCl + THF 2 heures et SC1 + THF 4 heures, une observation dans les zones sans couche supérieure montre des piliers perpendiculaires à la surface du silicium. On observe cependant des zones avec des cylindres parallèles à la surface. Pour les répliques HF/HCl + THF 4 heures, on observe uniquement des cylindres parallèles à l'interface du silicium. Les images MEB de répliques SC1 + THF 6 heures (figure II.35e et II.35f) présentent un état intermédiaire entre une orientation des cylindres perpendiculairement et parallèlement au substrat. Sur la figure II.35e, les cylindres seraient perpendiculaires à la surface mais parallèles à l'interface. Sur la figure II.35f, les cylindres parallèles relient des zones avec des cylindres perpendiculaires à la surface. En conclusion, après exposition au THF, on note une différence de structuration à l'interface et dans le volume des films pour les substrats SC1 et HF/HCl.

a.3 Comparaison surface-interface. Évolution en fonction du temps d'exposition aux vapeurs de THF

La figure II.36 présente une comparaison des morphologies observées par AFM à la surface et par MEB à l'interface de films de PS-PLA sur des substrats traités SC1 et HF/HCl après dépôt et après 2 et 4 heures d'exposition aux vapeurs de THF.

Pour le substrat SC1, après spin-coating, les morphologies à la surface du film et à l'interface sont désorganisées. Après 2 heures, le film reste désorganisé à la surface comme à l'interface. Après 4 heures, les cylindres sont perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale. A l'interface, les cylindres perpendiculaires sont également observés. Certains cylindres sont parallèles à la surface. L'évolution des morphologies est donc semblable sur la surface et sur l'interface jusqu'à 4 heures d'exposition au THF pour le substrat SC1,

Pour le substrat HF/HCl, comme pour le substrat SC1, les morphologies à la surface du film et à l'interface sont désorganisées après spin-coating. Après 2 heures, les cylindres sont plutôt perpendiculaires à la surface et à l'interface, et organisés de façon hexagonale. . Après 4 heures, on observe que les cylindres de PLA sont perpendiculaires à la surface mais parallèles à l'interface. Un décalage de morphologie existe donc entre la surface et l'interface film/substrat pour le substrat HF/HCl.



Afin d'étudier plus finement cette évolution, une analyse des images MEB de l'interface a été effectuée selon le même protocole que celui utilisé pour l'analyse des images AFM. Les résultats sont regroupés dans le tableau II.26 et la figure II.37. La figure II.37 présente l'évolution des pourcentages d'aire de domaines 1D à la surface et à l'interface pour un substrat SC1 (courbes rouge et violette) et HF/HCl (courbes bleue et verte). Le maximum de % d'aire de domaines 1D à la surface est obtenu au bout de 5 heures pour un substrat traité SC1 et au bout de 4 heures pour un substrat traité HF/HCl. Le maximum de % d'aire de domaines 1D à l'interface film/substrat est obtenu au bout de 4 heures pour un substrat traité SC1 et au bout de 2 heures pour un substrat traité HF/HCl. Les films déposés sur substrat HF/HCl évoluent donc plus rapidement que ceux déposés sur substrat SC1. Pour un substrat HF/HCl, l'interface évolue plus rapidement que la surface vers une morphologie constituée

de cylindres parallèles. Pour un substrat SC1, les évolutions de la surface et de l'interface sont simultanées avec une interface qui passe très légèrement plus rapidement avec des cylindres parallèles que la surface.

| THF (heures) | 0 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 8 |
|------------------|----|----|----|----|----|------|-----|
| SC1-surface | 25 | 20 | 48 | 85 | 96 | 62,3 | 2,6 |
| SC1-interface | 30 | 24 | 50 | 82 | 70 | 10 | 2 |
| HF/HCl-surface | 31 | 60 | 84 | 93 | 80 | 21,2 | 1,6 |
| HF/HCl-interface | 32 | 68 | 60 | 10 | 5 | 3 | 3 |

Tableau II.26 : Pourcentages d'aire des domaines 1D selon le temps d'exposition au THF et en fonction de la nature du substrat

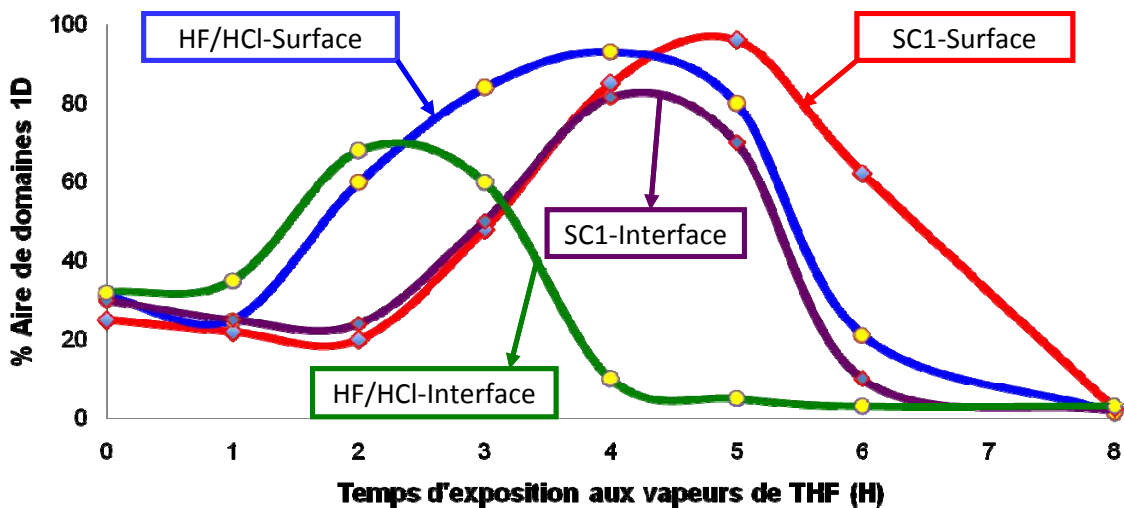


Figure II.37 : % aire de domaines 1D à la surface et à l'interface des films de PS-PLA déposés sur le substrat SC1 et HF/HCl lors d'exposition aux vapeurs de THF en fonction du temps d'exposition

a.4 Etude par ellipso-porosimétrie d'un film exposé aux vapeurs de THF

Un film présentant des cylindres de PLA perpendiculaires à la surface et arrangés de façon hexagonale obtenu sur substrat SC1 après 4 heures d'exposition aux vapeurs de THF (image AFM figure II.36) a tout particulièrement été étudié. Ce film est rendu poreux par enlèvement de PLA et est caractérisé par ellipso-porosimétrie environnementale (chapitre I). Les isothermes adsorption-désorption d'isopropanol ont été obtenus à partir de la variation de l'indice de réfraction. La variation de l'indice de réfraction et de l'épaisseur est présentée dans

la figure II.38. On note une augmentation de l'indice de réfraction à la fin de l'adsorption quand la pression relative est supérieure à 80 %. Cette augmentation est due au phénomène de condensation capillaire dans les pores et s'accompagne d'une diminution d'épaisseur du film.

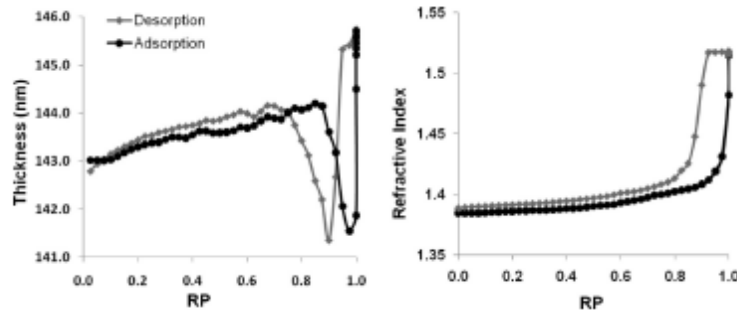


Figure II.38 : Isothermes adsorption-désorption d'isopropanol : variation de l'épaisseur et de l'indice de réfraction en fonction de la pression relative

De plus, la taille moyenne des pores ainsi déterminée est de 30 nm. Le taux de porosité moyen obtenu est de 34% en accord avec la valeur théorique.

Le cycle d'hystérèse observé entre l'adsorption et la désorption suggère l'existence de cylindres ouverts aux deux extrémités (tubes en U). Le remplissage et la vidange des pores dans le cas de pores cylindriques et fermés à une extrémité et dans l'autre cas de pores avec les deux extrémités libres sont présentés dans la figure II.39. Dans le cas de pores fermés à une extrémité, les deux phénomènes sont symétriques avec la formation d'un ménisque sphérique. Dans le cas de pores ouverts aux deux extrémités, les deux phénomènes ne sont pas symétriques ; on envisage la formation d'un ménisque cylindrique lors du remplissage et d'un ménisque sphérique lors de la vidange des pores. Ces résultats sont en accord avec les observations MEB de répliques comme celles présentées dans la figure II.35d, où des tubes en U sont observés. Ceci est en accord avec les résultats de la partie précédente qui montrent que le basculement perpendiculaire/parallèle des cylindres est amorcé à l'interface film/substrat, ce qui entraîne la formation de tubes en U.

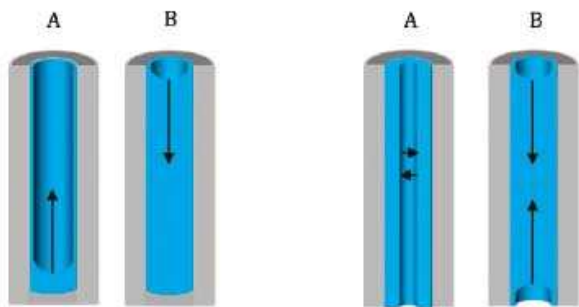


Figure II.39 : Schéma de principe du remplissage et de la vidange des pores selon leur géométrie

b. Influence de l'épaisseur de films obtenus par en dip-coating lors de l'exposition aux vapeurs de THF

b.1 Cas de l'exposition à des vapeurs de THF pour des temps croissants

Les films sont élaborés à partir de solutions de PS-PLA à 20 mg/mL dans le chlorobenzène à 70°C en dip-coating sur un substrat traité SC1. Le substrat est retiré avec une vitesse qui varie par palier de façon « step by step ». Le film de PS-PLA présente alors cinq zones d'épaisseurs différentes de 36 à 146 nm comme le montre la figure II.24 où chaque épaisseur correspond à une couleur différente. Les échantillons sont ensuite exposés à des vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 5 heures.

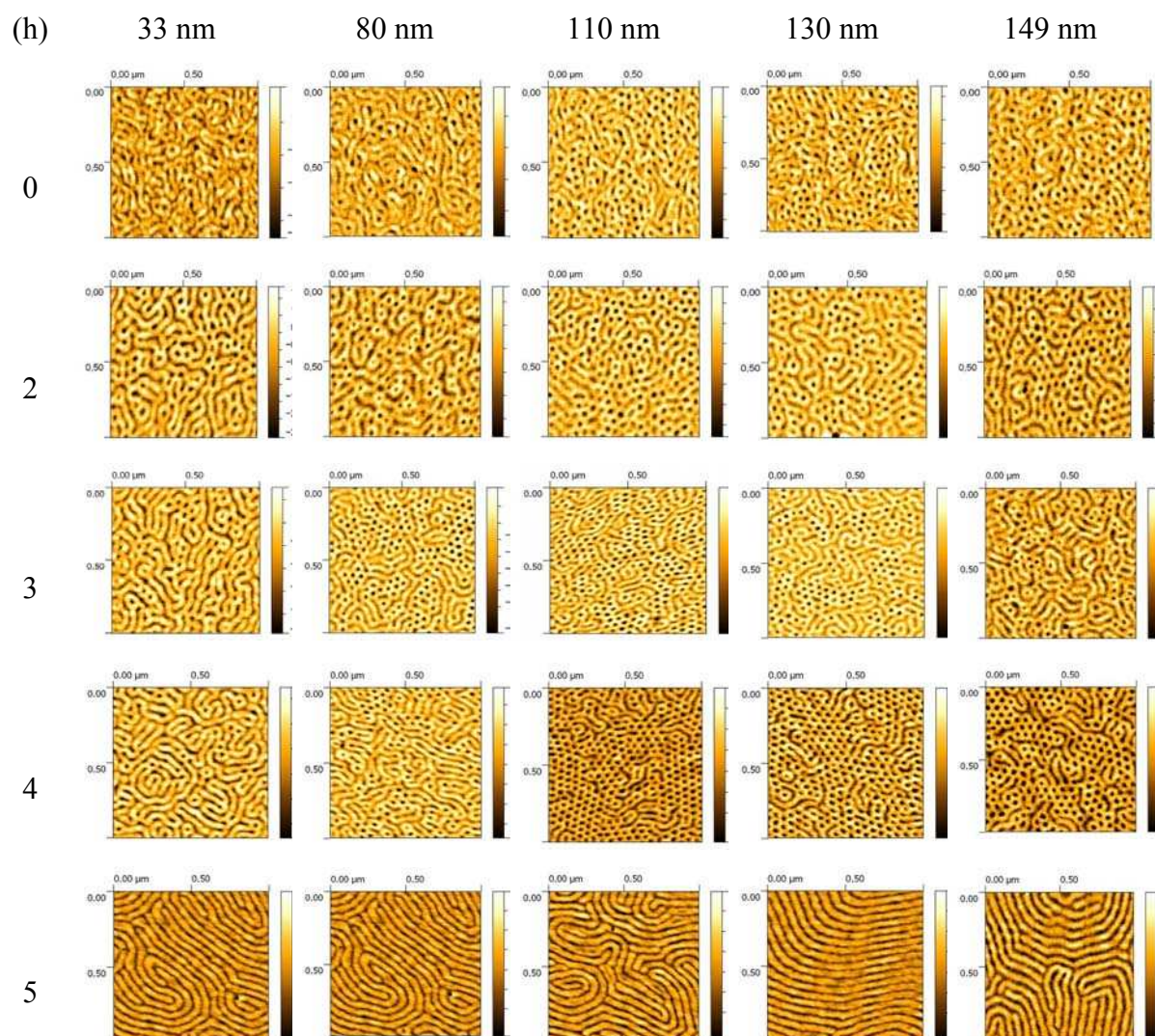


Figure II.40 : Images AFM des films de PS-PLA d'épaisseurs différentes déposés sur un substrat SC1 en dip-coating après exposition aux vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 5 heures (h).

La figure II.40 présente les images AFM des surfaces des échantillons obtenus. Le tableau II.27 et la figure II.41 présentent les résultats des analyses d'images. Au bout de 3 heures, des zones organisées de façon hexagonale sont observées sur la surface. Ces zones se limitent à quelques centaines de nm². Au bout de 5 heures, la totalité des surfaces présente des cylindres organisés parallèlement à la surface. Aucun des échantillons ne présente des zones organisées de façon hexagonale à longue distance.

Comme le montre la figure II.41, aucun des échantillons ne présente un % d'aire de domaines 1D supérieur à 56%. Les épaisseurs pour lesquelles les plus grands % d'aire de domaines 1D sont observés sont 110 nm.

| THF | % Aire de domaines 1D | | | | | Taille moyenne des domaines nD | | | | |
|-----|-----------------------|-------|--------|--------|--------|--------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| | 36 nm | 81 nm | 110 nm | 130 nm | 146 nm | 36 nm | 81 nm | 110 nm | 130 nm | 146 nm |
| 0 h | 5,3 | 11,7 | 25,1 | 23,2 | 19,6 | 13,7 | 6,7 | 3,7 | 4 | 4,3 |
| 2 h | 9,3 | 12,9 | 28,8 | 25,5 | 18,8 | 6,1 | 6,5 | 3,3 | 3,9 | 4,3 |
| 3 h | 9,9 | 16,9 | 42,7 | 33,1 | 24,8 | 5,7 | 5,9 | 3,0 | 3,7 | 3,9 |
| 4 h | 8,8 | 20,2 | 53,5 | 46,5 | 36,8 | 6,5 | 5,0 | 2,6 | 3,5 | 3,7 |
| 5 h | 0,4 | 0,9 | 0,8 | 0,0 | 0,4 | 31,7 | 27,7 | 22,6 | 26,2 | 31,6 |

Tableau II.27 : Pourcentages d'aire des domaines 1D et tailles moyennes des domaines nD obtenus à partir d'une analyse des images AFM des films de PS-PLA d'épaisseurs différentes après exposition aux vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 5 heures.

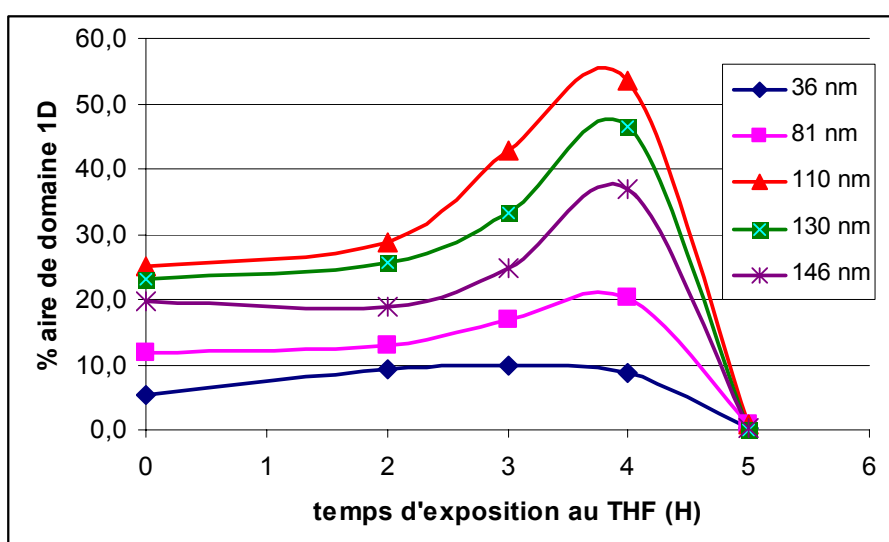
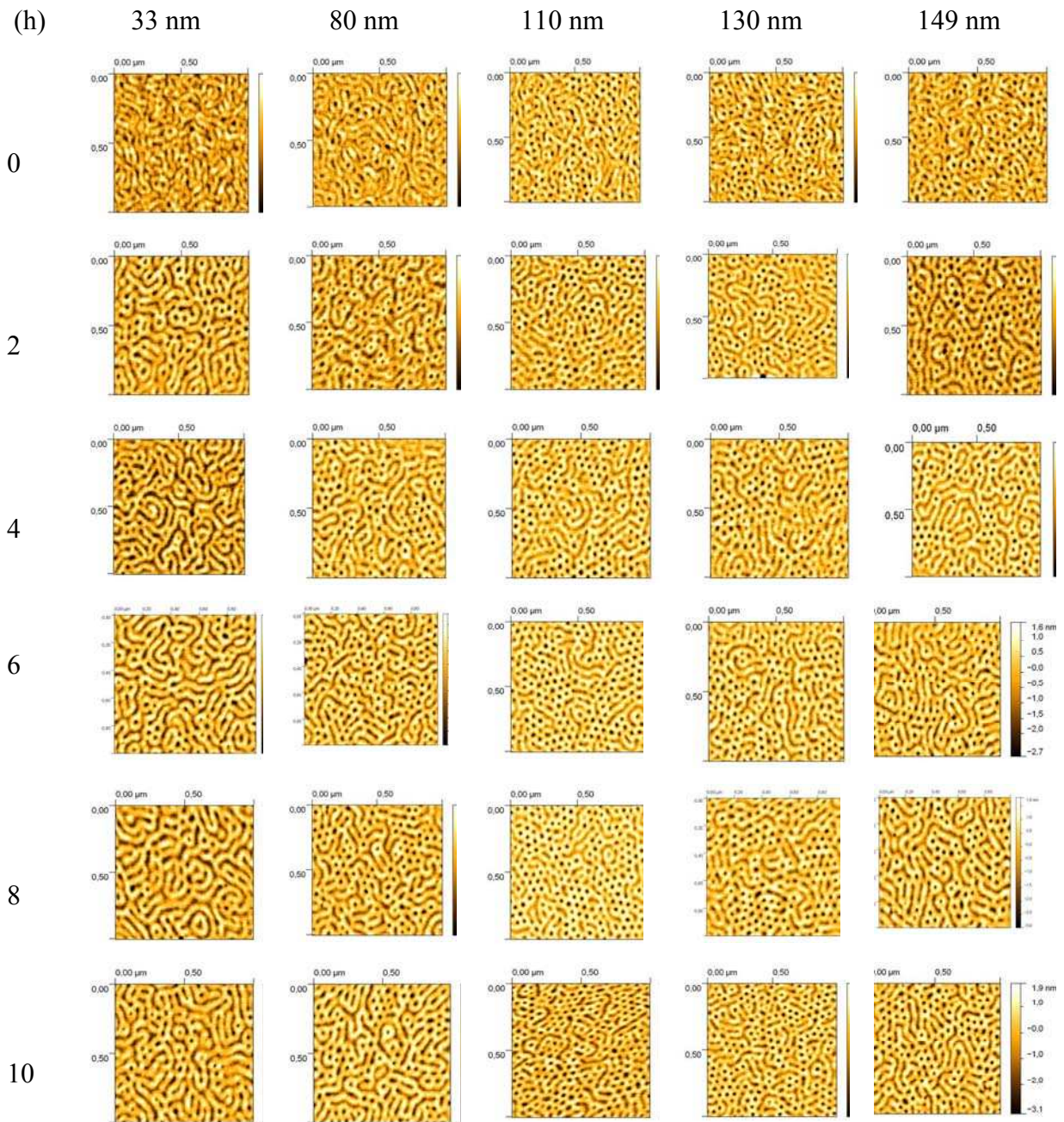


Figure II.41 : Pourcentage d'aire des domaines 1D obtenu à partir d'une analyse des images AFM des films de PS-PLA en fonction de l'épaisseur du film et du temps d'exposition aux vapeurs de THF

b.2 Cas d'expositions successives à des vapeurs de THF

Des films de PS-PLA d'épaisseurs différentes obtenus par dip-coating sur un substrat traité SC1 sont exposés successivement aux vapeurs de THF pendant des temps de 2 ou 4 heures. Le but ici est de comparer l'organisation obtenue par une exposition unique d'un film aux vapeurs de THF (voir figures II.40 et II.41) à celle obtenue par des expositions successives de 2 ou 4 heures mais conduisant au même temps global d'exposition.

Dans le cas d'expositions successives, les temps cumulés sont de 4 (2 h x 2), 6 (2 h x 3), 8 (2 h x 4), 10 (2 h x 5), 14 (2 h x 5 + 4 h) et 18 heures (2 h x 5 + 4 h x 2). Les images AFM de ces échantillons sont présentées dans la figure II.42.



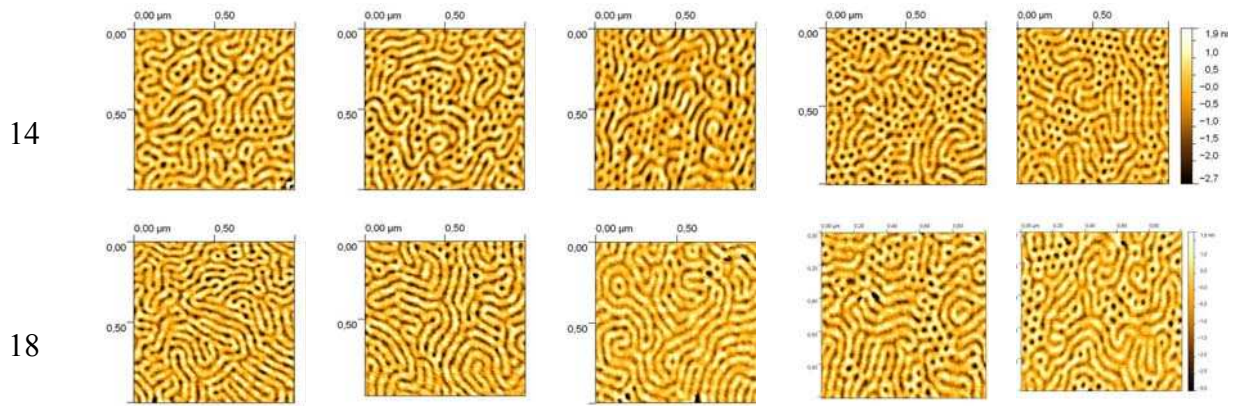


Figure II.42 : Images AFM des films de PS-PLA d'épaisseurs différentes déposés sur le substrat SC1 en dip-coating après exposition successive aux vapeurs de THF. Les temps indiqués sont des temps cumulés en heures

Les résultats de traitement de ces images sont présentés dans la figure II.43.

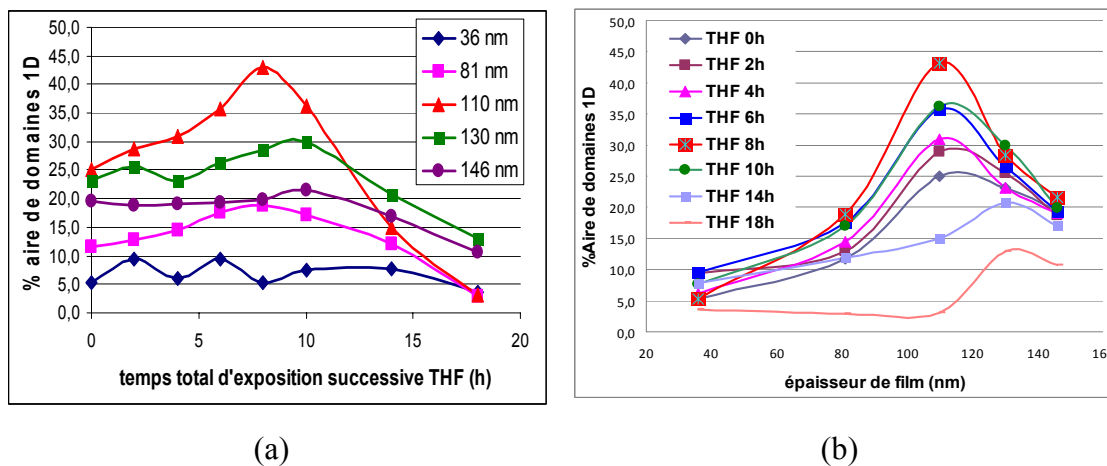


Figure II.43 : Pourcentage d'aire de domaines 1D des films de PS-PLA déposés en dip-coating en fonction du temps cumulé d'exposition aux vapeurs de THF (a) et de l'épaisseur du film (b)

Pour les épaisseurs très faibles (36 nm, < 1 distance périodique), on n'obtient pas de cylindres perpendiculaires et ce quel que soit le temps d'exposition aux vapeurs de THF (figure II.42 b, colonne 1), avec un très faible pourcentage de domaines 1D (inférieur à 10%) et une taille moyenne des domaines nD importante (de 6D à 10D). Pour les films plus épais, le pourcentage d'aire de domaines 1D augmente quand le temps d'exposition aux vapeurs de THF augmente et passe par un maximum après 8 heures d'exposition pour des films de 81 et 100 nm et après 10 heures d'exposition pour des films de 130 et 146 nm.

c. Influence du mode de préparation du film et du mode d'exposition aux vapeurs de solvant

La figure II.44 reprend les résultats des figures II.34, II.41 et II.43a et permet de comparer les résultats d'exposition unique et d'expositions successives pendant des temps équivalents pour des films d'épaisseur voisine de 100 nm déposés sur substrat SC1, soit par spin-coating, soit par dip-coating. Elle montre l'influence du mode de préparation des films et du mode d'exposition aux vapeurs de solvant sur l'évolution de l'organisation du film.

On remarque que les deux procédés de préparation des films (spin-coating et dip-coating) ne sont pas équivalents et que les deux modes d'exposition (unique et successives) ne sont pas non plus équivalents et ce bien que l'état final après exposition soit toujours un état avec des cylindres parallèles à la surface (état thermodynamiquement le plus stable).

Une structure avec des cylindres perpendiculaires organisés de façon hexagonale est l'état que nous recherchons dans le cadre des applications en nanotechnologie. Cependant, cet état est métastable et intermédiaire. Il dépend des conditions initiales (préparation du film) et des conditions d'exposition aux vapeurs de solvant.

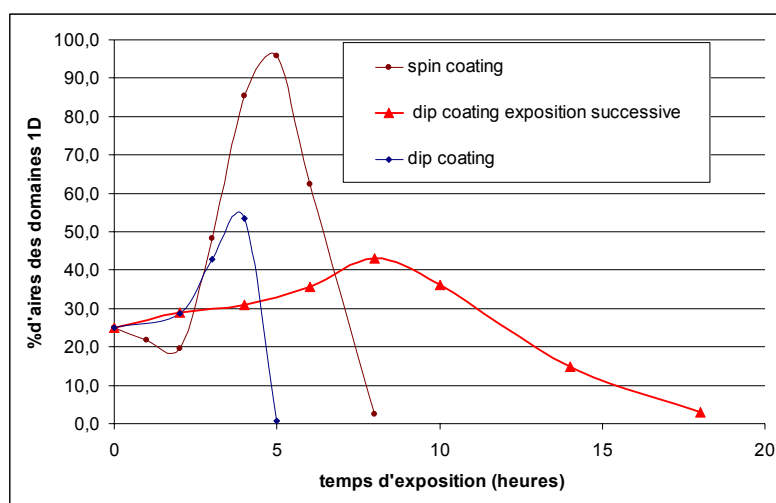


Figure II.44 : Pourcentage d'aire de domaines 1D en fonction du mode de préparation du film, des conditions d'exposition aux vapeurs de THF et du temps

d. Importance des conditions d'exposition aux vapeurs de solvants

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus dans des conditions expérimentales rigoureusement comparables notamment au niveau de la température et du dispositif expérimental utilisé. Ces derniers paramètres jouent un rôle fondamental sur la réorganisation des films.

Influence de la température :

Pour étudier l'influence de la température sur la réorganisation de film de PS-PLA lors d'exposition aux vapeurs de THF, des films de PS-PLA de 100 nm d'épaisseur déposés sur le substrat SC1 sont exposés aux vapeurs de THF pendant des temps variables à deux températures différentes : 15 et 20°C. Les images d'AFM de ces films sont présentées dans la figure II.45. Le pourcentage d'aire de domaines 1D et la taille moyenne des domaines nD obtenus après une analyse de ces images sont présentés dans la figure II.46.

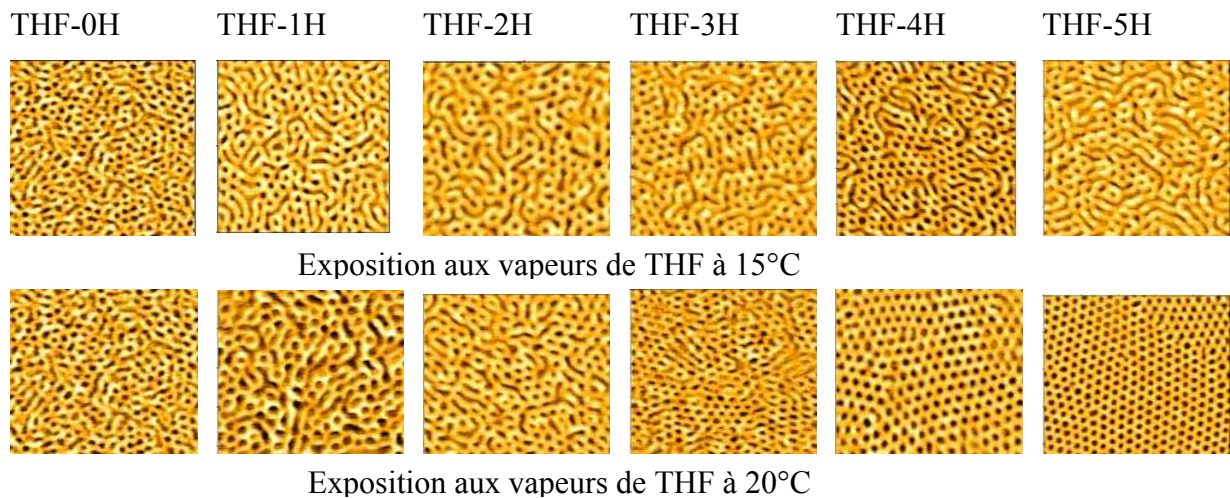


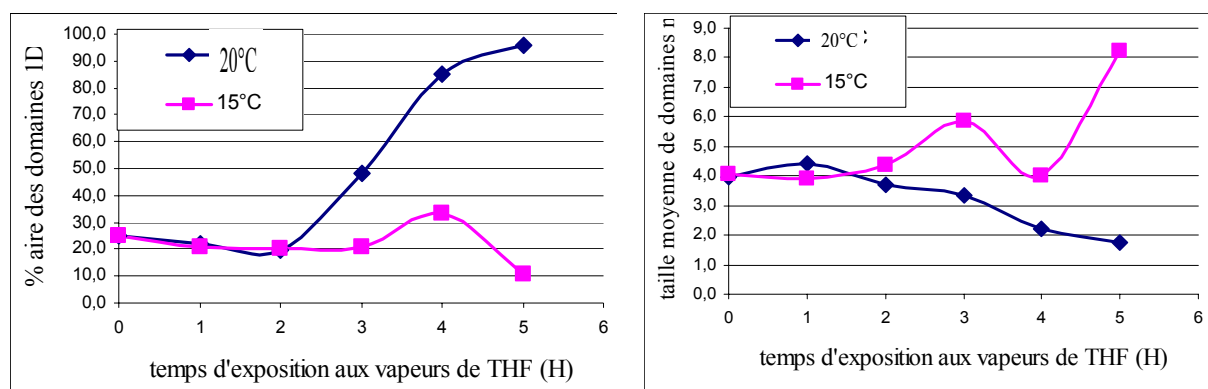
Figure II.45 : Images AFM 1x1 μm des films de PS-PLA de 100 nm d'épaisseur déposés sur le substrat traité SC1 après exposition aux vapeurs de THF à 15 et 20°C pendant des temps variant de 0 à 5 heures

Pour des expositions aux vapeurs de THF à 15°C, les morphologies avec des cylindres perpendiculaires à la surface et arrangés de façon hexagonale ne sont pas observées quel que soit le temps d'exposition. Après 4 heures d'exposition, la morphologie du film de PS-PLA est mieux organisée. Le pourcentage de domaines 1D passe de 20 à 33%. Après 5 heures d'exposition, les cylindres deviennent plutôt parallèles à la surface avec une augmentation de la taille moyenne des domaines nD jusqu'à 8D.

Pour mémoire, lors de l'exposition aux vapeurs de THF à 20°C de films de PS-PLA, le pourcentage d'aire de domaines 1D diminue légèrement de 24 à 19% pour des temps d'exposition courts (1 et 2 heures). Pour des temps d'exposition plus longs (de 3 à 5 heures), le pourcentage d'aire de domaines 1D augmente jusqu'à 96%, correspondant à la formation de cylindres perpendiculaires et organisés de façon hexagonale à la surface du film.

Un écart de température de quelques degrés conduit donc à une cinétique différente de réorganisation. Ce phénomène peut être relié à l'influence de la température sur la pression de

vapeur saturante du solvant d'exposition mais également à la mobilité des chaînes de polymère.



(a)

(b)

Figure II.46 : Analyse des images AFM des films de PS-PLA déposés sur un substrat traité SC1 après exposition aux vapeurs de THF à 15 et 20°C. Pourcentage d'aire de domaines 1D et taille moyenne des domaines nD en fonction du temps d'exposition

Influence de la position du film pendant l'exposition :

Les films de PS-PLA déposés sur le substrat traité SC1 sont exposés 4 heures à 20°C aux vapeurs de THF avec une distance différente (1, 5, 10 cm) entre l'échantillon et la surface du solvant. La figure II.47 présente la morphologie du film et sa position lors de l'exposition. Pour un échantillon placé à 10 cm de la surface du solvant, un temps de 4 heures d'exposition n'est pas suffisant pour obtenir une réorganisation avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale (figure II.47c). Pour un échantillon placé à 5 cm de la surface du solvant (au milieu, condition d'exposition normale), après 4 heures d'exposition aux vapeurs de THF, une réorganisation avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale est observée (figure II.47b). Pour une distance de 1 cm entre l'échantillon et la surface du solvant, le film présente des domaines avec des cylindres organisés parallèlement à la surface. La position du film par rapport au solvant pour un dispositif identique conduit donc à une cinétique d'organisation différente. Plus le film est proche du solvant et plus la cinétique d'organisation est rapide.

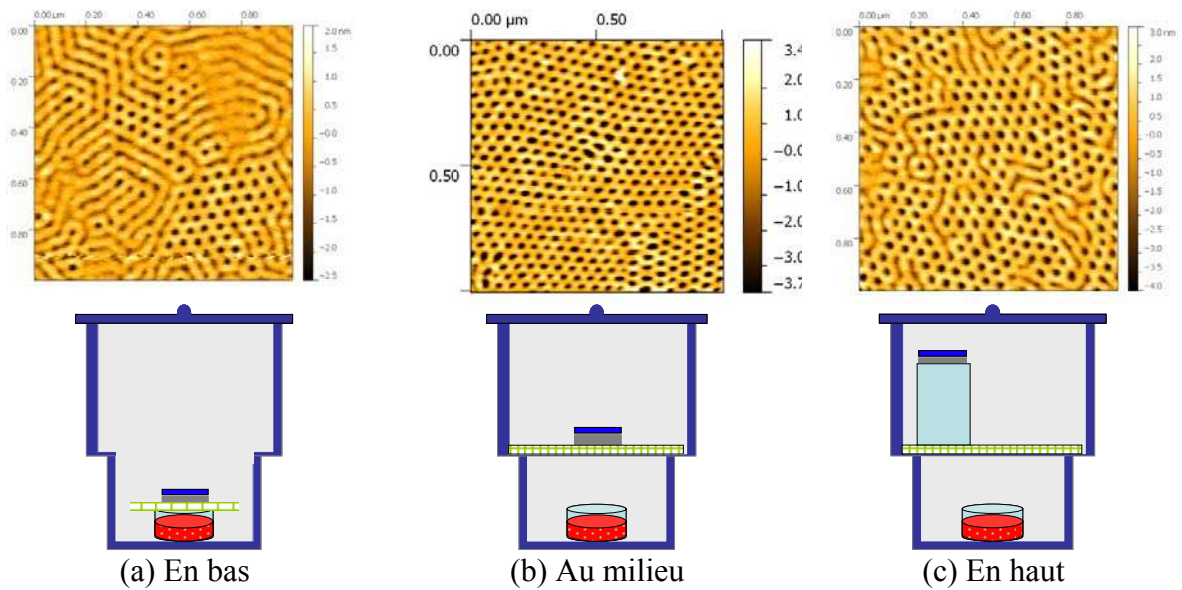


Figure II.47 : Images AFM des films de PS-PLA de 100 nm d'épaisseur déposés sur un substrat traité SC1 après exposition de 4 heures aux vapeurs de THF avec une distance différente entre l'échantillon et la surface du solvant

En fonction du volume :

Deux types de dessiccateurs avec des volumes différents (volumes de 150 et 1250 mL) ont été utilisés pour exposer les films de PS-PLA préparés à partir d'une solution de dépôt de 20 mg/mL dans le chlorobenzène. L'épaisseur de ces films est de 100 nm. Les images AFM obtenues après exposition aux vapeurs de THF sont présentées dans la figure II.48.

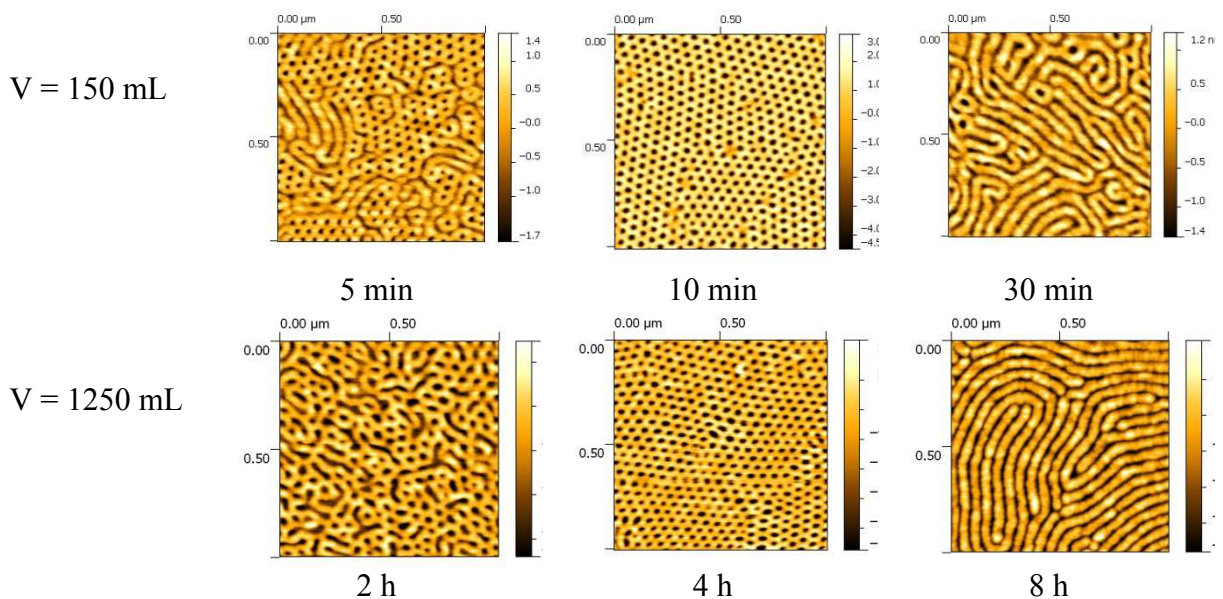


Figure II.48 : Images AFM des films de PS-PLA après exposition aux vapeurs de THF dans les deux types de dessiccateurs de volumes différents en fonction du temps

Selon le volume du dessiccateur, le temps d'exposition pour obtenir une organisation avec des cylindres perpendiculaires organisés de façon hexagonale est différent. Cette organisation est obtenue après 10 min pour $V = 150$ mL, et après 4 heures pour le dessiccateur normal $V = 1250$ mL. Les cylindres perpendiculaires deviennent parallèles après 30 minutes pour le petit dessiccateur et 8 heures pour le dessiccateur normal.

La cinétique de réorganisation dépend donc du volume du dessiccateur. Plus le dessiccateur est petit, plus la cinétique est rapide.

En résumé, la cinétique de réorganisation sous vapeurs de solvant dépend de façon très sensible de la température, de la position du film dans la chambre d'exposition mais également du volume de la chambre d'exposition. Tous ces paramètres influencent la quantité de molécules de solvant présentes à la surface du film qui vont induire son gonflement et donc la cinétique de réorganisation. La réorganisation d'un film peut être obtenue très rapidement (moins de 10 minutes) en diminuant la taille de la chambre d'exposition.

II.3.3 Optimisation de l'étape de dégradation sélective du film de copolymère à blocs

L'obtention de masques poreux à partir de PS-PLA passe par la dégradation par hydrolyse du PLA. L'hydrolyse des groupements esters est bien connue ; elle procède selon la réaction décrite dans la figure II.49 et est catalysée en milieu acide et en milieu basique [Henton, 2005]. La vitesse d'hydrolyse dépend de la température, de la concentration en acide ou base et de la morphologie considérée.

Pour l'hydrolyse des domaines de PLA dans des films ou des échantillons massifs de copolymères à blocs PS-PLA, une hydrolyse basique avec une solution de soude est généralement utilisée [Olayo-Valles, 2005 ; Crossland, 2010]. Crossland et al. ont étudié grâce à une sonde électrochimique la vitesse de dégradation des domaines de PLA dans des films minces de copolymères à blocs de poly(fluostyrene)-polylactide (PFS-PLA) lors de l'hydrolyse basique dans une solution de soude. Ils démontrent que la vitesse d'hydrolyse dépend de la structure considérée (gyroïde, cylindres perpendiculaires ou parallèles ou structure désorganisée) et de la concentration de la solution d'hydrolyse [Crossland, 2010].

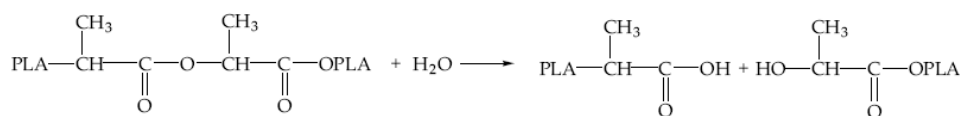


Figure II.49 : Schéma réactionnel de l'hydrolyse des groupements esters du PLA

Une limitation de cette méthode d'extraction des domaines de PLA est le détachement total ou partiel du film de PS-PLA au cours de l'hydrolyse. Yan et Harnisch [Yan, 2003] ont montré qu'une exposition UV d'un film de PS avec une longueur d'onde inférieure à 280 nm entraîne une oxydation qui dégrade le PS mais qui permet une réticulation du PS en favorisant son immobilisation sur le substrat. De même, l'irradiation de PS-PMMA par UV permet de dégrader le PMMA en maintenant la couche de PS sur la surface [Joo, 2006].

Dans cette partie, nous avons donc recherché les conditions optimales qui permettent d'immobiliser le film de PS-PLA sur la surface pendant l'hydrolyse, c'est-à-dire les conditions d'irradiation, le type de traitement de surface et les conditions de l'hydrolyse.

II.3.3.1 Optimisation des conditions d'irradiation grâce à l'étude d'un film de PS

Nous avons d'abord déterminé les conditions d'exposition au rayonnement UV (longueur d'onde et temps) d'un film de PS permettant l'immobilisation du film sur le substrat.

Pour ce faire, un film de PS est déposé sur un substrat par spin-coating à partir d'une solution de PS à 20 mg/mL dans le chlorobenzène. L'échantillon est ensuite placé sous air sous une lampe UV (puissance = 0,01 mJ/s et distance des échantillons à la lampe = 10 cm) pendant un temps d'exposition de 2 ou 4 heures. Deux longueurs d'onde peuvent être utilisées : 254 ou 365 nm. La moitié de l'échantillon est masquée. Les échantillons sont ensuite rincés au THF et examinés à l'œil. L'angle de contact de l'eau est mesuré dans les deux zones : irradiées et non irradiée car masquée.

Le tableau II.28 présente les angles de contact de l'eau avec les substrats traités CARO, CARO+ étuve, SC1, HF/HCl après différentes étapes.

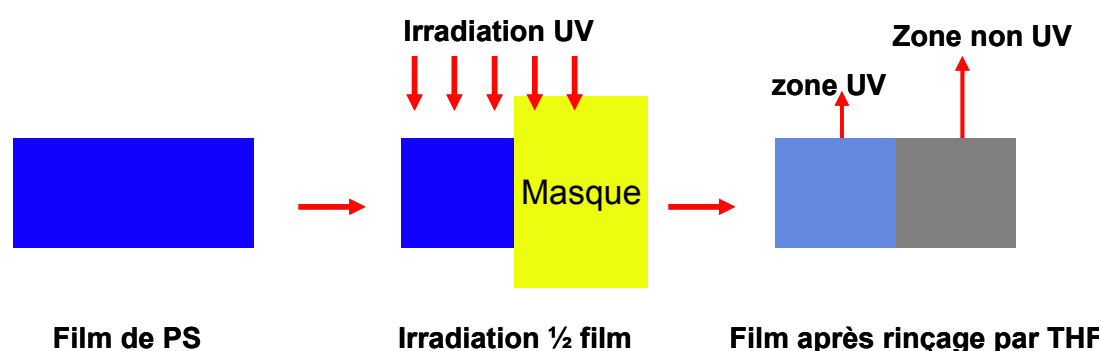


Figure II.50 : Schéma des études d'irradiation d'un film de PS

| Surface étudiée | Conditions d'irradiation | | Rinçage THF | Traitement du substrat | |
|-----------------|--------------------------|-----------|-------------|------------------------|-----------|
| | λ (nm) | Temps (h) | | SC1 | HF/HCl |
| Si (1) | | 0 | non | 14 | 82 |
| Si (2) | 254 | 4 | non | 35 | 81 |
| Si (3) | 254 | 4 | oui | 27 | 81 |
| Si+PS (4) | | 0 | non | 89 | 89 |
| Si+PS (5) | | 0 | oui | 54 | 85 |
| Si+PS (6) | 254 | 4 | non | 90 | 90 |
| Si+PS (7) | 365 | 4 | oui | 47 | 86 |
| Si+PS (8) | 254 | 2 | oui | 79 | 89 |
| Si+PS (9) | 254 | 4 | oui | <u>90</u> | <u>95</u> |

Tableau II.28 : Angles de contact ($^{\circ}$) de l'eau sur différentes surfaces en fonction des conditions d'irradiation, du rinçage ou non au THF et de la nature du substrat. Sont soulignées les conditions pour lesquelles on observe une différence de couleur sur le film entre les deux zones

L'angle de contact de l'eau sur des substrats traités est modifié après un vieillissement de 4 heures sous UV (comparaison (1) et (2)). Ce vieillissement des substrats après irradiation UV est semblable à celui déjà analysé dans le chapitre II.2. Le rinçage au THF modifie également l'angle de contact en laissant vraisemblablement un dépôt sur le substrat (comparaison (1) et (3)).

Après irradiation UV à 365 nm pendant 4 h (7), tous les films sont complètement éliminés après rinçage au THF. Les angles de contact de ces échantillons après rinçage sont voisins de ceux des substrats après rinçage THF (comparaison (5) et (7)).

Après irradiation UV à 254 nm pendant 2 heures (8), la totalité du film est éliminée après rinçage au THF. On n'observe pas deux zones de couleurs différentes qui correspondraient aux zones irradiée et non irradiée. Cependant, l'angle de contact de la zone irradiée est plus grand que celui de la zone non irradiée (comparaison (5) et (8)).

Après irradiation UV à 254 nm pendant 4 heures (9) et rinçage au THF, les films sont enlevés en quasi totalité mais on observe deux zones de couleurs différentes qui correspondent aux zones irradiée et non irradiée avec deux angles de contact différents (comparaison (9) et (5)). De plus, l'angle de contact de la zone irradiée correspond à celui

d'un film de PS ((comparaison (4) et (9)). L'épaisseur du film de PS initiale a été évaluée par AFM à 85 nm et l'épaisseur du film restant dans la zone irradiée a été évaluée à quelques nanomètres.

Conclusion : Une irradiation UV à 254 nm pendant 4 heures permet un greffage d'une partie du PS sur le substrat quel que soit le type de traitement et on retrouve alors l'angle de contact du PS. La figure II.51 schématise ce phénomène.

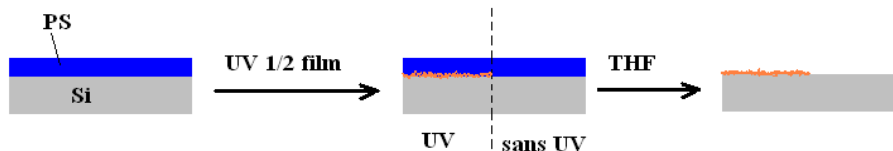


Figure II.51 : Schéma du phénomène de greffage d'une partie du PS sur le substrat de silicium

II.3.3.2 Influence du type de traitement de surface du silicium sur la résistance à l'hydrolyse d'un film de PS

Pour étudier la résistance des films de PS-PLA lors de l'extraction sélective des domaines de PLA par hydrolyse basique, on étudie la résistance de films de PS dans la solution d'hydrolyse. Pour ce faire, des films de PS sont déposés sur des substrats traités par HF/HCl et SC1, puis exposés aux rayonnements UV à 254 nm pendant 4 heures. Ces films sont immergés ensuite dans une solution d'hydrolyse à 0,5 M en NaOH (2 g NaOH dans 100 mL d'eau/méthanol avec proportion 60/40 en volumique) pendant 30 min, puis rincés par débordement avec un mélange eau/méthanol. Les échantillons sont ensuite examinés à l'œil et en microscopie optique. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.52.

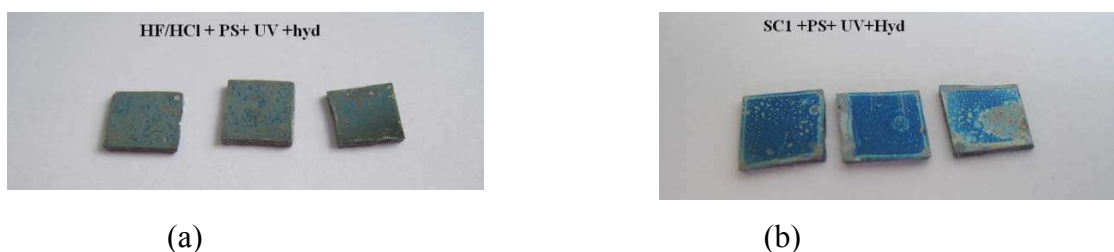


Figure II.52 : Images des échantillons de PS déposés sur des substrats traités HF/HCl et SC1 après irradiation aux rayonnements UV à 254 nm pendant 4 heures et immersion dans la solution d'hydrolyse pendant 30 minutes

Les films déposés sur des substrats traités par HF/HCl sont très dégradés comme le

montrent la figure II.52a et II.53b. La surface des films est abîmée bien qu'il n'y ait pas de décollement des films. Cette dégradation ne pouvant pas provenir de la dégradation du PS, elle est à relier à l'attaque de la surface du silicium.

Les films déposés sur des substrats traités par SC1 sont moins dégradés comme le montrent les figures II.52b et II.53d.

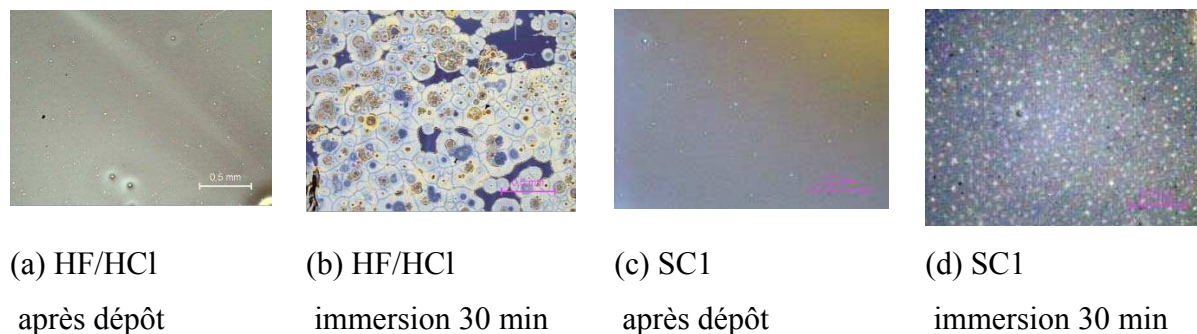


Figure II.53 : Images de microscopie optique de films de PS déposés sur des substrats traités HF/HCl et SC1 après dépôt et après 30 minutes d'immersion dans la solution d'hydrolyse

Conclusion : Les films déposés sur substrat SC1 résistent mieux à l'immersion dans la solution d'hydrolyse que ceux déposés sur HF/HCl.

II.3.3.3. Optimisation du temps d'hydrolyse d'un film de PS-PLA

Des films de PS-PLA de 100 nm d'épaisseur sont préparés par spin-coating sur des substrats traités SC1, exposés au THF pendant 3 heures, irradiés pendant 4 heures aux UV à 254 nm, puis hydrolysés avec une solution NaOH 0,5 M pendant des temps variant de 5 à 30 minutes. Les films poreux sont ensuite imprégnés de précurseurs inorganiques et calcinés à 450°C pendant 10 minutes. Le fait d'obtenir une réplique indique que l'hydrolyse permet d'obtenir une porosité débouchant sur la surface du substrat. La figure II.54 présente les images MEB des interfaces substrat/réplique inorganique obtenues après différents temps d'hydrolyse.

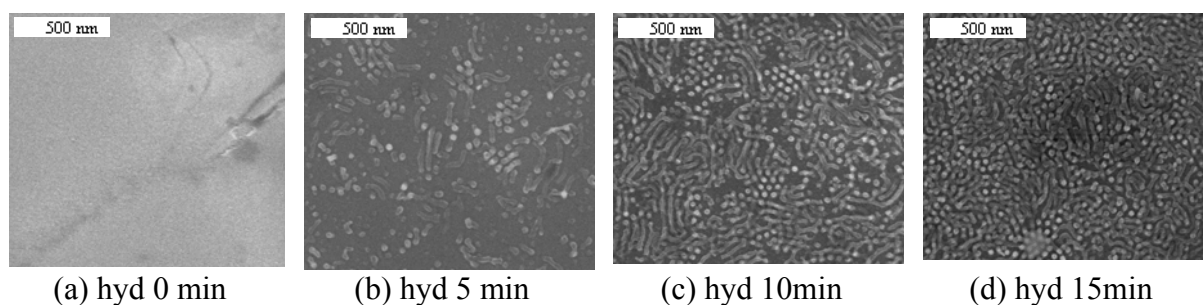


Figure II.54 : Images MEB des répliques de SiO₂ obtenues à partir des films de PS-PLA après différents temps d'hydrolyse (hyd = hydrolyse)

Comme la montre la figure II.54, le film sans hydrolyse ne permet pas d'obtenir une réplique. Après 5 minutes d'hydrolyse, on obtient une réplique qui semble incomplète. Après des temps de 10 et 15 minutes d'hydrolyse, on obtient une réplique complète. Les domaines de PLA sont hydrolysés jusqu'à l'interface substrat/film. Des temps d'hydrolyse plus longs entraînent une dégradation du substrat.

Une hydrolyse de 10 minutes a été testée sur des films de PS-PLA déposés soit sur des substrats traités HF/HCl, soit sur des substrats traités SC1, puis exposés au THF pendant des temps variant de 0 à 8 heures. Tous les films restent attachés à la surface. Des répliques inorganiques ont été préparées dans certains cas et sont montrées dans le chapitre II.2.2.

Conclusion : On retient 10 minutes d'hydrolyse pour extraire les domaines PLA dans un film de PS-PLA de 100 nm d'épaisseur.

II.3.4 Conclusion

Après dépôt, les films de copolymères à blocs présentent tous une séparation de phase à l'échelle nanométrique et sont tous désorganisés sur l'ensemble de la couche, quels que soient le substrat, l'épaisseur ou le mode de dépôt. Cependant, une analyse des images AFM des films après dépôt permet de mettre en évidence un certain nombre de différences entre les films. Après spin-coating, le % d'aire de domaines 1D est légèrement plus faible pour les substrats SC1 que pour les substrats HF/HCl quelle que soit l'épaisseur. Le plus grand % d'aire de domaines 1D (49%) est obtenu pour une épaisseur de film de 150 nm. L'observation des répliques inorganiques des réseaux poreux obtenues à partir de films de copolymères après dépôt indique que les traitements HF/HCl et SC1 entraînent la formation d'une interface constituée à la fois de PS et de PLA. Les films déposés par dip-coating conduisent à un pourcentage d'aire de cylindres 1D plus faible que ceux des films obtenus par spin-coating (au moins deux fois plus faible).

L'exposition aux vapeurs de solvant permet une réorganisation des films de PS-PLA. Un solvant neutre tel que DCE ($\chi_{PS/DCE}$ et $\chi_{PLA/DCE} < 0,5$) ne permet pas de réorganiser les films de PS-PLA avec des cylindres perpendiculaires à la surface mais entraîne une ségrégation préférentielle du PLA à la surface. L'utilisation de THF, qui est plus sélectif du PS conduit quant à elle à une réorganisation du film avec des cylindres perpendiculaires à la surface et arrangés de façon hexagonale puis à la formation de cylindres parallèles à la surface. La cinétique de réorganisation des films de PS-PLA en surface dépend de la nature

du substrat. Elle est plus rapide pour un substrat HF/HCl que pour un substrat SC1. Ceci peut être relié à la structuration initiale du film qui présente plus de domaines 1D pour HF/HCl que SC1. Pour un substrat HF/HCl, l'interface évolue plus rapidement que la surface vers une morphologie constituée de cylindres parallèles. Pour un substrat SC1, l'évolution de la surface et de l'interface sont simultanées avec une interface qui passe très légèrement plus rapidement avec des cylindres parallèles que la surface.

La cinétique de réorganisation dépend également de l'épaisseur du film et de son mode de préparation. Pour les épaisseurs très faibles (< 1 distance périodique), on n'obtient pas des cylindres perpendiculaires et ce quel que soit le temps d'exposition aux vapeurs de THF. Pour les films plus épais, le pourcentage d'aire de domaines 1D augmente quand le temps d'exposition aux vapeurs de THF augmente et passe un maximum.

Sous irradiation UV avec une longueur d'onde adéquate de $\lambda = 254$ nm pendant 4h, une couche mince de PS est greffé sur le substrat du silicium et ce quel que soit le traitement du substrat. La résistance du film sous hydrolyse est meilleure pour des substrats traités SC1 que pour les substrats traités HF/HCl. Un temps de 10 minutes est suffisant pour éliminer les domaines de PLA en totalité des films de PS-PLA de 100 nm et permet de ne pas dégrader le substrat.

Les conditions qui permettent d'obtenir une structuration optimale du film de PS-PLA avec des cylindres perpendiculaires à la surface, à l'interface et dans tout le film et organisés de façon hexagonale sont les suivantes : substrat de type SC1, spin-coating, épaisseur entre 100 et 150 nm, exposition aux vapeurs de THF suivant un temps qui dépend des conditions d'exposition, irradiation UV ($\lambda = 254$ nm pendant 4 heures) et hydrolyse avec une solution de NaOH 0,5 M pendant 10 minutes et rinçage par débordement. Il faut noter que le substrat SC1 doit être utilisé immédiatement après préparation à cause de son vieillissement.

II.4 Optimisation des conditions de préparation de masques poreux à base de PS-PMMA

Après avoir réussi à fabriquer des masques polymères poreux à partir de copolymères à blocs PS-PLA après réorganisation par exposition aux vapeurs de THF et extraction sélective de domaine de PLA par hydrolyse basique, des copolymères à blocs commerciaux ont également été testés. Le PS-PMMA malgré une valeur de χ_N plus faible a été étudié car le PMMA peut être extrait sélectivement par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique.

II.4.1. Etude de la morphologie après dépôt

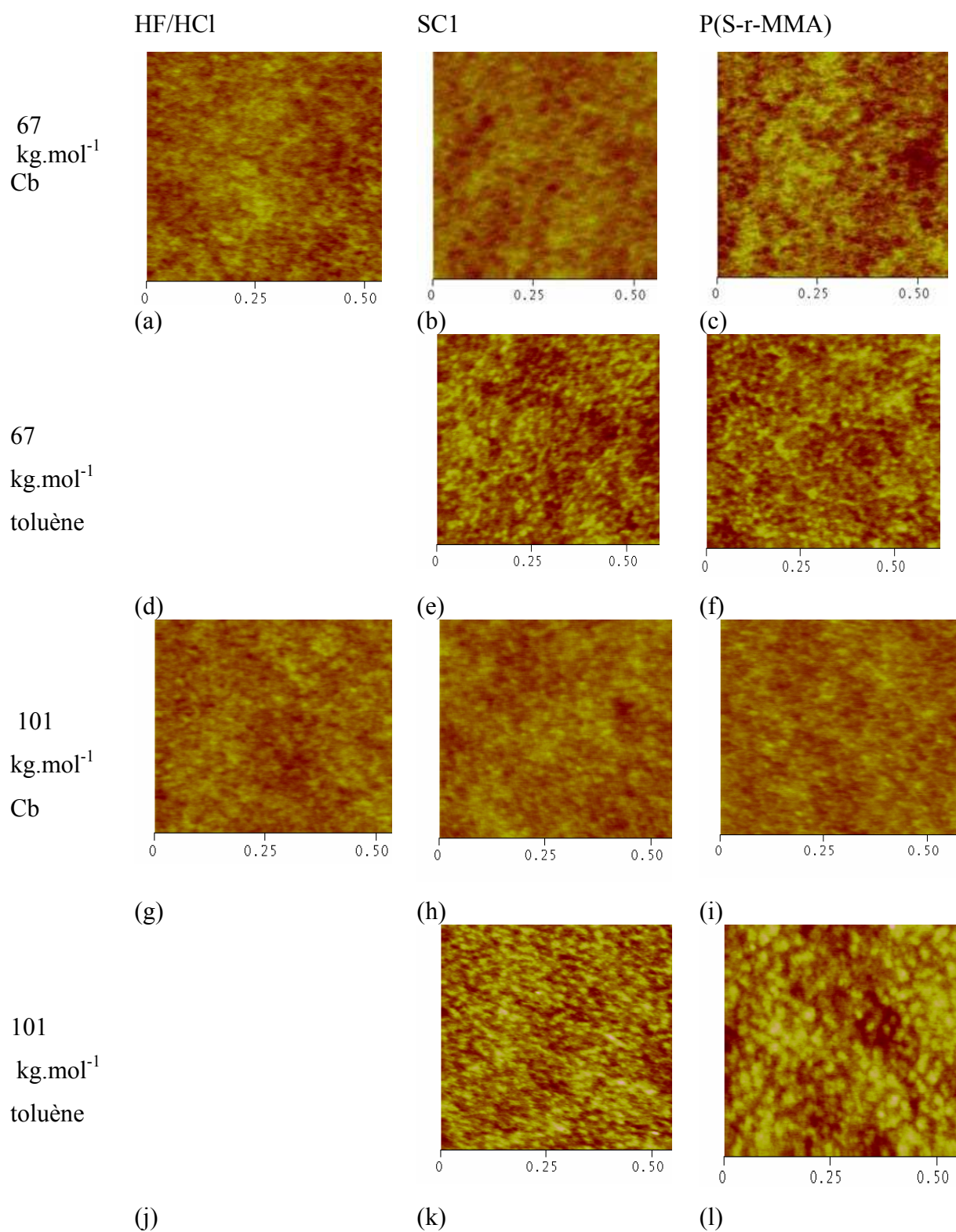


Figure II.55 : Images AFM des films de PS-PMMA (67 kg.mol⁻¹ et 101 kg.mol⁻¹) après dépôt par spin-coating à partir de solutions à 20 mg/mL dans le chlorobenzène (Cb) ou dans le toluène sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et sur le substrat greffé P(S-r-MMA)

Deux copolymères à blocs PS-PMMA ($67 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont déposés par spin-coating à partir de solutions à 20 mg/mL dans le chlorobenzène ou le toluène sur des substrats traités HF/HCl, SC1 et des substrats sur lesquels sont préalablement greffés un copolymère statistique (P(S-r-MMA)). L'épaisseur ces films est environ de 60 nm si le solvant de dépôt est le chlorobenzène et 76 nm si la solution de dépôt est à base de toluène. Ceci est relié à la différence de vitesse d'évaporation des deux solvants. Plus le solvant s'évapore vite, plus le film est épais (ref chapitre II.2.2.1). Les images AFM de la surface de ces films sont présentées dans la figure II.55.

Les images AFM de ces films sont très difficiles à interpréter et ce quelles que soient les conditions d'obtention des images en mode tapping (pour différents rapports entre l'amplitude restreinte et l'amplitude libre) aussi bien pour les images en hauteur que pour les images en contraste de phase. On n'observe pas de structuration visible sur la surface lorsque le dépôt est effectué à partir de solutions dans le chlorobenzène. Cependant, avec la solution de toluène, le contraste est meilleur, les domaines discrets sont plus visibles et leur taille est plus importante pour PS-PMMA $101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (20 nm).

Des répliques de films PS-PMMA de $101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont réalisées après dépôt par élimination du PMMA, imprégnation du film poreux par des précurseurs inorganiques et calcination. Pour éliminer le PMMA, les films sont irradiés 60 heures à 254 nm (puissance de la lampe de $0,10 \text{ mJ/s}$), rincés à l'acide acétique concentré pendant 20 min et rincés par l'eau distillée. Les images MEB de ces répliques sont présentées dans la figure II.56.

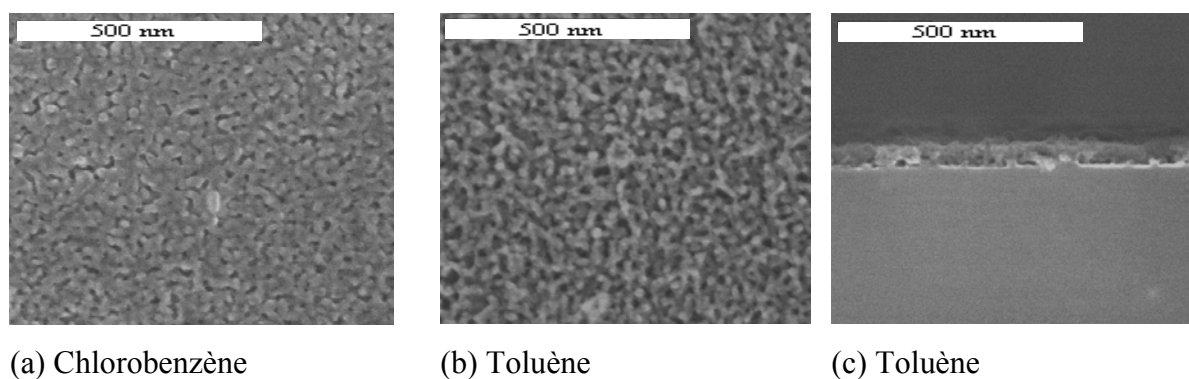


Figure II.56 : Images MEB de répliques de films de PS-PMMA $101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ déposés par spin-coating à partir de solutions à 20 mg/mL dans le chlorobenzène ou dans le toluène, après extraction des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique

L'observation de la réplique confirme la capacité d'extraction sélective des domaines de PMMA par le protocole présenté ci-dessus.

Ces images indiquent qu'après dépôt, le film est micro-séparé et désorganisé avec des domaines de PMMA dans une matrice de PS, contrairement aux observations faites par MEB par Aissou et al. [Aissou, 2007]. Il n'existe pas de différence visible entre la réplique obtenue après dépôt à partir d'une solution de chlorobenzène et celle obtenue après dépôt à partir d'une solution de toluène. L'AFM ne nous semble donc pas un outil adapté à l'observation de films de PS-PMMA après dépôt, dans la mesure où l'organisation morphologique des films est différente de celle observée à la surface par AFM

II.4.2 Optimisation des conditions d'exposition aux vapeurs de solvant et des conditions de dégradation sélective du PMMA

Généralement, la réorganisation des films de PS-PMMA est effectuée par des recuits thermiques sous vide à des températures de 170°C et pendant des temps variant de 24 à 72 heures [Xu, 2001 ; Aissou, 2009]. Cette méthode a été testée. Une image AFM d'un film après recuit thermique à 170°C pendant 48 heures est présentée dans la figure II.57. Les cylindres de PMMA sont organisés de façon hexagonale à la surface du film. Cependant, ces conditions sont contraignantes. Il nous a paru intéressant d'essayer de réorganiser ces films par exposition aux vapeurs de solvant, d'autant plus que cette méthode est peu utilisée.

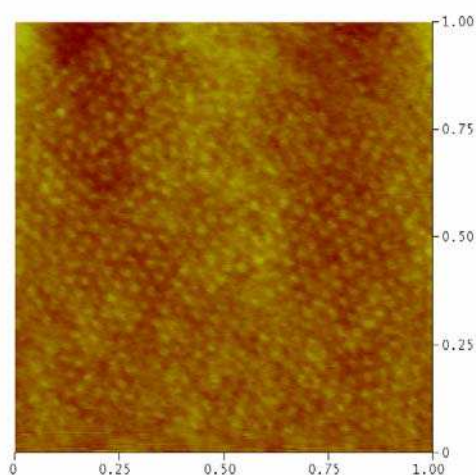


Figure II.57 : Image AFM d'un film de PS-PMMA déposé sur un substrat P(S-r-MMA) après recuit thermique sous vide à 170°C pendant 24 heures

Selon les critères de choix du solvant d'exposition présentés dans la partie II.1.5 et les résultats de la réorganisation des films de PS-PLA après exposition aux vapeurs de THF et de DCE, le THF est également choisi comme solvant d'exposition pour réorganiser les films de PS-PMMA ($\chi_{\text{THF/PMMA}} = 0,68$, $\chi_{\text{THF/PS}} = 0,14$).

a. Condition de l'exposition aux vapeurs de THF

Comme exposé dans le chapitre précédent, les conditions expérimentales (température,

temps) jouent un rôle fondamental. Nous avons étudié l'influence du dispositif expérimental utilisé.

a.1 volume du dessiccateur d'exposition

Trois types de dessiccateurs avec des volumes différents (volumes de 150 mL, 750 mL et 1250 mL) ont été utilisés pour exposer les films de PS-PMMA ($101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) préparés à partir d'une solution de dépôt à 20 mg/mL dans le toluène. L'épaisseur de ces films est de 76 nm. La distance entre l'échantillon et le solvant ($d = 1 \text{ cm}$) et le volume de solvant (15 mL) sont identiques dans tous les cas. Les images AFM obtenues après exposition aux vapeurs de THF sont présentées dans la figure II.58.

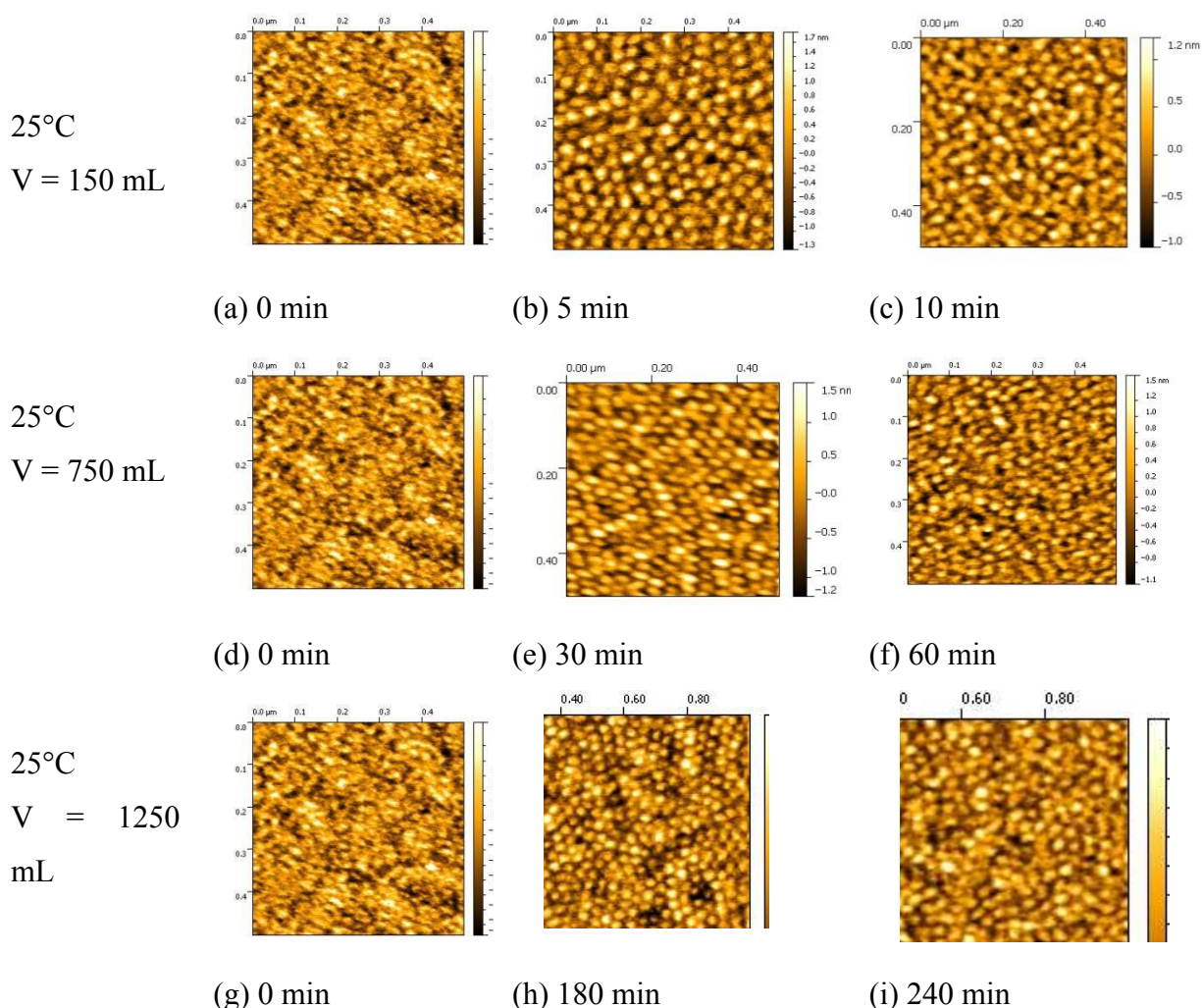


Figure II.58 : Images AFM de films de PS-PMMA ($101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) déposés sur substrats P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF

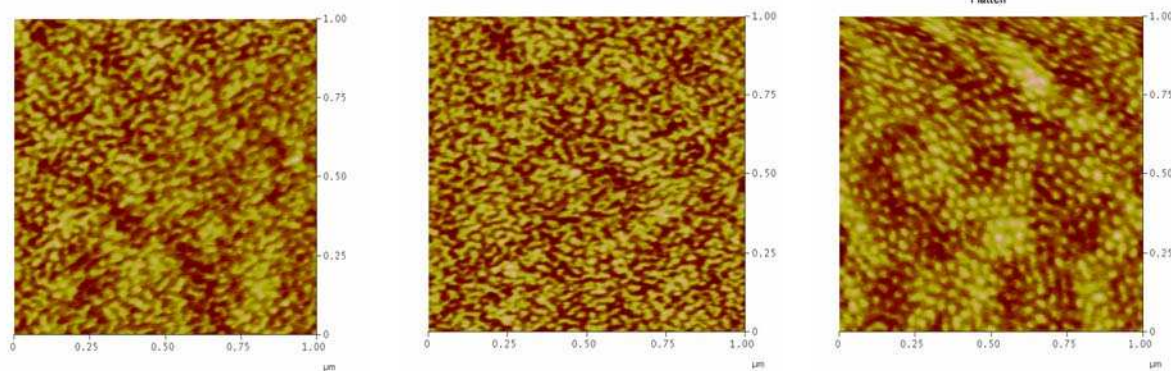
Selon le volume du dessiccateur, le temps d'exposition pour obtenir une organisation

avec des cylindres perpendiculaires arrangés de façon hexagonale est différent. Cette organisation est obtenue après 5 minutes pour $V = 150$ mL, après 30 minutes pour $V = 750$ mL et après 2 heures pour $V = 1250$ mL. Pour des temps supérieurs, une structure plus désorganisée est observée.

Conclusion : La cinétique de réorganisation dépend du volume du dessiccateur. Plus le dessiccateur est petit, plus la cinétique est rapide.

a.2 Position de l'échantillon au dessus du solvant.

Un dessiccateur avec un volume de 150 mL a été utilisé pour exposer les films de PS-PMMA (101 kg.mol^{-1}) préparés à partir d'une solution de dépôt à 20 mg/mL dans le toluène et déposés sur P(S-r-MMA). L'épaisseur de ces films est de 76 nm . Le volume du solvant varie de 5 à 15 mL et par conséquent la distance entre l'échantillon et le solvant varie de 1 à 10 mm. Les images AFM obtenues après exposition pendant 5 minutes aux vapeurs de THF sont présentées dans la figure II.59. La réorganisation après exposition au THF dépend de la distance entre le solvant et le film. Plus la distance est faible, plus la cinétique de réorganisation est rapide. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus sur des films de PS-PLA.



(a) $D = 10 \text{ mm}$

(b) $D = 5 \text{ mm}$

(c) $D = 1 \text{ mm}$

Figure II.59 : Images AFM des films de PS-PMMA (101 kg.mol^{-1}) après 5 minutes d'exposition aux vapeurs de THF avec différentes distances entre l'échantillon et la surface du solvant

b. Influence du temps d'exposition aux vapeurs de THF et influence de la nature du substrat

PS-PMMA 101 kg.mol⁻¹:

Les films sont préparés à partir d'une solution de PS-PMMA (101 kg.mol⁻¹) à 20 mg/mL dans le chlorobenzène et déposés sur des substrats HF/HCl, SC1, P(S-r-MMA). L'épaisseur des films est de 76 à 80 nm. Les expositions aux vapeurs de THF sont réalisées dans dessiccateur de volume 150 mL pendant des temps variant de 5 à 20 minutes.

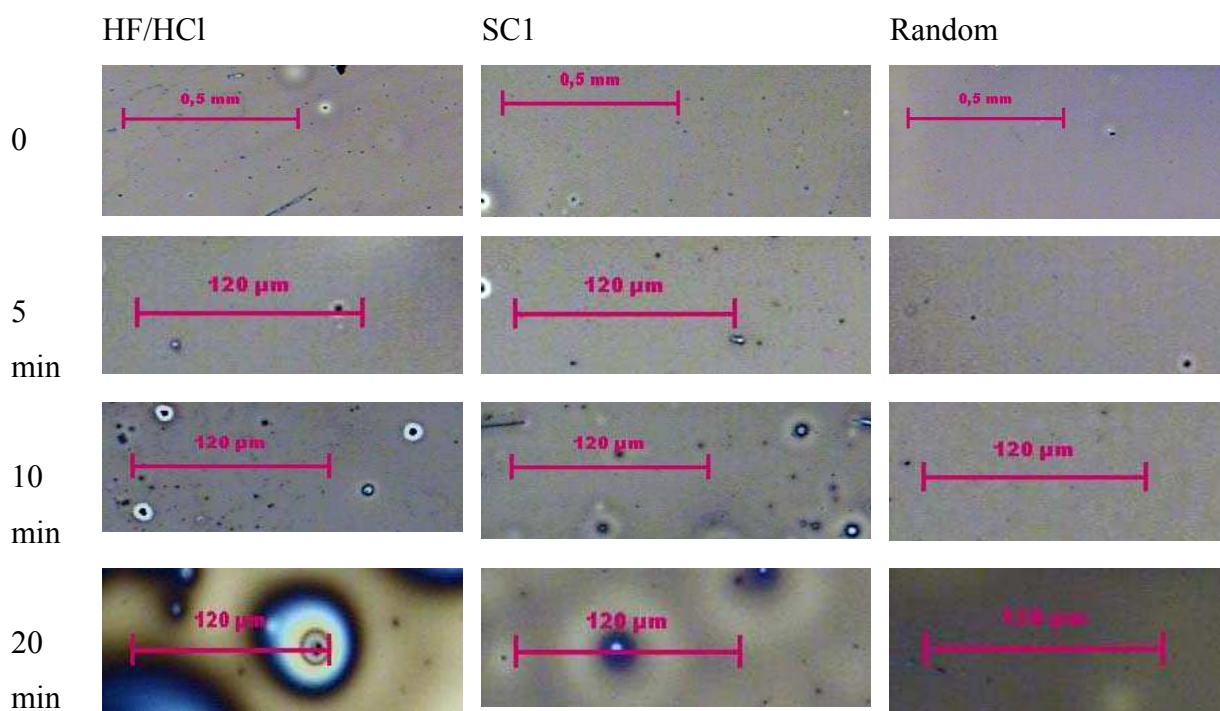


Figure II.60 : Images de microscopie optique de films de PS-PMMA déposés sur des substrats silicium traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 20 minutes

La figure II.60 présente les images en microscopie optique des films de PS-PMMA déposés sur des substrats de silicium traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) avant et après exposition aux vapeurs de THF.

Après dépôt et après 5 min d'exposition au THF, les films sont homogènes. Des phénomènes de démixtion ou démouillage sont observés après 20 min d'exposition pour tous les types de substrats ou après 10 min d'exposition avec les substrats HF/HCl et SC1.

Les images AFM des surfaces de ces films sont présentées dans la figure II.61. Après 5 minutes, les films présentent une structuration avec des cylindres perpendiculaires et arrangés de façon hexagonale quel que soit le type de substrat. Pour des temps plus longs, on observe une désorganisation du film.

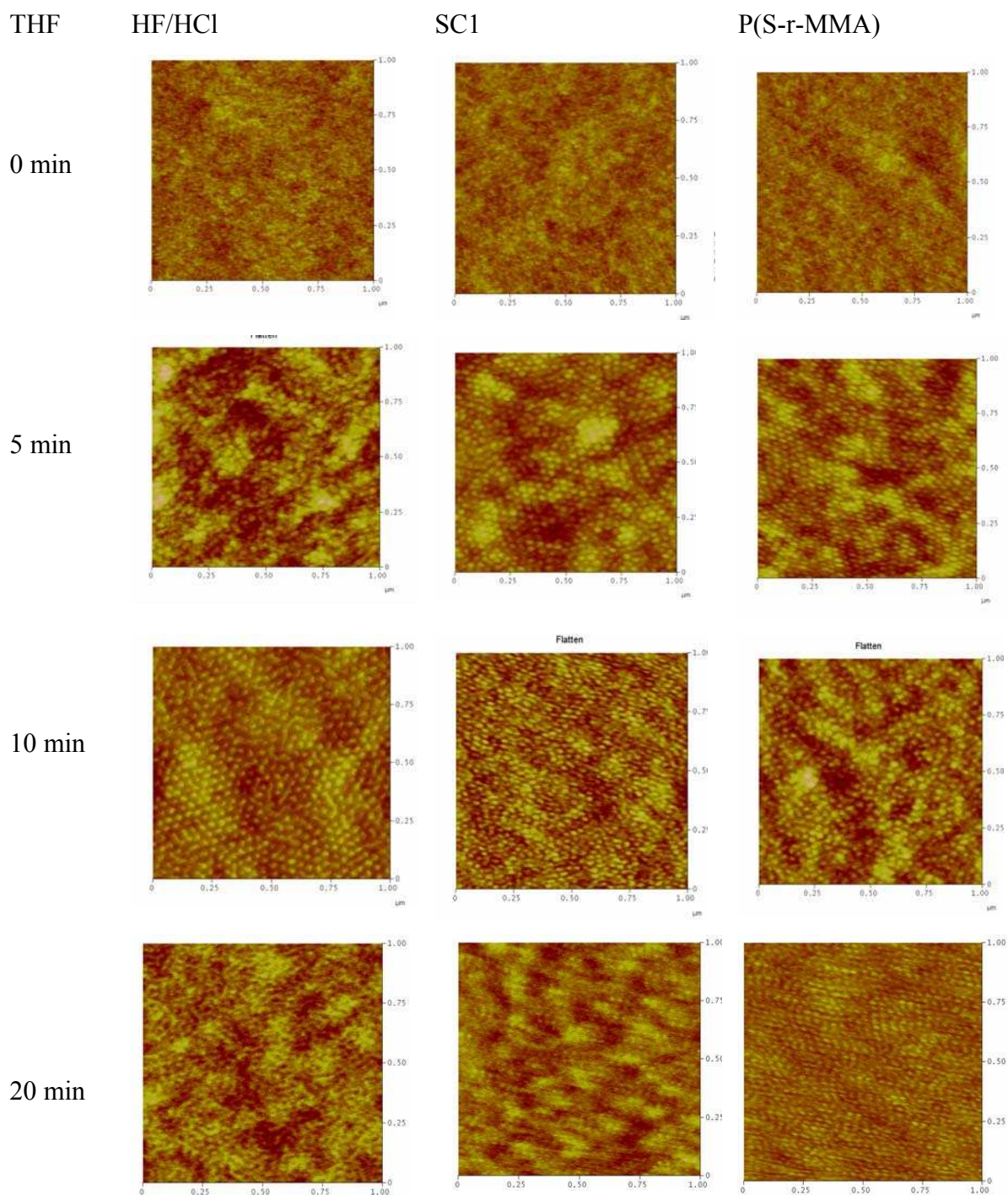


Figure II.61 : Images AFM des films de PS-PMMA déposés sur substrats de silicium traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 20 minutes.

Ces films sont irradiés ensuite à 254 nm pendant 60 heures (puissance de la lampe de 0,10 mJ/s), rincés à l'acide acétique concentré pendant 20 min et rincés à l'eau distillée. La figure II.61 présente les images AFM de ces films.

Le protocole utilisé ici permet l'extraction sélective du PMMA. On confirme à l'analyse des

images que tous les films présentent en surface une morphologie avec des cylindres de PMMA perpendiculaires à la surface. Aucune structuration parallèle n'est observée.

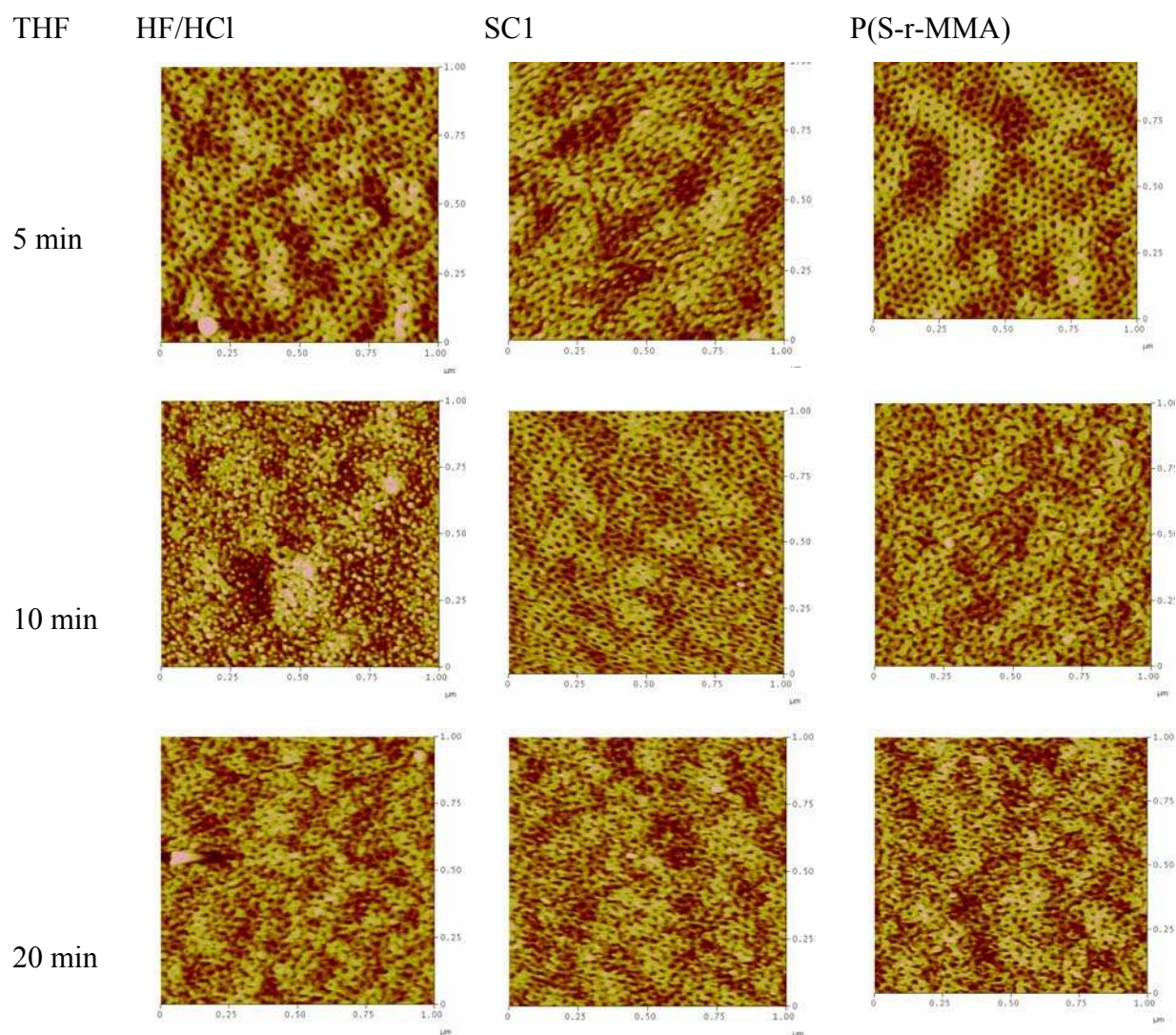


Figure II.62 : Images AFM des films poreux de PS obtenus à partir de films de PS-PMMA déposés sur substrat de silicium traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF et après extraction des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique.

PS-PMMA 67 kg.mol⁻¹

Des films de PS-PMMA (67 kg.mol⁻¹) sont déposés sur un substrat P(S-r-MMA) à partir d'une solution à 20mg/mL dans le chlorobenzène. L'épaisseur des films est environ de 60 nm. Ils sont exposés aux vapeurs de THF dans un dessiccateur de volume 1250 mL. La figure II.63 présente les images AFM après des temps d'exposition variant de 0 à 16 heures à 25°C. Après 2 heures, le film présente une structuration avec des cylindres perpendiculaires et

arrangés de façon hexagonale. Pour des temps plus longs, on observe une désorganisation du film.

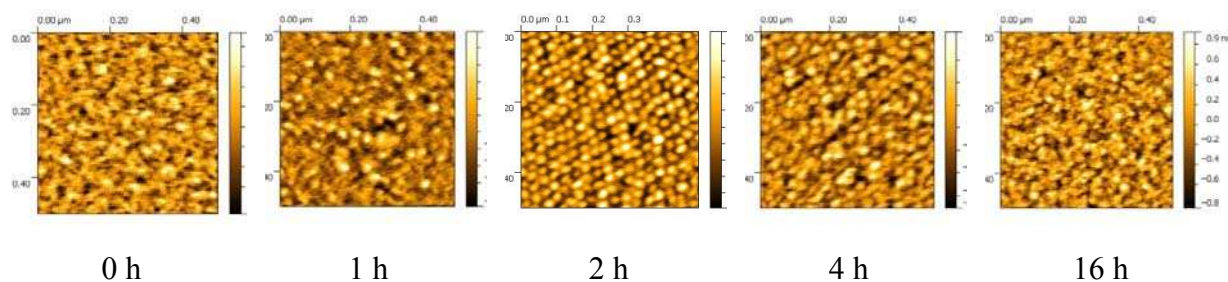


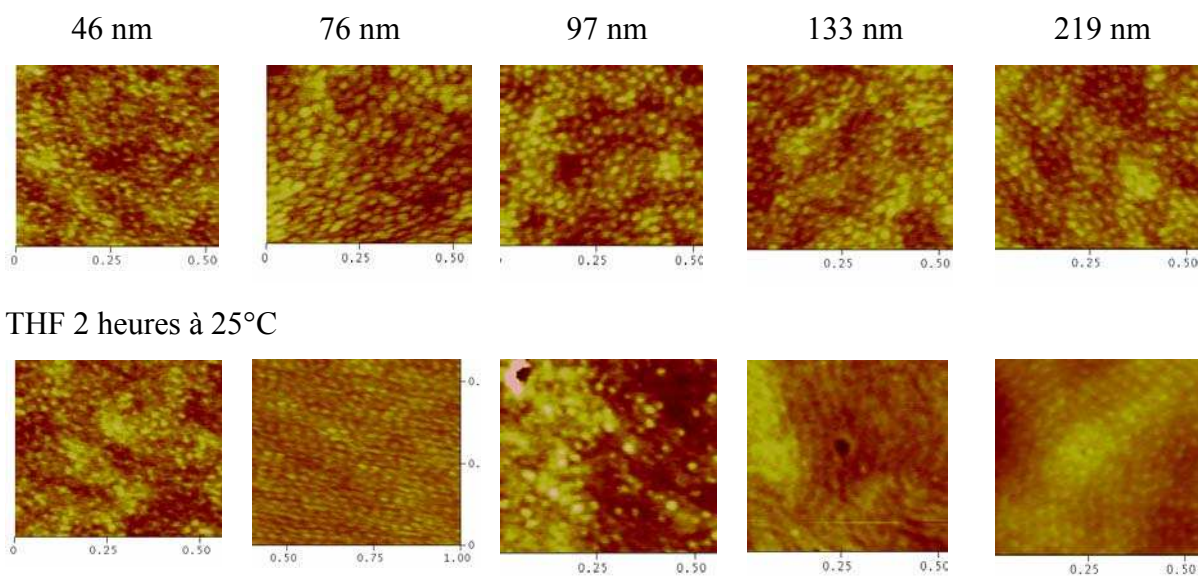
Figure II.63 : Images AFM des films de PS-PMMA ($67 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) déposés sur un substrat P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF pendant des temps variant de 0 à 16 heures dans un dessiccateur de volume 1250mL

Conclusion : L'exposition aux vapeurs de THF de films de PS-PMMA d'épaisseur comprise entre 60 et 70 nm conduit à une structuration du film avec des cylindres perpendiculaires et arrangés de façon hexagonale quel que soit le type de substrat pour les copolymères PS-PMMA $67 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour des temps plus longs, on observe une désorganisation du film. Aucune structuration avec des cylindres parallèles n'est observée dans ce cas.

c. Influence de l'épaisseur

Des films de PS-PMMA ($67 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont déposés sur un substrat P(S-r-MMA) à partir d'une solution à 20 mg/mL dans le toluène par spin-coating avec des vitesses de rotation variables. La figure II.64 présente la surface des films après exposition au THF dans un dessiccateur de volume 1250mL.

Après exposition au THF pendant 2 heures, les films les moins épais (46 et 76 nm), présentent des phénomènes de démixion et démouillage. De plus, les films ne sont pas très bien organisés. Un temps d'exposition plus long conduit à une moins bonne organisation. Pour les films plus épais (97 à 219 nm), les films sont homogènes et mieux organisés après un temps d'exposition de 2 heures avec des cylindres perpendiculaires à la surface du film. Un temps d'exposition de 4 heures conduit dans ce cas à une structuration de la surface avec des cylindres parallèles à la surface.



THF 4heures à 25°C

Figure II.64 : Images AFM de films de PS-PMMA d'épaisseurs différentes après 2 heures et 4 heures d'exposition aux vapeurs de THF

Des répliques de films PS-PMMA (67 kg.mol^{-1}) de 133 nm après 2 et 4 heures d'exposition au THF sont réalisées. Les images MEB de ces répliques sont présentées dans la figure II.65.

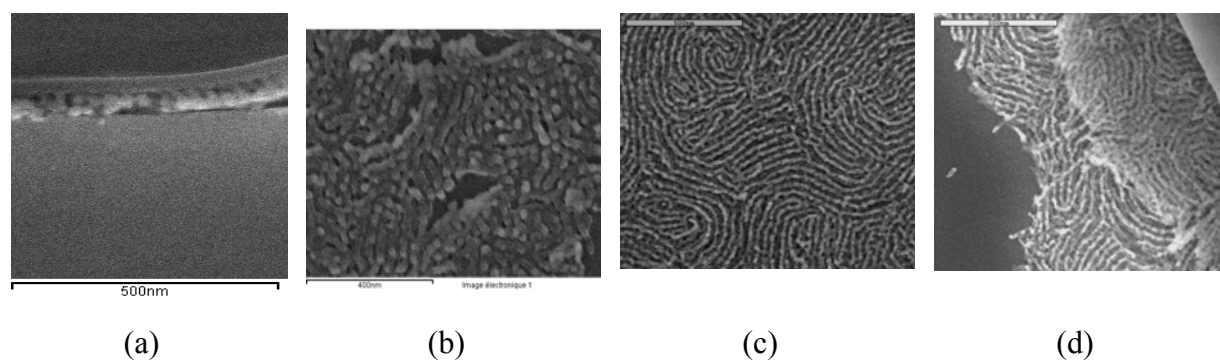


Figure II.65 : Images MEB des répliques de films de PS-PMMA (67 kg.mol^{-1}) de 133 nm après 2 heures (a, b) et 4 heures (c, d) d'exposition au THF.

Comme dans le cas du PS-PLA, une structuration perpendiculaire à la surface (figure II.64) peut être parallèle à l'interface substrat/film comme le montre la figure II.65 a et b.

Lorsque le film est structuré avec des cylindres parallèles, plusieurs couches de cylindres superposés sont observées selon l'épaisseur du film (figure II.65 c,d).

Conclusion : La structuration des films de PS-PMMA après exposition aux vapeurs de THF dépend de l'épaisseur du film. Quel que soit le substrat, l'épaisseur du film et la masse molaire du PS-PMMA (67 ou 101 kg.mol⁻¹), une structuration perpendiculaire peut être obtenue après un certain temps d'exposition. Cependant, la structuration obtenue après des temps d'exposition plus longs dépend de l'épaisseur du film. Un film mince conduit à une désorganisation du film. Un film épais conduit à une structuration parallèle. La faible valeur de χ du PS-PMMA pourrait expliquer la transition ordre/désordre lors de l'exposition aux vapeurs de solvant.

II.4. 3 Conclusion

Après dépôt, le film de PS-PMMA est micro-séparé et désorganisé avec des domaines de PMMA dans une matrice de PS bien que l'AFM ne révèle pas de séparation de phase.

Le film de PS-PMMA se réorganise après exposition au THF : comme dans le cas des films de PS-PLA, la cinétique de réorganisation dépend du volume du dessiccateur, de la distance entre le solvant et le film.

La structuration des films de PS-PMMA après exposition aux vapeurs de THF dépend de l'épaisseur du film. Quels que soient le substrat, l'épaisseur du film et la masse molaire du PS-PMMA (67 ou 101 kg.mol⁻¹), une structuration perpendiculaire peut être obtenue après un certain temps d'exposition. Cependant, la structuration obtenue après des temps plus longs dépend de l'épaisseur du film. Un film d'épaisseur comprise entre 60 et 80 nm conduit à une désorganisation du film. Un film plus épais conduit à une structuration parallèle. La faible valeur de $\chi_{\text{PS-PMMA}}$ pourrait expliquer la transition ordre/désordre lors de l'exposition aux vapeurs de solvant.

L'observation de la réplique confirme la capacité d'extraction sélective des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique.

II.5. Conclusion du chapitre 2

Grace à des choix judicieux et à un contrôle des paramètres expérimentaux du procédé de préparation, des masques polymère poreux avec une porosité orientée perpendiculairement à la surface, à l'interface et dans tout le film et arrangée de façon hexagonale à partir de films minces de copolymères à blocs de PS-PLA et PS-PMMA ont pu être élaborés.

L'utilisation de plusieurs techniques de caractérisation (AFM combinée à une analyse d'images, analyse MEB de répliques de systèmes poreux, ellipso-porosimétrie) ont permis d'avoir une connaissance plus complète de ces systèmes (morphologie de la surface et de l'interface substrat/film).

Références

| | |
|-------------------|--|
| [Aissou, 2007] | K. Aissou , M. Kogelschatz , T. Baron, P. Gentile, <i>Self-assembled block polymer templates as high resolution lithographic masks</i> , Surface Science, 2007, 601, 2611–2614 |
| [Aissou, 2009] | K. Aissou, M. Kogelschatz, T. Baron, Self-assembling study of a cylinder-forming block copolymer via a nucleation–growth mechanism, Nanotechnology 20, 2009, 095602-095611 |
| [Angermann, 2004] | H. Angermann, W. Henrion M. Rebien, A. Röseler, <i>Wet-chemical preparation and spectroscopic characterization of Si interfaces</i> , Applied Surface Science, 2004, 235, 322-339 |
| [Angermann, 2008] | H. Angermann, <i>Passivation of structured p-type silicon interfaces: Effect of surface morphology and wet-chemical pre-treatment</i> , Applied Surface Science, 2008, 254, 8067-8074 |
| [Bates, 2005] | Frank S. Bates, <i>Network Phases in Block Copolymer Melts</i> , MRS Buletin, 2005, 30, 525-532 |
| [Baudrant, 2003] | Baudrant, <i>Caractérisation et nettoyage du silicium, Caractérisation physico-chimique et nettoyage par voie humide</i> , Hermes Science Publications, 2003 |
| [Boker, 2001] | A. Boker , A. H. E. Muller, G. Kraush, <i>Nanosopic surface patterns from functional ABC triblock copolymers</i> , Macromolecules, 2001, 34(21), 7570-7572 |
| [Brinker, 1991] | J. Bang, J. Bae, P. Löwenhielm, C. Spiessberger, S. A. Given-Beck, T. P. Russell, C. J. Hawker, <i>Facile routes to patterned surface neutralization layers for block copolymer lithography</i> , Advanced Materials, 2007,19, 4552-4557 |
| [Chen, 2004] | Y. Chen, H. Huang, Z. Hu, T. He, <i>Lateral Nanopatterns in Thin Diblock Copolymer Films Induced by Selective Solvents</i> , Langmuir, 2004, 20, 3805-3808 |
| [Chen, 2007] | D. Chen, Y.Gong, H. Huang, T. He, <i>Competition of Lamellar Orientation in Thin Films of a Symmetric Poly(styrene)-b-poly(L-lactide) Diblock Copolymer in Melt State</i> , Macromolecules, 2007, 40, |

| | |
|-------------------|---|
| | 6631-6637 |
| [Crossland, 2010] | E. J. W. Crossland, S.Ludwigs, M.Hillmyerd, U. Steiner, <i>Control of gyroid forming block copolymer templates: effects of an electric field and surface topography</i> , <i>Soft Matter</i> , 2010, 6, 670–676 |
| [Dirany, 2009] | M. Dirany, <i>Films minces auto-organisés à base de copolymères à blocs de type PS-PLA</i> , thèse université d'Orléans, 2009 |
| [Evgeny, 2011] | Evgeny V. Rebrova, J.C. Schouten, <i>Limiting withdrawal rate and maximum film thickness during dip-coating of titania sols onto a Si substrate</i> , <i>Chemical Engineering and Processing: Process Intensification</i> 2011, 50 (10), 1063–1068 |
| [Fang, 2008] | H.W. Fang, K.Y. Li, T.L. Su, T. C.K. Yang, J.S.Chang, P.L. Lin, W.C. Chang, <i>Dip-coating assisted polylactic acid deposition on steel surface: Film thickness affected by drag force and gravity</i> , <i>Materials Letters</i> , 2008, 62, 3739–3741 |
| [Farrell, 2008] | R. Farrell, J. P.F. Charpin, V. Crega, J. P. Gleeson, M. Hayes, W. Lee, S. B.G. O'Brien, M. Vynnycky, <i>Spin-coating on nanoscale topography and phase separation of diblock copolymers</i> , CRANN Industry representative, 2008 |
| [Faustini, 2010] | M. Faustini, B. Louis, P.A. Albouy, M. Kuemmel, D. Grosso, <i>Preparation of Sol–Gel Films by Dip-Coating in Extreme Conditions</i> , <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2010, 114 (17), 7637–7645 |
| [Grozea, 2011] | C. M. Grozea, I. T. S. Li, D. Grozea, G. C. Walker, <i>Microdomain Orientation of Diblock Copolymer Ultrathin Films Solvent Annealed at Low Temperatures</i> , <i>Macromolecules</i> , 2011, 44, 3901-3909 |
| [Guo, 2006] | Guo, J. Rzayev, T.S. Bailey, A.S. Zalusky, R. Olayo-Valles, M.A. Hillmyer, <i>Nanopore and Nanobushing Arrays from ABC Triblock Thin Films Containing Two Etchable Blocks</i> , <i>Chem. Mater</i> , 2006, 18, 1719-1721 |
| [Hamley, 2009] | I.W. Hamley, <i>Ordering in thin films of block copolymers: Fundamentals to potential applications</i> , <i>Progress in Polymer Science</i> , 2009, 34, 1161-1210 |
| [Han, 2007] | I. Han, S. M. In, Y. H Park, Y. La, P. F. Wang, P. Nealey, Gopalan, |

| | |
|------------------|--|
| | <i>Photopatternable imaging layers for controlling block copolymer microdomain orientation</i> , <i>Advanced Materials</i> , 2007, 19, 4552-4557 |
| [Harrison, 2000] | C. Harrison, P. M. Chaikin, D.A. Huse, R.A. Register, D.H. Adamson, A. Daniel, et al, <i>Reducing substrate pinning of block copolymer microdomains with a buffer layer of polymer brushes</i> , <i>Macromolecules</i> , 2000, 33, 857-865 |
| [Helfand, 1982] | E. Helfand, Z. R. Wasserman, in <i>Developments in Block Copolymers</i> , edited by I. Goodman Elsevier, Vol. I, New York, 1982 |
| [Henton, 2005] | D. E. Henton, P.Gruber, J. Lunt, J.Randall, <i>Poly(lactic Acid Technology)</i> , Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, 2005, 16, 527-578 |
| [Ho, 2005] | R. M. Ho, W. H. Tseng, H. W. Fan, Y.W. Chiang, C.C. Lin, B. T. Ko, B.H. Huang, <i>Solvent-induced microdomain orientation in polystyrene-b-poly(L-lactide) diblock copolymer thin films for nanopatterning</i> , <i>Polymer</i> , 2005, 46, 9362–9377 |
| [Huang, 1998] | E. Huang, T.P Russel, C. Harrison, P.M. Chaikin, R. A. Register, C.J Hawker, J. Mays, <i>Using surface active random copolymers to control the domain orientation in diblock copolymer thin films</i> , <i>Macromolecules</i> , 1998, 31 (22), 7641-7650 |
| [In, 2006] | I. In, Y.H. La, S.M. Park, P. F. Nealey, P. Gopalan, <i>Side-chain-grafted random copolymer brushes as neutral surfaces for controlling the orientation of block copolymer microdomains in thin films</i> , <i>Langmuir</i> , 2006, 22, 7855-7860 |
| [Jeong, 2004] | U. Jeong; D.Y Ryu, D.H Khi, J.K Kim, T.P. Russell, <i>Enhancement in the Orientation of the microdomain in Block Copolymer Thin Films upon the Addition of homopolymer</i> , <i>Adv. Mater.</i> , 2004,16(6), 533-536 |
| [Ji, 2011] | S. Ji, C.C. Liu, W. Liao, A. L. Fenske, G. S. W. Craig, P. F. Nealey, <i>Domain Orientation and Grain Coarsening in Cylinder-Forming Poly(styrene-b-methyl methacrylate) Films</i> , <i>Macromolecules</i> , 2011, 44, 4291-4300 |
| [Joo, 2006] | W. Joo, M. S. Park, J. K. Kim, <i>Block Copolymer Film with Sponge-Like Nanoporous Structure for Antireflection Coating</i> , <i>Langmuir</i> , 2006, 22, 7960-7963 |

| | |
|---------------------|--|
| [Kim, 1998] | G. Kim, M. Libera, <i>Morphological Development in Solvent-Cast Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene (SBS) Triblock Copolymer Thin Films</i> , <i>Macromolecules</i> , 1998, 31, 2569-2577 |
| [Kim, 2003] | S.O. Kim, H.H. Solak, M.P. Stoykovich, N.J. Ferrier, J.J. de Pablo, P.F. Nealey, <i>Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates</i> , <i>Nature</i> , 2003, 424, 411-414 |
| [Knoll, 2002] | A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle, <i>Phase Behavior in Thin Films of Cylinder-Forming Block Copolymers</i> , <i>Physical Review Letters</i> , 2002, 89(3), 035501(1-4) |
| [Landau, 1942] | L. Landau, B. Levich, <i>Dragging of a liquid by a moving plate</i> , <i>Acta Physicochim. URSS</i> , 1942, 17, 42–54 |
| [Liu, 2010] | Y. Liu, Y. Gong, L. He, B. Xie, X. Chen, M. Han, G. Wang, <i>Formation of periodic nanoring arrays on self-assembled PS-b-PMMA film under rapid solvent-annealing</i> , <i>Nanoscale</i> , 2010, 2, 2065–2068 |
| [Mahbub Alam, 2010] | M. Mahbub Alam, Y.R. Lee, J. Y. Kim, W.G. Jung, <i>Fabrication of nanopatterns using block copolymer and controlling surface morphology</i> , <i>Journal of Colloid and Interface Science</i> , 2010, 348, 206-210 |
| [Mansky, 1997] | P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, <i>Controlling Polymer-Surface interactions with random Copolymer Brushes</i> , <i>Science</i> , 1997, 275, 1458 |
| [Mao, 2005] | H. Mao; M. A Hillmyer, <i>Nanoporous Polystyrene by Chemical Etching of Poly(ethylene oxide) from Ordered Block Copolymers PS-PEO</i> , <i>Macromolecules</i> , 2005, 38(9), 4038-4039 |
| [Matsen, 1997] | M. W. Matsena, F. S. Bates, <i>Block copolymer microstructures in the intermediate-segregation regime</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> , 1997, 106 (6), 2436-2488 |
| [Michel Cloitre] | M. Cloitre, <i>Matériaux polymères structures : Mélanges, alliages, copolymères à bloc</i> |
| [Mohajerani, 2007] | E. Mohajerani, F. Farajollahi, R. Mahzoon, S. Baghery, <i>Morphological and thickness analysis for PMMA spin-coated films</i> , |

| | |
|----------------------|---|
| | Jornal of optoelectronics and advanced materials, 2007, 9 (12), 3901-3906 |
| [Olayo-Valles, 2005] | R. Olayo-Valles, S. Guo, M. S. Lund, C. Leighton, M. Hillmyer, <i>Perpendicular Domain Orientation in Thin Films of Polystyrene-Polylactide Diblock Copolymers</i> , <i>Macromolecules</i> , 2005, 38, 10101-10108 |
| [Park, 2007] | S. M. Park, G. S. W. Craig, Y.H. La, H. H. Solak, P. F. Nealey, <i>Square Arrays of Vertical Cylinders of PS-b-PMMA on Chemically Nanopatterned Surfaces</i> , <i>Macromolecules</i> , 2007, 40, 5084-5094 |
| [Park, 2007b] | S. Park, J.Y. Wang, B. Kim, W. Chen, T. P. Russell, <i>Solvent-Induced Transition from Micelles in Solution to Cylindrical Microdomains in Diblock Copolymer Thin Films</i> , <i>Macromolecules</i> , 2007, 40(25),9059-9063. |
| [Park, 2009] | S.Park, B. Kim, J. Xu, T. Hofmann, B. M. Ocko, T. P. Russell, <i>Lateral Ordering of Cylindrical Microdomains Under Solvent Vapor</i> , <i>Macromolecules</i> , 2009, 42, 1278–1284 |
| [Peng, 2006] | J. Peng, <i>Morphologies in solvent-annealed thin films of symmetric diblock copolymer</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> 2006, 125, 064-702 |
| [Peng, 2007] | J. Peng, Y. Han, W. Knoll, D. H. Kim, <i>Development of Nanodomain and Fractal Morphologies in Solvent Annealed Block Copolymer Thin Films</i> , <i>Macromol. Rapid Commun.</i> , 2007, 28, 1422-1428 |
| [Peter, 2000a] | R. D. Peters, X. M. Yang, T. K. Kim, B. H. Sohn, P. F. Nealey, <i>Using self-assembled monolayers exposed to x-rays to control the wetting behavior of thin films of diblock copolymers</i> , <i>Langmuir</i> , 2000, 16, 4625-4631 |
| [Peter, 2000b] | R. D. Peters, X. M. Yang, Q. Wang, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, <i>Combining advanced lithographic techniques and self-assembly of thin films of diblock copolymers to produce templates for nanofabrication</i> , <i>Journal of Vacuum Science and Technology B</i> , 2000, 18, 3530-3534 |
| [Ryu, 2005] | D. Y. Ryu, K. Shin, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, T. P. Russell, <i>A generalized approach to the modification of solid surfaces</i> , <i>Science</i> , 2005, 308, 236-239 |
| [Ryu, 2007] | D. Y. Ryu, J.Y. Wang, K.A. Lavery, E. Drockemuller, S.K. Satija, C.J. |

| | |
|---------------------|--|
| | Hawker, T.P. Russell, <i>Surface modification with cross-linked random copolymers: minimum effective thickness</i> , <i>Macromolecules</i> , 2007, 40, 4296-4300 |
| [Sohn, 2002] | B.H. Sohn, S.H. Yun, <i>Perpendicular lamellae induced at the interface of neutral self-assembled monolayers in thin diblock copolymer films</i> , <i>Polymer</i> , 2002, 43, 2507-2512 |
| [Strawhecker, 2001] | K. E. Strawhecker, S. K. Kumar, <i>The Critical Role of Solvent Evaporation on the Roughness of Spin-Cast Polymer Films</i> , <i>Macromolecules</i> , 2001, 34, 4669-4672 |
| [Stuen, 2007] | K. O. Stuenkel, I. In, E. Han, J. A. Streifer, R. J. Hamers, P. F. Nealey, P. Gopalan, <i>Imaging layers for the directed assembly of block copolymer films: Dependence of the physical and chemical properties of patterned polymer brushes on brush molecular weight</i> , <i>Journal of Vacuum Science and Technology B</i> , 2007, 25, 1958-1962 |
| [To, 2004] | T. To, H. Wang, A.B. Djuris'ić, M.H. Xie, W.K. Chan, Z. Xie, C. Wu, S.Y. Tong, <i>Solvent dependence of the evolution of the surface morphology of thin asymmetric diblock copolymer films</i> , <i>Thin Solid Films</i> , 2004, 467, 59–65 |
| [Vayer, 2010] | M. Vayer, M. Hillmyer, M. Dirany, G. Thevenin, R. Erre, C. Sinturel, <i>Perpendicular orientation of cylindrical domains upon solvent annealing thin films of polystyrene-b-poly lactide</i> , <i>Thin solid films</i> , 2010, 518 (14), 3710-3715 |
| [Xu, 2001] | T. Xu, H.C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C.M. Stafford, T.P. Russell, <i>The influence of molecular weight on nanoporous polymer films</i> , <i>Polymer</i> , 2001, 42, 9091-9095 |
| [Xuan, 2004] | Y. Xuan, J. Peng, L. Cui, H. Wang, B. Li, Ya. Han, <i>Morphology Development of Ultrathin Symmetric Diblock Copolymer Film via Solvent Vapor Treatment</i> , <i>Macromolecules</i> , 2004, 37, 7301-7307 |
| [Yan, 2003] | M. Yan, B. Harnish, <i>A Simple Method for the Attachment of Polymer Films on Solid Substrates</i> , <i>Adv. Mater.</i> , 2003, 15, 3, 244-248 |

Chapitre III : Mélanges copolymères à blocs et homopolymères

Ce chapitre comporte quatre parties. La première partie présente une étude bibliographique des mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères. La deuxième partie est consacrée à l'étude de films de mélanges d'homopolymères. L'analyse de la localisation des homopolymères dans les films nous a permis d'appréhender la compatibilité des polymères entre eux et l'influence du substrat sur la morphologie de ces films. Dans la troisième partie, nous présenterons nos travaux concernant les films minces de mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères, avec en particulier l'étude du mélange PS-PMMA/PLA. Une discussion générale sur le comportement des mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères en fonction de la compatibilité des polymères entre eux est présentée en fin de ce chapitre.

III.1 Résumé de la littérature disponible sur les mélanges de copolymères et d'homopolymères

Comme déjà présenté, les copolymères à blocs sont souvent utilisés pour la fabrication de gabarits pour des applications en nanotechnologie en raison de leurs capacités d'auto-organisation en diverses nanostructures. Il a été démontré que la morphologie à l'échelle nanométrique et les tailles caractéristiques des systèmes à base de copolymères à blocs peuvent être contrôlées non seulement par la symétrie du copolymère à blocs, mais aussi par l'ajout d'homopolymères. Récemment, les mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères ont été étudiés dans ce but [Cho, 2009 ; Stuen, 2009].

Beaucoup d'études ont été consacrées aux mélanges de copolymères à blocs type A-B et d'homopolymères A ou B, d'un point de vue théorique [Matsen, 1995 ; Likhtman, 1997 ; Choksi, 2005] ou d'un point de vue expérimental avec des études de mélanges en volume (PS-PI+PS) [Winey, 1992], et sous forme de films minces en étudiant des mélanges de PS-PMMA/PMMA et/ou PS [Jeong, 2003 ; Peng, 2005 ; Stuen, 2009 ; Li, 2011 ; Kang, 2010], PS-PEO/PEO [Kim, 2004], PS-PB/PB [Guo, 2009], PS-PAA/PAA [Gamys, 2012] et PS-P2VP/PS [Mishra, 2009].

Dans un mélange classique de copolymère à blocs A-B et d'homopolymère B, l'ajout de l'homopolymère B peut influencer considérablement la morphologie du mélange. Il existe deux régimes de séparation de phase dans ces mélanges. Le premier est la macro-séparation entre copolymère dibloc et homopolymère. Le second régime est la micro-séparation de phase entre un bloc du copolymère et le mélange d'un deuxième bloc et de l'homopolymère. La morphologie obtenue dépend évidemment de la nature du copolymère à blocs (χN), de la

composition du copolymère à blocs $f_B=N_B/(N_A+N_B)$ mais également de la fraction volumique d'homopolymère B ajouté (ϕ) et du rapport (α) entre la taille de l'homopolymère (N_{BH}) et celle du bloc correspondant dans le copolymère à blocs (N_B) [Matsen, 1995 ; Floudas, 1997]. Matsen a calculé les diagrammes de phase théorique de mélanges de copolymères A-B /homopolymère B en fonction de la fraction volumique d'homopolymère B ajouté (ϕ) et de la fraction volumique du monomère B dans le copolymère à blocs (f). Il montre que lorsque α augmente de 0,67 à 1,5, l'aire du domaine biphasique augmente également comme l'illustre la figure III.1. Par exemple, lorsque α est égal à 1,5, l'ajout de quelques pourcents d'homopolymère dans le bloc minoritaire suffit à créer une macro-séparation de phase. On remarquera également que pour α égal à 0,67, l'ajout d'homopolymère permet de modifier la nanostructuration du système. Par ajout d'homopolymère dans ces conditions, on peut théoriquement passer d'une structuration hexagonale (H) à gyroïde (Q) puis lamellaire (L) (figure III.1a pour $f = 0,4$).

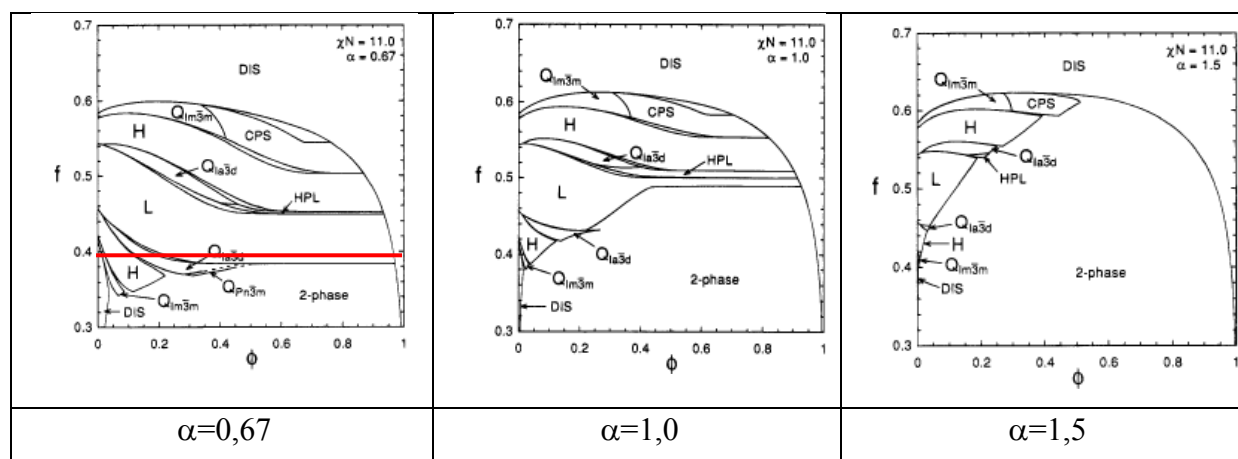


Figure III.1 : Diagrammes de phase du mélange d'un copolymère A-B et d'un homopolymère B en fonction de la fraction volumique d'homopolymère ajouté (ϕ) et de la fraction volumique du monomère B dans le copolymère à blocs A-B (f) pour trois valeurs de α (rapport entre la taille de l'homopolymère et la taille du bloc correspondant dans le copolymère à blocs)

avec H : hexagonal, L : lamellaire, Q : gyroïde, CPS : sphère cubique centré, dis : désordonné, 2 phase : macro-séparation de phase [Matsen, 1995]

Lorsqu'une séparation de phase à l'échelle nanométrique est obtenue, différentes configurations d'incorporation d'homopolymère B dans le bloc B sont prédites par Hasimoto

selon le rapport de la masse molaire de l'homopolymère B ajouté (M_H) et du bloc correspondant dans le copolymère à blocs (M_B) [Hasimoto, 1990]. La figure III.2 présente ces configurations. Lorsque M_H est beaucoup plus petit que M_B ($M_H/M_B < 0,2$), l'homopolymère se solubilise de façon uniforme dans le bloc correspondant du copolymère (figure III.2b). Avec M_H plus grand (M_H/M_B voisin de 1), l'homopolymère est incorporé au centre des domaines du bloc correspondant (figure III.2d). La figure III.2c présente un état intermédiaire entre b et d. Les distances périodiques sont plus grandes dans tous ces cas de mélanges (figures III.2b, c, d) que celle observée dans le copolymère à blocs seul (figure III.2a). Si M_H/M_B est supérieure à 1, une macro-séparation est observée.

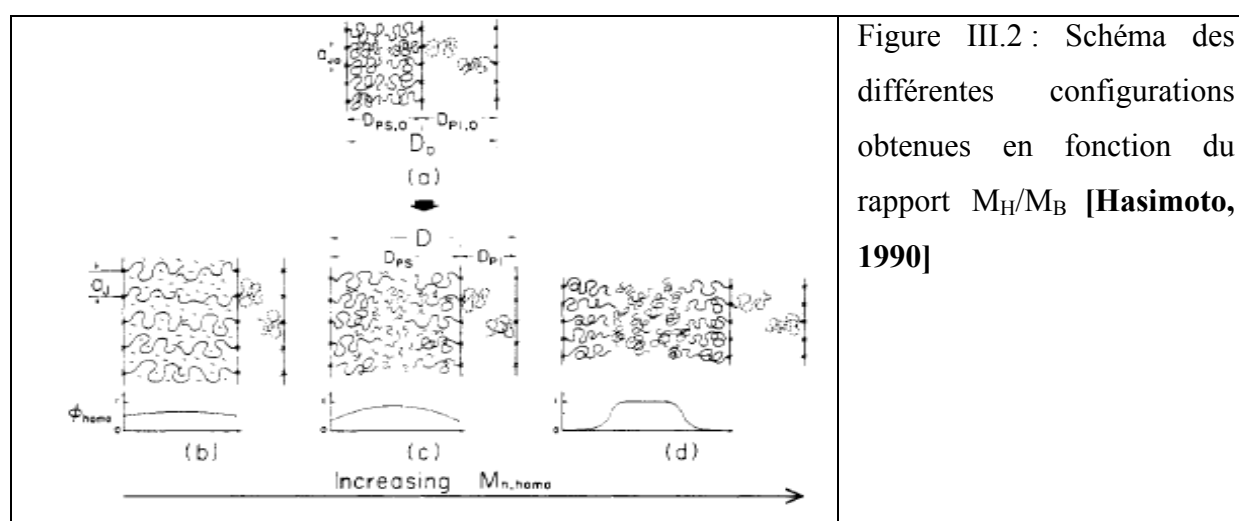
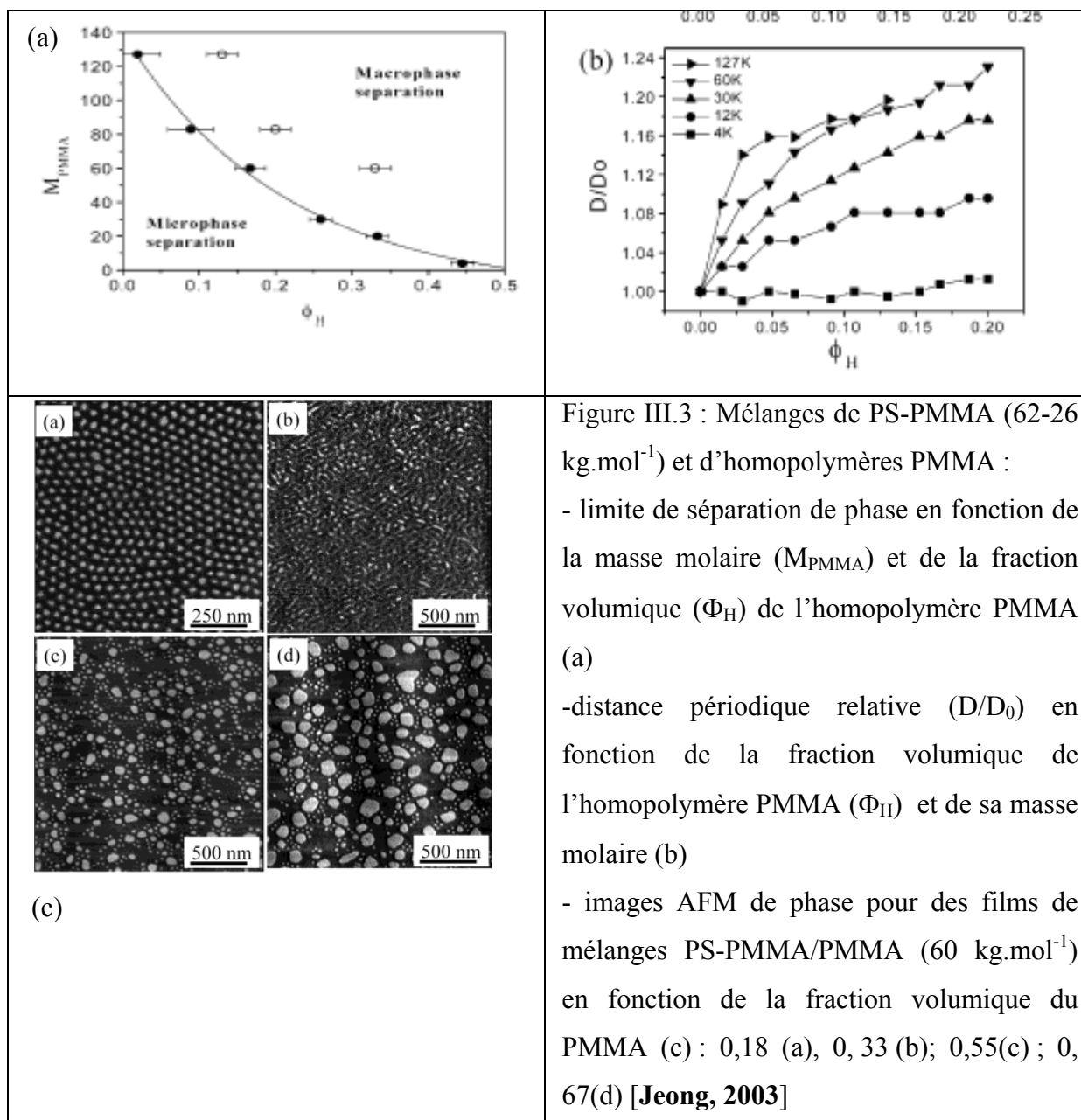


Figure III.2 : Schéma des différentes configurations obtenues en fonction du rapport M_H/M_B [Hasimoto, 1990]

Jeong et al. ont étudié la morphologie de films minces de mélanges d'un copolymère à blocs asymétrique cylindrique PS-PMMA ($62-26 \text{ kg.mol}^{-1}$) et d'homopolymères PMMA [Jeong, 2003] en utilisant la microscopie à force atomique et la diffusion de rayons X aux petits angles (GI-SAXS). Ils démontrent que la masse molaire M_{PMMA} et la fraction volumique de l'homopolymère (Φ_H) jouent un rôle important dans la séparation de phase (macro-micro) (figure III.3a). La figure III.3c présente les images AFM de films de mélanges PS-PMMA/PMMA (60 kg.mol^{-1}) avec des fractions volumiques de PMMA (Φ_H) variant de 0,18 à 0,67. Des cylindres de PMMA perpendiculaires à la surface sont observés avec $\Phi_H < 0,2$. Un ajout d'homopolymères en faible quantité ($\Phi_H < 0,2$) permet d'améliorer l'organisation des films. Si Φ_H augmente à 0,33, les cylindres s'orientent plutôt parallèlement à la surface du film. Pour Φ_H plus élevé (0,55), une macro-séparation de phases est observée. La distance périodique augmente rapidement avec la fraction volumique de PMMA, pour les faibles fractions volumiques ($\Phi_H < 0,05$) puis ralentit lorsque la fraction volumique de

PMMA (Φ_H) devient plus importante. L'augmentation de la distance périodique est d'autant plus importante que la masse molaire de l'homopolymère est plus importante (figure III.3b). L'extraction de l'homopolymère et du bloc correspondant (PMMA) permet d'obtenir des films poreux.



Un nombre croissant d'études concerne les mélanges de copolymères à blocs A-B (bloc majoritaire B) et d'un homopolymère C où des liaisons hydrogènes se développent entre l'homopolymère et le copolymère à blocs [Chen, 2008 ; Chen, 2010 ; Salim, 2010 ; Lefèvre, 2010 ; Gamys, 2012]. Dans ce chapitre, nous nous intéressons uniquement aux

mélanges copolymère à blocs/homopolymère pour lesquels il n'y a pas de formation de liaisons hydrogènes entre l'homopolymère et le copolymère à blocs. Ces mélanges sont plus rarement étudiés [Zhoua, 2008 ; Huang, 2006 ; Kim, 2004 ; Jeong, 2003]. Huang et al. présentent une étude théorique des morphologies de films d'un mélange d'un copolymère à blocs A-B et d'un homopolymère C [Huang, 2006]. La morphologie des films dans ce cas dépend fortement de la compatibilité entre l'homopolymère et les blocs du copolymère et de la composition du mélange. La figure III.4 présente les morphologies prévues pour le mélange d'un copolymère à blocs A-B avec $f_A=0,3$ et d'un homopolymère C avec des fractions volumiques d'homopolymère (Φ_C) dans le mélange variant de 0,1 à 0,7. Une morphologie avec des cylindres perpendiculaires et avec incorporation de l'homopolymère C au centre des cylindres de A est obtenue si l'homopolymère C est plus compatible avec le bloc A qu'avec le bloc B, tandis que les blocs A et B sont incompatibles. De plus, la fraction volumique d'homopolymère dans le mélange (Φ_C) ne doit pas dépasser 0,3 (figure III.4a et b).

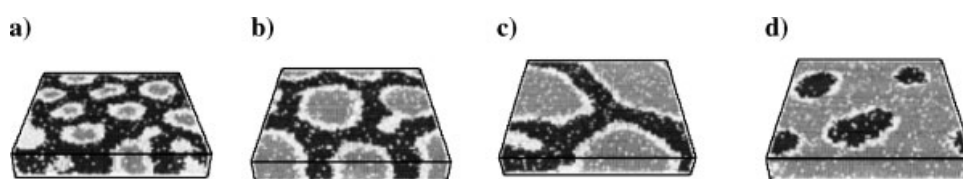


Figure III.4 : Morphologies des films pour un mélange A_6B_{11}/C_{10} : $\Phi_C = 0,1$ (a) ; $\Phi_C = 0,3$ (b) ; $\Phi_C = 0,5$ (c) ; $\Phi_C = 0,7$ (d) ; (A = blanc ; B = noir ; C = gris). Dans tous les cas, la fraction volumique de A dans le copolymère à blocs est de $f_A = 0,3$ [Huang, 2006]

Des études expérimentales ont été menées sur seulement trois types de mélanges : PS-PEO/PMMA [Kim, 2004], PS-PMMA/PEO [Jeong, 2003], PS-P2VP/PMMA [Li, 2007]. Kim et al. ont étudié la morphologie de films de mélanges PS-PEO (25 kg.mol^{-1}) avec 5% de PMMA après réorganisation par exposition aux vapeurs de solvant [Kim, 2004]. Ils n'observent pas de séparation de phase macroscopique pour les deux masses molaires de PMMA étudiées ($3,8$ et $21,2 \text{ kg.mol}^{-1}$). De plus, des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale à longue distance sont obtenus après 48 heures d'exposition aux vapeurs de benzène (figure III.5a, b). Ils confirment qu'un ajout de 5% de PMMA permet d'améliorer l'organisation à longue distance de films de PS-PEO et permet d'augmenter la distance centre à centre de $43,0$ à $68,6 \text{ nm}$. Kim et al. présentent une image en MET d'un échantillon obtenu après extraction sélective des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage par l'acide acétique (figure III.5c (figure dans le document original complètement

uniforme)). Ils en concluent que l'homopolymère PMMA est incorporé au centre des cylindres de PEO.

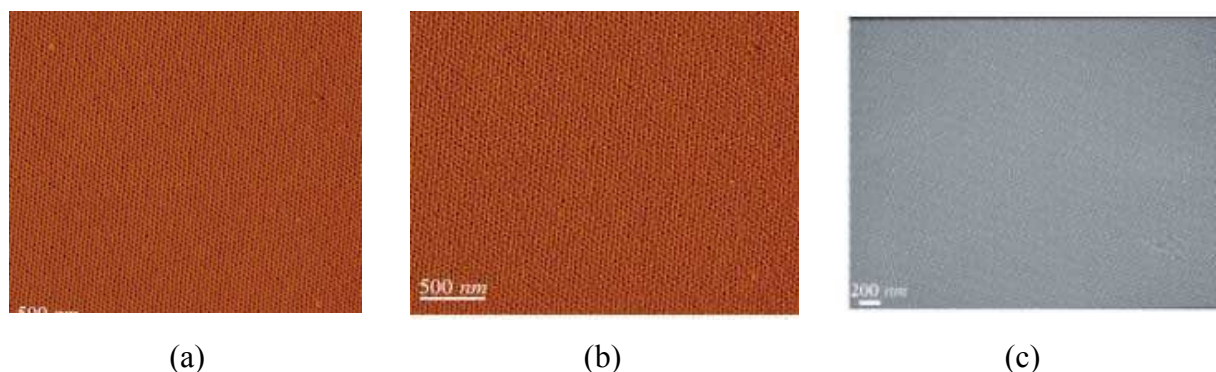


Figure III.5 : Images AFM (a, b) et MET (c) des films organisés pour les mélanges PS-PEO (25 kg.mol^{-1}) / PMMA ($21,2 \text{ kg.mol}^{-1}$) (a) ; PS-PEO (25 kg.mol^{-1}) / PMMA ($3,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) (b) et après extraction des domaines de PMMA (c) [Kim, 2004]

Jeong et al. ont étudié le mélange PS-PMMA ($87,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) et PEO pour différentes masses molaires et fractions volumiques de PEO [Jeong, 2003]. Jusqu'à une fraction volumique de PEO de 18% dans le mélange, le PEO est incorporé dans les domaines de PMMA. La distance périodique (D) au sein du mélange augmente en fonction de la fraction volumique (Φ_H) et de la masse molaire du PEO sauf dans le cas de PEO de très faible masse molaire ($0,6 \text{ kg.mol}^{-1}$) (figure III.6). Jeong et al. proposent une localisation de l'homopolymère PEO au centre des cylindres de PMMA qu'ils expliquent par une forte interaction répulsive entre le PEO et le PS.

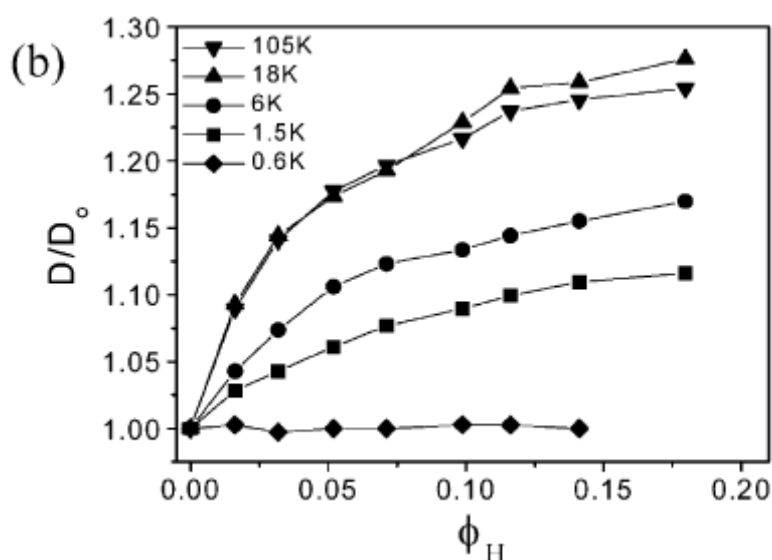


Figure III.6 : Distance périodique relative (D/D_0) dans le mélange de copolymère à blocs/homopolymère PS-PMMA/PEO en fonction du % d'homopolymère PEO (Φ_H) et de sa masse molaire [Jeong, 2003].

Li et al. ont analysé les morphologies obtenues pour des films d'un mélange d'un copolymère à blocs PS-P2VP ($54,9 \text{ kg.mol}^{-1}$ - $18,6 \text{ kg.mol}^{-1}$) et 5% en masse d'un homopolymère PMMA ($23,6 \text{ kg.mol}^{-1}$) [Li, 2007]. La figure III.7 montre les images AFM du mélange après dépôt et après extraction sélective des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage par l'acide acétique. Après élimination du PMMA, la séparation de phase est plus visible. Ils expliquent donc que l'homopolymère PMMA se localise au centre des domaines de P2VP et que cette incorporation vient des différences de paramètres d'interaction entre les blocs et l'homopolymère. Pour PS, PMMA et PVP, le paramètre d'interaction de PMMA-PVP ($\chi_{\text{PMMA-PVP}} = 0,007$) est beaucoup plus faible que celui pour PS-PMMA ($\chi_{\text{PS-PMMA}} = 0,02$) et pour PS-PVP ($\chi_{\text{PS-PVP}} = 0,1$). De plus, la masse molaire du PMMA, supérieure à celle du bloc PVP, augmente cet effet. Les paramètres d'interaction et la masse molaire de l'homopolymère entraînent une localisation du PMMA au centre des domaines de P2VP.

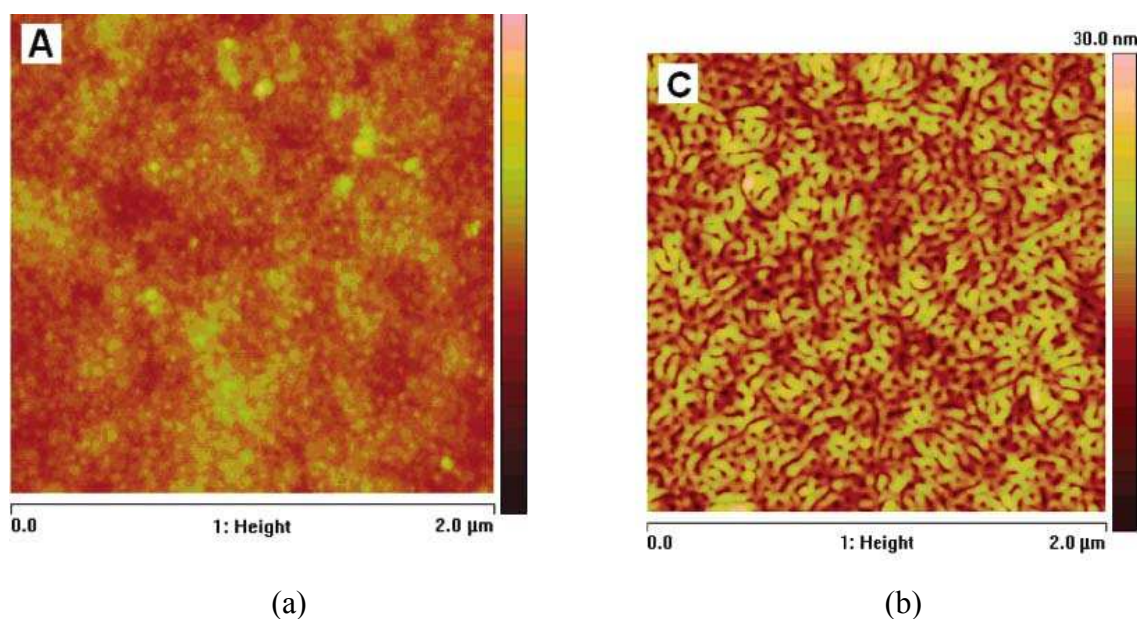


Figure III.7 : Images AFM en hauteur du film du mélange PS-P2VP/PMMA avant (a) et après extraction des domaines de PMMA (b) [Li, 2007]

Il est très difficile de prévoir le comportement des mélanges d'un copolymère à blocs A-B et d'un homopolymère C. Les morphologies obtenues dans le cadre des mélanges copolymère à blocs/homopolymère dépendent comme nous venons de voir à travers des quelques exemples traités dans la littérature des valeurs de χ_N entre les blocs et donc des

valeurs de χ et de la taille des polymères. Le tableau III.1 présente les valeurs à 25°C estimées dans la littérature pour quelques exemples de blocs.

| $\chi_{\text{ bloc /bloc}}$ | PS | PLA | PEO | PMMA |
|-----------------------------|--|----------------------|-----|----------------------|
| PS | 0 | | | |
| PLA | 0,22 ⁽⁵⁾ ; 0,13 ⁽¹⁾ | 0 | | |
| PEO | 0,01 ⁽¹⁾ ; 0,035 ⁽¹⁾ | 0,003 ⁽¹⁾ | 0 | |
| PMMA | 0,02 ⁽³⁾ ; 0,041 ⁽¹⁾ | 0,12 ⁽¹⁾ | | 0 |
| P4VP | 0,34 ⁽¹⁾ ; 0,31 ⁽¹⁾ ; 0,1 ⁽³⁾ | 0,11 ⁽¹⁾ | | 0,007 ⁽³⁾ |

Tableau III.1 : Valeurs de χ proposées dans la littérature pour une température de 25°C

(1)-[Cavicchi, 2007] ; (2)-[Li, 2007] ; (3)-[Walheim, 1999] ; (4)-[Li, 2006,...] ; (5)-[Zalusky, 2002]

Ce tableau montre qu'il est très difficile d'obtenir une estimation fiable des valeurs de χ , du moins dans certains cas. C'est pourquoi avant d'étudier les mélanges de copolymères à blocs et d'homopolymères, nous avons étudié tout d'abord le comportement de mélanges d'homopolymères. Il est important de connaître les affinités des différents polymères les uns envers les autres (valeurs de χ).

Nous nous sommes ensuite concentrés sur l'étude du système ternaire copolymère à blocs /homopolymère à base de PS, PMMA, PLA qui n'a pas encore été présenté dans la littérature et qui reprend les copolymères à blocs présentés dans la partie II. D'autres systèmes ternaires ont été testés plus succinctement afin d'évaluer la ségrégation des blocs dans ces mélanges. Le but est de voir si ces systèmes peuvent s'organiser avec une séparation de phase à l'échelle nanométrique, si l'ajout d'homopolymères peut aider à organiser les copolymères à blocs, et, pour le système PS/PMMA/PLA, peut permettre également de réaliser des matrices poreuses avec des dimensions ou des structures différentes.

III.2 Mélanges d'homopolymères PS, PMMA, PLA

Nous avons étudié tout d'abord le comportement de mélanges d'homopolymères à base de PS (67 kg.mol⁻¹), PMMA (17 kg.mol⁻¹), PLA (16 kg.mol⁻¹). Trois mélanges binaires PS/PMMA et PS/PLA et PMMA/PLA sont étudiés, avec pour les deux premiers, une proportion en masse 7/3 qui reprend celle des copolymères à blocs étudiés et, pour le dernier une proportion en masse 2/1. Un seul mélange ternaire de PS, PMMA, PLA est étudié, avec

la proportion en masse du mélange copolymère/homopolymère PS-PMMA+PLA étudié c'est-à-dire 7/2/1. L'influence de la nature du substrat sur la localisation des homopolymères a été étudiée grâce à l'utilisation de substrats de natures différentes. L'évolution des films est également étudiée lors de l'exposition aux vapeurs de THF.

III.2.1. Protocole expérimental

Trois solutions d'homopolymères PS (67 kg.mol^{-1}), PMMA (17 kg.mol^{-1}), et PLA (16 kg.mol^{-1}) à 10 mg/mL sont préparées en solution dans le dichloroéthane (DCE) qui est un bon solvant pour tous les trois homopolymères avec $\chi_{\text{PS/DCE}} = 0,28$, $\chi_{\text{PMMA/DCE}} = 0,25$, $\chi_{\text{PLA/DCE}} = 0,18$ (tableau II.3). De plus, la pression vapeur saturante du DCE (32 mm Hg à 25°C) permet d'obtenir un film peu rugueux lors du dépôt par spin-coating. Ces solutions sont mélangées avec une proportion en masse 7/3 pour PS/PMMA et PS/PLA, 2/1 pour PMMA/PLA et 7/2/1 pour PS/PMMA/PLA.

Les films sont préparés par spin-coating à partir de deux gouttes de solution ($80 \mu\text{L}$). Trois types de substrats différents, hydrophobes, hydrophiles et neutres vis-à-vis du PS et PMMA (HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA)), sont utilisés.

Pour localiser les différents homopolymères dans les films, on procède à une extraction successive et sélective des homopolymères. Pour ce faire, les films sont observés par AFM, puis l'un des homopolymères est extrait. Une seconde observation par AFM permet de localiser l'homopolymère extrait par comparaison des images. Dans la mesure du possible, l'épaisseur de la couche restante est mesurée par AFM en effectuant une rayure et une coupe perpendiculaire à la rayure est analysée.

Dans un premier temps, les solvants ou réactifs permettant d'extraire sélectivement les homopolymères ont été déterminés. Pour ce faire, des films de PS, PMMA, PLA sont déposés sur un substrat de silicium puis plongés dans différents solvants ou réactifs. L'échantillon est ensuite examiné afin de déterminer si le film est éliminé ou non. Parmi les solvants ou réactifs testés, le cyclohexane permet d'éliminer le PS [Walhein, 1999], et NaOH 0.5 M le PLA. Nous avons testé également le méthanol et l'acide acétique concentré. Le tableau III.2 présente les résultats obtenus.

| Solvants-réactifs/polymère | PS | PMMA | PLA |
|----------------------------|----|------|-----|
| Cyclohexane 10 min (cyc) | X | O | O |
| Acide acétique 10 min (aa) | O | X | X |

| | | | |
|--------------------------------------|---|----|----|
| Méthanol 30 min (met) | O | O | XO |
| NaOH 0.5 M méthanol/eau 10 min (hyd) | O | XO | X |

Tableau III.2 : Tenue des films d'homopolymères aux solvants ou réactifs. O film non dégradé ; X film éliminé ; XO film partiellement éliminé

A partir de ce tableau, on retient deux protocoles d'extraction sélective pour une localisation des homopolymères dans le mélange PS+PMMA+PLA :

(1) élimination du PS par le cyclohexane (cyc), (2) élimination du PLA par le méthanol (met) et enfin (3) élimination du PMMA par l'acide acétique (aa).

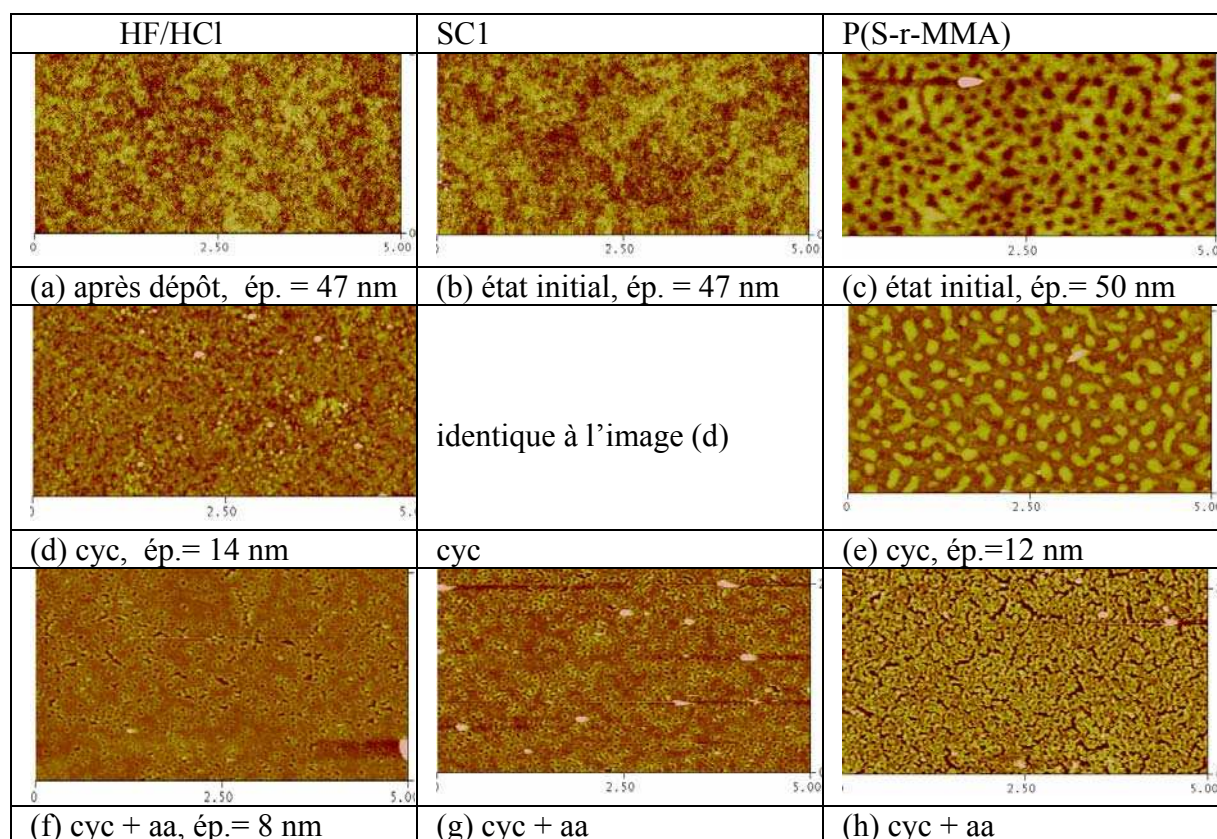
Ou

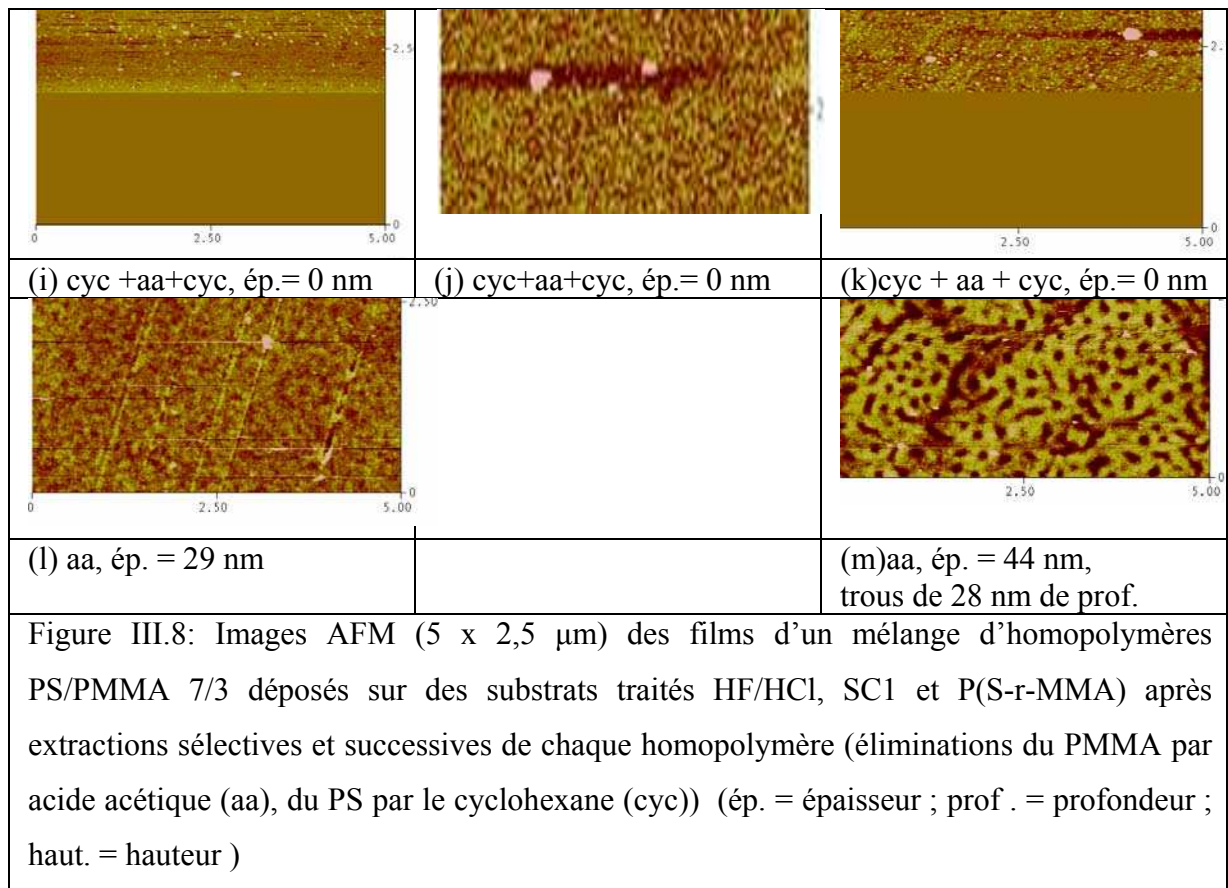
(1) élimination du PLA par le méthanol (met), (2) élimination du PMMA par l'acide acétique (aa), et enfin (3) élimination du PS par le cyclohexane (cyc).

III.2.1 Mélanges binaires

III.2.1.1 Mélange PS/PMMA

Les images AFM des films d'un mélange en proportion massique 7/3 de PS et de PMMA déposés sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) avant et après extractions successives et sélectives de PS et PMMA sont présentées dans la figure III.8.





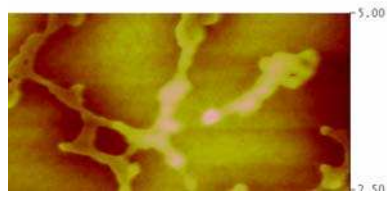
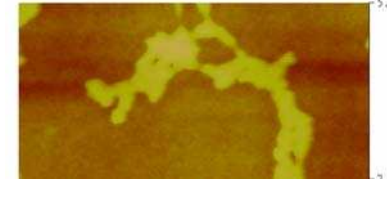
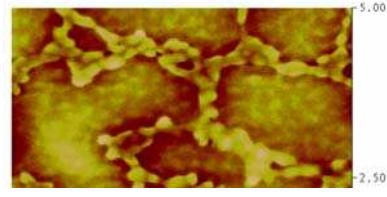
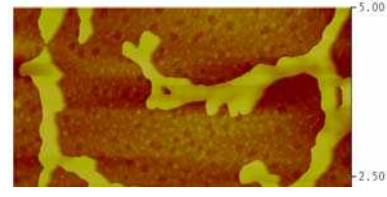
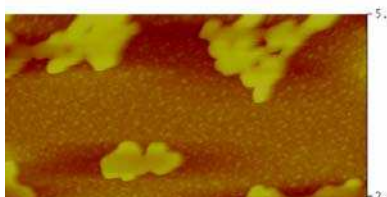
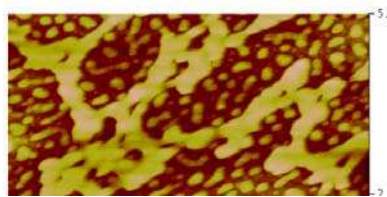
Après dépôt sur un substrat traité HF/HCl, le film de PS/PMMA obtenu est très peu rugueux (moins de 2 nm) et ne présente pas de séparation de phase à l'échelle nanométrique du moins en surface (figure III.8 a). Après traitement par le cyclohexane, l'épaisseur de film diminue de 47 nm à 14 nm. (Figure III.8 d). Le traitement à l'acide acétique de ce film conduit ensuite, à une couche d'épaisseur encore plus faible (8 nm). Cette couche est enlevée totalement après un nouveau traitement au cyclohexane dans le cas du substrat traité HF/HCl. Le traitement à l'acide acétique d'un film de PS/PMMA après dépôt de 47 nm d'épaisseur conduit à l'élimination de 30 % de l'épaisseur de la couche. Il est difficile de conclure quant à la structuration du film à partir de ces observations. Cependant, l'existence à l'interface film/substrat d'une couche mince formée majoritairement de PS est mise en évidence.

Après dépôt sur un substrat traité SC1, comme pour le substrat traité HF/HCl, le film de PS/PMMA obtenu est très peu rugueux (moins de 2 nm) et ne présente pas de séparation de phase à l'échelle nanométrique, du moins en surface (figure III.8b). Après traitement par le cyclohexane, l'épaisseur de film diminue. Le traitement de ce film à l'acide acétique conduit ensuite, comme dans le cas du dépôt sur un substrat traité HF/HCl, à une couche d'épaisseur encore plus faible, moins de 10 nm. Un nouveau traitement au cyclohexane laisse une couche à l'interface substrat/film. Le traitement à l'acide acétique d'un film de PS/PMMA de 47 nm

d'épaisseur conduit à l'élimination de 30 % de l'épaisseur de la couche. Les conclusions sont identiques à celles du substrat HF/HCl (difficulté de conclure quant à la structuration du film dans l'épaisseur) à l'exception près que, cette fois-ci, on observe la fixation préférentielle de PMMA sur le substrat.

Sur P(S-r-MMA), une structuration avec une distance caractéristique de 200 nm est visible après dépôt (figure III.8 c). Les trous observés ne font que 2 nm de profondeur. La morphologie observée après extraction du PS par le cyclohexane ou du PMMA par l'acide acétique montre que le PS joue ici un rôle de matrice et le PMMA un rôle de domaines minoritaires. On observe donc sur ce substrat une structuration perpendiculaire au plan du film. Une couche mixte PS/PMMA est mise en évidence à l'interface substrat/film.

La figure III.9 présente les images AFM des films de PS/PMMA après exposition aux vapeurs de THF. Après exposition aux vapeurs de THF pendant 5 minutes, des domaines sous forme de filament sont observés à la surface des films, quel que soit le type de substrat. L'extraction sélective du PS par le cyclohexane laisse intact ces domaines, par contre un traitement à l'acide acétique entraîne l'élimination de ces domaines et la formation de trous. Il faut noter que des petits domaines de PMMA (moins de 100 nm de diamètre) sont également incorporés dans la matrice continue de PS. L'exposition au THF entraîne une ségrégation des domaines de PMMA à la surface du film et dans le volume.

| HF/HCl | SC1 | P(S-r-MMA) |
|---|---|---|
|  |  |  |
| (a) après dépôt, ép. = 47 nm, zones de 5 nm de haut. | (b) après dépôt, ép. = 42 nm, zones de 5 nm de haut. | (c) après dépôt |
|  |  |  |
| (d) cyc, ép. = 10 nm, filaments de 40 nm de haut. | (e) cyc, ép. = 10 nm, filaments de 40 nm de haut. | (f) cyc, ép. = 10 nm, filaments de 40 nm de haut. |

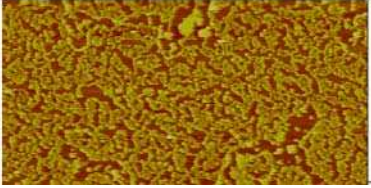
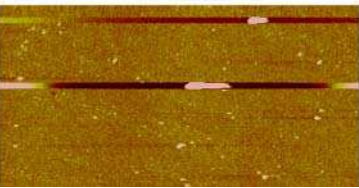
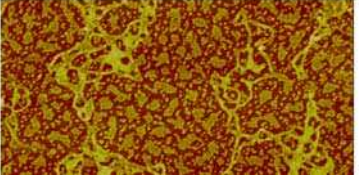
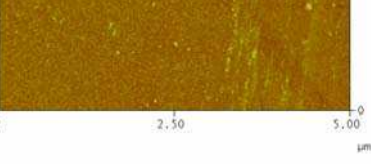
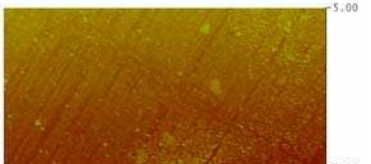
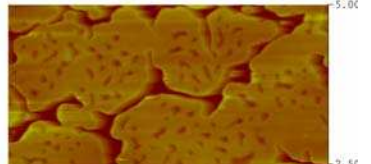
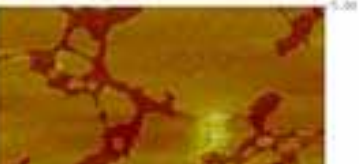
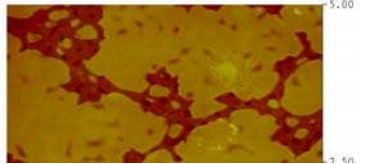
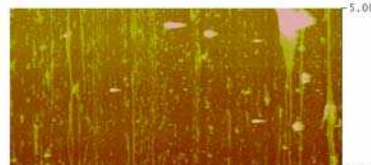
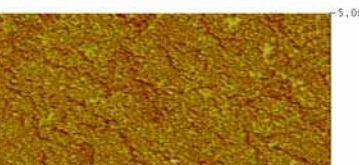
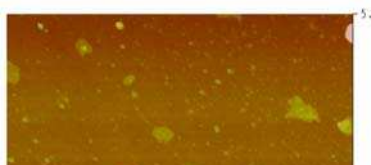
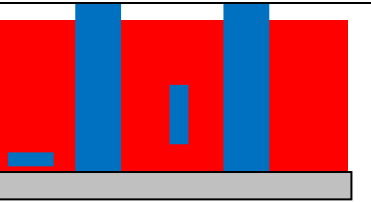
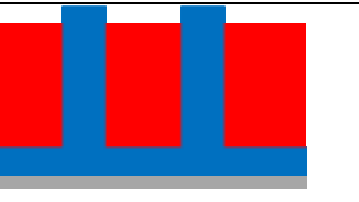
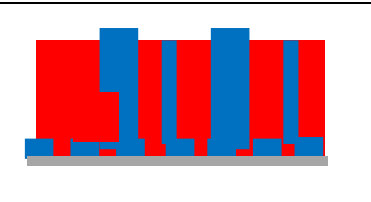
| | | |
|---|---|---|
|  |  |  |
| (g) cyc + aa trous de 4 nm de prof. | (h) cyc + aa | (i) cyc + aa |
|  | |  |
| (l) cyc + aa + cyc absence de film | | (k) cyc + aa + cyc absence de film Plus de film |
|  |  |  |
| (m) aa, ép. = 47 nm trous de 47 nm de prof. | (n) aa, ép. = 29 nm trous de 24 nm de prof. | (o) aa, ép. = 54 nm trous de 20 ou 54 nm de prof. |
|  |  |  |
| (p) aa + cyc | (q) aa + cyc | (r) aa + cyc |
|  |  |  |
| (s) modèle | (t) modèle | (u) modèle |

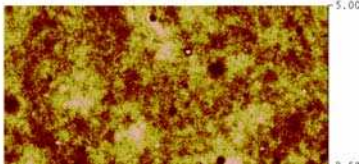
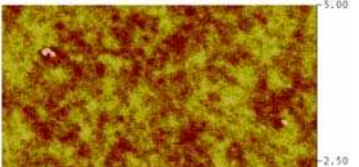
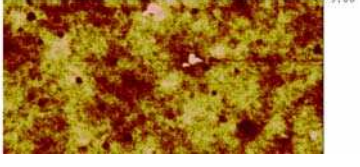
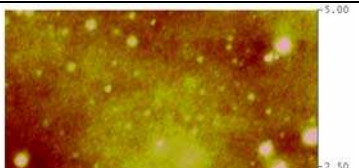
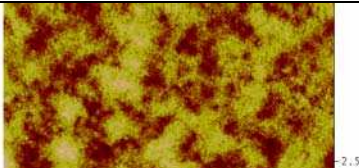
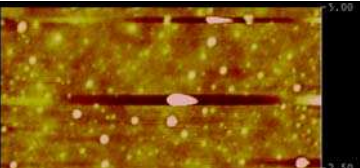
Figure III.9 : Images AFM (5 x 2,5µm) des films du mélange d'homopolymères PS/PMMA 7/3 déposés sur des substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après 5 minutes d'exposition aux vapeurs de THF et extractions sélectives et successives de chaque homopolymère (éliminations du PMMA par acide acétique (aa), du PS par le cyclohexane (cyc)). Modèle : en bleu PMMA et en rouge PS

Un traitement successif des films au cyclohexane et à l'acide acétique ou à l'acide acétique et au cyclohexane révèle l'existence d'une interface plutôt de PS dans le cas d'un

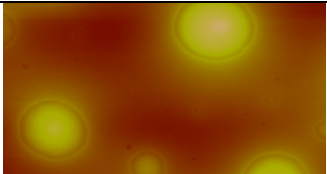
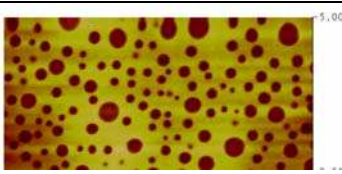
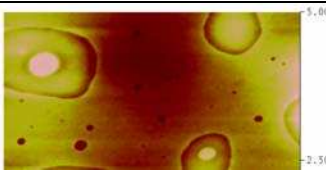
substrat HF/HCl, d'une interface plutôt de PMMA dans le cas d'un substrat SC1 et d'une interface mixte pour un substrat P(S-r-MMA). Une schématisation de la structure du film est proposée dans les figures III.9 r, s, t.

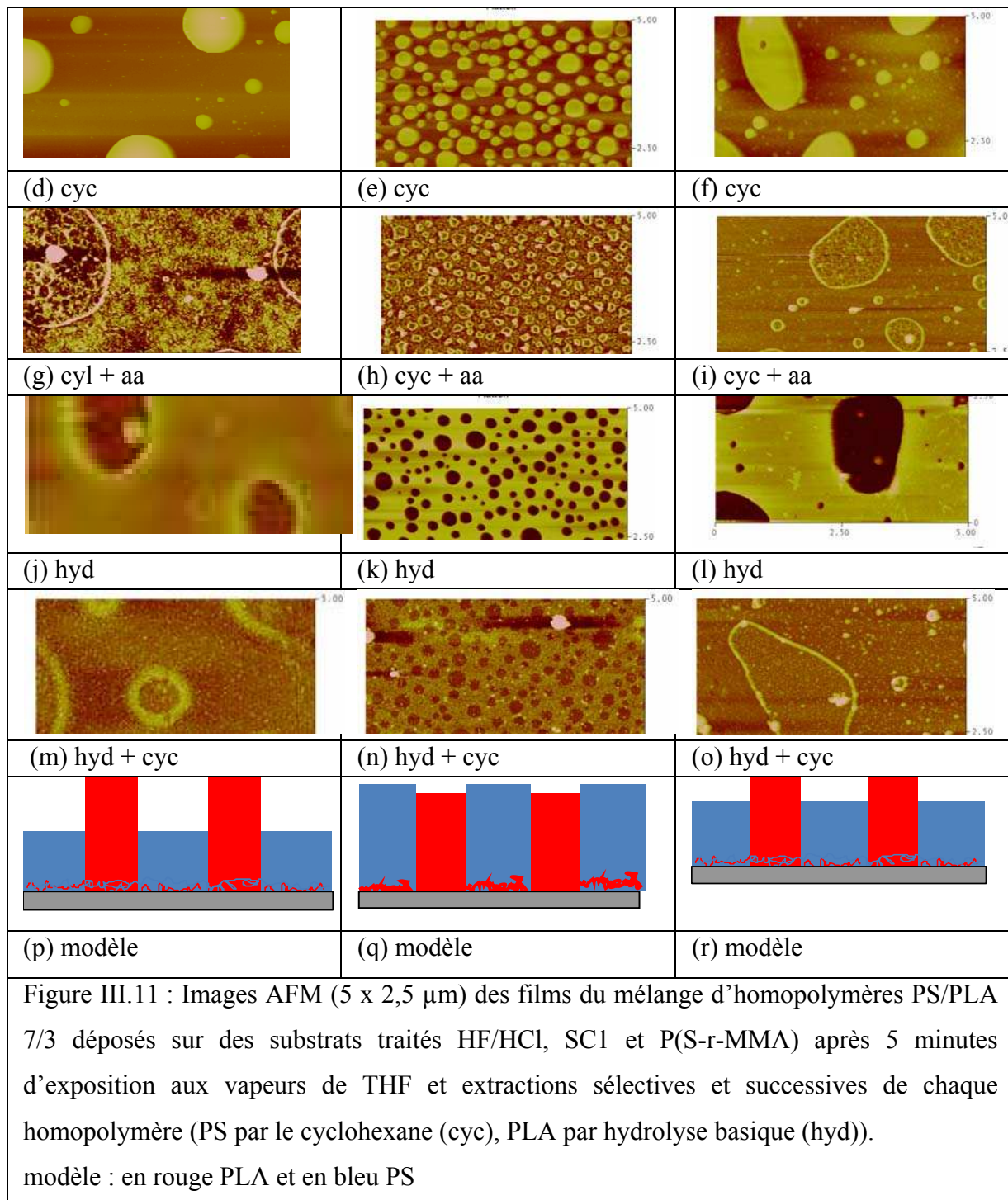
III.2.1.2 Mélange PS / PLA

Après dépôt, les films du mélange PS/PLA en proportion volumique 7/3 présentent une morphologie homogène sans séparation de phase visible à l'échelle nanométrique comme le montre la figure III.10. L'extraction du PS par le cyclohexane indique une répartition homogène des deux composants dans le film, c'est-à-dire qu'aucune répartition ou structuration particulière n'est observée.

| HF/HCl | SC1 | P(S-r-MMA) |
|---|---|---|
|  |  |  |
| (a) après dépôt, ép. = 43 nm | (b) après dépôt, ép. = 46 nm | (c) après dépôt, ép. = 46 nm |
|  |  |  |
| (d) cyc, ép. =14 nm | (e) cyc, ép. =19 nm | (f) cyc, ép. =19 nm |
| Figure III.10 : Images AFM (5 x 2,5 µm) des films du mélange d'homopolymères PS/PLA 7/3 déposés sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après extraction du PS par le cyclohexane (cyc) | | |

La figure III.11 présente les images AFM après exposition aux vapeurs de THF pendant 5 minutes à 25°C et après extractions sélectives et successives du PS et du PLA.

| HF/HCl | SC1 | P(S-r-MMA) |
|---|---|---|
|  |  |  |
| (a) après dépôt | (b) après dépôt | (c) après dépôt |



Après exposition aux vapeurs de THF pendant 5 minutes, des domaines sont observés à la surface des films quel que soit le type de substrat. L'extraction par le cyclohexane laisse intact ces domaines et entraîne l'élimination d'une partie de la matrice ; par contre, un traitement d'hydrolyse entraîne leur élimination et la formation de trous. L'exposition au THF entraîne donc une ségrégation des domaines de PLA dans le film. Un traitement successif des films au cyclohexane puis à la solution d'hydrolyse ou à la solution d'hydrolyse puis au cyclohexane révèle l'existence d'une interface plutôt de PS dans le cas d'un substrat

HF/HCl, d'une interface plutôt de PLA dans le cas d'un substrat SC1 et d'une interface plutôt mixte pour un substrat P(S-r-MMA).

Selon la nature du substrat, après exposition au THF, les domaines de PLA apparaissent soit au-dessus de la surface de la matrice dans le cas de substrats traités HF/HCl et P(S-r-MMA), soit en-dessous de la surface de la matrice pour des substrats traités SC1. La taille de ces domaines de PLA est différente selon le type de substrat. Pour HF/HCl, ces domaines ont une taille entre 1 et 3 μ m et une hauteur au-dessus de la surface de la matrice de 60 nm pour un film d'épaisseur 33 nm. La surface du film occupée par ces domaines n'est que de 12 %. Néanmoins, leur volume représente 28 % du volume du film si on considère qu'ils ont une expansion verticale qui va jusqu'au substrat. Ceci est en accord avec la proportion de PLA dans le mélange (30%) et avec une affinité plus grande du PS pour les substrats hydrophobes et donc un rejet du PLA vers l'interface film/air.

Pour SC1, les domaines ont une taille entre 100 et 400 nm avec une profondeur de 3 nm en-dessous de la surface pour un film de 47 nm d'épaisseur. La surface occupée par ces domaines est de 24 % et correspond à 22 % en volume de PLA si on considère qu'ils ont une expansion verticale qui va jusqu'au substrat. Les 8 % en volume manquant par rapport aux 30 % de PLA dans le mélange initial sont à l'interface film /substrat sous forme d'une couche de PLA.

Pour P(S-r-MMA), une situation intermédiaire est observée avec deux populations de domaines avec des tailles de l'ordre de 200 nm et de 1 μ m. Ces domaines ont une hauteur au-dessus de la surface de PS de 11 nm, l'épaisseur du film étant de 47 nm. La surface occupée par ces domaines est de 25 % et correspond à la proportion volumique de PLA dans la solution qui est 30 %.

Une schématisation de la structure des films est proposée dans la figure III.11.

III.2.1.3 Mélange PMMA/PLA

Comme le montre la figure III.12, après dépôt, les films de PMMA/PLA en proportion volumique 2/1 présentent une morphologie homogène sans séparation de phase visible à l'échelle de la centaine de nanomètres. Après exposition aux vapeurs de THF, quelques domaines circulaires sont observés sur la surface. Le traitement des films par le méthanol indique une répartition des domaines de PLA sous forme de domaines discrets de moins d'une centaine de nanomètres. L'exposition au THF semble donc entraîner la ségrégation du PLA sous forme de domaines discrets dans une matrice de PMMA.

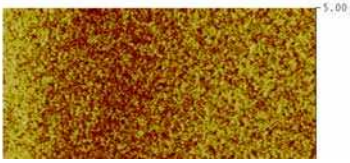
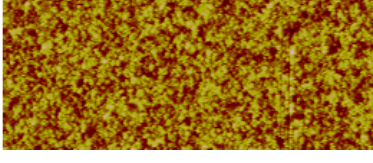
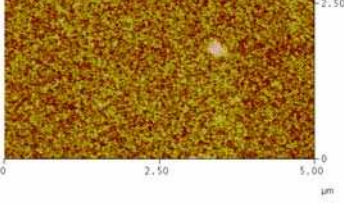
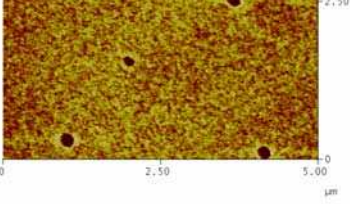

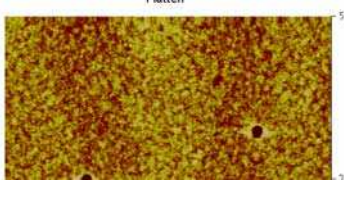
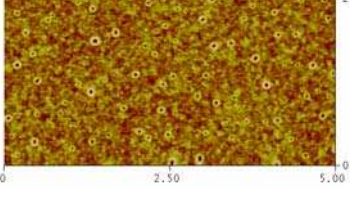
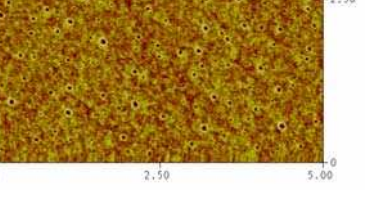
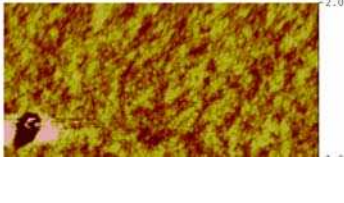
| HF/HCl | SC1 | P(S-r-MMA) |
|--|--|--|
|  |  |  |
| (a) après dépôt | (b) après dépôt | (c) après dépôt |
|  |  |  |
| (d) THF 5 min | (e) | (f) THF 5 min |
|  |  |  |
| (g) THF 5 min + mét | (h) THF 5 min + mét | (i) THF 5 min + mét |

Figure III.12 : Images AFM (5 x 2,5 μm) de films d'un mélange d'homopolymères PMMA/PLA 2/1 déposés sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF et traitement au méthanol (mét)

III.2.1.5 Conclusion

Les mélanges PS/PMMA, PS/PLA, PMMA/PLA en solution dans un solvant neutre DCE ne présentent pas, après dépôt, de séparation de phase visible, exception faite du mélange PS/PMMA sur P(S-r-MMA). La localisation des différents constituants est complexe. Une exposition aux vapeurs de THF, plutôt sélectif du PS, permet de réorganiser les mélanges avec une séparation de phase, plus ou moins prononcée, pour tous les mélanges PS/PLA et PS/PMMA. Dans le cas du PS/PLA, la séparation de phase entraîne la formation de domaines de PLA dans une matrice continue de PS. Dans le cas du PS/PMMA, la séparation de phase conduit à une structure moins bien définie avec des filaments de PMMA et des micro-domaines de PMMA incorporés dans la matrice de PS. Ceci peut être relié à la plus forte incompatibilité entre PS/PLA par rapport au PS/PMMA ce qui est en accord avec

les valeurs de $\chi_{PS/PLA}$ et de $\chi_{PS/PMMA}$. Dans le cas du PMMA/PLA, la faible taille des domaines incite à conclure que $\chi_{PMMA/PLA}$ est encore plus faible.

La nature du substrat influence la structure du film non seulement après exposition aux vapeurs de THF mais également après dépôt. Un substrat HF/HCl entraîne la formation d'une couche majoritairement composée de PS à l'interface substrat/film dans le cas du PS/PLA et d'une couche composée exclusivement de PS dans le cas du PS/PMMA. Un substrat SC1 entraîne la formation d'une couche à majorité de PLA pour PS/PLA ou d'une couche continue de PMMA pour PS/PMMA. Le substrat P(S-r-MMA) entraîne la formation d'une couche composée des deux homopolymères. La nature du substrat joue un rôle plus important pour le mélange PS/PMMA que pour le mélange PS/PLA. En effet, la structure de l'interface substrat/film dépend de la compatibilité entre la surface et les homopolymères mais également de la compatibilité des homopolymères entre eux. Une plus faible incompatibilité du PS/PMMA entraîne une plus grande influence du substrat.

III.2.2 Mélanges ternaires PS/PMMA/PLA

Trois homopolymères PS, PMMA et PLA en solutions à 10 mg/mL dans le dichloroéthane sont mélangés avec une proportion volumique 7/2/. Ensuite, ce mélange est déposé sur trois types de substrats de silicium : HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA). L'épaisseur des films est de 50 nm.

III.2.2.1 Après dépôt

Les images AFM des films du mélange d'homopolymères PS/PMMA/PLA 7/2/1 déposés sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après extractions sélectives et successives de chaque homopolymère (PS par le cyclohexane, PLA par le méthanol, PLA+PMMA par l'acide acétique) sont présentées dans la figure III.13. Après dépôt, les films de PS/PMMA/PLA présentent tous une morphologie non homogène. Des trous circulaires de 100 - 300 nm de diamètre et de 10 nm de profondeur sont observés sur la surface pour les substrats HF/HCl et P(S-r-MMA) et des domaines allongés de quelques nanomètres de profondeur pour un substrat SC1 (Figure III.13a-c).

| | | |
|--------|-----|------------|
| HF/HCl | SC1 | P(S-r-MMA) |
|--------|-----|------------|

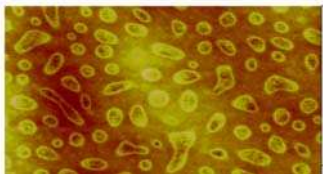
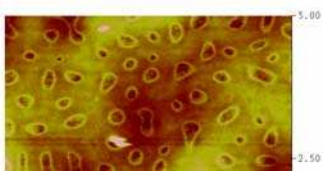
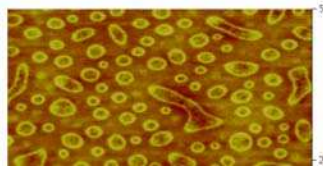
| | | |
|---|--|--|
| | | |
| (a) après dépôt, ép. = 46 nm trous de 13nm de prof. 24% de la surface | (b) après dépôt, ép. = 46 nm domaines de 3 nm de prof. 26% de la surface | (c) après dépôt, ép. = 49 nm trous de 10 nm de prof. 24% de la surface |
| | | |
| (d) cyc, ép.= 16 nm domaines de 25 nm de haut. | (e) cyc ép.= 16nm domaines de 12 nm de haut. 34% de la surface | (f) cyc ép.= 15nm cylindres de 25 nm de haut. 23% de la surface |
| | | |
| (g) cyc + mét | (h) cyc + mét | (i) cyc+mét |
| | | |
| (j) mét, ép.= 48 nm trous de 10 nm de prof. | (k) mét, ép.= 48 nm trous de 10 nm de prof. | (l) mét ép.= 48 nm trous de 10 nm de prof. |
| | | |
| (m) mét + aa, ép.= 40 nm trous de 20 nm de prof. | (n) Met +aa, ép.= 41 nm trous de 21 nm de prof. 35% de la surface | (o) Met +aa, ép.= 41 nm trous de 27 nm de prof. 30% de la surface |
| | | |
| (p) mét + aa + cyc | (q) mét + aa + cyc | (r) mét + aa + cyc |
| | | |
| (s) modèle | (t) modèle | (u) modèle |

Figure III.13 : Images AFM (5 x 2,5 μm) des films du mélange d'homopolymères PS/PMMA/PLA 7/2/1 déposés sur des substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après extractions sélectives et successives de chaque homopolymère (PS par le cyclohexane (cyc), PLA par le méthanol (mét), PLA+PMMA par l'acide acétique (aa))
 modèle : en bleu PS, en rouge PLA et en vert PMMA.

Après avoir enlevé le PS par le cyclohexane, l'épaisseur de film diminue de 47 à 16 nm avec des domaines discrets qui deviennent proéminents (Figure III.13d-f). Le PS constitue donc la matrice du film. Le traitement au méthanol ne permet pas de localiser le PLA pour ces échantillons (Figure III.13g-l). Il est peut-être mélangé au PS dans la matrice ou/et au PMMA dans les domaines discrets. Un traitement au méthanol puis à l'acide acétique permet de localiser le PMMA et le PLA dans les domaines discrets (Figure III.13m-o). Un traitement au méthanol puis à l'acide acétique puis au cyclohexane permet d'éliminer totalement le film sur le substrat HF/HCl, indiquant qu'une couche de PS est localisée à l'interface substrat/film (Figure III.13p). Sur les autres substrats, SC1 et P(S-r-MMA) (Figure III.13q, r), une couche de PLA et/ou PMMA est présente sur le substrat. Ceci est confirmé par la disparition totale de cette couche par un traitement à l'acide acétique (non montrée ici). Une schématisation de la couche reprenant ces observations est proposée pour chacun des substrats (Figure III.13s-u).

III.2.2.2 Après exposition aux vapeurs de THF

Les images AFM des films du mélange d'homopolymères PS/PMMA/PLA 7/2/1 déposés sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF pendant 5 minutes et après extractions sélectives et successives de chaque homopolymère (PS par le cyclohexane, PLA par méthanol, PLA + PMMA par l'acide acétique) sont présentées dans la figure III.14.

| HF/HCl | SC1 | P(S-r-MMA) |
|---|---|---|
|  |  |  |
| (a) ép.= 46nm | (b) ép.= 47nm | (c) ép.= 47nm domaines : 24% de la surface |

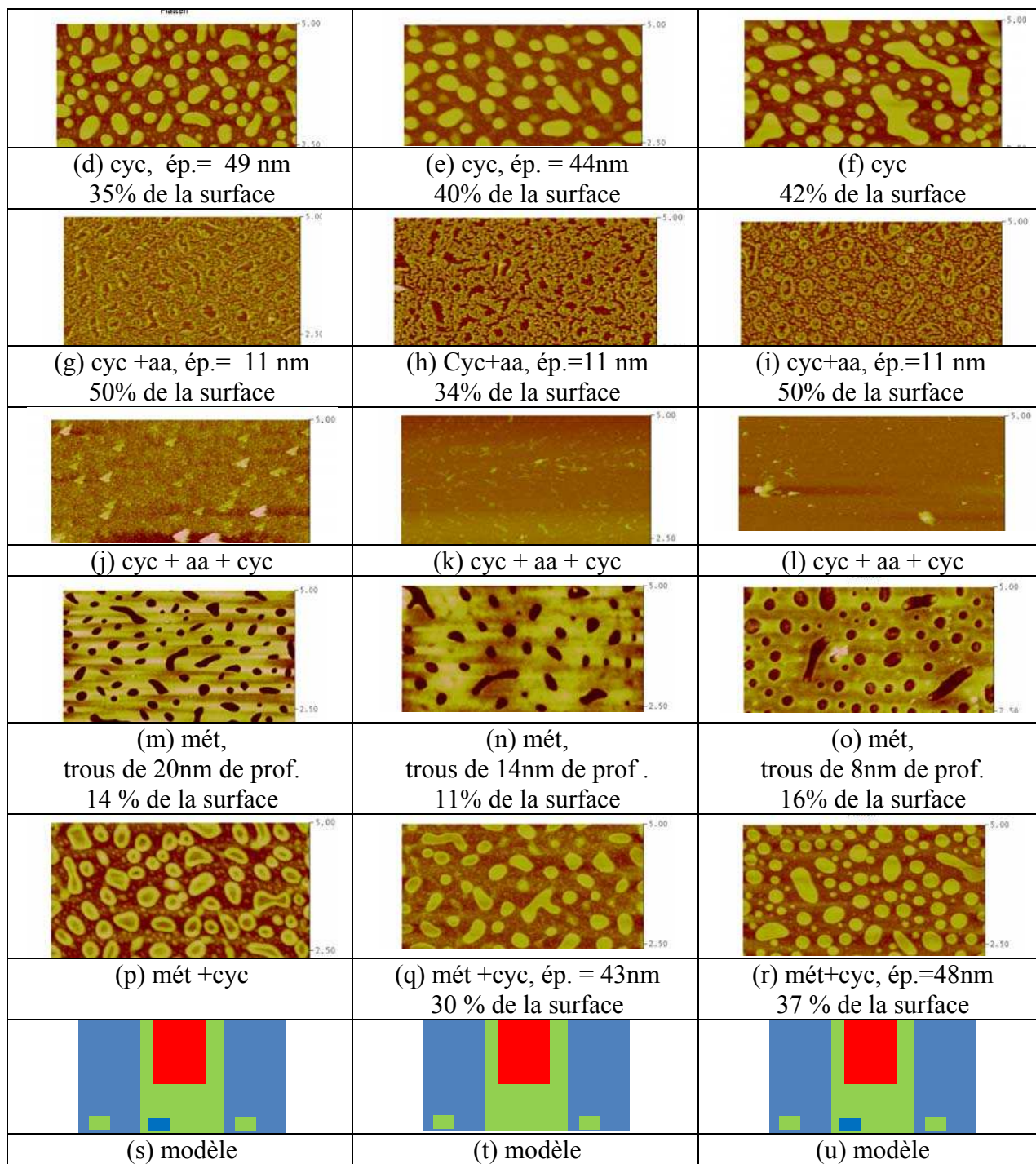


Figure III.14 : Images AFM (5 x 2,5 μm) de films du mélange d'homopolymères PS/PMMA/PLA 7/2/1 déposés sur les substrats traités HF/HCl, SC1 et P(S-r-MMA) après exposition aux vapeurs de THF et après extractions sélectives et successives de chaque homopolymère (PS par le cyclohexane, PLA par le méthanol, PLA + PMMA par l'acide acétique).

modèle : en bleu PS, en rouge PLA et en vert PMMA

Après exposition aux vapeurs de THF 5minutes à 25°C, les films de PS/PMMA/PLA se réorganisent quel que soit le type de substrat avec des domaines discrets entourés par un

bandeau plus haut de quelques nm d'épaisseur (Figure III.14a, b, c). Après avoir enlevé le PS par le cyclohexane (cyc), des domaines de 47 nm de hauteur (l'épaisseur initiale du film est également de 47 nm) environ sont observés (Figure III.14d, e, f). Le PS constitue donc la matrice continue du film. Un traitement supplémentaire à l'acide acétique (aa) conduit à l'élimination du PMMA et du PLA. On observe alors une couche résiduelle sur la surface du substrat qui est éliminée par lavage au cyclohexane (figure III.14g, h, i). Cette couche localisée à l'interface substrat/film est donc une couche de PS. Elle couvre 50 % de la surface dans le cas des substrats HF/HCl et P(S-r-MMA) et seulement 34 % dans le cas du substrat SC1.

Le traitement au méthanol des films après exposition au THF engendre la formation de trous à la place des domaines discrets (figure III.14m, n, o). Les trous font 10 à 20 nm de profondeur et représentent entre 11 et 16% de la surface. Un traitement supplémentaire au cyclohexane permet de localiser les domaines de PMMA sous forme de tubes qui couvrent 30% de la surface (figure III.14p, q, r). Une schématisation de la morphologie de la couche reprenant ces observations est proposée pour chacun des substrats (figure III.14s, t, u).

III.2.2.3 Autres mélanges de PS/PMMA/PLA

D'autres mélanges de PS/PMMA/PLA avec des proportions différentes (1/1/1 ; 9/9/2 ; 3/1/1) et des solvants de dépôts différents ont été testés. Seul le mélange PS/PMMA/PLA en proportions volumiques 3/1/1 est présenté dans la figure III.15. Dans ce cas, le PS est préparé en solution à 10 mg/mL dans le toluène et le PMMA et PLA sont préparés en solution à 10 mg/mL dans le THF. Ensuite, ces solutions sont mélangées dans des proportions 3/1/1. Le mélange est déposé sur un substrat SC1.

Après dépôt, le film de PS/PMMA/PLA présente une morphologie non homogène avec des domaines qui sont au-dessus d'une matrice continue d'épaisseur 48 nm (figure III.15a, e). Le traitement par le cyclohexane entraîne l'élimination de la couche continue et donc le PS joue un rôle de matrice (figure III.15b, f). On observe alors des domaines discrets de 12 nm d'épaisseur entourés par des bandeaux d'une hauteur de 50 nm. Un traitement supplémentaire d'hydrolyse conduit à l'élimination de ces domaines discrets, indiquant que le PLA constitue ces domaines et que le PMMA entoure le PLA (figure III.15d, h). Un traitement d'hydrolyse confirme la localisation du PLA dans ces domaines discrets (figure III.15c, g).

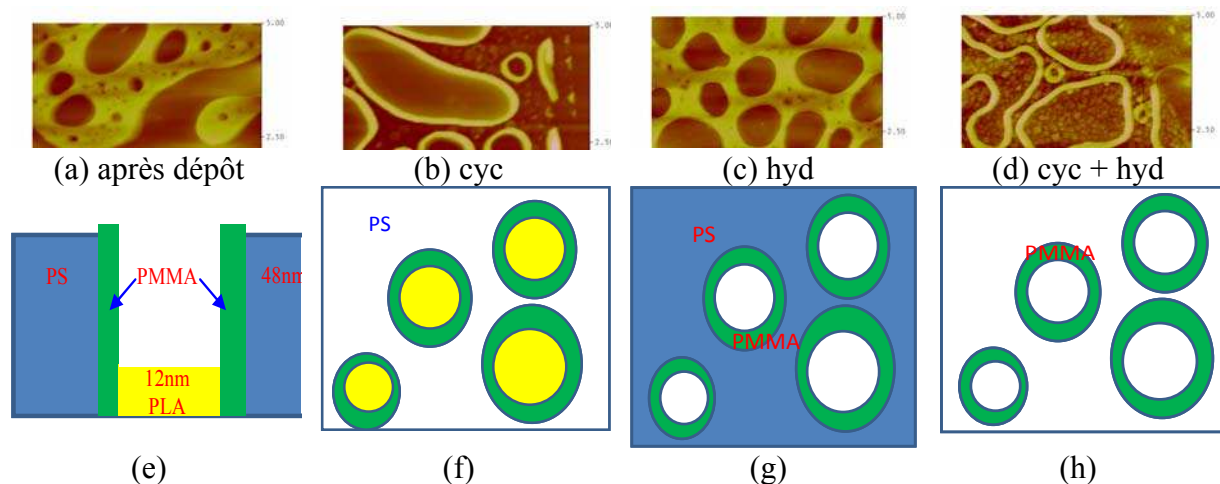


Figure III.15 : Images AFM (5 x 2,5 μm) de films du mélange d'homopolymères PS/PMMA/PLA 3/1/1 déposés sur le substrat traité SC1 après extractions sélectives et successives de chaque homopolymère (PS par le cyclohexane, PLA par hydrolyse). Modèle : en bleu PS, en jaune PLA et en vert PMMA

Il est intéressant de noter que la ségrégation des polymères est obtenue ici sans exposition aux vapeurs de solvant. Ceci peut être dû à la composition du mélange qui est différente du cas précédent mais plus sûrement à la nature des solvants de dépôt utilisés.

III.2.2.4 Conclusion

Après dépôt à partir de solutions de DCE, le film de PS/PMMA/PLA présente une morphologie non homogène avec séparation de phase. Cependant la localisation des différents composants est problématique dans ce cas. Une exposition au THF permet une réorganisation du film. La même morphologie est obtenue en déposant à partir d'un mélange de solutions (toluène, THF). Des domaines de PLA entourés d'une couronne de PMMA sont observés dans une matrice continue de PS. Cette morphologie peut s'expliquer par les différences de valeur de χ entre les blocs avec $\chi_{\text{PS/PLA}} > \chi_{\text{PS/PMMA}}$. Une configuration identique pour un système PS/PMMA/PVP avec des domaines de PVP entourés d'une couronne de PMMA où $\chi_{\text{PS/PVP}} (0,1) > \chi_{\text{PS/PMMA}} (0,02) > \chi_{\text{PVP/PMMA}} (0,007)$ a été observée par Walheim [Walheim, 1999]. La nature du substrat joue également un rôle dans la répartition des composants dans la couche. L'interface substrat/film est enrichie en PS quand le substrat est HF/HCl ou P(S-r-MMA).

III.3 Mélanges d'un copolymère à blocs et d'un homopolymère

Après avoir examiné les mélanges d'homopolymères PS/PMMA/PLA et déterminé la

localisation des homopolymères dans le mélange (le PMMA se place toujours entre le PS et le PLA), nous avons étudié les mélanges copolymère à blocs/homopolymère PS-PMMA/PLA et quelques autres mélanges tels que PS-PLA/PMMA, PS-PLA/PEO, PS-PEO/PLA, PS-PEO/PMMA, PS-PMMA/PEO. Nous avons choisi d'incorporer une quantité maximale de 15% d'homopolymère afin de ne pas modifier la structure cylindrique du copolymère à blocs. Le tableau III.3 montre la correspondance entre le pourcentage d'homopolymère incorporé au mélange et le pourcentage d'homopolymère dans le bloc minoritaire c'est-à-dire dans les cylindres.

| | | | | | |
|-----------------------------|----|----|----|----|----|
| % homopolymère/mélange | 0 | 1 | 5 | 10 | 15 |
| % homo / (homo + bloc B) | 0 | 3 | 14 | 25 | 31 |
| % (homo + bloc B) / mélange | 33 | 34 | 36 | 40 | 42 |

Tableau III.3 : correspondance entre le % massique d'homopolymère incorporé, le % massique d'homopolymère dans les cylindres et le % massique des domaines minoritaires.

III.3.1 Mélange de PS-PMMA / PLA

III.3.1.1 Protocole expérimental

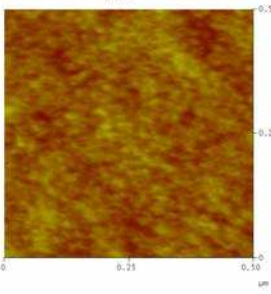
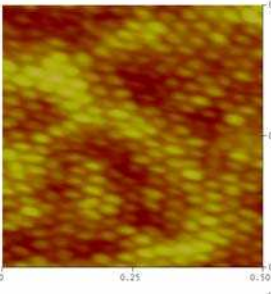
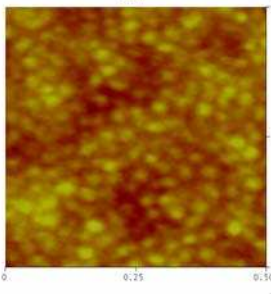
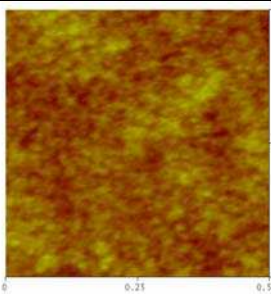
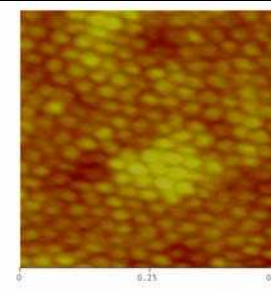
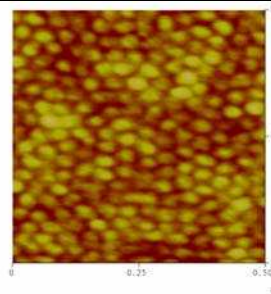
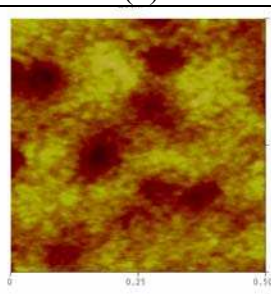
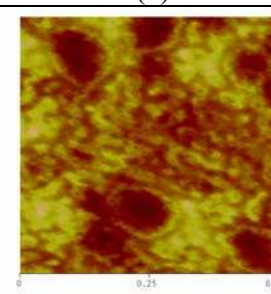
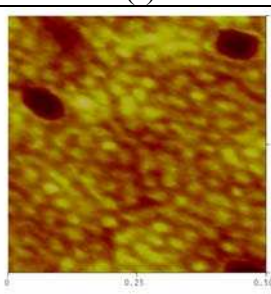
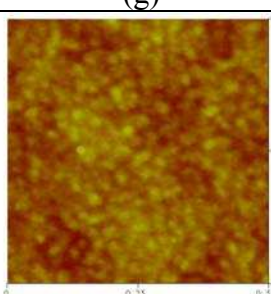
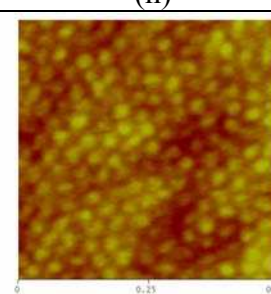
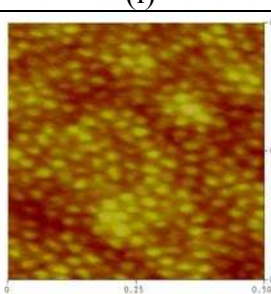
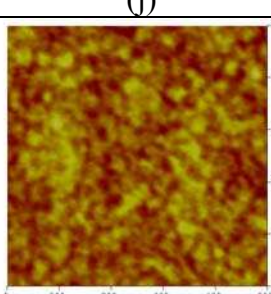
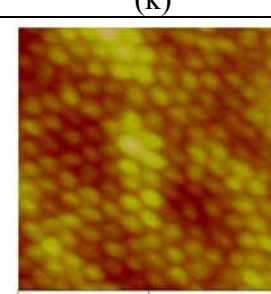
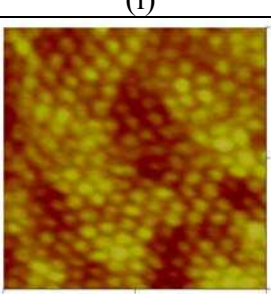
Le copolymère à blocs PS-PMMA ($101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) est dissous à 20 mg/mL dans le chlorobenzène ou le toluène (solvants pour PS-PMMA). Les homopolymères PLA (6,5, 16, 38 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont dissous à 10 mg/mL dans le chlorobenzène (solvant non sélectif du PLA) et dans l'acétone (solvant sélectif du PLA). Les mélanges de copolymère/homopolymère sont ensuite préparés dans des proportions de 1, 5, 10 et 15% en masse d'homopolymère dans le mélange, à partir des solutions préparées: dans un premier cas, à partir de solutions de chlorobenzène et, dans un second cas, à partir de solution de toluène pour PS-PMMA et d'acétone pour le PLA. Ces mélanges sont agités pendant une nuit à température ambiante.

Les films obtenus à partir des mélanges PS-PMMA/PLA sont ensuite déposés sur le substrat P(S-r-MMA) par spin-coating. L'épaisseur de ces films est de 60 à 70 nm. Après dépôt, les films obtenus à partir des mélanges sont exposés aux vapeurs de THF dans un dessiccateur de volume 150 mL à 25°C pendant 5 et 10 minutes.

III.3.1.2. Morphologie de surface après dépôt et après exposition aux vapeurs de THF

La figure III.16 présente les images AFM des films du mélange PS-PMMA ($101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) /PLA ($16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec des proportions massiques différentes de PLA. Les films

sont déposés sur un substrat P(S-r-MMA), exposés aux vapeurs de THF pendant 5 et 10 minutes.

| traitement | Après dépôt | THF 5 min | THF 10 min |
|----------------|---|---|---|
| cb 0% |  |  |  |
| | (a) | (b) | (c) |
| cb 1% |  |  |  |
| | (d) | (e) | (f) |
| cb 5% |  |  |  |
| | (g) | (h) | (i) |
| to 0% |  |  |  |
| | (j) | (k) | (l) |
| to / ace 1% |  |  |  |
| | (m) | (n) | (o) |

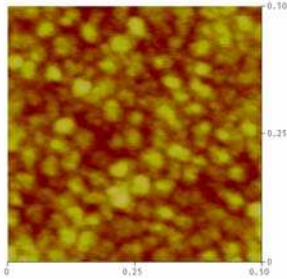
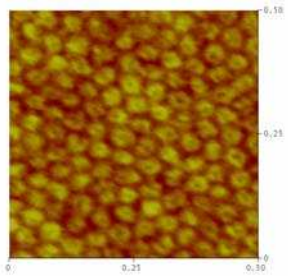
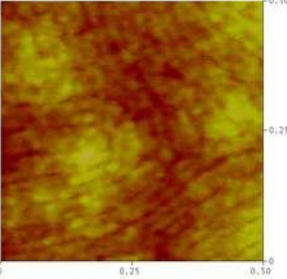
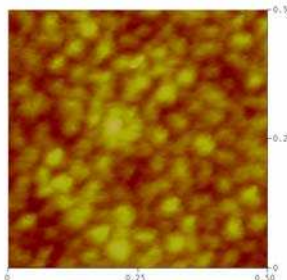
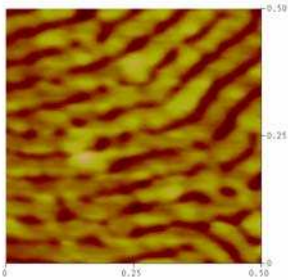
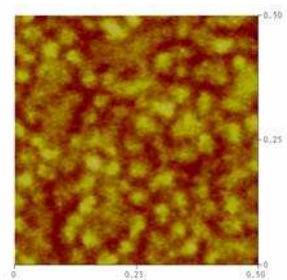
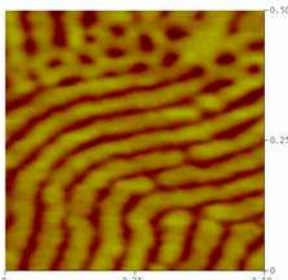
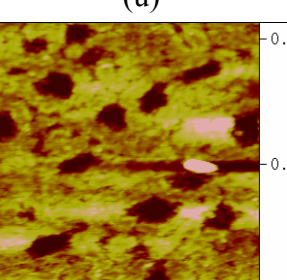
| | | | |
|-----------------|---|---|---|
| to / ace 5% |  |  |  |
| | (p) | (q) | (r) |
| to / ace 10% |  |  | |
| | (s) | (t) | |
| to / ace 15% |  |  | |
| | (u) | (v) | |
| cb 5% + hyd. |  | | |
| | (w) | | |

Figure III.16 : Images AFM des films du mélange PS-PMMA/PLA déposés sur le substrat P(S-r-MMA) en fonction du % de PLA, du solvant de dépôt (cb=chlorobenzène; to=toluène, ace= acétone) et du temps d'exposition aux vapeurs de THF (hyd = hydrolyse).

a. Morphologie de surface après dépôt

Comme nous l'avons déjà vu précédemment, la morphologie de surface et le contraste observé en AFM dépendent du solvant de la solution de dépôt. Le dépôt à partir d'une solution de chlorobenzène (cb) ne permet pas d'observer une structuration initiale du film pour le copolymère à blocs seul et lors de l'ajout de 1% PLA (figure III.16 a,d). L'ajout de

5% de PLA conduit à l'apparition sur la surface de domaines de PLA de taille de l'ordre de la centaine de nm (figure III.16 g) révélés lors de l'hydrolyse (figure III.16 w). Le dépôt à partir de solutions de toluène pour le PS-PMMA et d'acétone pour le PLA (to/ace) permet d'observer une structuration visible du film à l'échelle nanométrique jusqu'à 15 % d'homopolymère ajouté. Dans ce cas, il n'y a pas de ségrégation des domaines de PLA (figure III.16 j, m, p, s, u).

b. Morphologie de surface après exposition aux vapeurs de THF

On constate que tous les films sont réorganisés après exposition aux vapeurs de THF. Comme déjà signalé au chapitre II.4, quel que soit le solvant de dépôt, les films de copolymère à blocs PS-PMMA seul se réorganisent avec des cylindres perpendiculaires à la surface et arrangés de façon hexagonale après 5 minutes d'exposition au THF (figure III.16 b, k). Avec un temps d'exposition plus long, cette morphologie devient moins bien organisée (Figure III.16 c, l).

Quelle que soit la nature du substrat, l'ajout de 1% d'homopolymère PLA(16 kg.mol⁻¹) permet d'améliorer la réorganisation du film de PS-PMMA lors d'exposition aux vapeurs de THF. Les films présentent alors une morphologie avec des cylindres perpendiculaires à la surface organisés de façon hexagonale après 5 ou 10 minutes d'exposition (figure III.16 e, f, n, o).

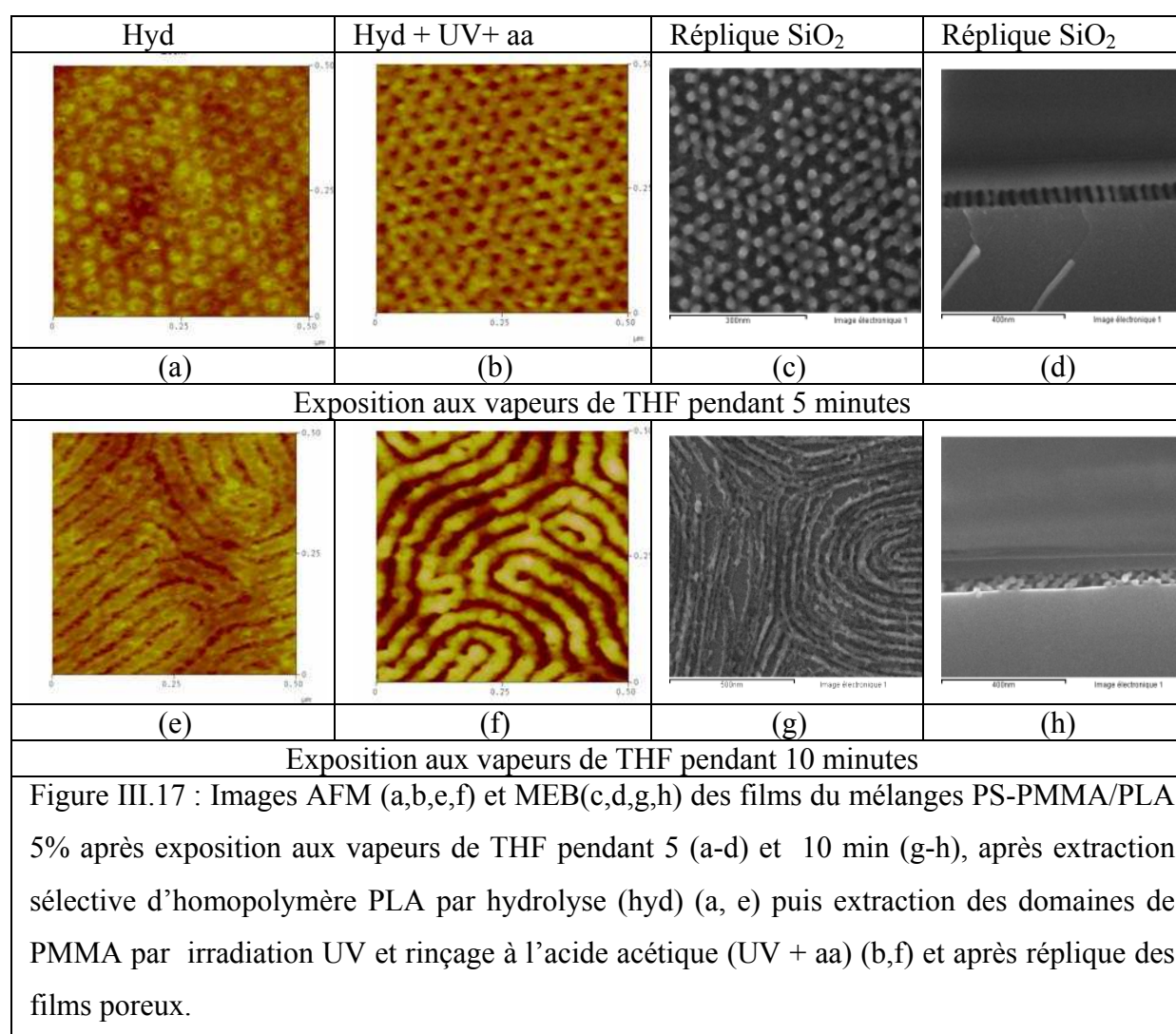
Pour le mélange de 5 % de PLA à partir de solution dans le chlorobenzène, l'exposition pendant 5 et 10 minutes aux vapeurs de THF entraîne une réorganisation des films avec des cylindres perpendiculaires à la surface. Cependant des domaines de PLA d'une centaine de nanomètres de diamètre sont toujours visibles à la surface du film (figure III.16 h, i).

Pour le mélange de 5 % de PLA à partir de solutions toluène/acétone, l'exposition pendant 5 minutes aux vapeurs de THF entraîne une réorganisation des films avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale (Figure III.16q). Après exposition pendant 10 minutes aux vapeurs de THF, les films se réorganisent sous forme de cylindres parallèles à la surface (figure III.16r). Des domaines discrets sont visibles au centre des cylindres dans les deux cas.

Pour les mélanges 10 et 15 % de PLA à partir de solutions de toluène/acétone, l'exposition pendant 5 ou 10 minutes aux vapeurs de THF entraîne une réorganisation des films avec des cylindres parallèles à la surface (figure III.16t, v).

III.3.1.3 Localisation des domaines

L'identification des polymères est obtenue comme dans le cas des mélanges d'homopolymères par extraction sélective des blocs à l'aide d'une technique spécifique : hydrolyse pour l'élimination du PLA, irradiation UV et rinçage à l'acide acétique pour l'extraction du PMMA. Par soucis de synthèse, seuls les résultats d'identification des domaines les plus typiques sont présentés ici.

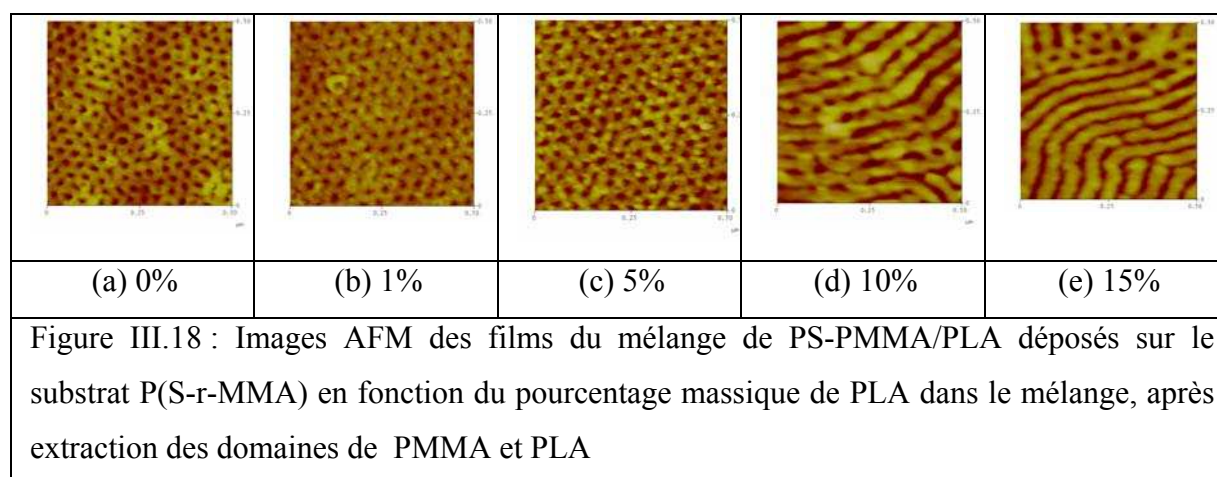


Dans le cas d'ajout de 1% d'homopolymère, la localisation de l'homopolymère est impossible avec les techniques disponibles. Une quantité suffisante d'homopolymère, supérieure à 5%, est nécessaire. Dans ce cas, lorsque la structure est constituée de cylindres perpendiculaires à la surface organisés de façon hexagonale, ou lorsque les cylindres sont parallèles à la surface, l'hydrolyse révèle que les homopolymères de PLA sont situés au

centre des cylindres de PMMA (figure III.17a, e). L'étude de répliques après extraction du PLA et du PMMA dans le cas où la surface est constituée de cylindres perpendiculaires organisés de façon hexagonale, montre que l'ajout d'homopolymère améliore l'organisation du film (figure III.17c). A noter que lorsque les cylindres sont parallèles à la surface, la réplique de ces films présente des cylindres parallèles disposés sur plusieurs niveaux (au moins trois) et arrangés en quinconce (figure III.17g, h).

III.3.1.4 Influence du pourcentage de PLA

La figure III.18 présente les images AFM des films de mélanges PS-PMMA/PLA obtenus après 5 minutes d'exposition aux vapeurs de THF et élimination des domaines de PLA et PMMA pour des taux de PLA variant de 0 à 15 %.



La taille des domaines discrets (PMMA+PLA) et la distance centre-à-centre ont été déterminées à partir de l'analyse de ces images. Le tableau III.5 présente ces résultats et les compare aux valeurs attendues avec une localisation du PLA aux centres des cylindres de PMMA. On constate que plus on ajoute d'homopolymère PLA, plus la taille des cylindres et la distance centre-à-centre augmentent. La distance centre-à-centre passe de 39,2 à 54,8 nm et le diamètre des domaines de 19,3 à 25,8 nm quand on passe de 0 à 15% de PLA.

On constate que les valeurs mesurées sont plus petites que les valeurs théoriques attendues. Ceci signifie qu'un simple modèle géométrique ne suffit à décrire le comportement réel des chaînes macromoléculaires à l'équilibre.

| | | | | | | |
|------------------|---|---|-------|-------|----|----|
| % d'homo/mélange | 0 | 1 | 5 (a) | 5 (b) | 10 | 15 |
|------------------|---|---|-------|-------|----|----|

| | | | | | | |
|---------------------------|------|------|------|------|------|------|
| d _{c-c} mesurés | 39,2 | 42,9 | 45 | 46,3 | 51,4 | 54,8 |
| d mesurés | 19,3 | 20,1 | 24,1 | 23 | 24,5 | 25,8 |
| d _{c-c} calculés | 41,4 | 42,3 | 46,5 | 51,0 | 55,3 | 59,6 |
| d calculés | 23,3 | 23,5 | 24,9 | 26,1 | 27,0 | 28,0 |

Tableau III.5 Diamètre des cylindres (d) et distance centre-à-centre (d_{c-c}) mesurés et calculés pour les films de mélanges PS-PMMA/PLA après exposition aux vapeurs de THF et extraction du PLA et PMMA en fonction du pourcentage de PLA dans le mélange

(a) morphologie avec une orientation perpendiculaire des cylindres

(b) morphologie avec une orientation parallèle des cylindres

III.3.1.5 Influence de la masse molaire de l'homopolymère ajouté

Des mélanges contenant 5% de PLA dans le PS-PMMA (101 kg.mol⁻¹) ont été réalisés avec d'autres homopolymères PLA de masses molaires 6,5 et 38 kg.mol⁻¹, respectivement beaucoup plus petite et plus grande que celle du bloc PMMA (33 kg.mol⁻¹). Après dépôt, les films sont exposés aux vapeurs de THF pendant 5 min, puis hydrolysés et ensuite le PMMA est éliminé par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique. La figure III.19 présente les images AFM de ces films. Avec 5% de PLA 6,5 kg.mol⁻¹, le PLA est localisé dans les cylindres de PMMA et permet une réorganisation des cylindres de PMMA.

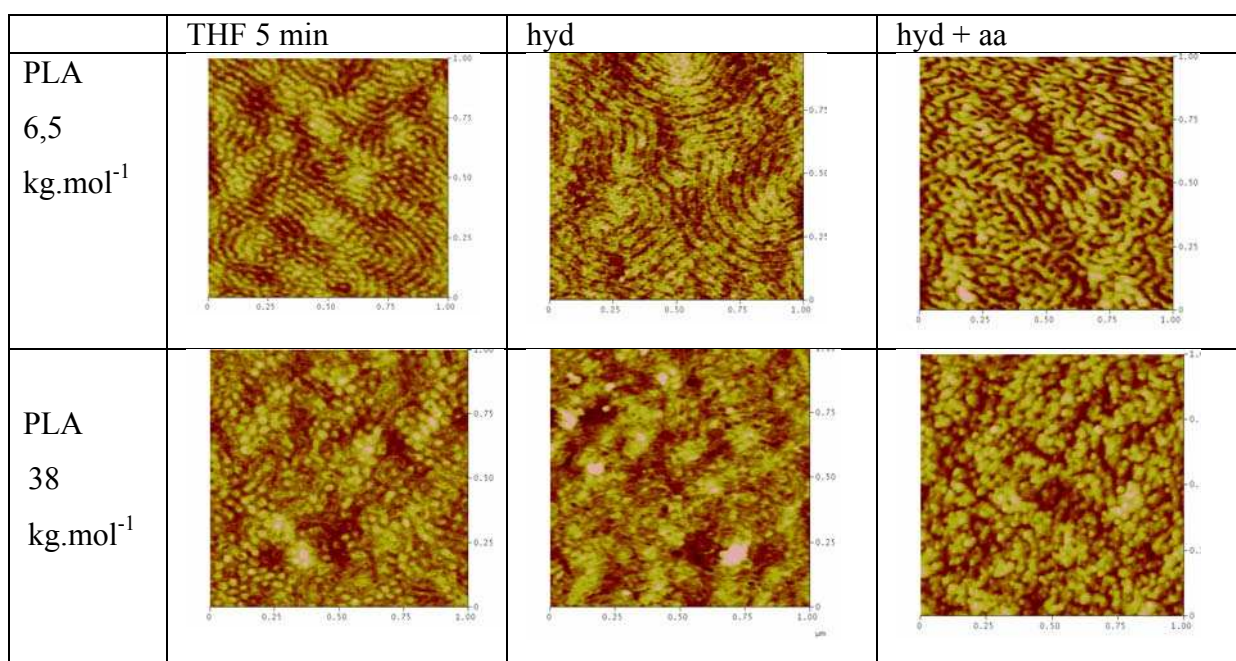


Figure III.19 : Images AFM des films de mélanges de PS-PMMA/PLA 5% (6,5 kg.mol⁻¹ et

38 kg.mol⁻¹) après exposition aux vapeurs de THF pendant 5 min, après extraction des domaines de PLA (hyd) puis extraction des domaines de PLA et PMMA(hyd+aa).

Avec 5% de PLA 38 kg.mol⁻¹, une partie du PLA est localisée dans les domaines de PMMA mais une autre partie est ségrégée en plus gros domaines. Après avoir enlevé le PLA et le PMMA, on observe des trous et des fissures sur la surface du film. Ces observations sont en accord avec les résultats publiés par Hasimoto et al. basés sur le rapport de masse entre l'homopolymère et le bloc correspondant dans le copolymère (noté f). Si f est supérieur à 1, l'incorporation est impossible. Si $f < 0,5$, l'homopolymère et le bloc correspondant sont miscibles. Pour f compris entre 0,5 et 1, l'homopolymère se place aux centres des domaines du bloc correspondant [Hasimoto, 1990].

III.3.1.6 Conclusion PS-PMMA/PLA

Le dépôt de PS-PMMA/PLA(16 kg.mol⁻¹) permet d'observer une structuration visible du film à l'échelle nanométrique sans ségrégation de domaines de PLA à la surface si ce dépôt est effectué à partir d'une solution de toluène/acétone. Au contraire, le dépôt à partir de chlorobenzène entraîne la formation de domaines de PLA. Le choix du solvant ou des solvants de dépôt est important pour permettre l'incorporation dans le film des domaines d'homopolymères. Un bon solvant de l'homopolymère est nécessaire.

Lors de l'exposition aux vapeurs de THF, l'ajout de PLA (16 kg.mol⁻¹) entraîne une meilleure organisation et une cinétique plus rapide de réorganisation. Les films se réorganisent d'abord sous forme de cylindres perpendiculaires à la surface arrangés de façon hexagonale, puis ensuite, sous forme de cylindres parallèles. Dans le cas d'un film de PS-PMMA seul, une exposition au THF conduit à une réorganisation sous forme de cylindres perpendiculaires suivi d'une désorganisation du film. Cette différence est due à la plus grande valeur de χ du PS/PLA par rapport au PS/PMMA. L'introduction du PLA favorise donc la ségrégation des blocs. La localisation du PLA dépend de la taille de l'homopolymère. Un homopolymère de masse molaire beaucoup plus faible que le bloc PMMA (33 kg.mol⁻¹) se localise de façon homogène dans les domaines de PMMA. Un homopolymère de masse molaire équivalente se place au centre des cylindres de PMMA. Un homopolymère de plus forte masse molaire présente des difficultés d'incorporation au centre des domaines de PMMA.

L'ajout de PLA (16 kg.mol⁻¹) permet d'augmenter la taille des cylindres et la distance

centre-à-centre. Dans ce cas, une hydrolyse permet de créer des pores cylindriques de quelques nanomètres au centre des cylindres de PMMA.

III.3.2 Autres mélanges de copolymères et homopolymères

Afin de mieux comprendre les paramètres qui gouvernent l'incorporation et la réorganisation des films de mélanges de copolymère à blocs A-B et d'homopolymère C, un certain nombre de mélanges copolymère/homopolymère ont été réalisés. Les conditions de préparation des solutions sont présentées dans le tableau III.6. Toutes les solutions sont préparées à 10 mg/mL. La proportion en masse de l'homopolymère par rapport au copolymère à blocs est de 5 %. La masse molaire de l'homopolymère est choisie de façon à ce que le rapport de masse entre l'homopolymère et le bloc correspondant dans le copolymère soit compris entre 0,5 et 1 et donc que, si incorporation de l'homopolymère dans les domaines minoritaires il y a, elle se fasse au centre de ces domaines [Hasimoto, 1990].

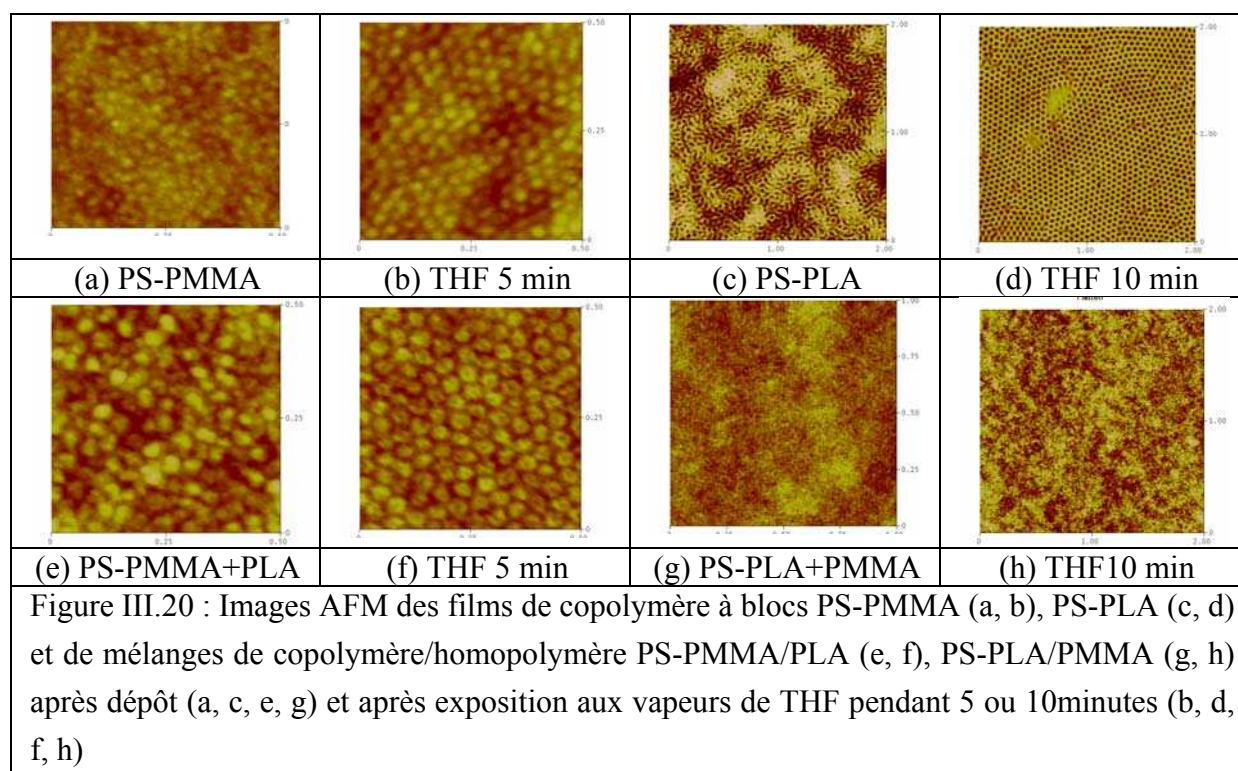
| Copolymère (kg.mol ⁻¹) | Solvant copolymère | Homopolymère (kg.mol ⁻¹) | Solvant homopolymère | substrat |
|---------------------------------------|-----------------------|---|-------------------------|------------|
| PS-PMMA (101) | toluène | PLA (17) | acétone | P(S-r-MMA) |
| PS-PLA (90) | chlorobenzène | PMMA (16) | acétone | SC1 |
| PS-PMMA (101) | toluène | PEO (10) | acétone | P(S-r-MMA) |
| PS-PEO (25,5) | benzène | PMMA (7) | acétone | HF/HCl |
| PS-PLA (90) | chlorobenzène | PEO (10) | acétone | SC1 |
| PS-PEO (25,5) | benzène | PLA (6,5) | acétone | HF/HCl |

Tableau III.6 : Mélanges copolymère/homopolymère : nature et masse molaire des copolymères et homopolymères utilisés (kg.mol⁻¹), solvants de préparation des solutions, et traitement du substrat.

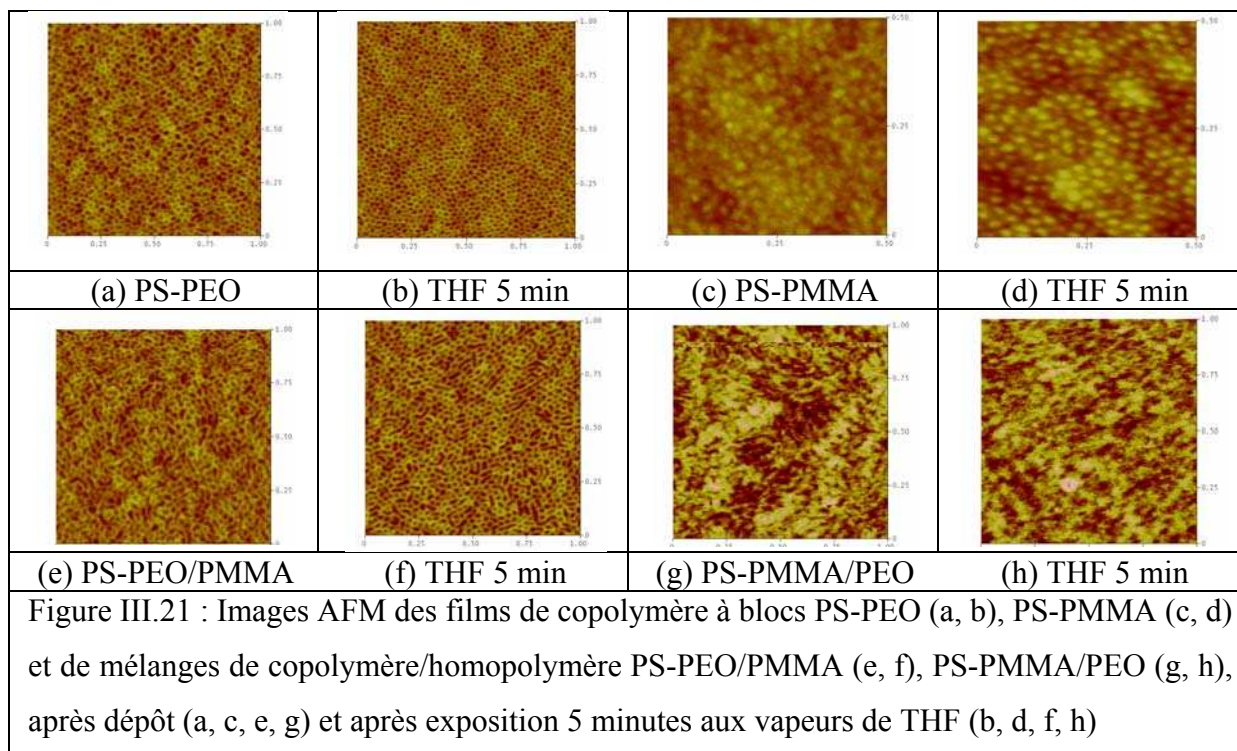
Les mélanges de copolymères et homopolymères sont préparés et agités pendant une nuit à température ambiante. Les films sont ensuite déposés par spin-coating sur un substrat de silicium. Les films des copolymères correspondants sont préparés pour référence. Les

films sont ensuite exposés aux vapeurs de THF pendant 5 ou 10 minutes dans un dessiccateur de volume 250 mL. L'épaisseur de ces films est de 50-60 nm. Les images AFM de ces films sont présentées dans les figures III.20 pour PS, PMMA, PLA dans la figure III.21 pour PS, PEO, PMMA et dans la figure III.22 pour PS, PLA, PEO.

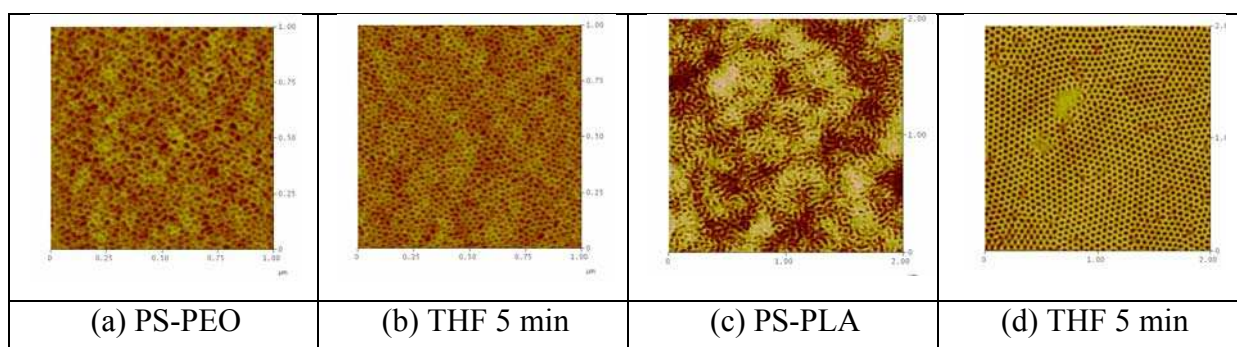
Le cas des mélanges PS-PMMA/PLA a déjà été discuté ci-dessus. Pour mémoire, après dépôt, le mélange est microséparé. Des cylindres de PMMA perpendiculaires à la surface avec, au centre des domaines de PLA, sont obtenus, après exposition aux vapeurs de THF.

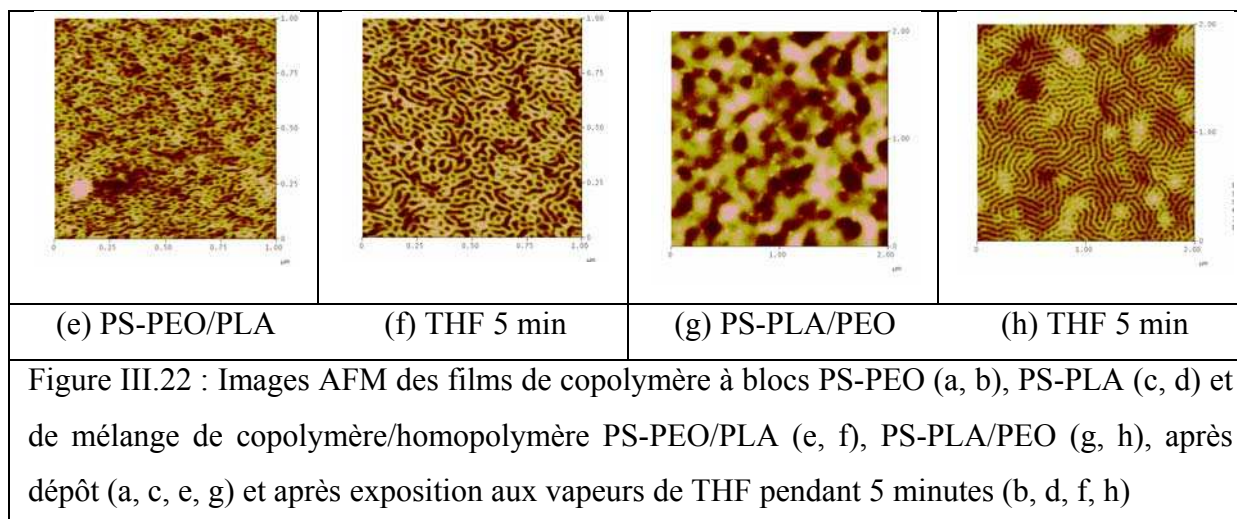


Pour les mélanges de PS-PLA/PMMA, après dépôt, la surface ne présente pas de structuration visible alors que le film de PS-PLA présente à la surface une micro-séparation de phase (figure III.20c). Après exposition aux vapeurs de THF, le film de PS-PLA (figure III.20d) se réorganise alors que le film du mélange PS-PLA/PMMA ne présente toujours pas de structuration visible (figure III.20g et h). Le PMMA est peut-être réparti dans les domaines de PS et dans les domaines de PLA et empêche l'organisation du PS-PLA.



Après dépôt, les films de PS-PEO présentent une séparation de phase visible à l'échelle nanométrique (figure III.21a). L'exposition aux vapeurs de THF conduit à une réorganisation du film avec des cylindres perpendiculaires à la surface (figure III.21b). Pour le mélange PS-PEO/PMMA, les films après dépôt et après exposition aux vapeurs de THF, présentent toujours une séparation de phase à l'échelle nanométrique avec des domaines de taille plus importante (figure III.21e, f). Ceci correspond à l'incorporation du PMMA dans les domaines de PEO. Le mélange PS-PMMA/PEO présente également une incorporation du PEO dans les domaines de PMMA avec une augmentation de la taille des domaines minoritaires (figure III.21g, h).

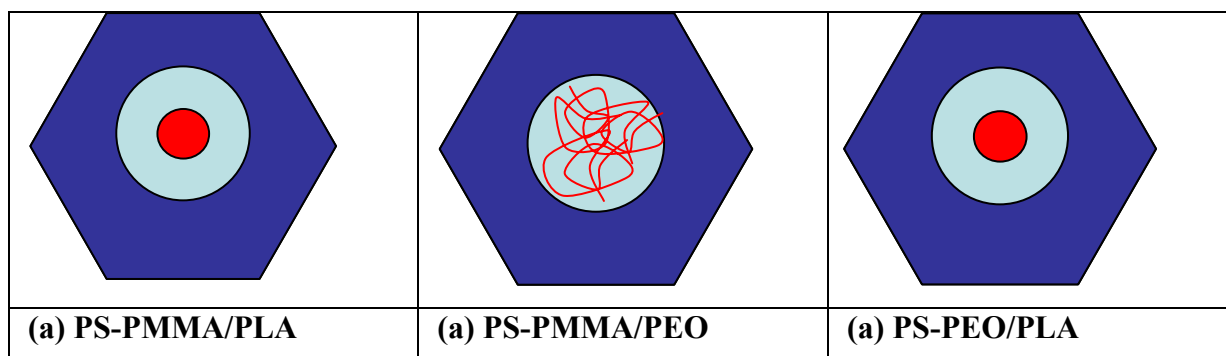


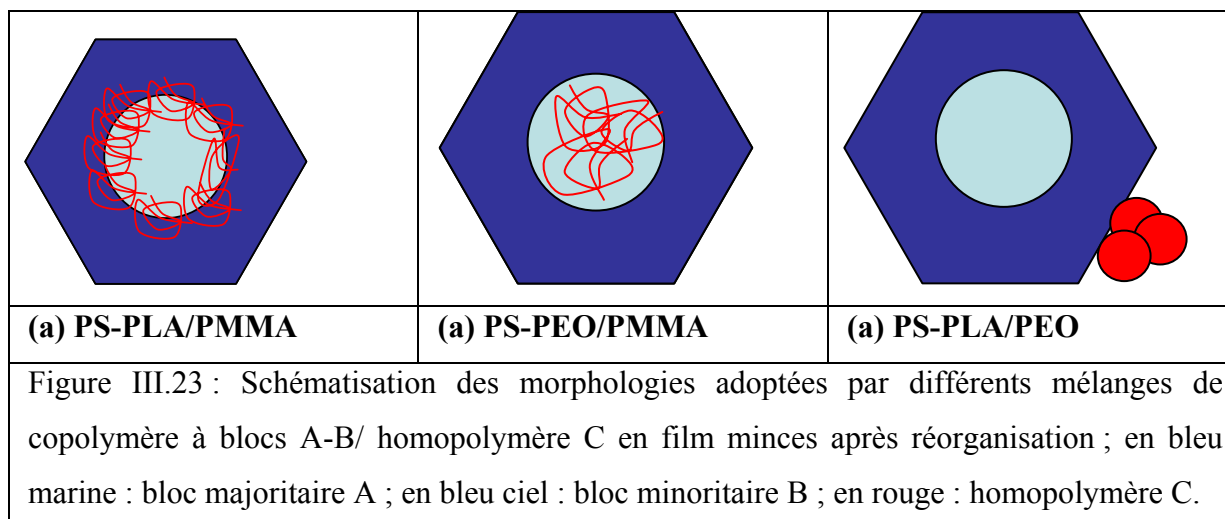


Pour le mélange PS-PEO/PLA, les films après dépôt et après exposition aux vapeurs de THF présentent toujours une séparation de phase à l'échelle nanométrique avec des domaines minoritaires de taille plus importante (figure III.22a, f). Ceci correspond à l'incorporation du PLA dans les domaines de PEO. Par contre, pour le mélange PS-PLA/PEO, après dépôt, la surface présente une structuration visible avec des trous d'une centaine de nanomètres (figure III.22g). La séparation de phase à l'échelle nanométrique du PS-PLA n'est plus visible. Après exposition aux vapeurs de THF, le PS-PLA est organisé avec des cylindres perpendiculaires ou parallèles à surface mais sans modification des tailles caractéristiques du PS-PLA. Des amas que l'on attribue au PEO sont également observés (figure III.22h).

III.3.2 Discussion et conclusion

Les observations des différents mélanges sont schématisées dans la figure III.23.





On considère un copolymère à blocs A-B (bloc A majoritaire) avec un paramètre de Flory Huggins χ_{A-B} , et un homopolymère C. On considère que l'homopolymère C et le bloc minoritaire B sont de tailles semblables c'est-à-dire que $0,5 < M_C/M_B < 1$. Si C est plus compatible avec le bloc minoritaire B qu'avec le bloc majoritaire A et donc si $\chi_{B-C} < \chi_{A-C}$ alors l'incorporation de l'homopolymère C dans le bloc B est possible. Ceci est une condition nécessaire mais pas suffisante. Une autre condition vient de la compatibilité entre le bloc A et les blocs B et C. Trois cas peuvent être envisagés :

- Si $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$, l'homopolymère est incorporé au centre des domaines mineurs. C'est le cas du mélange PS-PMMA/PLA (figure III.23a) et PS-PEO/PLA (figure III.23c). Le bloc B se met alors entre le bloc A et l'homopolymère C. Dans ce cas, l'ajout d'homopolymère en faible quantité permet d'améliorer l'organisation du copolymère à blocs. Dans le mélange PS-PMMA/PLA, le PLA est au centre du PMMA. L'étude des mélanges d'homopolymères PS/PMMA/PLA confirme que le PMMA se place toujours entre le PS et le PLA. Walheim et al. ont montré que pour un mélange PS/PVP/PMMA avec $\chi_{PS-PVP} > \chi_{PS-PMMA} > \chi_{PVP-PMMA}$ alors les domaines de PMMA sont intermédiaires entre les domaines de PVP et de PS [Walheim, 1999].

- Si $\chi_{A-C} \approx \chi_{A-B}$, l'homopolymère C est incorporé dans le bloc B. C'est le cas du mélange PS-PMMA/PEO (figure III.23b) et PS-PEO/PMMA (figure III.23e). Dans notre cas, on n'observe pas d'amélioration de l'organisation.

- Si $\chi_{A-C} < \chi_{A-B}$, dans un mélange d'homopolymères, C se placerait entre A et B. Dans un mélange de copolymère A-B et d'homopolymère C, la liaison covalente entre le bloc A et le bloc B n'est pas favorable à la localisation de l'homopolymère C entre les domaines de A et les domaines de B. Dans ce cas, la localisation de l'homopolymère, est influencée par

d'autres paramètres tels que l'affinité de l'homopolymère pour le substrat et pour la surface du film. Les mélanges qui correspondent à ce cas sont PS-PLA/PMMA (figure III.23d) et PS-PLA/PEO (figure III.23f). Dans le cas du PS-PLA/PMMA, les énergies de surface des trois polymères sont semblables, comprises entre 39 et 41 mN.m⁻¹. Par conséquent, la configuration du mélange la plus stable dépend de la compatibilité des trois polymères. Les observations montrent que le mélange est désorganisé et n'arrive pas à s'organiser par exposition aux vapeurs de THF. Nous faisons l'hypothèse que le PMMA se place entre les chaînes de copolymères à blocs PS-PLA, les empêchant de s'organiser. Ce cas n'est, à notre connaissance, pas relaté dans la littérature.

Dans le cas du PS-PLA/PEO, le PEO possède une énergie de surface plus grande que le PS et le PLA (43 mN.m⁻¹) et par conséquent, au cours de l'exposition aux vapeurs de solvant forme des agrégats à la surface. Nous faisons l'hypothèse que le PEO tend à diminuer l'énergie de surface du mélange en formant des amas de PEO à la surface ou en se localisant à l'interface substrat/film. L'homopolymère PEO n'est pas incorporé dans le copolymère à blocs PS-PLA.

Nous venons de traiter l'ensemble des cas possibles pour les mélange d'un copolymère à blocs et d'un homopolymère. L'incorporation de l'homopolymère dans des domaines minoritaires permet d'augmenter les tailles caractéristiques des systèmes (diamètre des cylindres et distance centre-à-centre). Ceci a été démontré dans ce travail pour le cas du PS-PMMA/PLA et dans la littérature pour PS-PMMA/PEO et PS-PEO/PMMA [Jeong, 2003 ; Kim, 2004].

Dans le cas d'homopolymères incorporés au centre des cylindres, l'extraction sélective de cet homopolymère conduit à la formation d'un masque poreux avec des pores cylindriques de diamètre inférieur à celui des cylindres du copolymère à blocs. A noter que l'extraction d'un homopolymère est plus facile que l'extraction des blocs minoritaires. Par exemple, l'extraction du PMMA homopolymère se fait simplement par lavage à l'acide acétique tandis que l'extraction du PMMA dans le copolymère à blocs doit être réalisée par irradiation UV pour couper les chaînes et rinçage à l'acide acétique. L'extraction de la P4VP, impossible dans un copolymère à blocs peut être réalisée par lavage à l'éthanol [Walheim, 1999].

La taille des cylindres d'homopolymères peut être modifiée en changeant le pourcentage d'homopolymère ajouté. Cependant, une trop grande proportion d'homopolymère entraîne soit l'immiscibilité de l'homopolymère soit le changement de structure. Dans ce dernier cas, l'utilisation d'un copolymère plus asymétrique permet

l'incorporation d'une plus grande quantité d'homopolymère dans les cylindres des domaines minoritaires [Lefèvre, 2010].

A partir d'un mélange d'un copolymère à blocs et d'un homopolymère, l'obtention d'un film avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale avec l'incorporation d'homopolymère au centre de ces cylindres nécessite un choix judicieux du copolymère A-B et de l'homopolymère C avec $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$ et $\chi_{B-C} < \chi_{A-C}$. Ces critères sont remplis pour PS-PMMA/PLA comme nous l'avons démontré. D'autres systèmes méritent d'être testés tels que PS-PMMA/PVP, PS-PLA/PVP, PS-PEO/PVP.

III.4 Conclusion du chapitre 3

On peut obtenir des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale pour le mélange de copolymères à blocs et homopolymères PS-PMMA/PLA après exposition aux vapeurs de THF. L'ajout d'une faible quantité d'homopolymère PLA permet d'améliorer la réorganisation du film lors de l'exposition aux vapeurs de THF. Elle permet également une augmentation des tailles caractéristiques du système avec incorporation des domaines d'homopolymères PLA au centre des domaines de PMMA. L'extraction sélective de l'homopolymère PLA ou de PLA et du bloc PMMA peut permettre d'obtenir deux tailles de pores cylindriques. Des études préliminaires sur les mélanges binaires d'homopolymères PS/PLA, PS/PMMA, PLA/PMMA et sur le mélange ternaire PS/PMMA/PLA ont montré l'existence de ségrégations de phase en fonction de la compatibilité des polymères entre eux et ont montré l'influence du substrat sur la morphologie des films. Les études d'autres mélanges de copolymères et d'homopolymères comme PS-PLA/PMMA, PS-PLA/PEO, PS-PEO/PLA, PS-PEO/PMMA, PS-PMMA/PEO et une discussion générale permettent de comprendre le comportement de mélanges de copolymères à bloc A-B et d'homopolymères C en fonction de la compatibilité des polymères entre eux. L'homopolymère C se localise au centre des domaines du bloc minoritaire B si $\chi_{A-C} > \chi_{B-C}$ et $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$.

Référence

| | |
|------------------|---|
| [Chen, 2008] | W.C. Chen, S.W. Kuo, U. S. Jeng, F. C. Chang , <i>Self-Assembly through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/ Homopolymer Blends: Poly(vinylphenol-b-methylmethacrylate)/Poly(vinylpyrrolidone) Blend</i> , <i>Macromolecules</i> , 2008, 41, 1401-1410 |
| [Cavicchi, 2007] | K. A. Cavicchi, T. P. Russell, <i>Solvent Annealed Thin Films of Asymmetric Polyisoprene-Polylactide Diblock Copolymers</i> , <i>Macromolecules</i> , 2007, 40, 1181-1186 |
| [Chen, 2008] | W.C. Chen, S.W. Kuo, U.S. Jeng, F.C. Chang , <i>Self-Assembly through Competitive Interactions of Miscible Diblock Copolymer/Homopolymer Blends: Poly(vinylphenol-b-methyl methacrylate)/Poly(vinylpyrrolidone) Blend</i> , <i>Macromolecules</i> , 2008, 41, 1401-1410 |
| [Chen, 2010] | W.C. Chen, S.W. Kuo, F.C. Chang, <i>Self-assembly of an AeB diblock copolymer blended with a C homopolymer and a CeD diblock copolymer through hydrogen bonding interaction</i> , <i>Polymer</i> , 2010, 51, 4176-4184 |
| [Cho, 2009] | H. H.Cho, K. Lee, K. Kim, K. H. Baik, J. Cho, J. Kim, K. Shin, J. Bang, <i>Enhanced light emission of nano-patterned GaN via block copolymer thin films</i> , <i>Korean J. Chem. Eng.</i> , 2009, 26(1), 277-280 |
| [Choksi, 2005] | R. Choksi, X. Ren, <i>Diblock copolymer/homopolymer blends: Derivation of a density functional theory</i> , <i>Physica D</i> , 2005, 203, 100–119 |
| [Floudas, 1997] | G. Floudasa, N. Hadjichristidis, M. Stamm, A. E. Likhtman, A. N. Semenov, <i>Microphase separation in block copolymer/homopolymer blends: Theory and experiment</i> , <i>J. Chem. Phys.</i> 1997, 106 (8), 3318-3328 |
| [Gamys, 2012] | C. G. Gamys, A. Vlad, O. Bertrand, J. F. Gohy, <i>Functionalized Nanoporous Thin Films From Blends of Block Copolymers and Homopolymers Interacting via Hydrogen Bonding</i> , <i>Macromolecular Chemistry and Physics</i> , 2012, 213 (19), 2075-2080 |
| [Guo, 2009] | R.Guo, H. Huang, B. Du, T. He, <i>Solvent-Induced Morphology of the Binary Mixture of Diblock Copolymer in Thin Film: The Block Length and Composition Dependence of Morphology</i> , <i>J. Phys. Chem. B</i> , 2009, 113, 2712-2724 |
| [Huang, 2006] | Y. Huang, H. Liu, Y. Hu, <i>Morphologies of Diblock Copolymer /Homopolymer Blend Films</i> , <i>Macromol. Theory Simul.</i> 2006, 15, 321-330 |
| [Jeong, 2003] | U. Jeong, D. Y. Ryu, D. H. Kho, D. H. Lee, J. K. Kim, T. P. Russell, <i>Phase Behavior of Mixtures of Block Copolymer and Homopolymers in</i> |

| | |
|-------------------------|---|
| | <i>Thin Films and Bulk</i> , Macromolecules, 2003, 36 (10), 3626–3634 |
| [Kang, 2010] | H. Kang, F. Detcheverry, K. O. Stuen, G. S. W. Craig, J. J. de Pablo, P. Gopalan, P. F. Nealey, <i>Shape control and density multiplication of cylinder-forming ternary block copolymer-homopolymer blend thin films on chemical patterns</i> , Vac. Sci. Technol , 2010, 28, C6B24-C6B29 |
| [Kim, 2004] | S.H. Kim, M.J. Misner, T.P. Russel, <i>Solvent-Induced Ordering in Thin Film Diblock Copolymer/Homopolymer Mixtures</i> , Advanced Materials, 2004, 16(23-24), 2119-2123 |
| [Lefèvre, 2010] | N. Lefèvre, K. C. Daoulas, M. Muller, J.F.Gohy, C.A.Fustin, <i>Self-Assembly in Thin Films of Mixtures of Block Copolymers and Homopolymers Interacting by Hydrogen Bonds</i> , Macromolecules, 2010, 43, 7734-7743 |
| [Li, 2006] | Y. Li, A. Kaito, <i>Highly oriented structure formed in a lamella-forming diblock copolymer with high molar mass</i> , European Polymer Journal, 2006, 42, 1986-1993 |
| [Li, 2007] | X. Li, S. Zhao, S. Zhang, D. H. Kim, W. Knoll, <i>Fabrication of Metallized Nanoporous Films from the Self-Assembly of a Block Copolymer and Homopolymer Mixture</i> , Langmuir 2007, 23, 6883-6888 |
| [Li, 2011] | X. Li, L.n Xue, Y. Han, <i>Broadband antireflection of block copolymer/homopolymer blend films with gradient refractive index structures</i> , J. Mater. Chem., 2011, 21, 5817-5826 |
| [Likhtman, 1997] | E. Likhtman, A. N. Semenov, <i>Theory of Microphase Separation in Block Copolymer/ Homopolymer Mixtures</i> , Macromolecules, 1997, 30, 7273-7278 |
| [Matsen, 1995] | M. W. Matsen, <i>Phase Behavior of Block Copolymer/Homopolymer Blends</i> , Macromolecules, 1995, 28, 5765-5773 |
| [Mishra, 2009] | V. Mishra, S. Hur, E. W. Cochran, G. E. Stein , G. H. Fredrickson, E. J. Kramer, <i>Symmetry Transition in Thin Films of Diblock Copolymer/Homopolymer Blends</i> , Macromolecules, 2010, 43 (4), 1942-1949 |
| [Peng, 2005] | J. Peng, X. Gao, Y. Wei, H. Wang, B. Li, Y. Han, <i>Controlling the size of nanostructures in thin films via blending of block copolymers and homopolymers</i> , The jour. of Chem. Phys., 2005, 122, 114706 |

| | |
|------------------------|--|
| [Salim, 2010] | N. V. Salim, T. Hanley, Q. Guo, <i>Microphase Separation through Competitive Hydrogen Bonding in Double Crystalline Diblock Copolymer/Homopolymer Blends</i> , <i>Macromolecules</i> 2010, 43, 7695–7704 |
| [Stuen, 2009] | Karl O. Stuen , Carla S. Thomas , Guoliang Liu , Nicola Ferrier and Paul F. Nealey, <i>Dimensional Scaling of Cylinders in Thin Films of Block Copolymer–Homopolymer Ternary Blends</i> , <i>Macromolecules</i> , 2009, 42 (14), 5139–5145 |
| [Walheim, 1999] | S. Walheim, M. Ramstein, and U. Steiner, <i>Morphologies in Ternary Polymer Blends after Spin-Coating</i> , <i>Langmuir</i> , 1999, 15, 4828-4836 |
| [Winey, 1992] | K. I. Winey, E. L. Thomas, L. J. Fetters, <i>The Ordered Bicontinuous Double-Diamond Morphology in Diblock Copolymer/Homopolymer Blends</i> , <i>Macromolecules</i> , 1992, 25, 422-428 |
| [Zalusky, 2002] | A.S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, <i>Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers</i> , <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 2002, 124, 12761-12773 |
| [Zhoua, 2008] | J.Zhoua, A.C. Shib, <i>Microphase separation induced by differential interactions in diblock copolymer/homopolymer blends</i> , <i>The Jour. of Chem. Phys.</i> , 2009, 130, 234904 |

Conclusion générale

La fabrication de masques polymères poreux, avec des pores cylindriques perpendiculaires à la surface et dans le volume, organisés de façon hexagonale et adhérant parfaitement au substrat était l'objectif principal de ce travail. La maîtrise de cette fabrication nécessite une connaissance de la morphologie des films de copolymères à blocs et des masques poreux en surface, en volume et à l'interface substrat/film.

La seule connaissance de la morphologie de surface par microscopie à force atomique par exemple ne suffit pas. Les techniques d'analyse de la morphologie de volume et de la morphologie à l'interface substrat/film comme par exemple l'ablation couplée avec le MEB ou l'AFM, l'étude de coupe par MET ou MEB sont difficiles à mettre en œuvre et laborieuses. Dans ce travail, nous avons proposé d'utiliser l'analyse par MEB de réplique inorganique du réseau polymère poreux pour analyser la morphologie de volume et la morphologie à l'interface film/substrat. Grâce à cette technique qui est simple à mettre en œuvre, nous avons montré que dans certains cas, la morphologie de surface et la morphologie à l'interface film/substrat sont complètement différentes. La connaissance globale d'un film passe donc par l'analyse AFM de la surface et l'analyse MEB de la réplique du réseau poreux. L'ellipso-porosimétrie environnementale a été utilisée pour obtenir des informations globales sur le réseau poreux.

La fabrication des masques poreux nécessite plusieurs étapes : préparation du substrat, préparation de la solution de dépôt, dépôt du film par spin-coating ou dip-coating, réorganisation par exposition aux vapeurs de solvant, extraction sélective des domaines minoritaires. De nombreux paramètres influencent la morphologie finale des masques poreux. L'étude de l'influence de ces paramètres nécessite une comparaison très précise des différentes morphologies que ce soient de surface ou de volume. Nous avons proposé dans ce travail une analyse d'image des images AFM avec la détermination de l'aire couverte par les cylindres du bloc minoritaire arrivant perpendiculairement à la surface (C1D) et la détermination de la taille moyenne des cylindres du bloc minoritaire parallèle à la surface (nD). Cette quantification permet notamment une comparaison plus précise des morphologies désorganisées ou moins bien organisées. Cette analyse a été étendue à l'analyse d'images MEB d'interfaces substrat/réplique. Pour la fabrication de ces masques poreux, les copolymères à blocs choisis doivent présenter une incompatibilité entre les blocs suffisante, une structure cylindrique et la possibilité d'extraction du bloc minoritaire. Un premier copolymère à blocs a été étudié, à savoir, PS-PLA, avec une grande valeur de χ_N et une grande facilité d'extraction du bloc PLA. Le deuxième copolymère à blocs étudié est le PS-PMMA, copolymère commercial, où le bloc PMMA peut être extrait par irradiation UV et

rinçage à l'acide acétique. Des masques poreux ont été réalisés à partir de ces deux copolymères à blocs pour lesquels nous avons optimisés les nombreux paramètres intervenant lors de la préparation.

Pour les films de copolymère à blocs PS-PLA après dépôt, une séparation de phase avec des domaines minoritaires de 30 nm est observée. L'exposition aux vapeurs de THF des films de copolymères à blocs PS-PLA permet une réorganisation. La cinétique de réorganisation, que ce soit en surface ou à l'interface, dépend de la nature du substrat, de l'épaisseur du film et du mode de dépôt. Elle est plus rapide pour un substrat HF/HCl que pour un substrat SC1. Ce phénomène peut être expliqué par la différence de structure initiale du film entre un substrat HF/HCl et un substrat SC1. Après dépôt, l'interface substrat /film possède un % d'aire de domaines 1D plus petit pour un substrat SC1 que HF/HCl. Ceci est relié à l'affinité plus grande du PLA pour un substrat hydrophile (SC1), en accord avec les observations faites sur les mélanges d'homopolymères.

Lors de l'exposition aux vapeurs de THF, le pourcentage d'aire des domaines 1D augmente jusqu'à un maximum qui peut atteindre 100% (ce qui correspond à la formation de cylindres perpendiculaires à la surface) et ensuite diminue jusqu'à 0% (ce qui correspond à la transformation des cylindres perpendiculaires en cylindres parallèles à la surface). L'interface évolue plus rapidement que la surface vers une morphologie constituée de cylindres parallèles.

Ceci suggère que la transformation des cylindres perpendiculaires en cylindres parallèles commence à l'interface et gagne ensuite tout le film. Pour un substrat HF/HCl, l'évolution plus rapide du film entraîne des difficultés de maîtrise des conditions d'exposition pour lesquelles les cylindres sont perpendiculaires à la surface et à l'interface.

L'épaisseur du film influence la morphologie initiale et après exposition aux vapeurs de THF. L'épaisseur optimale d'un film de PS-PLA est de 2-3 distances périodiques (D^*) afin d'obtenir des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale. Pour les épaisseurs très faibles (< 1 distance périodique), on n'obtient pas des cylindres perpendiculaires et ce quel que soit le temps d'exposition aux vapeurs de THF. Pour les films plus épais $> 3D^*$, une morphologie avec des cylindres perpendiculaires est plus difficile à obtenir.

Les films déposés par dip-coating conduisent à des films moins bien organisés et ce

quelles que soient les conditions d'exposition.

La morphologie des films après exposition aux vapeurs de THF dépend évidemment des conditions d'exposition au THF mais également du mode de dépôt, de l'épaisseur du film, de la nature du substrat et est donc intimement reliée à la morphologie initiale du film. Une structure initiale avec un % d'aire des domaines 1D grand entraîne une réorganisation plus facile vers une structure avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale.

Pour augmenter la résistance des films à la délamination lors de l'extraction sélective des domaines de PLA, une irradiation UV est effectuée. Nous avons montré qu'avec une irradiation pendant 4h avec une longueur d'onde adéquate de $\lambda=254\text{nm}$ une couche mince de PS est greffée sur le substrat du silicium quel que soit le traitement du substrat. Des masques polymère poreux ont été obtenus après l'extraction sélective des domaines de PLA par une hydrolyse de 10 minutes avec NaOH 0,5 M.

Comme pour le PS-PLA, la structure finale des films de PS-PMMA après exposition aux vapeurs de THF dépend de nombreux paramètres expérimentaux tels que l'épaisseur du film et les conditions d'exposition au THF. Pour des films d'épaisseur comprise entre 1,5 D* et 2,5D*, au cours de l'exposition au THF, la morphologie évolue d'une morphologie désorganisée vers une morphologie organisée avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale puis enfin vers une morphologie désorganisée quel que soit le type de substrat et la masse molaire du copolymère à blocs. Pour les films plus épais, une morphologie avec des cylindres parallèles à la surface est obtenue avec des temps d'exposition longs. Des masques polymère poreux ont été obtenus après extraction sélective des domaines de PMMA par irradiation UV et rinçage à l'acide acétique.

Nous avons montré que l'ajout d'homopolymères permet dans certains cas d'améliorer la réorganisation des films de copolymère à blocs lors de l'exposition aux vapeurs de THF. Il permet également une augmentation des tailles caractéristiques du système. L'étude des mélanges de copolymère A-B et homopolymère C comme PS-PMMA/PLA, PS-PLA/PMMA, PS-PLA/PEO, PS-PEO/PLA, PS-PEO/PMMA, PS-PMMA/PEO nous a permis de montrer que l'homopolymère C se localise au centre des domaines du bloc minoritaire B si $\chi_{A-C} > \chi_{B-C}$ et $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$. Dans ce cadre, une morphologie avec des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale a été observée pour le mélange de copolymère à blocs et homopolymère PS-PMMA/PLA après exposition aux vapeurs de THF avec incorporation des domaines d'homopolymère PLA au centre des domaines de PMMA. Ce comportement est en bon accord avec l'étude des mélanges d'homopolymères

PS/PMMA/PLA que nous avons réalisé et qui prévoit que le PMMA se met toujours entre le PS et le PLA. L'extraction sélective de l'homopolymère PLA ou de PLA et du bloc PMMA peut permettre d'obtenir deux tailles de pores cylindriques.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées de cette thèse :

Pour maîtriser la réalisation des masques poreux, l'étape de réorganisation sous vapeur de solvant est fondamentale. Des études « in-situ » comme l'ellipsométrie ou le GI-SAXS pourraient être utilisées pour apporter des informations sur les phénomènes se produisant lors de cette étape.

Pour réaliser des nanoparticules ou des nano-gravures, les masques poreux que nous avons fabriqués doivent être testés.

Pour fabriquer des masques poreux, l'utilisation de faible quantité d'homopolymères peut permettre d'améliorer l'organisation des films de copolymères à blocs (PS-PMMA, PS-PEO)

Nous avons montré que pour un mélange de copolymère A-B et d'homopolymère C, l'homopolymère C se localise au centre des domaines du bloc minoritaire B (figure IV.1a) si $\chi_{A-C} > \chi_{B-C}$ et $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$. D'autres mélanges de copolymères à blocs A-B et d'homopolymères C tels que PS-PMMA/P4VP, PS-PEO/P4VP, PS-PEO/PLA, PS-PLA/P4VP doivent être testés. On peut envisager plusieurs applications pour ces mélanges :

- La fabrication de masques polymères poreux avec des pores fonctionnalisés peut être envisagée. Dans ce cas, les domaines de l'homopolymère localisé au centre du bloc minoritaire sont extraits sélectivement (figure IV.1b).
- Des nanoparticules biphasiques pourraient être synthétisées. Dans ce cas, les domaines d'homopolymère et des blocs du copolymère sont extraits et remplis sélectivement et successivement (figure IV.1c).

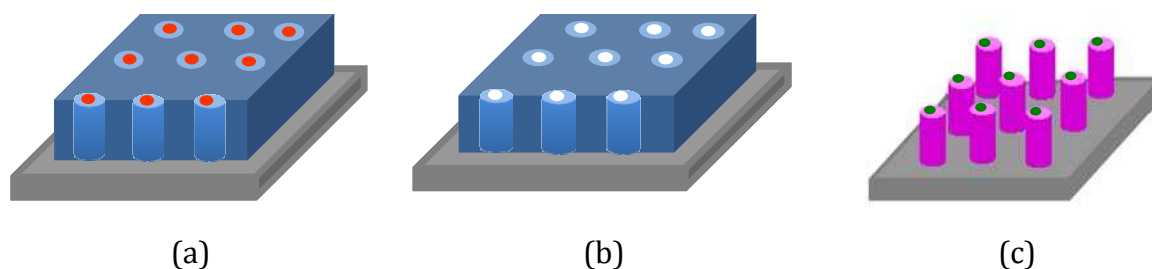


Figure IV. 1: Film mince du mélange d'un copolymère à blocs A-B et d'un homopolymère C avec une incorporation de l'homopolymère au centre des cylindres du bloc minoritaire (a). Masque polymère poreux fonctionnalisé (b). Nanoparticules biphasiques (c)

Annexe

Annexe I.1 :Aires pour le comptage des domaines

| Nombre de cylindres | Aire moyenne des domaines (en pixel ²) | Aire moyenne des domaines (en nm ²) | Bornes de comptage (en pixel ²) |
|---------------------|--|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0-140 |
| 1 | 280 | 1069 | 140-420 |
| 2 | 560 | 2138 | 420-700 |
| 3 | 841 | 3207 | 700-980 |
| 4 | 1121 | 4275 | 980-1260 |
| 5 | 1401 | 5344 | 1260-1540 |
| 6 | 1681 | 6413 | 1540-1820 |
| 7 | 1961 | 7482 | 1820-2100 |
| 8 | 2242 | 8551 | 2100-2380 |
| 9 | 2522 | 9620 | 2380-2660 |
| 10 | 2802 | 10689 | 2660-2940 |
| 11 | 3082 | 11758 | 2940-3220 |
| 12 | 3362 | 12826 | 3220-3500 |
| 13 | 3643 | 13895 | 3500-2780 |
| 14 | 3923 | 14964 | 3780-4060 |
| 15 | 4203 | 16033 | 4060-4340 |
| >15 | | | >4340 |

Annexe I.2 : Nombre des domaines en fonction de leur taille sur quatre zones différentes de l'échantillon

| Nombre des cylindres nD | Nombre de domaines | | | | | |
|-------------------------|--------------------|--------|--------|--------|---------|------------|
| | Zone1 | Zone 2 | Zone 3 | Zone 4 | moyenne | Ecart type |
| 0 | 25 | 25 | 10 | 9 | 17 | 9 |
| 1 | 121 | 121 | 123 | 116 | 120 | 3 |
| 2 | 14 | 14 | 18 | 18 | 16 | 2 |
| 3 | 12 | 12 | 12 | 12 | 12 | 0 |
| 4 | 10 | 10 | 13 | 8 | 10 | 2 |
| 5 | 2 | 2 | 8 | 5 | 4 | 3 |
| 6 | 4 | 4 | 0 | 6 | 4 | 3 |
| 7 | 1 | 1 | 2 | 3 | 2 | 1 |
| 8 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| 9 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 10 | 1 | 1 | 1 | 2 | 1 | 1 |
| 11 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 13 | 1 | 1 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 14 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| >15 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| total | 195 | 195 | 190 | 181 | 190 | 7 |

Annexe I.3: Pourcentage d'aire des domaines analysés sur les images AFM des films (a), (b), (c), (d) de la figure 1.23.

| Nombre de cylindre juxtaposé | Pourcentage d'aire des domaines | | | |
|------------------------------|---------------------------------|------|------|------|
| | a | b | c | d |
| 0 | 1,7 | 0,9 | 1,9 | 0,2 |
| 1 | 21,5 | 66,4 | 97,4 | 0,2 |
| 2 | 12,8 | 19,2 | 0,4 | 0,6 |
| 3 | 10,4 | 3,5 | 0,1 | 0,0 |
| 4 | 7,8 | 2,8 | 0,2 | 0,7 |
| 5 | 8,1 | 3,7 | 0,0 | 0,9 |
| 6 | 7,4 | 1,0 | 0,0 | 1,0 |
| 7 | 3,0 | 1,4 | 0,0 | 1,2 |
| 8 | 4,6 | 0,0 | 0,0 | 1,4 |
| 9 | 3,5 | 0,0 | 0,0 | 1,5 |
| 10 | 5,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 11 | 2,7 | 1,0 | 0,0 | 0,0 |
| 12 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 13 | 3,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 14 | 2,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| 15 | 2,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| >15 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 92,2 |

Annexe2 : Techniques Expérimentales

Les copolymères à blocs et les homopolymères

Les copolymères utilisés dans notre étude sont le polystyrène-poly lactide (PS-PLA) et le polystyrène-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-PMMA).

Le copolymère à bloc PS-PLA a été fourni par le groupe du Pr. Marc Hillmyer de l'Université du Minnesota. La masse molaire totale est de $M_n = 90,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, la fraction volumique du bloc PLA est de $f_{\text{PLA}} = 0,35$.

Les deux copolymères à bloc PS-PMMA sont obtenus auprès de « Polymer Souce Inc. ». Les masses molaires sont $M_n = 101,5 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_n = 67 \text{ kg.mol}^{-1}$ et les fractions volumiques f_{PMMA} de PMMA correspondantes sont de 0,30 et 0,29.

Les homopolymères PLA ($M_n = 6,5 ; 16 ; 38 \text{ kg.mol}^{-1}$), PMMA ($M_n = 7 ; 17 \text{ kg.mol}^{-1}$) et PEO ($M_n = 6 \text{ kg.mol}^{-1}$) sont obtenus auprès de « Polymer Souce Inc. ».

Préparation du substrat

Le substrat utilisé pour les dépôts de polymère est le silicium (100) (dopage type p, fournis par STMicroelectronics Co). Les substrats de silicium de 7 x 7 mm sont nettoyés par immersion des échantillons dans un solvant sous ultrasons. Ce nettoyage est réalisé en trois étapes : 10 minutes dans le 1,2-dichlorométhane, 10 minutes dans le méthanol et enfin 10 minutes dans l'eau distillée. Entre chaque étape, les échantillons sont rincés et séchés par centrifugation. Les échantillons sont ensuite traités chimiquement pour retirer les composés organiques, les particules et les métaux et pour modifier la nature chimique de la surface du substrat.

Les détails des 2 traitements utilisés sont présentés dans le tableau suivant :

| Procédure | Etapes | Détail |
|-----------|---------|---|
| HF/HCl | CARO | $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2, [2/1] 90^\circ\text{C} ; 30 \text{ min}$ |
| | Rinçage | Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface |
| | Séchage | Séchage par centrifugation |

| | | |
|-----|------------------------------|---|
| | HF/HCl Rinçage Séchage | HF/HCl/H ₂ O [1/1/50] pendant 10 min Rinçage par écoulement de HCl 0,1% sur la surface Séchage par centrifugation |
| SC1 | CARO Rinçage Séchage | H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂ , [2/1] 90°C ; 30 min Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface Séchage par centrifugation |
| | HF/HCl Rinçage Séchage | HF/HCl/H ₂ O [1/1/50] pendant 10 min Rinçage par écoulement de HCl 0,1% sur la surface Séchage par centrifugation |
| | SC1 Rinçage Séchage | NH ₄ OH/H ₂ O ₂ /H ₂ O [0,25/1/5]; 10 min Rinçage par écoulement d'eau ultra-pure sur la surface Séchage par centrifugation |

Protocoles de traitement des substrats de silicium. Les proportions sont des proportions volumiques. Les solutions utilisées sont de concentrations volumiques H₂SO₄ 90% et H₂O₂ 30%

Pour déposer le film de PS-PMMA, le substrat du silicium est neutralisé par un copolymère statistique P(S-r-MMA). Pour ce faire, un film mince de P(S-r-MMA) est déposé sur un substrat traité SC1 par spin-coating à partir d'une solution de concentration à 10 mg/mL dans le toluène. Ensuite, ce film est recuit thermiquement sous vide à 170°C pendant 48 h pour greffer une couche mince du copolymère statistique P(S-r-MMA) sur la surface du silicium. Cet échantillon est ensuite rincé par le toluène. Ceci permet d'obtenir un substrat de silicium neutre vis-à-vis du PS et du PMMA.

Préparation des solutions de dépôt

La solution du copolymère à blocs PS-PLA (90,1 kg.mol⁻¹) est préparée à une concentration de 10 à 40 mg/mL dans le chlorobenzène. Les solutions des copolymères à blocs PS-PMMA (67,1 et 101,5 kg.mol⁻¹) sont préparées à des concentrations de 20 et 40 mg/mL dans le chlorobenzène ou dans le toluène.

La solution de copolymère statistique P(S-r-MMA) est préparée à 10 mg/mL dans le toluène.

Pour les mélanges des homopolymères, trois solutions d'homopolymères PS (67 kg.mol⁻¹), PMMA (17 kg.mol⁻¹) et PLA (16 kg.mol⁻¹) à 10 mg/mL sont préparées en solution

dans le dichloroéthane (DCE) qui est un bon solvant pour tous les trois homopolymères avec $\chi_{PS/S} = 0,28$, $\chi_{PMMA/S} = 0,25$, $\chi_{PLA/S} = 0,18$. Ces solutions sont mélangées avec la proportion massique 7/3 pour PS/PMMA et PS/PLA, 2/1 pour PMMA/PLA et 7/2/1 pour PS/PMMA/PLA.

Pour préparer le mélange de copolymères à blocs et d'homopolymère, le copolymère à blocs PS-PMMA ($101 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) est préparé à 20 mg/mL dans le chlorobenzène ou dans le toluène (solvants pour PS-PMMA). Les homopolymères PLA ($6,5, 16, 38 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont préparés à 10 mg/mL dans le chlorobenzène (non sélectif du PLA) et dans l'acétone (sélectif du PLA). Les mélanges de copolymère/homopolymère sont ensuite préparés avec la proportion de 1, 5, 10, 15% en masse d'homopolymère dans le mélange. Ces mélanges sont agités pendant une nuit à température ambiante.

Dépôt des films

Dépôt des films par spin-coating

Pour préparer des films par spin-coating, le substrat de silicium est posé et maintenu par aspiration sur un plateau tournant à haute vitesse permettant de répartir la solution de copolymère à blocs de façon uniforme par force centrifuge. Une goutte de la solution de copolymère ($40 \mu\text{L}$) est donc déposée au centre du substrat à l'aide d'une pipette Pasteur, puis l'échantillon est mis en rotation afin de former le film. La vitesse de rotation joue en rôle sur l'homogénéité et l'épaisseur du film. Le dépôt est effectué en deux temps : 6 s à 450 tours/min suivi de 45 s à 2500 tours/min. Le dispositif est de marque Spin-Coater KW-4A fourni par Chemat Technology.

Exposition aux vapeurs de solvant

L'exposition aux vapeurs de solvant est un procédé permettant la réorganisation de la morphologie du film de copolymère à blocs. Pour ce faire, les échantillons sont placés sur une plaque poreuse en céramique dans un dessiccateur de volume variant de 250 à 1250 mL, un cristalliseur contenant 15 mL de solvant est placé au fond. L'échantillon est placé au dessus du solvant, face vers le haut, à une distance contrôlée variant de 1 mm à 50 mm.

AFM et MEB

L'AFM en mode « tapping » a été effectuée dans l'air à l'aide un microscope de marque Nanoscope IIIa de Digital Instruments Corp.. Le scanner piézoélectrique permet un balayage horizontal de 150 μm et vertical de 7 μm . Les leviers utilisés avec des pointes de forme pyramidale, avec une fréquence de résonance voisine de 300kHz et une constante de raideur de 42 N.m^{-1} sont fournies par Budget Sensors (Silicon cantilevers Tap300).

Les images MEB sont obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Hitachi S4200 équipé d'une source d'électrons à émission de champ et d'un analyseur Oxford contrôlé par le logiciel Isis. Les expériences ont toutes été réalisées à 5 keV.

Mesure de l'angle de contact

L'angle de contact a été mesuré par le Digidrop DS de GBX à température ambiante. Pour cela une seringue est remplie d'eau ultra-pure ou de solvants. La vis micrométrique est tournée de façon à former une goutte d'un volume de 0,5 μL - 0,8 μL . La platine remonte automatiquement pour mettre en contact la goutte pendante à l'extrémité de l'aiguille et la surface. La platine redescend et l'image de la goutte est capturée. Les angles de contact sont obtenus par l'analyse des images capturées par la caméra.

Extraction sélective des domaines minoritaires

Pour l'extraction sélective des domaines de PLA dans les films de copolymères PS-PLA, une irradiation UV à 254 nm pendant 4 heures est effectuée à l'aide d'une lampe UV (puissance de 0,01 mJ/s). Une hydrolyse est ensuite effectuée en plongeant l'échantillon dans une solution de NaOH 0,5 M (2g de NaOH dans 100 mL de mélange d'eau et de méthanol en proportion volumique 60/40) pendant un temps variant de 5 à 30 minutes. L'échantillon est ensuite rincé avec le mélange eau /méthanol par débordement.

Pour l'extraction sélective des domaines de PMMA dans les films de copolymères à blocs PS-PMMA, les films sont irradiés par rayonnement UV à 254 nm pendant 60 heures (puissance de la lampe de 0,10 mJ/s). Pour éliminer les résidus formés, les films sont rincés à l'acide acétique concentré pendant 20 minutes et ensuite à l'eau distillée.

Préparation des répliques inorganiques

Un masque poreux de polymère (ici PS) est obtenu à partir d'un film de copolymère après extraction sélective du bloc minoritaire. Une solution de précurseur de silice est préparée à partir de TEOS (tetraethylorthosilicate)/H₂O/EtOH/HCl avec une proportion molaire de 1 /5,5/21/0,005 par mélange dans l'ordre de 26,5 mL d'éthanol, 1 mL d'eau ultra pure, 1,25 mL de HCl 0,1M et 5 mL de TEOS. Ce mélange est agité pendant une nuit à température ambiante.

Le film poreux de PS est alors immergé dans cette solution et retiré à vitesse constante. Il est ensuite calciné à 450°C pendant 5 minutes pour provoquer la condensation des précurseurs et l'élimination du PS.

Des répliques d'épaisseurs différentes sont fabriquées en faisant varier la concentration de la solution de précurseur de silice (dilution dans l'éthanol jusqu'à 20 fois).

Thi Hoa NGUYEN

Film minces de copolymères à blocs pour la réalisation de gabarits à porosité contrôlée

Résumé :

Des masques polymères à porosité contrôlée sont fabriqués à partir de films minces de copolymères à blocs auto-organisés polystyrène-b-poly(lactide) (PS-PLA) et polystyrène-b-poly(méthacrylate de méthyle) (PS-PMMA). Les films doivent être réorganisés grâce à une exposition aux vapeurs de solvant (THF ou DCE) pour obtenir des cylindres perpendiculaires à la surface, dans le volume et arrangés de façon hexagonale à longue distance. L'extraction sélective des domaines minoritaires conduit alors à des films minces poreux de PS. La mise en place de nouvelles techniques de caractérisation (analyse des images AFM, analyse MEB de répliques de système poreux, ellipso-porosimétrie) a permis d'évaluer l'influence de nombreux paramètres (nature du substrat, épaisseur du film, mode de dépôt, nature du solvant, temps et mode d'exposition aux vapeurs du solvant, ...) sur la morphologie des films (surface, interface substrat/film, volume) et sur la cinétique de réorganisation.

Des mélanges de copolymères à blocs A-B et d'homopolymères C (PS-PMMA/PLA, PS-PLA/PMMA, PS-PLA/PEO, PS-PEO/PLA, PS-PEO/PMMA, PS-PMMA/PEO) sont également étudiés. L'ajout d'homopolymères permet dans certains cas, d'améliorer la réorganisation des films de copolymères à blocs. Il permet également une augmentation des tailles caractéristiques du système. L'homopolymère C se localise au centre des domaines du bloc minoritaire B si $\chi_{A-C} > \chi_{B-C}$ et $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$. Par exemple, dans le cas du mélange PS-PMMA/PLA, des cylindres perpendiculaires à la surface et organisés de façon hexagonale sont observés après exposition aux vapeurs de THF avec incorporation des domaines d'homopolymères PLA au centre des domaines de PMMA

Mot clés : copolymères à blocs, films minces, auto-organisation, exposition aux vapeurs de solvants, nanotechnologie, sol-gel, mélange copolymères à blocs/homopolymères.

Block copolymer thin film for polymer templates with controlled porosity

Abstract :

Polymer films with controlled porosity are obtained from block copolymer thin films of polystyrene-b-poly(lactide) (PS-PLA) and polystyrene-b-poly(methylmethacrylate) (PS-PMMA). The morphology of these films must be reorganized by solvent annealing (THF or DCE) in order to obtain the cylinders perpendicular to the surface, in the volume and arranged in a hexagonal lattice over a long distance. The selective removal of the minority domains leads to a porous thin film of PS. New characterization techniques (AFM image analysis, SEM analysis of the silica replica, ellipsoporosimetry) are developed to evaluate the influence of various parameters (substrate nature, film thickness, method of deposition, duration and method of solvent vapors annealing ...) on the morphology of the film (surface, interface and volume) and on the kinetics of reorganization.

Blends of copolymer/homopolymer A-B/C (PS-PMMA/PLA, PS-PLA/PMMA, PS-PLA/PEO, PS-PEO/PLA, PS-PEO/PMMA, PS-PMMA/PEO) are also studied. In some cases, the addition of homopolymers can improve the reorganization of block copolymer films. It also allows an increase of the characteristics size of the system. Homopolymers C locate at the center of the minority B domains if $\chi_{A-C} > \chi_{B-C}$ and $\chi_{A-C} > \chi_{A-B}$. For example, in the case of PS-PMMA/PLA blends, cylinders perpendicular to the surface and hexagonally arranged are observed after exposure to vapor of THF with incorporation of PLA homopolymer in central PMMA domains.

Keywords : Block copolymer, thin film, self-assembly, solvent vapor annealing, nanotechnology, sol-gel, blends of block copolymer/homopolymer.

□



Centre de Recherche sur la Matière Divisée
1b rue de la Férollerie,
45071 Orléans Cedex II

