



HAL
open science

Génération de surface nanostructurées par le contrôle des interactions aux interfaces

Grégoire Souharce

► **To cite this version:**

Grégoire Souharce. Génération de surface nanostructurées par le contrôle des interactions aux interfaces. Autre. INSA de Lyon, 2012. Français. NNT : 2012ISAL0067 . tel-00845841

HAL Id: tel-00845841

<https://theses.hal.science/tel-00845841>

Submitted on 18 Jul 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.

N° d'ordre 2012ISAL0067
Année 2012

Thèse

Génération de surfaces nanostructurées par le contrôle des interactions aux interfaces

Présentée devant
L'institut national des sciences appliquées de Lyon

Pour obtenir
Le grade de docteur

École doctorale Matériaux de Lyon
Spécialité : Matériaux polymères

Par
Grégoire SOUHARCE

Soutenance prévue le 17 juillet 2012 devant la Commission d'examen

Jury MM.

D. AUSSERRE	Professeur	Rapporteur
L. BILLON	Professeur	Rapporteur
A. CHARLOT	Maître de Conférences	Directrice de thèse
O. DELLEA	Ingénieur de recherche	Invité
J. DUCHET	Professeur	Directrice de thèse
D. PORTINHA	Maître de Conférences	Directeur de thèse
M. SHANAHAN	Professeur	Examineur
C. VIEU	Professeur	Examineur

Laboratoire de recherche
Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP), UMR 5223
INSA de Lyon, Bâtiment Jules Verne, 3ème étage
17 avenue Jean Capelle
69621 VILLEURBANNE CEDEX, France

Liste des abréviations des entités chimiques

4-MBA	acide 4-mercaptopbenzoïque
APhMS	triméthoxysilane d'aminophényle
APTES	triéthoxysilane de 3-aminopropyle
APTMS	aminopropyl triméthoxysilane
BMPUS	11-(-2-bromo-2-méthyle)propionyloxyundécyle
dPS	polystyrène deutéré
hPS	polystyrène hydrogéné
MPTMS	triméthoxysilane de 3-mercaptopropyle
ODMS	diméthylchlorosilane d'octadécyle
OETS	trichlorosilane d'octényle
OTMS	triméthoxysilane d'octadécyle
OTS	trichlorosilane d'octadécyle
PAA	acide polyacrilique
PAAm	polyacrylamide
PBA	polyacrylate de butyle
PEI	polyéthylène imine
PETS	trichlorosilane de phénéthyle
PI	polyisoprène
PMMA	polyméthacrylate de méthyle
PNIPAAm	poly(acrylamide de N-isopropyle)
PS	polystyrène
PS-b-PBMA	poly(styrène-bloc-méthacrylate de butyle)
PS-b-PI	poly(styrène-bloc-isoprène)
PS-b-PLA	poly(styrène-bloc-lactide)
PS-b-PLLA	poly(styrène-bloc-L-lactide)
PS-b-PLMA	poly(styrène-bloc-méthacrylate de lauryle)
PS-b-PMMA	poly(styrène-bloc-méthacrylate de méthyle)
PS-b-POE	poly(styrène-bloc-oxyde d'éthylène)
PS-b-PVP	poly(styrène-bloc-vinyle pyridine)
PS-s-PMMA	poly(styrène-stat-méthacrylate de méthyle)
SEBS	poly(styrène-bloc-(éthylène-co-butylène)-bloc-styrène)

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A : GENERATION DE NANO-MOTIFS SUR UNE SURFACE PLANE INORGANIQUE	7
Introduction	11
Chapitre I Nanostructurations issues du greffage covalent d'entités chimiques sur des substrats de silicium	13
I. 1 Greffage de petites molécules	13
I. 1. 1 Influence de la densité de greffage sur la nanostructuration	14
I. 1. 2 Influence de la température sur la nanostructuration	17
I. 1. 3 Influence du solvant sur la nanostructuration	18
I. 1. 4 Cas particulier du greffage de deux silanes de structures différentes	19
I. 2 Greffage de polymères	22
I. 2. 1 Les différents régimes	22
I. 2. 2 Stratégie « grafting onto »	23
I. 2. 3 Stratégie « grafting from »	28
Chapitre II Nanostructurations issues de l'auto-assemblage d'entités chimiques sur des substrats de silicium	30
II. 1 Cas des copolymères dibloc	30
II. 1. 1 La séparation de phase et l'auto-assemblage en volume de copolymères dibloc	31
II. 1. 2 Nanostructuration des copolymères à blocs en films minces	34
II. 2 Cas des nanoparticules métalliques	61
II. 2. 1 Combiné à des monocouches de silane	62
II. 2. 2 Combiné à des films de polymère	63
Chapitre III Surfaces à gradient : moyen pertinent pour moduler les nanostructurations sur un même substrat	67
III. 1 Stratégies expérimentales développées pour l'obtention de gradients moléculaires	68
III. 1. 1 Génération de gradients mono-composant	68
III. 1. 2 Génération de gradients bi-composants	70
III. 2 Applications possibles des gradients	71
III. 2. 1 Contrôle de l'auto-assemblage de copolymères à blocs	72
III. 2. 2 Contrôle de l'auto-assemblage de nanoparticules métalliques	74
Conclusion	77

	Pages
PARTIE B : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES _____	81
Introduction _____	85
Chapitre I Les matériaux _____	86
I. 1 Le substrat de silicium _____	86
I. 2 Les silanes _____	86
I. 2. 1 Silanes porteurs de groupements alkyles _____	86
I. 2. 2 Silanes porteurs de groupements fluorés _____	87
I. 2. 3 Silanes porteurs de groupements aminés _____	87
I. 3 Les agents structurants _____	88
I. 3. 1 Les copolymères étudiés _____	88
I. 3. 2 Solution de nanoparticules d'or _____	90
Chapitre II Fonctionnalisation des surfaces inorganiques _____	91
II. 1 Préparation des substrats silicium _____	91
II. 1. 1 Traitement chimique _____	91
II. 1. 2 Traitement ozone sous ultraviolets (UVO) _____	91
II. 2 Procédé de greffage _____	92
II. 2. 1 Greffage en voie vapeur _____	92
II. 2. 2 Greffage en voie solvant _____	93
II. 3 Dépôt des agents structurants _____	94
II. 3. 1 Dépôt du copolymère à blocs _____	94
II. 3. 2 Dépôt des nanoparticules d'or (NPs d'or) _____	95
Chapitre III Techniques d'analyse _____	99
III. 1 Mesure des énergies de surface par mouillabilité _____	99
III. 1. 1 Détermination de l'angle de contact par la méthode de la goutte posée _____	99
III. 1. 2 Mesure de l'hystérèse _____	100
III. 1. 3 Calcul de l'énergie de surface _____	100
III. 1. 4 Mesure du taux de recouvrement de surface _____	102
III. 2 Analyse chimique de surface _____	103
III. 2. 1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS) _____	103
III. 2. 2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) _____	104
III. 3 Analyse morphologique _____	105
III. 3. 1 Microscopie à force atomique (AFM) _____	105
III. 3. 2 Microscopie électronique à balayage _____	107
III. 3. 3 Microscopie optique à champ sombre _____	107
III. 4 Mesure d'épaisseur _____	108
III. 4. 1 Par ellipsométrie _____	108
III. 4. 2 Par AFM _____	110

	Pages
PARTIE C : DEVELOPPEMENT D'UNE NOUVELLE METHODE DE GREFFAGE PAR VOIE VAPEUR _____	111
Introduction _____	115
Chapitre I Pour l'obtention de surfaces homogènes _____	116
I. 1 Dispositif développé _____	116
I. 2 Mise en évidence de l'homogénéité du greffage _____	118
I. 3 Influence du temps de greffage _____	121
I. 3. 1 Sur les propriétés de mouillabilité _____	121
I. 3. 2 Sur la structuration/conformation de la monocouche auto-assemblée _____	127
Chapitre II Pour l'obtention de surfaces à gradient _____	134
II. 1 Dispositif expérimental développé _____	134
II. 2 Gradients obtenus à partir de silane C18 _____	135
II. 2. 1 Mise en évidence du gradient _____	135
II. 2. 2 Influence du temps et de la température sur les caractéristiques du gradient _____	148
II. 3 Gradients obtenus à partir du silane C10 _____	152
Conclusion _____	154
PARTIE D : AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMERE A BLOCS SUR LES SUBSTRATS DE SILICIUM PREFONCTIONNALISES _____	157
Introduction _____	161
Chapitre I Structuration via l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PMMA _____	163
I. 1 Utilisation de substrats fonctionnalisés de façon homogène _____	163
I. 1. 1 Influence de l'épaisseur du film sur la (nano)structuration _____	163
I. 1. 2 Influence de l'énergie de surface du substrat sur la structuration _____	172
I. 2 Dépôt du copolymère sur des surfaces à gradient de silane C18 _____	181
I. 2. 1 Protocole expérimental permettant de générer l'échantillon à gradient et un film de PS-b-PMMA d'épaisseur L_0 _____	182
I. 2. 2 Caractérisation morphologique par AFM du film de PS-b-PMMA en fonction de la position sur le substrat à gradient _____	183
Chapitre II Structuration via l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PI _____	187
II. 1 Etat de l'art sur l'utilisation de PS-b-PI déposé sur des substrats de silicium _____	187
II. 2 Structuration du PS-b-PI sur différentes épaisseurs de film _____	189
II. 2. 1 Protocole expérimental permettant de générer des films de PS-b-PI d'épaisseur variable et contrôlée _____	189
II. 2. 2 Comparaison des mesures des épaisseurs par AFM et ellipsométrie _____	190

	Pages
II. 2. 3 Caractérisation topographique par AFM de la morphologie des films de PS-b-PI au niveau des deux interfaces du film	191
II. 3 Dégradation sélective des films par traitement ozonolyse (UVO)	194
II. 3. 1 Protocole expérimental	195
II. 3. 2 Caractérisation morphologique	195
Conclusion	199
PARTIE E : AUTO-ASSEMBLAGE DE (NANO)PARTICULES D'OR SUR LES SUBSTRATS DE SILICIUM PREFONCTIONNALISES	201
Introduction	207
Chapitre I Présentation du protocole de dépôt des nanoparticules d'or : l'assemblage capillaire convectif dirigé	209
I. 1 Etat de l'art sur le dépôt de particules d'or	209
I. 2 Théorie de base sur l'assemblage capillaire dirigé	210
I. 2. 1 Capillarité	211
I. 2. 2 Les flux dans les systèmes colloïdaux	211
I. 3 Mécanisme de dépôt des NPs lors de l'assemblage capillaire	213
I. 4 Présentation du dispositif expérimental d'assemblage utilisé pour le dépôt des NPs d'or	215
Chapitre II Présentation des nanoparticules d'or et des différents substrats de silicium utilisés comme gabarits	216
II. 1 Les nanoparticules (NPs) d'or	216
II. 2 Les différents substrats de silicium utilisés en tant que gabarits pour le dépôt des NPs d'or	217
II. 2. 1 Présentation des substrats de silicium préfonctionnalisés de façon homogène ...	217
II. 2. 2 Présentation des substrats de silicium préfonctionnalisés de façon graduelle	219
Chapitre III Dépôt des NPs d'or par assemblage capillaire sur les différents substrats gabarits	228
III. 1 Présentation des paramètres expérimentaux liés du dépôt	228
III. 2 Dépôt des NPs d'or sur les substrats gabarits préfonctionnalisés de façon homogène	229
III. 3 Dépôt des NPs d'or sur les substrats gabarits préfonctionnalisés de façon graduelle	234

	Pages
III. 3. 1 Dépôt sur les substrats à gradient mono-composant C18 et bi-composant C18/APTES.....	234
III. 3. 2 Dépôt des NPs d'or sur les substrats à gradient monocomposant C10 et bi-composant C10/APTES.....	238
Conclusion.....	242
CONCLUSION GENERALE _____	243

INTRODUCTION GENERALE

Les techniques de fabrication actuelles de moules pour la microplasturgie combinent la lithographie optique et des techniques de gravures pour élaborer des dispositifs dont les motifs présentent des dimensions à l'échelle nanométrique. Dans un contexte de miniaturisation, il apparaît important de développer des stratégies d'élaboration de moules hautement structurés pour lesquels la dimension des motifs tendrait vers la gamme 1 nm – 100 nm, qui intègreraient de plus en plus de fonctions (comme la mouillabilité, la réflectivité de surface,...) et ce, de manière reproductible et à grande échelle. Ceci a conduit au développement de nanostructures issues de l'auto-assemblage d'entités chimiques (organiques et/ou inorganiques), l'objectif étant d'obtenir des surfaces présentant des motifs/morphologies nanométriques bien définis. De par sa simplicité de mise en œuvre et son coût, cette approche se veut très attractive. Dans le cadre du projet ANR « NANOREP », nous sommes focalisés sur la modification des propriétés de topographie des surfaces modèles que sont les substrats de silicium. Deux voies d'élaboration de surface nanostructurées ont été envisagées et utilisées durant ce travail de thèse : l'auto-assemblage de copolymères à blocs et l'assemblage capillaire convectif de nanoparticules d'or.

En deux dimensions, l'organisation et donc la morphologie des séquences de copolymère sont influencées par des paramètres inhérents à la composition chimique du copolymère à blocs, à savoir le degré de ségrégation χ_N et la fraction volumique de l'un des blocs. L'orientation est influencée par les interactions surface/film et film/atmosphère ainsi que par l'interdépendance entre la périodicité de la structure (L_0) et l'épaisseur du film. De ce fait, plusieurs critères sont à prendre en compte pour l'obtention de films à morphologies et orientations contrôlées : les caractéristiques structurales des copolymères, les conditions d'élaboration du film de polymère (procédé de dépôt), ainsi que la gestion des interactions à l'interface substrat/film. La nanostructuration issue de l'assemblage capillaire convectif dirigé de nanoparticules d'or est pour sa part également gouvernée par l'interface substrat/film. En effet, cette technique de dépôt combine les phénomènes mis en jeu lors de l'auto-assemblage avec l'utilisation d'un substrat présentant un contraste chimique hydrophobe/hydrophile. Dans les deux cas, il s'avère nécessaire de modifier la chimie de surface des substrats de silicium afin de finement contrôler l'organisation de ces entités organiques ou inorganiques.

Parmi les différentes voies envisagées pour fonctionnaliser des substrats inorganiques, la formation de monocouches monomoléculaires auto-assemblées (dénommées SAM dans la

littérature anglo-saxonne), en particulier à partir du greffage d'organosilanes sur des substrats de silicium, apparaît comme une méthode de choix. L'accès à un large panel d'organosilanes de structure chimique variée combiné à une modulation des paramètres de dépôt permet l'obtention de diverses propriétés de surface. Nous nous sommes donc proposés de générer des surfaces de mouillabilité variable par une nouvelle méthode expérimentale de greffage d'organosilanes en voie vapeur. Cette méthode de greffage développée durant ce travail a permis de générer des surfaces homogènes (énergie de surface constante sur la surface de l'échantillon) et à gradient (énergie de surface variable le long d'une direction donnée d'un échantillon) de bonne qualité dont les caractéristiques peuvent être modulées à façon par le choix des conditions expérimentales permettant ainsi de contrôler finement l'auto-assemblage des copolymères à blocs ou des nanoparticules d'or. De plus, l'utilisation des surfaces à gradients moléculaires à une ou deux composantes chimiques a permis de former sur le même échantillon des motifs nanométriques dont les caractéristiques (forme, orientation, régularité, positionnement sur le substrat) sont intimement liées à celles du gradient précurseur.

L'objectif de la thèse étant de générer des surfaces de silicium nanostructurées, ce mémoire est divisé en cinq parties :

La **Partie A** de ce travail sera consacrée à l'étude bibliographique portant sur différentes stratégies pour nanostructurer la surface de substrats de silicium par le greffage covalent d'entités chimiques (petites molécules et polymères), par l'auto-assemblage de copolymère à blocs et par l'assemblage capillaire convectif de nanoparticules d'or. Nous montrerons que deux types de surfaces peuvent être employés pour contrôler ces différentes nanostructurations : les substrats homogènes permettant d'aboutir à une nanostructuration uniforme sur tout l'échantillon et les surfaces à gradient conduisant à l'obtention de nanostructurations variées au sein d'un même échantillon.

Dans la **Partie B**, nous présenterons les constituants des différents systèmes élaborés ainsi que les techniques expérimentales permettant de produire ces systèmes et les méthodes d'analyse permettant de les caractériser.

La **Partie C** concernera la description du dispositif expérimental de greffage de silanes en voie vapeur permettant d'aboutir à l'obtention de substrats fonctionnalisés de façon homogène d'une part et de façon graduelle (comportant un ou deux composants chimiques de structure différente) d'autre part. Une caractérisation physico-chimique (par mesure des propriétés de mouillabilité), chimique (par spectroscopie de photoélectrons X) et une analyse topographique

(par microscopie à force atomique) seront réalisées sur les différentes surfaces obtenues afin de montrer la robustesse, la simplicité, la fiabilité et la flexibilité de notre procédé.

La **Partie D** sera consacrée à l'auto-assemblage de copolymères à blocs poly(styrène-b-méthacrylate de méthyle) (PS-b-PMMA) et poly(styrène-b-isoprène) (PS-b-PI). L'influence de l'énergie de surface du substrat sur l'auto-assemblage de copolymère PS-b-PMMA sera démontrée à travers l'utilisation des surfaces homogènes et à gradient (développées dans la partie précédente) en tant que gabarit sur lesquels seront formés les films minces de copolymère. Le rôle de l'épaisseur de film sur les morphologies de surface sera étudiée à travers la modification du procédé de dépôt. Enfin, la génération de films nano-poreux sera démontrée par l'utilisation de films de PS-b-PI ayant subi une dégradation sélective par traitement ozonolyse et ce, quelle que soit l'épaisseur, sans fonctionnalisation du substrat et sans post-traitement thermique.

Pour finir, dans la **Partie E**, nous présenterons l'assemblage capillaire convectif dirigé de nanoparticules d'or à travers les forces mises en jeu et les paramètres expérimentaux influençant cet assemblage. Différents substrats homogènes, à gradient mono et bi-composant utilisés en tant que gabarit, permettront de mettre en évidence l'influence de la nature chimique et de la dimension du substrat sur le dépôt et l'assemblage des nanoparticules d'or.

PARTIE A

Génération de nano-motifs sur une surface plane inorganique

Introduction _____ **11**
Chapitre I Nanostructurations issues du greffage covalent d'entités chimiques sur des substrats de silicium _____ **13**

I. 1	Greffage de petites molécules	13
I. 1. 1	Influence de la densité de greffage sur la nanostructuration	14
1.1.1.	Variation du procédé de greffage : voie solvant vs voie vapeur	14
1.1.2.	Variation du temps de greffage	15
1.1.3.	Variation de la concentration de silane	16
I. 1. 2	Influence de la température sur la nanostructuration	17
I. 1. 3	Influence du solvant sur la nanostructuration	18
I. 1. 4	Cas particulier du greffage de deux silanes de structures différentes	19
I. 2	Greffage de polymères	22
I. 2. 1	Les différents régimes	22
I. 2. 2	Stratégie « grafting onto »	23
2.2.1.	Greffage d'homopolymère	23
2.2.2.	Greffage de polymère mixte	25
2.2.3.	Greffage de copolymère	27
I. 2. 3	Stratégie « grafting from »	28

Chapitre II Nanostructurations issues de l'auto-assemblage d'entités chimiques sur des substrats de silicium _____ **30**

II. 1	Cas des copolymères dibloc	30
II. 1. 1	La séparation de phase et l'auto-assemblage en volume de copolymères dibloc	31
1.1.1.	La nanoséparation de phase	31
1.1.2.	Structuration des copolymères en volume	31
II. 1. 2	Nanostructuration des copolymères à blocs en films minces	34
1.2.1.	Influence des interactions développées aux interfaces sur la nanostructuration	34
<i>i</i>	<i>Rôle de l'interface substrat / film</i>	35
a	Modification à partir de greffage de silanes	35
b	Modification à partir de polymère greffé	39
c	Modification à partir de motifs chimiques	42
<i>ii</i>	<i>Rôle de l'interface film / atmosphère</i>	44
a	Modification à partir de recuit thermique	45
b	Modification à partir de recuit sous vapeurs de solvant	46
1.2.2.	Influence de l'interdépendance entre l'épaisseur du film et la périodicité naturelle du copolymère à blocs sur la nanostructuration : la commensurabilité	48
<i>i</i>	<i>Épaisseur inférieure à la périodicité naturelle</i>	49
<i>ii</i>	<i>Épaisseur supérieure à la périodicité naturelle</i>	52
1.2.3.	Influence d'autres paramètres sur la nanostructuration	55
<i>i</i>	<i>Influence des masses molaires</i>	55
<i>ii</i>	<i>Influence du solvant de dépôt</i>	56
1.2.4.	Influence d'un champ électrique sur la nanostructuration	58
1.2.5.	Dégradation sélective d'un des deux blocs	59
II. 2	Cas des nanoparticules métalliques	61

II. 2. 1 Combiné à des monocouches de silane _____	62
II. 2. 2 Combiné à des films de polymère _____	63
2.2.1. Films d'homopolymère _____	63
2.2.2. Films de copolymère à blocs _____	65
Chapitre III Surfaces à gradient : moyen pertinent pour moduler les nanostructurations sur un même substrat _____	67
III. 1 Stratégies expérimentales développées pour l'obtention de gradients moléculaires _____	68
III. 1. 1 Génération de gradients mono-composant _____	68
1.1.1. Générés par voie solvant _____	68
1.1.2. Générés par voie vapeur _____	69
1.1.3. Générés par jet d'encre _____	70
III. 1. 2 Génération de gradients bi-composants _____	70
III. 2 Applications possibles des gradients _____	71
III. 2. 1 Contrôle de l'auto-assemblage de copolymères à blocs _____	72
III. 2. 2 Contrôle de l'auto-assemblage de nanoparticules métalliques _____	74
Conclusion _____	77

Introduction

Nous allons, à travers cette étude bibliographique, exposer certaines stratégies qu'il existe pour nanostructurer des substrats plans de silicium à partir d'entités chimiques (organiques ou inorganiques). Les surfaces et interfaces présentent des propriétés particulières et les distances sur lesquelles s'appliquent ces propriétés sont de l'ordre moléculaire, considérées comme négligeables lorsque l'on parle des propriétés en volume. Cependant, lorsque l'on parle de films minces (de la dizaine à plusieurs centaines de nanomètres d'épaisseur), elles prennent une part prépondérante dans les propriétés. Ceci peut s'expliquer par le rapport important surface/volume.

Aujourd'hui, il est bien admis que les domaines d'applications potentiels comme l'optoélectronique, les capteurs chimiques et biochimiques, les biomatériaux... nécessitent l'obtention de structures bien ordonnées et sans défaut. De ce fait, la génération d'agencements périodiques à travers de nouvelles procédures a engendré un fort engouement. Ces arrangements peuvent se faire de deux manières, par des techniques dites « top-down » ou des techniques « bottom-up ». Les stratégies top-down impliquent l'utilisation de diverses formes de lithographie alors que les méthodes bottom-up mettent en œuvre les interactions entre atomes, molécules et nanoparticules pour engendrer des structures en deux dimensions (2D) ou en trois dimensions (3D). Jusqu'à présent, ce sont les techniques top-down qui ont été les plus exploitées par l'industrie. Cependant, elles présentent des limitations :

- coûts d'équipement et de production élevés
- limite dans la réduction de la taille des motifs
- substrats uniquement plans et de petites dimensions

C'est pour pallier ces inconvénients que les techniques bottom-up ont été développées. C'est également pour cela que nous nous sommes focalisés sur cette voie d'obtention de films nanostructurés dans la suite de cette partie. Le challenge aujourd'hui est de comprendre et maîtriser les mécanismes à l'origine de leur génération et de leur organisation en surface. Etre capable de placer les nano-motifs sur une position donnée apparaît comme être un pré-requis primordial en vue de leur intégration dans des outils fonctionnels.

Les stratégies dont nous parlerons n'aboutissent pas nécessairement à l'obtention de surfaces nanostructurées régulières, bien ordonnées et bien définies. Des agrégats ou des

nodules de taille nanométrique et dont la répartition sur la surface est inhomogène seront aussi considérés comme des nanomotifs. Les surfaces présentant ces différents types de nanoobjets seront également développées et décrites comme surfaces nanostructurées.

De plus, nous verrons que deux types de surfaces peuvent être employés pour générer ces différentes nanostructurations. Les surfaces dont les propriétés physico-chimiques sont identiques sur toute la surface ; on parle alors de surfaces homogènes. Elles permettent d'aboutir à une nanostructuration homogène sur tout l'échantillon. Les autres surfaces sont les surfaces à gradient. Elles présentent une variation graduelle de ces propriétés physico-chimiques dans une direction et permettent d'obtenir des nanostructurations variées sur un même échantillon.

Le premier chapitre de cette partie bibliographique concernera la nanostructuration de surface de substrats de silicium par le greffage covalent d'entités chimiques. Nous développerons en particulier différents exemples de greffage d'entités telles que des petites molécules ou des polymères ainsi que les paramètres permettant de faire varier la nanostructuration (taille et forme des agrégats) issue de ces greffages.

Ensuite, le deuxième chapitre sera consacré à différents types d'auto-assemblage. L'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules métalliques ainsi que les possibilités pour moduler la forme, taille et arrangements des nano-motifs issus de cet auto-assemblage seront présentés.

Enfin, dans un troisième chapitre, nous aborderons les surfaces à gradients. En particulier, les différentes voies d'élaboration et quelques exemples d'applications tels que leur influence sur l'auto-assemblage de copolymère à blocs et de nanoparticules métalliques.

Chapitre I Nanostructurations issues du greffage covalent d'entités chimiques sur des substrats de silicium

La modification des propriétés de surface des substrats de silicium peut être réalisée par adsorption de petites molécules ou de polymères. Les méthodes expérimentales permettant de les réaliser sont nombreuses et peuvent être séparées en deux groupes. Le premier met en jeu des liaisons faibles entre les entités chimiques et la surface, de type Van der Waals ou liaison hydrogène : on parle alors de physisorption. Les dépôts sont effectués par Langmuir-Blodgett, centrifugation (spin-coating), trempage (dip-coating), arrosage (flow-coating), pulvérisation (spray-coating) ou précipitation. Le deuxième groupe fait intervenir des liaisons chimiques à l'interface, donc fortes. Il s'agit des techniques de greffage covalent, et on fait alors référence à la chimisorption.

Nous ne traiterons pas de la physisorption dans ce chapitre. Nous avons focalisé notre étude sur la chimisorption car elle présente de nombreux avantages : elle permet d'atteindre des densités de greffage d'entités élevées, avec une grande stabilité des couches générées ainsi que la possibilité de déposer des entités chimiques de nature différente sur un même substrat. Pour ce faire, nous aborderons les différentes possibilités qui existent pour générer des surfaces nanostructurées par le greffage covalent de différents types de molécules.

Dans une première partie, nous verrons les moyens pertinents permettant la modulation de la nanostructuration d'une surface de silicium à partir du cas particulier du greffage de petites molécules, les silanes.

Dans une deuxième partie, nous appréhenderons les techniques permettant de greffer des polymères ainsi que les différentes solutions existantes pour moduler la nanostructuration issue du greffage de ces macromolécules.

I. 1 Greffage de petites molécules

Le greffage covalent de dérivés vinyliques sur un substrat de silicium s'opère par hydrosilylation et de dérivés alcoxy- ou chloro- silanes par des réactions d'hydrolyse-condensation. Nous présenterons ici la deuxième réaction, qui sera discutée plus en détails dans la suite du chapitre. Elle est composée de deux étapes comme présentées sur la *Figure A.1*. La première consiste en l'hydrolyse de la fonction d'accroche (Si-R') de la molécule à greffer qui entraîne la formation de groupements silanol (Si-OH). Ces fonctions hydrolysées vont ensuite réagir, dans une deuxième étape, avec les fonctions silanol présentes à la surface

du substrat et se condenser pour former une liaison covalente siloxane (Si-O-Si) avec libération de molécules d'eau.

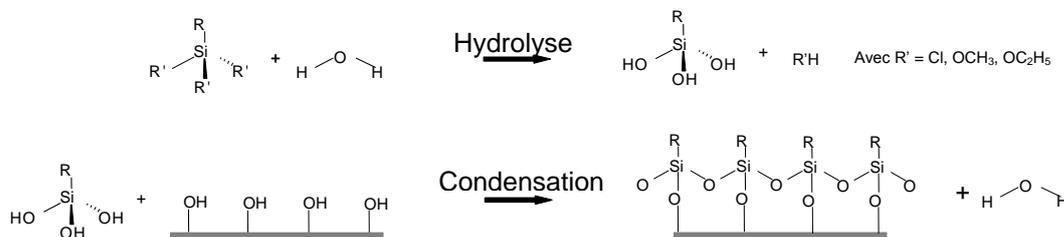


Figure A.1 Schéma réactionnel du greffage d'un silane trifonctionnel par hydrolyse-condensation sur des fonctions silanol

Les couches issues de cette réaction sont appelées monocouches auto-assemblées. Nous utiliserons, pour la suite de ce manuscrit, l'acronyme anglais SAMs (self-assembled monolayers) qui est celui couramment employé dans la littérature.

Ces SAMs, qui engendrent la nanostructuration de surfaces, sont générées soit par voie solvant (trempage dans une solution) soit par voie vapeur (exposition à des silanes en phase gazeuse). Nous allons voir que ces nanostructurations sont dépendantes de divers facteurs¹ tels que la densité de greffage, la température de travail, le solvant de greffage ou la nature du silane. Le choix du procédé mais également des conditions expérimentales sont autant de paramètres ajustables et déterminant la topographie de ces monocouches et donc les nanostructurations finales obtenues.

I. 1. 1 Influence de la densité de greffage sur la nanostructuration

1.1.1. Variation du procédé de greffage : voie solvant vs voie vapeur

Fiorili *et coll*² se sont intéressés à l'impact du procédé de greffage en comparant deux méthodes de greffage d'un triéthoxysilane de 3-aminopropyle (3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) dans la littérature anglo-saxonne), par voie vapeur et par voie solvant, sur la topographie adoptée par les SAMs et donc sur la nanostructuration finale. Comme on peut le constater sur les deux clichés de microscopie à force atomique (AFM), le greffage en voie solvant (*Figure A.2 a*) génère des nodules de 100 à 500 nanomètres (nm) tandis que le procédé de greffage par voie vapeur (*Figure A.2 b*) engendre la formation de particules mieux

¹ P. Silberzan, L. Leger, D. Ausserre, J. J. Benattar, *Langmuir*, **1991**, 7 (8), 1647

² S. Fiorilli, P. Rivolo, E. Descrovi, C. Ricciardi, L. Pasquardini, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzoli, B. Onida, E. Garrone, *J Colloid Interface Sci*, **2008**, 321(1), 235

dispersées et de diamètre inférieur à 30 nm. Les auteurs mirent en exergue le rôle de l'eau présente en plus grande quantité dans le procédé par voie solvant que dans le procédé par voie vapeur réalisé sous vide. La concentration de l'eau en solution joue un rôle important sur la cinétique de formation des îlots. Toutefois, la présence d'eau en quantité trop importante peut donner lieu à une réaction de couplage chimique entre les molécules qui entraîne l'apparition d'agrégats à la surface du film.

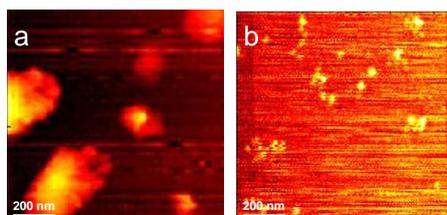


Figure A.2 Images topographiques AFM (en mode non contact) de la monocouche d'APTES greffée par (a) voie solvant (échelle en $z = 50$ nm) et (b) par voie vapeur (échelle en $z = 3$ nm) [2]

1.1.2. Variation du temps de greffage

Yang et Kolbesen³ ont montré que la morphologie de monocouches obtenues à partir d'un trichlorosilane d'octadécyle (octadecyl trichlorosilane (OTS)) pouvait être modulée par le temps de greffage (par voie solvant). Comme on peut le voir sur les images AFM, plus le temps de greffage du silane OTS est long, plus les dimensions des îlots générés sont importantes tandis que leur nombre diminue (*Figures A.3 a-d*). Ceci provient du mécanisme de croissance de la SAM. Les molécules s'adsorbent sur la surface en formant des îlots (*Figure A. 3 a*) et plus la densité de greffage augmente (contrôlée par le temps de greffage), plus ils auront tendance à s'expanser (*Figures 3 b et 3 c*) pour coalescer et former une couche de plus en plus homogène (*Figure 3 d*).

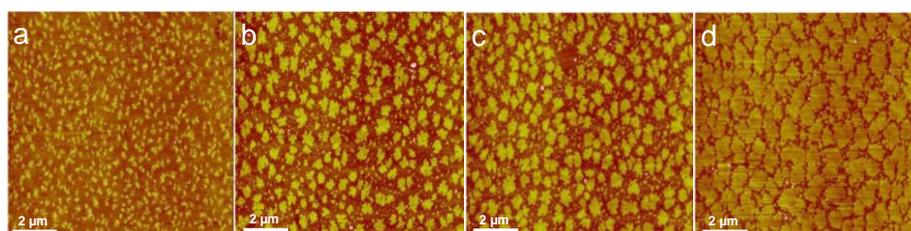


Figure A.3 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en $z = 5$ nm) de la monocouche d'OTS après des temps de réaction de (a) 30 s, (b) 40 s, (c) 50 s and (d) 60 s [3]

³ S. R. Yang, B. O. Kolbesen, *Applied Surface Science*, **2008**, 255 (5), 1726

Yang *et coll*⁴ ont réalisé une étude similaire en utilisant un triéthoxysilane d'octadécyle (octadecyl triéthoxysilane (OTES)). Ils observèrent une modification de la morphologie en fonction du temps de greffage (par voie solvant) qu'ils expliquèrent par le mécanisme de formation de la SAM. La *Figure A.4 a-e*, qui fait respectivement référence aux images AFM *Figure A.5 a-e*, présente les différentes conformations proposées par les auteurs pour expliquer les différentes topographies observées par AFM. Pour des temps de greffage courts, les images AFM montrent une surface uniforme et homogène (*Figure A.5 a et b*). Comme on peut le voir sur les *Figures A.4 a et b*, le nombre de molécules greffées est faible et ces dernières présentent une conformation plane, c'est à dire parallèle au substrat. Lorsque le temps de greffage augmente (*Figures A.4 c*), la quantité de molécules est plus importante et elles auront tendance à adopter une conformation plus étirée d'où la structuration observable sur l'image AFM (*Figure A.5 c*). Lorsque les temps de greffage sont encore plus élevés, on voit apparaître des îlots (*Figure A.5 d*), qui coalescent pour former une couche uniforme (*Figure A.5 e*).

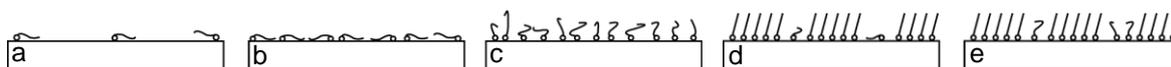


Figure A.4 Illustrations décrivant le mécanisme de croissance de la monocouche d'OTES après des temps de réaction de (a) 20 s, (b) 20min, (c) 60 min and (d) 240 min et (e) 480 min [4]

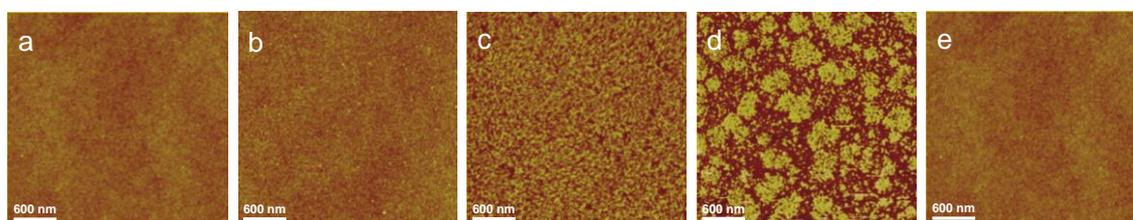


Figure A.5 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en $z = 4$ nm) de la monocouche d'OTES après des temps de réaction de (a) 20 s, (b) 20 min, (c) 60 min and (d) 240 min et (e) 480 min [4]

1.1.3. Variation de la concentration de silane

Zhang *et coll*⁵ ont étudié l'influence de la concentration de silane en solution sur la nanostructuration finale. Pour cela, ils ont réalisé des greffages en voie solvant à partir de solutions de concentrations différentes en triméthoxysilane de 3-aminopropyle (3-aminopropyl triméthoxysilane (APTMS)). D'après les images AFM en 3D (*Figures A.6 a-c*), ils constatèrent que plus la concentration était élevée, plus les nodules présents en surface

⁴ Y. Yang, A. M. Bittner, S. Baldelli, K. Kern, *Thin Solid Films*, **2008**, 516 (12), 3948

⁵ F. Zhang, M. P. Srinivasan, *Langmuir*, **2004**, 20 (6), 2309

étaient nombreux et de grande dimension. Ils attribuèrent ce phénomène à la concentration en silane dans la solution de greffage de plus en plus importante. Des réactions de mono-, di- ou trimérisation engendrent la formation de gros agrégats dans la solution qui viennent alors se chimisorber sur la surface modifiant ainsi la nanostructuration.

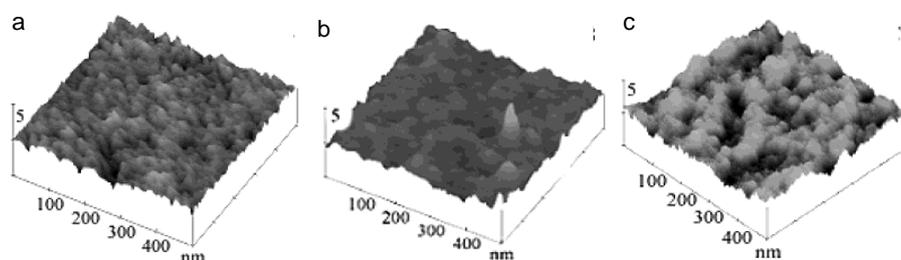


Figure A.6 Images topographiques AFM 3D (en mode tapping, échelle en z = 5 nm) de la monocouche d'APTMS pour des concentrations de (a) 3.10^{-3} M, (b) 5.10^{-3} M, (c) 10^{-2} M [5]

Dans une démarche semblable, Hu *et coll*⁶ ont greffé un triméthoxysilane de 3-mercaptopropyle (3-mercaptopropyl triméthoxysilane (MPTMS)) en voie solvant à partir de solutions de concentrations variées. Ils imputèrent les variations de topographies visibles sur les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB), aux concentrations des solutions de greffage (Figure A.7 a-d). Plus cette concentration est importante et plus les molécules vont réagir entre elles pour former des agrégats de plus en plus gros. Ceci explique le passage de surfaces uniformes (Figures A.7 a et b) à des surfaces présentant des nodules de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de microns lorsque la concentration en silane de la solution de greffage est augmentée (Figure A.7 c et d).

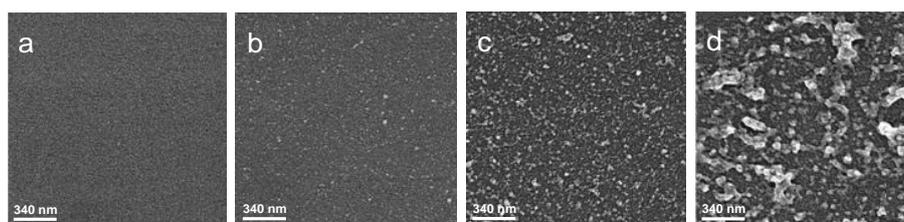


Figure A.7 Images MEB du substrat de silicium (a) non traité et traité avec des concentrations de (b) 5.10^{-3} M, (c) 2.10^{-2} M et (d) 4.10^{-2} M de MPTMS [6]

I. 1. 2 Influence de la température sur la nanostructuration

Glaser *et coll*⁷ étudièrent l'influence de la température de greffage sur la morphologie des monocouches d'OTS. Pour des températures faibles, ils constatèrent la formation d'îlots de taille comprise entre 2 et 4 μm (Figures 8 a-d). Avec l'augmentation de la température, ces

⁶ M. Hu, S. Noda, T. Okubo, Y. Yamaguchi, H. Komiyama, *Applied Surface Science*, **2001**, 181(3-4), 307

⁷ A. Glaser, J. Foisner, G. Friedbacher, H. Hoffmann, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2004**, 379, 653

agrégats s'affinent et deviennent circulaires (*Figure 8 e-h*). Ils expliquèrent ces différences par la mobilité accrue des molécules en surface via l'augmentation de température.

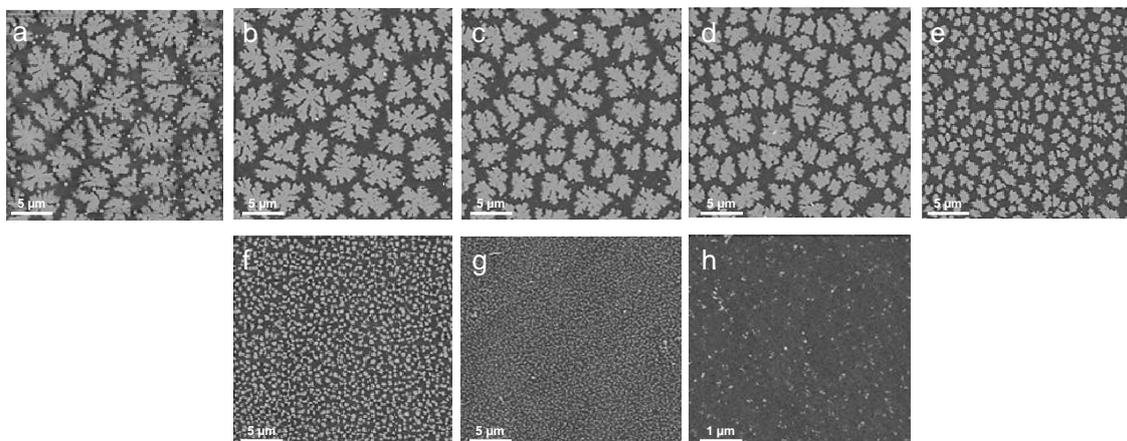


Figure A.8 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la monocouche d'OTS greffée à des températures de (a) 10 °C, (b) 17 °C, (c) 19 °C, (d) 21 °C, (e) 23 °C, (f) 25 °C, (g) 27 °C et (h) 30 °C [7]

Une étude similaire a été réalisée au préalable par Davidovits *et coll.*⁸ Ils greffèrent un silane OTS à deux températures différentes, 12 et 43 °C. Ils constatèrent la formation d'îlots de tailles importantes à 12 °C tandis qu'une surface homogène était obtenue pour une température plus élevée. Comme précédemment expliqué, les auteurs attribuèrent cette variation de topographie à l'augmentation de la mobilité de surface favorisée par l'augmentation de la température.

I. 1. 3 Influence du solvant sur la nanostructuration

Lorsque le greffage est réalisé en solution, la nature du solvant de solubilisation est un paramètre expérimental significatif. Il doit solubiliser l'organosilane mais ne pas présenter trop d'interactions avec la surface inorganique (physisorption) pour ne pas entrer en compétition avec le greffage du silane. Le solvant doit favoriser l'étape d'hydrolyse et de condensation du silane. Ainsi Manifar *et coll.*⁹ ont étudié l'effet de la nature du solvant sur la morphologie des couches greffées d'OTS. La morphologie des SAMs évolue dépendamment de la polarité. Pour des solvants polaires tels que le dichlorométhane (DCM) (*Figure A.9 a*) ou le tétrahydrofurane (THF) (*Figure A.9 c*), la nanostructuration finale est homogène avec toutefois la présence de quelques nodules de tailles plus importante pour le THF. En ce qui

⁸ J. V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Surface Science*, **1996**, 352-354, 369

⁹ T. Manifar, A. Rezaee, M. Sheikhzadeh, S. Mittler, *Applied Surface Science*, **2008**, 254, 4611

concerne les solvants non ou peu polaires comme l'hexane (*Figure A.9 b*) ou le toluène (*Figure A.9 d*), les surfaces présentent de plus gros agrégats.

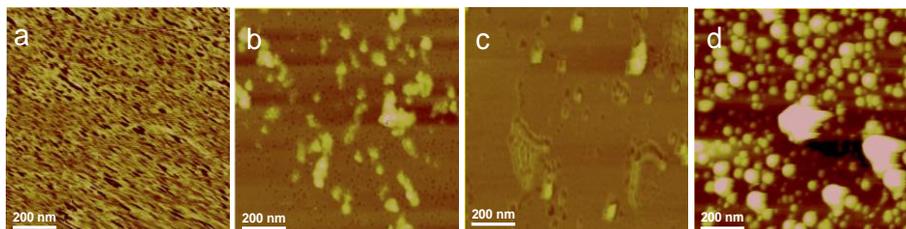


Figure A.9 Images topographiques AFM (en mode tapping) de la monocouche d'OTS greffée à partir de (a) DCM (échelle en $z = 1$ nm), (b) hexane (échelle en $z = 38$ nm), (c) THF (échelle en $z = 38$ nm) et (d) toluène (échelle en $z = 28$ nm) [9]

Rozlosnik *et coll*¹⁰ réalisèrent une étude analogue à travers l'utilisation du même silane mais couplé à des solvants apolaires tels que le dodécane et l'heptane. Ils aboutirent à des conclusions similaires. La nanostructuration fût plus homogène et présenta moins de nodules de taille micrométrique lorsqu'ils utilisent l'heptane comme solvant de greffage plutôt que le dodécane (plus apolaire).

I. 1. 4 Cas particulier du greffage de deux silanes de structures différentes

Fan *et coll*¹¹ ont joué sur la séparation de phase d'une monocouche binaire en greffant simultanément par voie solvant, deux alkylsilanes de polarité différente, l'OTS et le triméthoxysilane d'aminophényle (aminophenyl trimethoxysilane (APhMS)). Le premier génère de fortes interactions cohésives entre les molécules tandis que le deuxième peut former des liaisons hydrogènes. Afin de contrôler la nanostructuration de ces monocouches, ils ont fait varier la proportion molaire des deux silanes en solution, la nature du solvant ainsi que la quantité d'eau présente dans la solution de greffage. En faisant varier ces paramètres, ils modulèrent les interactions entre silane de même nature, les interactions silane/solvant et les interactions silane/substrat. Ils parvinrent ainsi à maîtriser la taille, la forme et la nature chimique des nanostructures. Par exemple, en changeant le rapport molaire OTS/APhMS, ils purent obtenir soit des îlots d'APhMS dans une matrice constituée d'OTS, pour un rapport OTS/APhMS de 3/1 (*Figure A.10 a*), soit des piliers d'OTS dans une matrice d'APhMS, pour des rapports de 1/1 et 1/3 (*Figures A.10 b et c, respectivement*). Les auteurs expliquèrent que pour une quantité d'OTS élevée, les chaînes alkyle interagissent entre elles par des

¹⁰ N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir*, **2003**, 19 (4), 1182

¹¹ F. Fan, C. Maldarelli, A. Couzis, *Langmuir*, **2003**, 19 (8), 3254

interactions cohésives pour aboutir à la formation d'une phase majoritaire à l'intérieur de laquelle sont formés les îlots d'APhMS. Pour des rapports équimolaires ou supérieurs en APhMS, les fonctions amine établissent entre elles des liaisons hydrogène pour former la phase majoritaire tandis que les molécules d'OTS forment de moins en moins d'interactions cohésives.

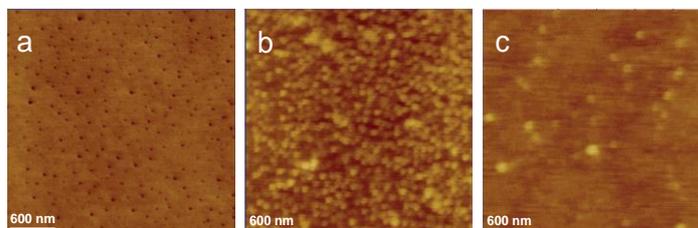


Figure A.10 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en $z = 10$ nm) de la couche mixte d'OTS/APhMS pour des rapports molaires de (a) 3/1, (b) 1/1 et (c) 1/3 greffée à partir du chloroforme et 0,01% (v/v) d'eau [11]

En utilisant deux solvants de polarité différente, les auteurs parvinrent à moduler la nanostructuration finale. Ainsi, pour un greffage réalisé à partir du solvant le moins polaire, le tétrachlorométhane (*Figure A.11 a*), la surface exhibe une matrice de silane aminé contenant des piliers d'alkylsilane de diamètre compris entre 35 et 1000 nm. Lorsqu'ils employèrent un solvant de polarité plus élevée, le chloroforme (*Figure A.11 b*), ils purent observer une matrice d'OTS contenant des îlots d'APhMS de diamètre variant de 11 à 125 nm. Plus la polarité du solvant est élevée et plus ce dernier aura d'affinités avec l'APhMS.

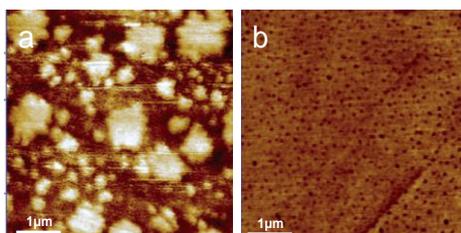


Figure A.11 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en $z = 10$ nm) de la couche mixte d'OTS / APhMS pour un rapport de 1 :1 greffée à partir du (a) tétrachlorométhane, (b) chloroforme et 0,02% (v/v) d'eau [11]

De plus, ils firent varier la quantité d'eau disponible dans la solution. Pour des quantités de 0,01 % volumique, ils obtinrent une nanostructuration composée d'une matrice d'APhMS contenant des piliers d'OTS (*Figure A.10 b*). En augmentant la concentration à 0,02% volumique et au delà, ils purent mettre en évidence une inversion de phase (*Figure A.11 b*). Ils attribuèrent ce phénomène aux interactions eau/APhMS favorisées par l'augmentation de la quantité d'eau.

Choi *et coll*¹² ont greffé deux silanes par voie solvant, un triméthoxysilane d'octadécyle (octadecyl trimethoxysilane (OTMS)) et un MPTMS, l'un après l'autre et ont observé des différences sur la nanostructuration de la SAM en fonction du protocole expérimental, à savoir l'ordre dans lequel sont greffés les silanes. Le premier silane fut partiellement greffé pour engendrer des défauts. Ils vinrent ensuite remplir les espaces libres avec le deuxième silane. Lorsqu'ils greffèrent le MPTMS d'abord puis l'OTMS, ils observèrent une nanostructuration composée d'agrégats de mercapto silane entourés d'une matrice homogène d'OTMS (*Figure A.12 a*). Quand ils eurent inversé l'ordre de greffage, ils purent engendrer une nanostructuration plus homogène. Ils mirent en exergue le temps de greffage du premier silane. Dans le cas de l'OTMS greffé en premier, le temps est plus long, diminuant ainsi la quantité d'agrégats pour donner une structure finale plus uniforme que dans le cas du MPTMS greffé en premier (*Figure A.12 b*).

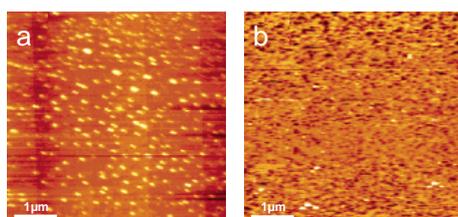


Figure A.12 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la couche mixte avec comme silane greffé en premier (a) le MPTMS et (b) l'OTMS [12]

Cette première partie a porté sur l'obtention de surfaces de silicium présentant des nanomotifs formés à partir du greffage de silane. Les nanostructures, en termes de taille, forme et densité peuvent être modulées par :

- la densité de greffage des silanes ajustable via la concentration, le temps ainsi que le procédé de greffage.

- la température de greffage

- la nature chimique des silanes qui peuvent être utilisés en mélange

Cependant, aucune périodicité n'est observable sur ces nanostructurations finales des substrats.

¹² I. Choi, Y. Kim, S. K. Kang, J. Lee, J. Yi, *Langmuir*, **2006**, 22 (11), 4885

I. 2 Greffage de polymères

Des polymères peuvent également être chimiquement liés à la surface des substrats de silicium. Deux méthodes sont couramment utilisées pour y parvenir :

-le « greffage sur » ou « grafting onto ». Cette méthode consiste à fonctionnaliser l'extrémité de la chaîne macromoléculaire par des groupements chimiques capables de réagir avec des fonctions complémentaires présentes à la surface du substrat (*Figure A.13 a*).

-le « greffage à partir de » ou « grafting from ». Le principe est de faire croître les chaînes polymère à partir d'amorceurs de polymérisation (radicalaire ou ionique) disposés à la surface des substrats (*Figure A.13 b*).

Nous emploierons pour la suite les termes grafting onto et grafting from.

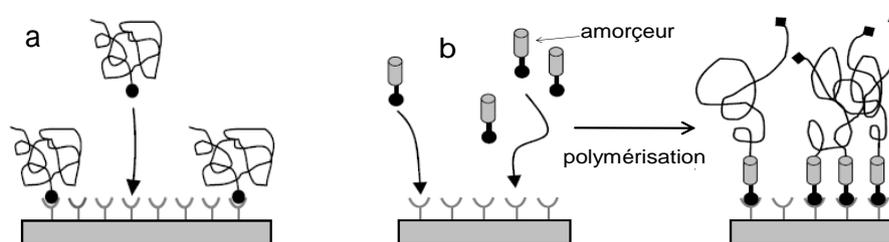


Figure A.13 Mécanisme réactionnel de l'ancrage de polymères par (a) « grafting onto » et (b) « grafting from » [13]

I. 2. 1 Les différents régimes

Une fois greffées à la surface, ces chaînes peuvent adopter diverses conformations en fonction de leur densité de greffage σ et de leur masse molaire via le rayon de giration R_g ¹³. Les régimes peuvent être définis en comparant la distance entre deux sites d'encrage D et le rayon de giration R_g caractéristique de la chaîne polymère.

Pour de faibles densités de greffage σ ($D > R_g$), les chaînes sont considérées comme isolées et n'interagissent pas les unes avec les autres. En fonction de l'affinité du polymère pour la surface, deux cas de figure peuvent être rencontrés. Dans le cas où des interactions se forment entre le polymère et la surface, la chaîne s'étend sur la surface pour adopter une conformation « crêpe » ou encore dite « pancake » (*Figure A.14 a*). Si l'interaction entre le polymère et la surface est faible voire répulsive, la chaîne présente alors la forme d'une demi-sphère et cette conformation est appelé régime « champignon » ou « mushroom » (*Figure A.14 b*).

¹³ R. C. Advincula, W. J. Brittain, K. C. Caster, J. Rühle, *Polymer brushes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA

Pour des densités de greffage élevées ($D < Rg$), la distance entre deux sites d'ancrage est faible et les répulsions stériques forcent les chaînes à s'étirer et à s'éloigner de la surface formant ainsi une conformation « brosse » ou « brush » (*Figure A.14 c*).

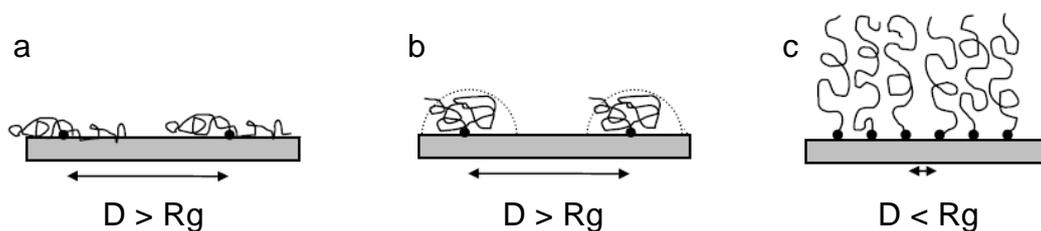


Figure A.14 Illustrations des différents régimes que peuvent adopter les chaînes de polymères (a) crêpe, (b) champignon, (c) brosse

Dans la littérature, certains auteurs^{14,15} ont précisé que ces changements de conformation étaient plus facilement observables à partir du greffage par grafting from.

I. 2. 2 Stratégie « grafting onto »

2.2.1. Greffage d'homopolymère

Cette partie concerne le greffage d'homopolymère, à partir desquelles, différents auteurs parvinrent à moduler finement la nanostructuration en jouant sur les masses molaires mais également la fonctionnalisation des extrémités de chaîne.

Jones *et coll*¹⁶ utilisèrent quatre polymères polystyrène (PS) fonctionnalisés par des fonctions acide carboxylique. Ils convertirent ensuite ces groupements pour former des groupements triéthoxysilane. Sur les quatre polymères, deux présentaient des masses molaires différentes et étaient hydrogénés (hPS(COOH) 107000 et 708900 g/mol) et deux présentaient des masses molaires comparables aux premières mais étaient deutérés (dPS(COOH) 100000 et 760000 g/mol). Après réaction de couplage avec les fonctions silanol des substrats de silicium, ils purent observer des nanostructurations différentes en fonction de la masse molaire du PS d'une part, et de la présence ou non de deutérium d'autre part (*Figure A.15*).

¹⁴ L. Billon, *Matériaux & Techniques*, **2007**, 95, 343

¹⁵ P. Laurent, G. Souharce, J. Duchet-Rumeau, D. Portinha, A. Charlot, *Soft Matter*, **2012**, 8, 715

¹⁶ R. A. L. Jones, R. J. Lehnert, H. Schönherr, J. Vancso, *Polymer*, **1999**, 40 (2), 525

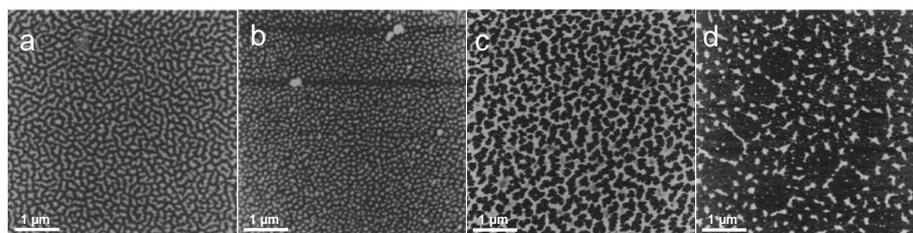


Figure A.15 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) des couches de polymère (a) hPS(COOH) 107000 g/mol, (b) dPS(COOH) 100000 g/mol, (c) hPS(COOH) 708900 g/mol et (d) dPS(COOH) 760000 g/mol [16]

Pour la masse molaire la plus faible, dans le cas du PS hydrogéné, les auteurs mirent en évidence une morphologie composée d'agrégats allongés de quelques centaines de nanomètres (*Figure A.15 a*) alors qu'ils purent observer des îlots ayant des diamètres de quelques dizaines de nanomètres pour le dPS de masse molaire comparable (100000 g/mol) (*Figure A.15 b*). Ils expliquèrent cette différence par la présence du deutérium qui impliquerait une interaction plus forte entre les chaînes de PS et le silicium, et ainsi une nanostructuration mieux définie. Dans le cas des masses molaires plus importantes, ils mirent en avant une topographie contenant des structures irrégulières avec une distribution de taille aléatoire pour le hPS(COOH) (*Figure A.15 c*) et des trous de tailles variées pour le PS contenant du deutérium (*Figure A.15 d*). Ils mirent en exergue une diffusion des chaînes limitée par les masses molaires importantes.

Luzinov *et coll*¹⁷ ont utilisé deux polystyrènes fonctionnalisés acide carboxylique, un de faible masse (PS-COOH 16900 g/mol) et l'autre de masse plus élevée (PS-COOH 672000 g/mol). Les groupements acide carboxylique réagissent avec un triméthoxysilane de 3-glycidoxypropyle (3-glycidoxypropyl triméthoxysilane) afin d'assurer le couplage covalent avec le substrat de silicium. Pour des temps de greffage courts et donc des densités de greffage faibles, les morphologies des films obtenues à partir du PS-COOH de faible masse révélèrent une couche dense d'amas de taille régulière et nanométrique qui recouvre entièrement le substrat (*Figure A.16 a*) ; pour le PS-COOH de masse plus importante, ils observèrent des amas de tailles disparates et des zones de démouillage (*Figure A.16 c*). En augmentant les temps de greffage, les auteurs décrivent des topographies homogènes quelle que soit la masse molaire (*Figure A.16 b et d*). Ils corrélèrent ces résultats à la plus faible vitesse de diffusion des polymères de masses molaires élevées.

¹⁷ I. Luzinov, D. Julthongpiput, H. Malz, J. Pionteck, V. V. Tsukruk, *Macromolecules*, **2000**, 33 (3), 1043

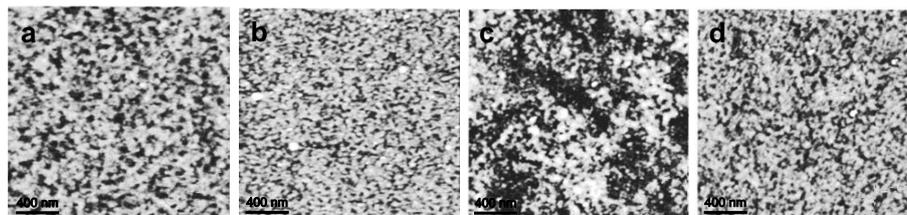


Figure A.16 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en z = 10 nm) de couches de PS-COOH après (a, c) 2 et (b, d) 48 h de dépôt pour des masses molaires de (a, b) 16900 g/mol et (c, d) 672000 g/mol [17]

2.2.2. Greffage de polymère mixte

Les nanostructurations peuvent être modifiées en utilisant plusieurs polymères de nature chimique différente. En effet, l'utilisation de polymères de structure et de masse molaire variées combinée à divers solvants permet de sélectivement gonfler un type de chaîne et de ce fait de moduler et de contrôler finement les morphologies. A ce titre, les polyélectrolytes faibles sont des candidats de choix car leur conformation dépend fortement du pH.

Des travaux de LeMieux *et coll*¹⁸ ont décrit l'ajustement de la morphologie finale d'un mélange de brosses PS et polyacrylate de butyle (polybutylacrylate (PBA)) par leur masse molaire et la nature du solvant d'exposition.

sample	SiO ₂ thickness (nm)	epoxysilane thickness (nm)	binary brush step 1 (PBA grafting)	binary brush step 2 (PS grafting)
1	1.10	0.75 ± 0.04	PBA 1 = 0.58 nm 20 min at 50 °C 0.5% PBA in toluene	PBA 1 + PS 1 = 1.95 nm 18 h at 150 °C 2% PS 1 in toluene
2	1.10	0.75 ± 0.04	PBA 1 = 0.94 nm 20 min at 70 °C 0.5% PBA in toluene	PBA 1 + PS 1 = 3.02 nm 18 h at 150 °C 2% PS 1 in toluene
3	1.10	0.72 ± 0.04	PBA 1 = 0.87 nm 20 min at 50 °C 0.5% PBA in toluene	PBA 1 + PS 2 = 2.79 nm 18 h at 150 °C 2% PS 2 in toluene
4	1.10	0.72 ± 0.04	PBA 1 = 0.90 nm 20 min at 70 °C 0.5% PBA in toluene	PBA 1 + PS 2 = 3.56 nm 18 h at 150 °C 2% PS 2 in toluene

Tableau A.1 Conditions de greffage présentant la composition des échantillons. (1) Densité de greffage du PBA faible + Mw_{PS} 4200 g/mol, (2) Densité de greffage du PBA importante + Mw_{PS} 4200 g/mol, (3) Densité de greffage du PBA faible + Mw_{PS} 9700 g/mol, (4) Densité de greffage du PBA importante + Mw_{PS} 9700 g/mol [18]

La procédure de greffage consistait à greffer dans un premier temps le PBA puis le PS. Les auteurs réalisèrent quatre échantillons différents en modifiant la température de greffage du PBA et donc en modulant sa densité de greffage et en utilisant deux PS de masse différente

¹⁸ M. C. LeMieux, D. Julthongpiput, K. N. Bergman, P. D. Cuong, H. S. Ahn, Y. H. Lin, V. V. Tsukruk, *Langmuir*, **2004**, 20 (23), 10046

(PS 1 $M_w = 4200$ g/mol ; PS 2 $M_w = 9700$ g/mol) (Tableau A.1). Les différents PS furent au préalable fonctionnalisés COOH pour permettre le greffage covalent avec le substrat.

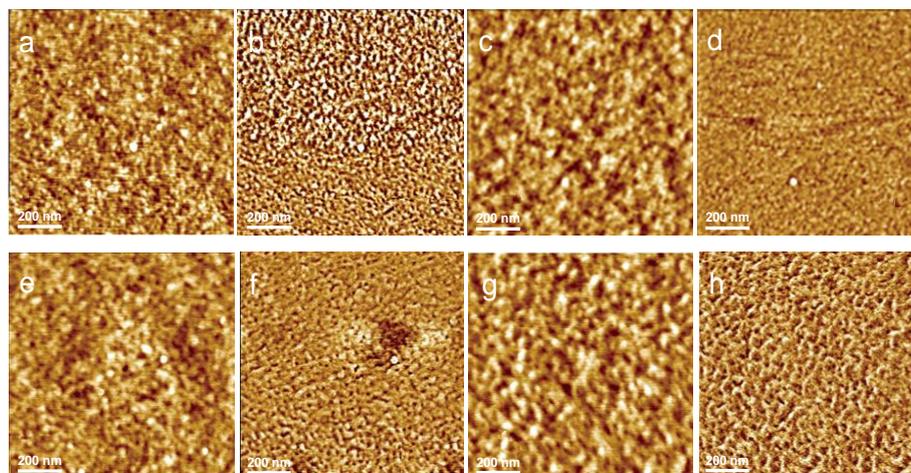


Figure A.17 Images AFM (en mode tapping) (a-d) topographiques (échelle en $z = 3$ nm) et (e-h) de phases (échelle en $z = 20^\circ$) des différents échantillons (a et e) échantillon 1, (d et f) échantillon 2, (c et g) échantillons 3 et (d et h) échantillon 4 décrits dans le tableau A.1. [18]

Après analyse par AFM, ils constatèrent que quel que soit l'échantillon, la surface du film présentait une texturation composée de nano-motifs homogènes en taille et en forme (Figure A.17 a-h). Cependant, une masse élevée de PS-COOH combinée à une densité de greffage plus importante de brosses PBA donnèrent lieu à une nanostructure légèrement plus fine et homogène (Figure A.17 d et h).

Afin de jouer sur l'exposition à différents solvants, les auteurs ont hydrolysé le PBA pour former l'acide polyacrylique (PAA) à partir de l'échantillon 3 (voir tableau A.1). Ce dernier peut être ionisé quand le pH de la solution est supérieur à son pK_a ($pK_a_{PAA} = 4,5$) (Figure A.18).

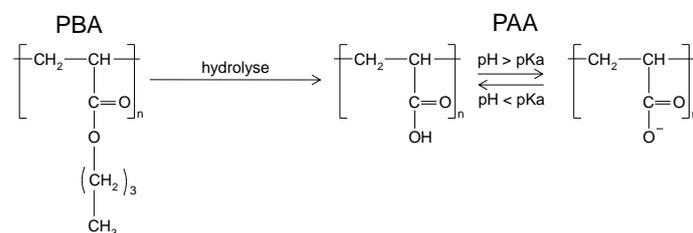


Figure A.18 Illustration de l'hydrolyse du PBA en PAA et dépendance en fonction du pH

En exposant les brosses de PS / PAA alternativement à deux solvants, l'un sélectif au PS (le toluène) et l'autre sélectif au PAA (l'eau), les auteurs purent observer des changements de conformation et donc de nanostructuration (Figure A.19).

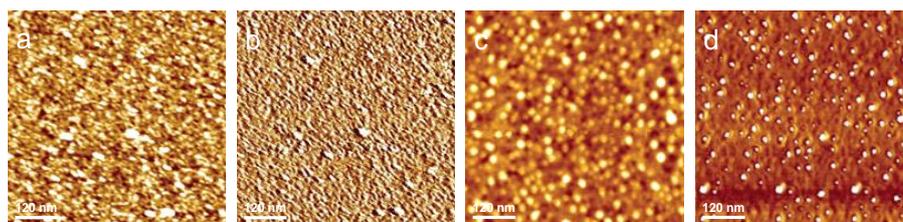


Figure A.19 Images AFM (en mode tapping) (a, c) topographiques (échelle en $z = 5$ nm) et (b, d) de phases (échelle en $z = 20^\circ$) de l'échantillon 3, correspondant au tableau 1, après exposition (a et b) au toluène et (c et d) à la vapeur d'eau [18]

La structure faiblement ordonnée après exposition au toluène (*Figure A.19 a et b*) laisse place à une structure mieux définie, dense et constituée de nanodomains dont le diamètre varie entre 20 et 30 nm après traitement à la vapeur d'eau (*Figure A.19 c et d*).

2.2.3. Greffage de copolymère

Outre l'utilisation d'homopolymère ou de mélanges de polymères, on peut également mentionner l'utilisation de copolymère à blocs pour générer et contrôler la nanostructuration de surface. Luzinov et *coll*^{19,20} ont greffé des brosses de copolymère tribloc, poly(styrène-*b*-(éthylène-co-butylène)-*b*-styrène) (SEBS), modifiées par de l'acide maléique. Ces groupements acide réagissent avec des groupements époxyde greffés préalablement sur le substrat de silicium. Ils montrèrent qu'en modifiant la concentration massique de copolymère dans la solution, ils parvinrent à modifier l'épaisseur des films pour engendrer des nanostructurations différentes. Pour les épaisseurs les plus faibles, ils observèrent une texturation fine de taille nanométrique (*Figure A.20 a et b*) tandis que pour une épaisseur supérieure, ils obtinrent un mélange de nanodomains cylindriques et sphériques de PS avec des diamètres inférieurs à 12 nanomètres. Le rôle joué par l'épaisseur du film sur la nanostructuration de surface sera explicité dans le chapitre suivant concernant les copolymères à blocs.

¹⁹ I. Luzinov, D. Julthongpiput, V.V. Tsukruk, *Polymer*, **2001**, 42, 2267

²⁰ I. Luzinov, D. Julthongpiput, V.V. Tsukruk, *Macromolecules*, **2000**, 33 (20), 7629

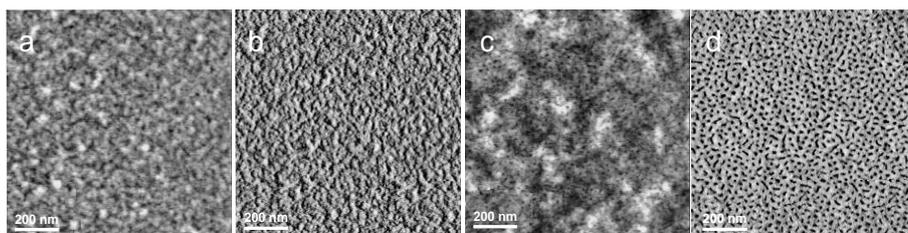


Figure A.20 Images AFM (en mode tapping) (a et c) topographiques (échelle en $z=7.0$ nm) et (b et d) de phases (échelle en $z=20^\circ$) des films de SEBS avec des épaisseurs de (a et b) 1.8 et (c et d) 8.5 nm [19]

I. 2. 3 Stratégie « grafting from »

De façon similaire au greffage de polymère réalisé par « grafting onto », la stratégie par « grafting from » permet de générer des nanostructurations variables lorsque l'on modifie des paramètres tels que la nature du solvant.

Chen *et coll.*²¹ ont étudié le comportement de brosses de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) au contact de deux solvants, l'eau et le THF qui sont respectivement un mauvais et un bon solvant pour ce polymère (Figure A.21).

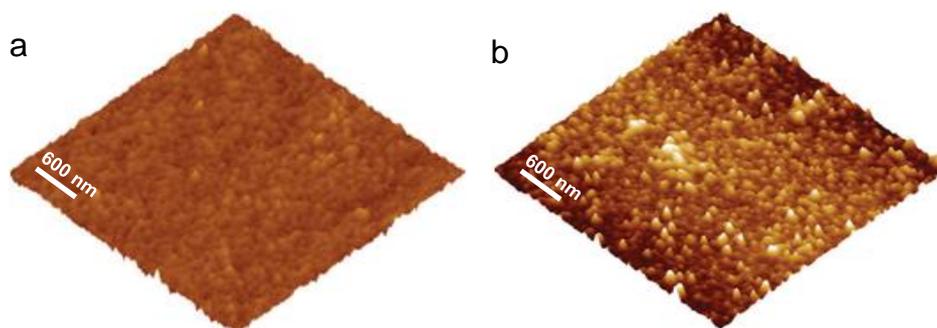


Figure A.21 Images topographiques AFM 3D (en mode tapping, échelle en $z=50$ nm) des brosses de PMMA obtenues après immersion dans (a) l'eau et (b) le THF [21]

Après immersion dans l'eau, ils décrivent la présence de nodules de forme isotrope et de faible hauteur (rugosité moyenne de 2,876 nm, Figure A.21 a). A contrario, après trempage dans le THF, la surface était composée de nano-motifs de forme anisotrope et de hauteur plus importante (rugosité moyenne de l'échantillon de 6,758 nm, Figure A.21 b). Le changement de solvant a entraîné une transition structuration qui implique une augmentation de la rugosité et donc une modification de la nanostructuration. On pourrait comparer cette transition à celle observée entre le régime champignon et brosse lorsque la densité de greffage est variée. Cependant, il est avéré que généralement, le changement de régime de « champignon » à « brosse » entraîne une diminution de la rugosité lorsque la densité de greffage est à l'origine

²¹ J. K. Chen, C. Y. Hsieh, C. F. Huang, P. M. Li, S. W. Kuo, F. C. Chang, *Macromolecules*, **2008**, 41, 8729

de cette transition. Dans le cas présent, la densité de greffage est constante et seule la nature du solvant influence la conformation d'où des valeurs de rugosité plus importantes pour un régime « brosse ».

Wolkenhauer²² et Bumbu^{23,24} étudièrent aussi le comportement des brosses de PMMA au contact de divers solvants, l'isopropanol (bon solvant pour le PMMA) et l'acétate d'éthyle (mauvais solvant pour le PMMA) et parvinrent aux mêmes conclusions. La nature du solvant influe sur le gonflement des chaînes de polymère et modifie ainsi la nanostructuration de surface.

Cette partie sur le greffage de molécules (les silanes) et de macromolécules (les polymères), a permis de mettre en exergue la possibilité de contrôler la nanostructuration de surface de substrats de silicium. Concernant les silanes, nous avons pu constater que les différents auteurs jouaient sur les paramètres tels que la densité de greffage, la température de greffage ou la polarité des solvants pour moduler la forme et la taille des nano-motifs de surface. Cependant, nous avons également pu remarquer qu'il était plus aisé de modifier ces nanostructurations à partir de brosses de polymères. Ces morphologies sont souvent mieux définies. Elles peuvent adopter diverses conformations (champignon, crêpe ou brosse) et peuvent donc engendrer diverses structurations. Ces conformations sont modulables par différents paramètres tels que l'utilisation d'un bon ou mauvais solvant pour des greffons d'homopolymère, ou l'application d'un solvant sélectif dans le cas des greffons mixtes ou de copolymère à blocs. Ces méthodes basées sur le greffage covalent permettent un contrôle de la forme et la taille des nano-motifs mais aucune des surfaces nanostructurées relatées précédemment ne présente de périodicité.

²² M. Wolkenhauer, G. G. Bumbu, Y. Cheng, S. V. Roth, J. S. Gutmann, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, 89, 054101

²³ G. G. Bumbu, M. Wolkenhauer, G. Kircher, J. S. Gutmann, R. Berger, *Langmuir*, **2007**, 23, 2203

²⁴ G. G. Bumbu, G. Kircher, M. Wolkenhauer, R. Berger, J. S. Gutmann, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 1713

Chapitre II Nanostructurations issues de l'auto-assemblage d'entités chimiques sur des substrats de silicium

II. 1 Cas des copolymères dibloc

Jusqu'à présent, plus de 132000 articles ont paru sur l'étude des copolymères à blocs (block copolymers ou BCP dans la littérature anglo-saxonne) dont plus de 2000 concernent directement l'utilisation dans des films minces. Parmi ces 2000 références, près de 200 abordent la nanostructuration de surface. Ces entités chimiques très étudiées sont composées d'au moins 2 homopolymères A et B de nature chimique différente, liés entre eux par des liaisons covalentes. Ces liaisons chimiques vont limiter la macroséparation de phase et conduire à une nanoséparation de phase. Ceci permet de générer des domaines de taille nanométrique.

Les copolymères à blocs peuvent être composés de différents types de blocs comprenant des chaînes flexibles, des blocs cristallins ou (cristal liquide) ou encore des blocs rigides. Cependant, les copolymères à blocs les plus étudiés sont ceux possédant des chaînes flexibles ((coil-coil copolymers) dans la littérature anglo-saxonne). Ces derniers possèdent une grande gamme d'architectures possibles, linéaire, en étoile ou en anneau. Parmi les copolymères linéaires, on peut distinguer les copolymères dibloc (*Figure A.22 a*), tribloc (*Figure A.22 b et c*) ou multibloc (*Figure A.22 d*).

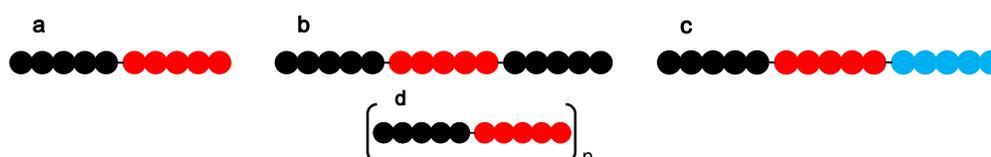


Figure A.22 Illustration de la structure de copolymère linéaires (a) dibloc, (b) tribloc ABA, (c) tribloc ABC et (d) multibloc

La littérature étant très riche et ce travail de thèse portant sur l'obtention de films minces nanostructurés réalisés à partir de solutions de copolymères dibloc, nous avons volontairement choisi de focaliser cette étude sur les copolymères composés de chaînes dibloc, flexibles et utilisés en films minces afin de nanostructurer des surfaces de substrats de silicium.

Les copolymères les plus fréquemment employés sont le poly(styrène-b-méthacrylate de méthyle) (PS-b-PMMA),²⁵ le poly(styrène-b-isoprène) (PS-b-PI),²⁶ le poly(styrène-b-

²⁵ A. Niemz, K. Bandyopadhyay, E. Tan, K. Cha, S. M. Baker, *Langmuir*, **2006**, 22 (26), 11092

²⁶ M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science*, **1997**, 276, 1401

vinyle pyridine) (PS-b-PVP),²⁷ le poly(styrène-b-oxyde d'éthylène) (PS-b-POE)²⁸ et le poly(styrène-b-lactide) (PS-b-PLA).²⁹

Nous verrons dans une première partie, les origines de la nanoséparation de phase et de la structuration des ces copolymères en volume (« bulk » dans la littérature anglo-saxonne). Puis nous aborderons l'auto-assemblage des copolymères en films minces avec l'influence des interactions aux interfaces, de l'épaisseur du film, de la nature des copolymères, des solvants employés mais également de l'application de stimuli externes sur la nanostructuration finale observée. Et enfin, nous aborderons la dégradation sélective d'un des blocs qui permet d'aboutir à des morphologies en trois dimensions. Cette dégradation est nécessaire pour l'utilisation de ces films nanostructurés notamment comme masque de gravure.

II. 1. 1 La séparation de phase et l'auto-assemblage en volume de copolymères dibloc

1.1.1. La nanoséparation de phase

Lorsqu'on mélange deux polymères immiscibles de nature chimique distincte, ils tendent généralement à s'éloigner l'un de l'autre. Cette minimisation de l'interface de contact donne lieu à une macroséparation de phase. Si les deux chaînes de polymères sont jointes de façon covalente, comme c'est le cas pour un copolymère biséquenté, la ségrégation de phase ne pourra pas aboutir à des domaines de taille macroscopique. Etant donné que cette liaison covalente ne modifie pas la répulsion thermodynamique entre les chaînes, elle va restreindre la séparation de phase à une échelle nanométrique. Ceci engendre donc la formation de nanodomains avec une taille caractéristique de l'ordre de la longueur des molécules elle-même : c'est ce qu'on appelle la nanoséparation de phase.

1.1.2. Structuration des copolymères en volume

Le phénomène de nanoséparation de phase induit lors de l'auto-assemblage dépend de deux paramètres :

²⁷ S. Park, B. Kim, J. Xu, T. Hofmann, B. M. Ocko, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2009**, 42 (4), 1278

²⁸ S. H. Kim, M. J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T. P. Russell, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 226

²⁹ R. Olayo-Valles, M. S. Lund, C. Leighton, M. A. Hillmyer, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 2729

- Le produit χN qui représente le degré de ségrégation entre les blocs. χ correspond au paramètre de Flory-Huggins qui caractérise le degré d'incompatibilité entre ces blocs. Il reflète la contribution enthalpique et est inversement proportionnel à la température,

$$\chi = A + \frac{B}{T} \text{ (avec A et B paramètres inhérents au copolymère).}$$

N est le degré de polymérisation du copolymère à blocs.

- La fraction volumique f de segments d'un des blocs régit principalement le type de nanostructuration adopté par les nanodomains. Elle peut conduire à une large gamme de morphologies (*Figure A.23*). Lorsque $f \approx 0,5$ on parle de copolymères à blocs symétriques et lorsque $f \neq 0,5$ on parle de copolymères à blocs asymétriques.

Pour les copolymères dibloc linéaires de type A-b-B, les morphologies les plus couramment obtenues en fonction de la fraction volumique croissante peuvent conduire à des structures sphériques cubiques centrées (S), hexagonales cylindriques (C), gyroïdes bicontinues (G) ou lamellaires (L) composées du bloc minoritaire et dispersées dans une matrice composée du bloc majoritaire (*Figure A.23*).³⁰

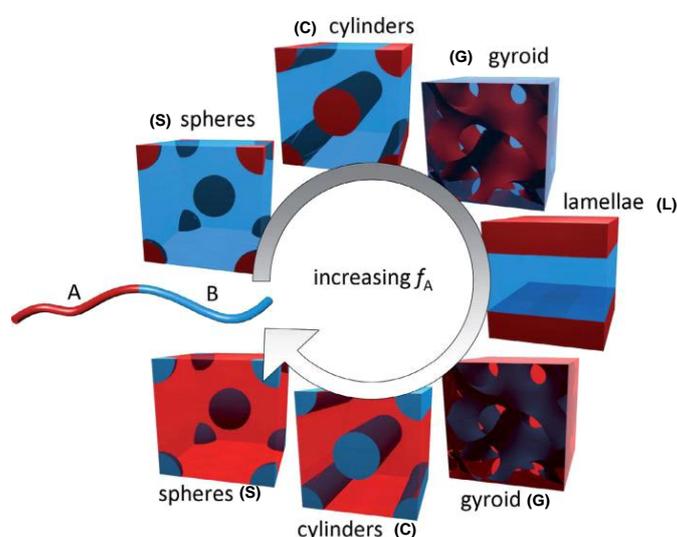


Figure A.23 Illustration des différentes morphologies d'un copolymère dibloc A-b-B en fonction de la fraction f_a du bloc A [31]

Afin de prédire ces morphologies, plusieurs théories thermodynamiques ont été développées en fonction de la nature chimique du copolymère et de sa composition molaire. La première théorie sur la formation des nanodomains a été développée par Meier³² en 1969. En 1975, Helfand³³ a appliqué aux copolymères la théorie générale des champs moyens, plus

³⁰ Y. C. Tseng, S. B. Darling, *Polymers*, **2010**, 2 (4), 470

³¹ I. Botiz, S. B. Darling, *Mater. Today*, **2010**, 13, 42

communément dénommée sous les termes anglo-saxons : “self-consistent field theory” (SCFT) ou “mean field theory”.

Cette théorie permet de prédire le type de structure que l'on obtient lorsque le degré de ségrégation est élevé ($\chi N \gg 100$, c'est-à-dire lorsqu'il y a une incompatibilité totale entre les deux blocs. Elle est basée sur le fait que l'interface entre les nanodomains est négligeable et que ces derniers sont isolés et quasi purs. En 1980, Leibler³⁴ a décrit le comportement des copolymères pour des régimes de ségrégation faible $\chi N \leq 10$. Après quoi, en 1996, Matsen *et coll*^{35,36} ont proposé une nouvelle théorie qui permet de relier les comportements des copolymères pour des régimes de ségrégation faible et forte. Ces études ont permis d'aboutir au diagramme de phase théorique pour les copolymères dibloc (comme décrit sur la *Figure A.23*) à partir duquel on peut voir l'évolution de la structure des nanodomains en fonction du degré de ségrégation (χN) et de la fraction volumique (*Figure A.24*). Pour un degré de ségrégation donné, en augmentant la fraction volumique, on passe d'un état désordonné à un état ordonné dont les nanostructures sont d'abord cubiques faces centrées (CPS) puis sphériques (S), cylindriques (C), lamellaires (L) ...etc.

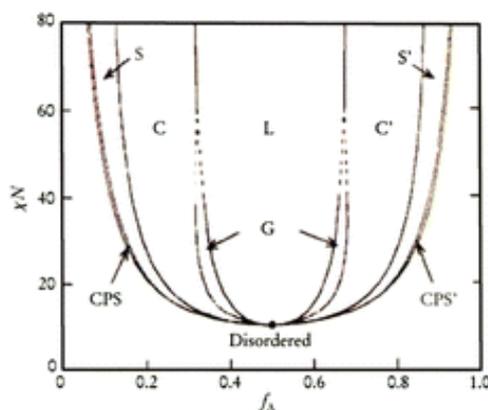


Figure A.24 Diagramme de phases théorique d'un copolymère dibloc A-b-B: phase cubique à faces centrées (CPS), sphérique cubique centrée (S), hexagonale cylindrique (C), gyroïde cubique bicontinue (G), lamellaire (L) [35]

³² D.J. Meier, *J. Polym. Sci. C*, **1969**, 26, 81

³³ E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, **1975**, 62, 999

³⁴ L. Leibler, *Macromolecules*, **1980**, 13 (6), 1602

³⁵ M. W. Matsen, M. Schick, *Physical Review Letters*, **1994**, 72 (16), 2660

³⁶ M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules*, **1996**, 29 (4), 1091

II. 1. 2 Nanostructuration des copolymères à blocs en films minces

En plus de l'influence du degré de ségrégation (χ_N) et de la fraction volumique en un des blocs (f), les morphologies issues de l'auto-assemblage de copolymères à blocs en films minces, donc en milieu confiné, vont dépendre de deux paramètres supplémentaires :

- les interactions développées aux deux interfaces, substrat / film et film / air
- l'interdépendance entre l'épaisseur du film et la période naturelle L_o du copolymère.

On parle alors de commensurabilité. La période L_o est une grandeur propre à un copolymère donné et correspond à la distance entre deux nanomotifs donc entre deux lamelles ou deux cylindres par exemple.

Nous allons aborder l'influence des interactions aux interfaces, l'effet de la commensurabilité et nous nous focaliserons sur l'influence de la composition chimique du copolymère et du solvant mais aussi de l'application de stimuli externes sur la nanostructuration obtenue à partir de l'auto-assemblage de copolymères à blocs déposés en films minces.

1.2.1. Influence des interactions développées aux interfaces sur la nanostructuration

Contrairement à l'auto-assemblage en volume, les interfaces jouent un rôle prépondérant sur la nanostructuration, dans le sens où elles permettent d'orienter à façon les nanodomains de copolymères à blocs ce qui conduit à des morphologies de surface variées. Si les interfaces substrat/film et film/atmosphère ne présentent aucune interaction préférentielle avec les blocs, les affinités entre ces interfaces et les blocs seront identiques et l'on obtiendra alors une orientation perpendiculaire des nanodomains. On parle de mouillage neutre ou surface neutre (*Figure A.25*).

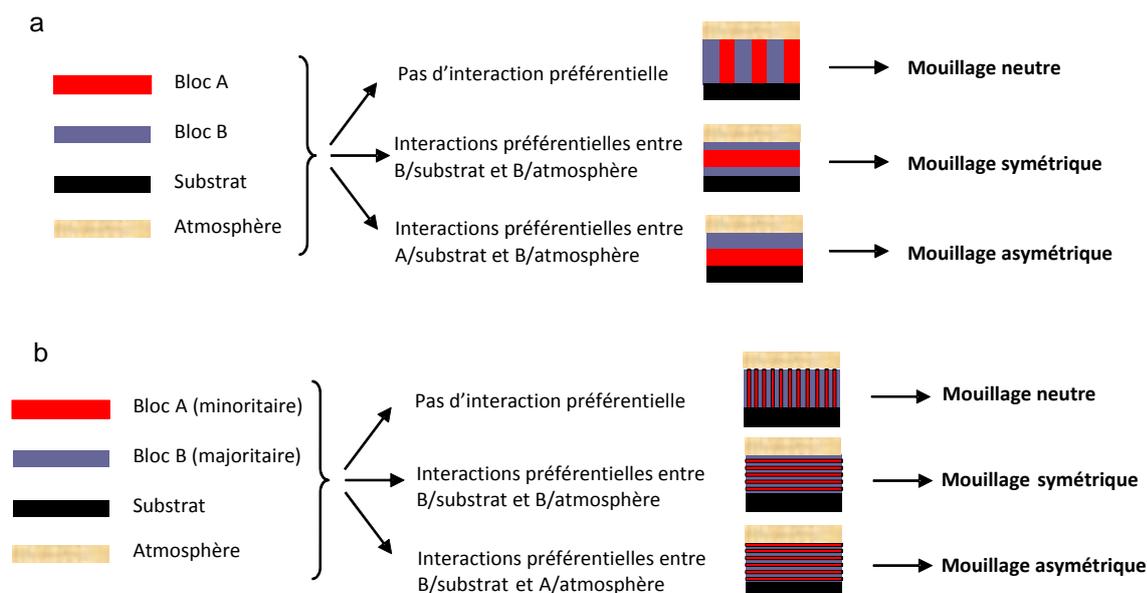


Figure A.25 Illustration du rôle des interfaces substrat / film et film / atmosphère sur l'orientation de nanodomains (a) lamellaires et (b) cylindriques.

A contrario, si l'un des blocs interagit préférentiellement avec une ou les deux interfaces, on obtient une orientation parallèle des nanodomains et deux cas de figure peuvent se présenter :

- soit les deux interfaces interagissent de façon préférentielle avec le même bloc. On parle de mouillage symétrique,

- soit une interface réagit préférentiellement avec un bloc et l'autre interface avec l'autre bloc. On parle de mouillage asymétrique (*Figure A.25*).

L'orientation perpendiculaire est souvent recherchée pour pouvoir, une fois un des blocs dégradé, utiliser ce film par exemple comme masque de gravure.

i Rôle de l'interface substrat / film

Plusieurs stratégies ont été développées pour contrôler et moduler l'énergie de surface du substrat et ainsi ajuster les interactions entre le substrat et le copolymère pour varier les orientations. Ceci peut être réalisé par l'emploi de silanes, de brosses de polymère ou encore par la génération de motifs chimiques.

a Modification à partir de greffage de silanes

Les SAMs à base de silane peuvent être utilisées pour contrôler l'énergie de surface du substrat de silicium et ainsi régir l'orientation des nanodomains. Cette modulation d'énergie peut être réalisée à travers le choix du ou des silanes greffés et de leur densité de greffage

mais également par une post-exposition à un rayonnement énergétique de type ultra-violet (UV) ou rayons X (RX). Comme nous le verrons, ces expositions à des rayonnements de haute énergie permettent l'obtention de surfaces plus hydrophiles à travers la formation de groupement polaire (type alcool, acide carboxylique...). Ceci va entraîner des interactions différentes entre les interfaces et les blocs et ainsi générer des nanostructurations variées.

Niemz *et coll*²⁵ ont greffé par voie solvant un diméthylchlorosilane d'octadécyle (octadécyl diméthylchlorosilane (ODMS)) en faisant varier la densité de greffage. Ils purent ainsi obtenir des échantillons dont les angles de contact avec l'eau (θ_{eau}) variaient de 39 à 90°. Ils ont ensuite déposé sur ces différentes surfaces un copolymère dibloc PS-b-PMMA ($M_w = 77000$ g/mol, $f_{\text{PMMA}} = 0,3$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS). Ils observèrent alors par AFM que la nanostructuration de surface variait en fonction des énergies de surface (*Figure A.26*).

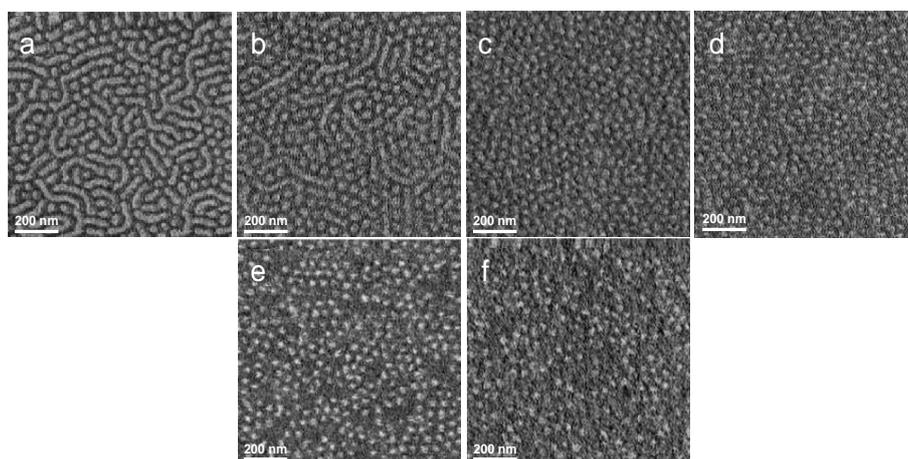


Figure A.26 Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) du PS-b-PMMA ($M_w = 77000$ g/mol, $f_{\text{PMMA}} = 0,3$) déposé sur une monocouche d'ODMS ayant pour angle de contact avec l'eau (a) 39°, (b) 61°, (c) 66°, (d) 74°, (e) 86°, et (f) 90° [25]

Pour des greffages nuls ou faibles, le PMMA mouille préférentiellement le substrat et la surface présente alors des cylindres de PMMA orientés parallèlement au substrat (*Figure A.26 a*). Pour des angles de contact avec l'eau compris entre 65° et 75°, la SAM représente une surface neutre vis-à-vis des deux blocs et les images laissent apparaître une orientation perpendiculaire des cylindres de PMMA (*Figure A.26 b, c et d*). Pour des angles de contact supérieurs, les cylindres disparaissent progressivement ce qui correspond au comportement d'un PS-b-PMMA asymétrique en composition lorsqu'il y a mouillage symétrique (le PS mouille préférentiellement les deux interfaces) (*Figure A.26 e et f*).

Peters *et coll*³⁷ ont également démontré qu'en changeant la densité de greffage d'un silane OTS (greffé par voie solvant) d'un échantillon à l'autre et en déposant des films de PS-b-PMMA ($M_w = 51200$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles), il était possible d'engendrer différentes nanostructurations. Pour les angles de contact les plus faibles, ils purent observer un mouillage asymétrique (le PMMA mouille le substrat et le PS mouille la surface) et donc une orientation parallèle des lamelles. Ils obtinrent une surface neutre et donc une orientation perpendiculaire des nanodomains pour un angle de contact avec l'eau de 89° (Figure A.27). Pour des angles supérieurs à 89° , ils constatèrent également une orientation parallèle des lamelles mais cette fois avec un mouillage symétrique (le PS mouillant les deux interfaces).

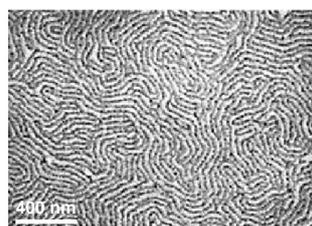


Figure A.27 Image de microscopie électronique en transmission (TEM) d'un film de PS-b-PMMA ($M_w = 51200$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$) déposé sur une monocouche d'OTS ayant un angle de contact avec l'eau de 89° [37]

D'autres auteurs tels que Kim *et coll*^{38,39} ont utilisé une SAM de trichlorosilane de phénéthyle (phenethyl trichlorosilane (PETS)) greffée par voie solvant pour engendrer une surface neutre vis-à-vis d'un copolymère à blocs PS-b-PMMA ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) et ainsi générer une orientation perpendiculaire des lamelles par rapport au substrat.

Liu *et coll*⁴⁰ ont irradié une couche auto-assemblée d'OTS par rayonnement ultraviolet/ozone (UVO) à différentes doses. Ils sont parvenus à démontrer que l'application d'irradiations UVO entraînait la formation de groupements hydroxyle (C-OH) et carbonyle (C=O) puis acide carboxylique (COOH) à la place des groupements méthyle (CH₃) situés en bout de chaîne de l'OTS. Ceci a pour effet de modifier la polarité de la monocouche et d'augmenter l'hydrophilie avec l'augmentation des doses d'irradiation. Ils ont regardé l'influence de la SAM ainsi modifiée sur l'organisation de deux copolymères à blocs PS-b-PMMA ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles et $M_w = 67000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,3$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) (Figure A.28).

³⁷ R. D. Peters, X. M. Yang, T. K. Kim, P. F. Nealey, *Langmuir*, **2000**, 16 (24), 9620

³⁸ S. O. Kim, H. H. Solak, M. P. Stoykovich, N. J. Ferrier, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, *Nature*, **2003**, 424, 411

³⁹ S. O. Kim, B. H. Kim, K. Kim, C. M. Koo, M. P. Stoykovich, P. F. Nealey, H. H. Solak, *Macromolecules*, **2006**, 39, 5466

⁴⁰ P. H. Liu, P. Thebault, P. Guenoun, J. Daillant, *Macromolecules*, **2009**, 42 (24), 9609

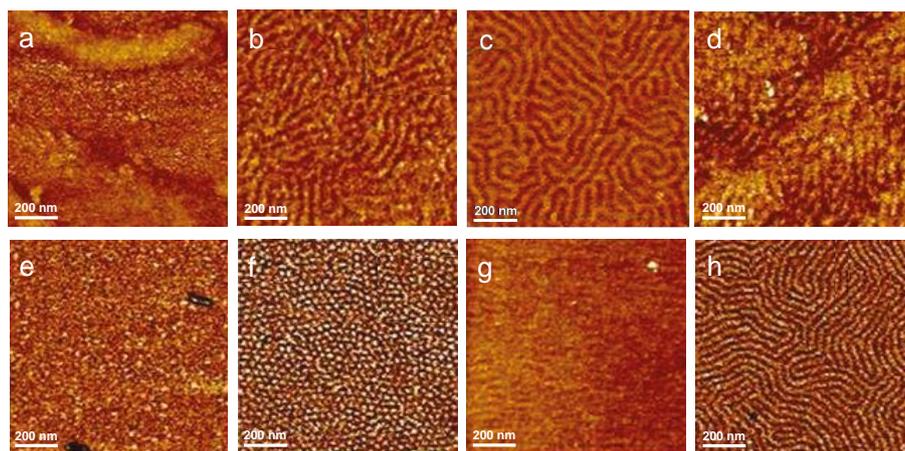


Figure A.28 Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de films de PS-b-PMMA a-e) symétrique ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$) et f-j) asymétrique ($M_w = 67000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,30$) déposés sur une monocouche d'OTS traitée par UVO et ayant un angle de contact avec l'eau de (a) 87° , (b) 80° , (c) 77° , (d) 70° , (e) 84° , (f) 77° , (g) 71° et (h) 65° . [40]

Concernant le copolymère symétrique (*Figure A.28 a-d*), pour les angles θ_{eau} les plus élevés, il y a démouillage du film et donc aucune nanostructuration n'a pu être observée (*Figure 28 a*). Pour les angles compris entre 80° et 70° , les auteurs observèrent la formation de « vermicules » de taille nanométrique et donc une orientation perpendiculaire des lamelles. Ces angles θ_{eau} conduisent à un mouillage neutre (*Figure A.28 b-d*).

Pour les images obtenues à partir du copolymère asymétrique (*Figure A.28 e-h*), lorsque l'angle de contact est élevé $\theta_{eau} = 84^\circ$, ils observèrent, comme pour le copolymère symétrique, un démouillage du film et donc aucune nanostructuration (*Figure A.28 e*). Pour un angle de 77° , ils parvinrent à imager une surface présentant des nodules circulaires de diamètre homogène ce qui rend compte d'une orientation perpendiculaire des cylindres et donc d'une surface neutre (*Figure A.28 f*). Dans ce cas de figure, le L_o représente la distance entre les centres de deux cylindres voisins. Pour un angle de 71° , ils imagèrent un mélange de cylindres parallèles et perpendiculaires mal définis ce qui pourrait correspondre à la zone de transition entre une orientation perpendiculaire et une orientation parallèle, donc entre le mouillage neutre et le mouillage asymétrique (*Figure A.28 g*). Ceci a été confirmé par la nanostructuration, obtenue pour un angle de contact de 65° , composée de vermicules, preuve que les cylindres sont orientés parallèlement au substrat (*Figure A.28 h*).

En suivant une démarche similaire, Peters *et coll*^{37,41} ont irradié une SAM d'OTS par RX sous air (*Figure A.29*).

⁴¹ R. D. Peters, X. M. Yang, P. F. Nealey, *Macromolecules*, **2002**, 35 (5), 1822

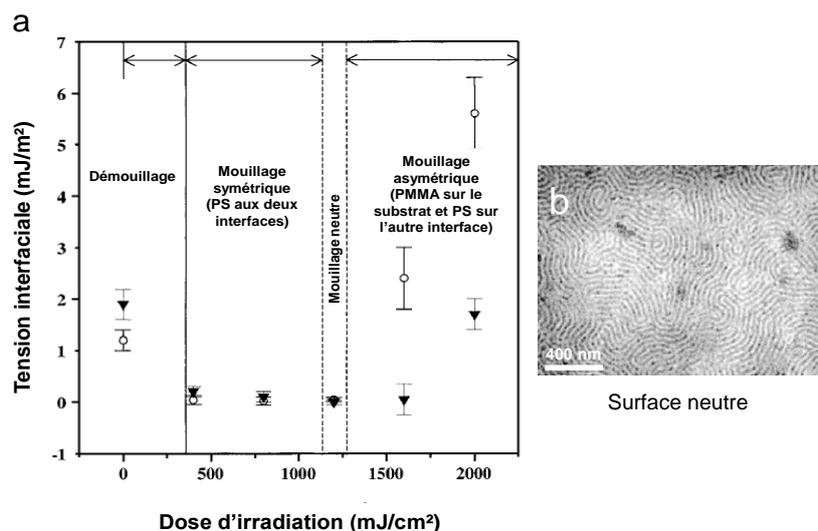


Figure A.29 Graphique (gauche) représentant les énergies interfaciales des SAM d'OTS en fonction de la dose d'irradiation de RX. Image TEM (droite) du film de PS-b-PMMA ($M_w = 51200$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,52$) déposé sur une SAM d'OTS ayant subi une dose de 1200 mJ/cm² [41]

Les effets sont identiques à ceux relatés précédemment. Les auteurs déposèrent des solutions de PS-b-PMMA ($M_w = 51200$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,52$, lamelles) et purent constater différentes zones allant du démouillage au mouillage symétrique puis à la surface neutre (Figure A.29 b) pour finir par un mouillage asymétrique en fonction de la dose de rayonnement (Figure A.29 a). Ils obtinrent donc des changements de nanostructurations identiques à ceux observés par Liu *et coll*⁴⁰.

b Modification à partir de polymère greffé

Les énergies de surface peuvent également être contrôlées par le greffage d'un copolymère statistique PS-s-PMMA, qui permet ainsi de moduler l'orientation des nanophases (lamellaires ou cylindriques) d'un copolymère à blocs PS-b-PMMA sous forme de film. Dans le cas où la synthèse du copolymère statistique est effectuée par polymérisation contrôlée, la fraction en monomère PS, f_{PS} , peut être aisément variée de 0 à 1. La composition du copolymère statistique greffé par « grafting onto » sur des substrats de silicium, déterminera le type d'interactions.

Russel *et coll*⁴² utilisèrent des copolymères statistiques de différentes compositions pour obtenir des substrats d'énergies de surface variées et ainsi contrôler l'organisation d'un PS-b-PMMA ($M_w = 70500$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles). Lorsque le PS-s-PMMA a une fraction f_{PS} importante ($> 0,7$), des interactions préférentielles existent entre le bloc PS et le substrat. Ceci implique une orientation parallèle des nanodomains par rapport au substrat

⁴² T. Xu, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2005**, 38 (7), 2802

comme on peut le voir sur les images TEM (*Figure A.30 b et c*). Si le dépôt du même copolymère est réalisé sur un copolymère statistique avec une fraction f_{PS} de 0,58, la surface ne présente alors aucune interaction préférentielle avec les blocs PS et PMMA et une orientation perpendiculaire des lamelles est obtenue (*Figure A.30 a*).

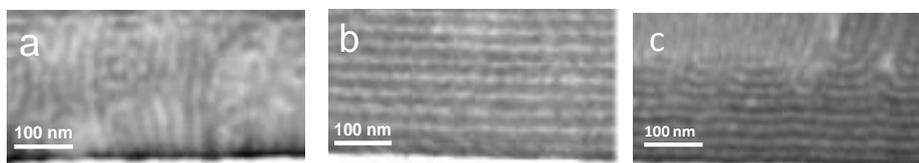


Figure A.30 Images TEM de coupes transversales des films de PS-*b*-PMMA ($M_w = 70500$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$) déposés sur des substrats de silicium modifiés par un copolymère statistique PS-*r*-PMMA de rapport (a) 58/42, (b) 70/30, et (c) 90/10. Le bas des images correspond à l'interface substrat / film [42]

Mansky *et coll.*⁴³ ont quant à eux déposé des films d'homopolymère de PS et de PMMA sur le PS-*s*-PMMA de différente composition et ont mesuré les énergies interfaciales qui en résultaient. Ils montrèrent que le copolymère statistique représentait une surface neutre vis-à-vis du PS-*b*-PMMA pour une fraction volumique en PS de 0.57 ce qui rejoint la valeur indiquée précédemment par Russel.

Outre l'utilisation de brosses de copolymère statistique PS-*s*-PMMA, il a également été prouvé que l'emploi de brosses d'homopolymère était favorable au contrôle de l'orientation et donc de la nanostructuration des films de copolymère.

Guo *et coll.*⁴⁴ ont montré qu'en modifiant la densité de greffage de brosses de PS ($M_w = 6000$ g/mol), il était possible de moduler la nanostructuration engendrée par deux PS-*b*-PMMA, un symétrique ($M_w = 74000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,53$, lamelles) et un asymétrique ($M_w = 87000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,21$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) (*Figure A.31*).

⁴³ P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. Hawker, *Science*, **1997**, 275 (5305), 1458

⁴⁴ R. Guo, E. Kim, J. Gong, S. Choi, S. Ham, D. Y. Ryu, *Soft Matter*, **2011**, 7, 6920

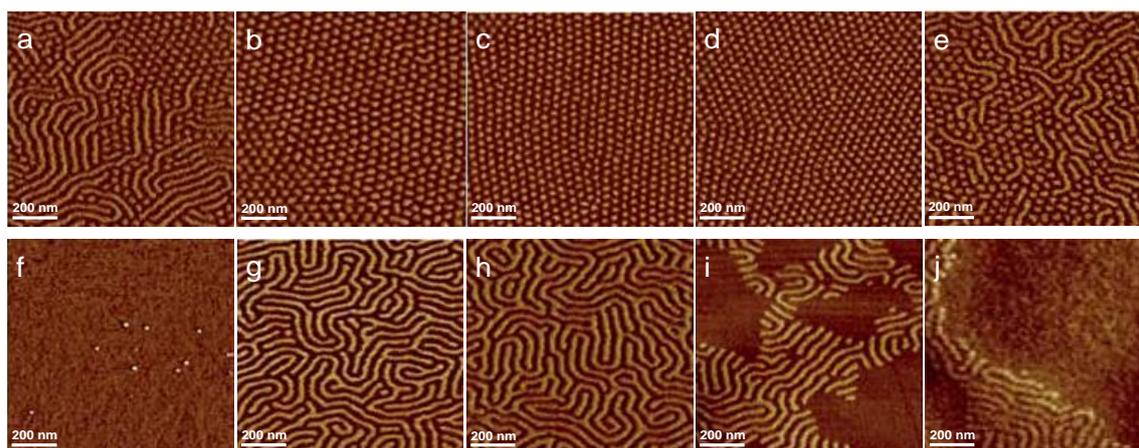


Figure A.31 Images de phase AFM (mode tapping, échelle en z non mentionnée) des film de PS-b-PMMA formant des a-e) cylindres ($M_w = 87000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,21$) et f-j) lamelles ($M_w = 74000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,53$) sur des brosses de PS ayant des densités de greffage de (a et f) $0,044$ chaînes / nm^2 , (b et g) $0,116$ chaînes / nm^2 , (c et h) $0,252$ chaînes / nm^2 , (i) $0,326$ chaînes / nm^2 , (d) $0,431$ chaînes / nm^2 et (e et j) $0,557$ chaînes / nm^2 et des rugosités de (a, d, e, f et j) $0,3$ nm, (b, c, g et h) $1,1$ nm, (i) $0,4$ nm [44]

Ils purent mettre en évidence par AFM que pour des densités de greffage faibles, le copolymère asymétrique présentait des orientations mixtes des nanodomains (*Figure A.31 a*). Lorsque la densité de greffage fut augmentée, ils purent imager des nanodomains orientés perpendiculairement au substrat et présentant une organisation hexagonale jusqu'à une densité de greffage $\sigma = 0,431$ chaînes / nm^2 (*Figure A.31 b-d*). Au delà, ils retrouvèrent une orientation mixte (*Figure A.31 e*). Concernant le copolymère symétrique, ils décrivent, pour des densités de greffage faibles, une orientation parallèle des lamelles, d'où la couche uniforme (*Figure A.31 f*). Pour des densités plus importantes, $0,116 < \sigma < 0,252$ chaînes / nm^2 , ces nanodomains présentaient une orientation perpendiculaire (*Figure A.31 g et h*) puis au-delà, les surfaces étaient composées de lamelles orientées parallèlement et perpendiculairement (*Figure A.31 i et j*). Ils démontrèrent que ces orientations n'étaient pas liées aux énergies interfaciales, comme dans le cas des PS-s-PMMA, mais à la rugosité des brosses de PS. Les gammes de densité de greffage pour lesquelles ils obtinrent des zones de mouillage neutre coïncident avec celles pour lesquelles la rugosité est la plus importante. Ils émirent donc comme hypothèse que les brosses de PS pénétraient dans les nanodomains de PS du copolymère et masquaient ainsi partiellement les interactions préférentielles ayant habituellement lieu entre le silicium et le PMMA.

c Modification à partir de motifs chimiques

Une autre méthode de contrôle de l'énergie de surface consiste en la modification chimique du substrat de façon périodique. Les auteurs ont, comme précédemment, cherché à modifier la polarité du substrat pour contrôler l'orientation des nanodomains et donc la nanostructuration avec de surcroît une modification localisée. De nombreuses études théoriques,^{45,46} et expérimentales,⁴⁷ ont montré qu'avec des énergies de surface et interfaciales favorables et un pas de réseau (écart entre les motifs : L_s) en accord avec le L_o du copolymère, une organisation latérale (en x et y) peut se propager sur plusieurs microns mais également de la surface vers l'autre interface du film (en z). Ceci donne lieu à un contrôle du procédé d'auto-assemblage en trois dimensions.

Russel *et coll*⁴⁸ ont publié les premières observations de l'orientation d'un copolymère PS-*b*-PMMA (M_w non précisée, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) sur un substrat composé alternativement de stries d'or et d'oxyde de silicium (SiO_2). L'or étant non polaire, le PS présente des interactions préférentielles alors que le PMMA interagit avec le SiO_2 . Il a été montré que la distance entre les stries (L_s) devait être similaire à la période L_o du copolymère pour obtenir une morphologie ordonnée. Quand ces conditions sont respectées, les lamelles s'orientent perpendiculairement au substrat et parallèlement aux stries. Cependant, une différence de $\pm 10\%$ entre le L_o et le L_s entraîne une perte de cette orientation perpendiculaire au profit d'une orientation parallèle au substrat.

Nealey *et coll*⁴⁹ ont réalisé un traitement photolithographique (Extreme Ultra-Violet Interference Lithography (EUV-IL)) pour modifier des monocouches de silane OTS à travers un masque et créer des motifs chimiques. Une exposition à un rayonnement EUV entraîne sur la couche d'OTS des modifications similaires aux traitements RX³⁷ ou UVO.⁴⁰ Cela induit l'incorporation de fonctions contenant des atomes d'oxygène ce qui modifie la polarité et donc l'hydrophilie de la monocouche (la région irradiée présente des interactions préférentielles avec le PMMA et la région non irradiée avec le PS). Le substrat ainsi traité consiste en une alternance de stries polaires / apolaires avec un pas de réseau (L_s) proche du L_o du copolymère. Les auteurs ont déposé une solution de copolymère PS-*b*-PMMA ($M_w = 143500$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,49$, lamelles) et analysèrent les substrats par TEM (*Figure A.32*).

⁴⁵ G. G. Pereira, D. R. M. Williams, *Macromolecules* **1998**, 31, 5904

⁴⁶ Q. Wang, P. F. Nealey, J. J. de Pablo, *Macromolecules* **2003**, 36, 1731

⁴⁷ L. Rockford, S. G. J. Mochrie, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1487

⁴⁸ L. Rockford, Y. Liu, P. Mansky, T. P. Russell, M. Yoon, S. G. J. Mochrie, *Phys. Rev. Lett.*, **1999**, 82, 2602

⁴⁹ X. M. Yang, R. D. Peters, P. F. Nealey, H. H. Solak, F. Cerrina, *Macromolecules*, **2000**, 33, 9575

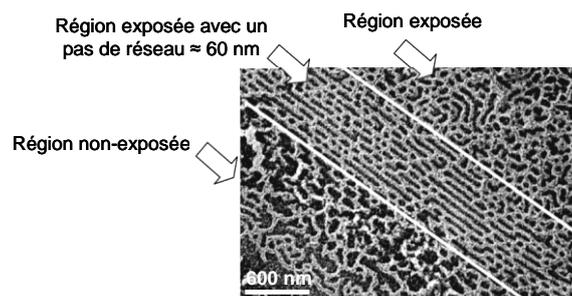


Figure A.32 Image TEM de la surface d'un film de PS-b-PMMA ($M_w = 143500$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,49$) déposé sur une monocouche d'OTS non exposée (gauche), exposée aux EUV-IL à travers le masque dont le pas de réseau $L_s = L_o = 60$ nm (milieu) et exposée aux EUV-IL sans filtre, c'est-à-dire une exposition non localisée (droite) [49]

Ils purent alors observer, sur les régions exposées et non-exposées, des structures vermiculaires mal définies et non alignées qui sont les conséquences de mouillages asymétriques (PMMA sur le substrat et PS en surface) et symétriques (PS aux deux interfaces) respectivement. En revanche, la région striée (exposée aux rayonnements localisés) mit en évidence la présence de lamelles orientées perpendiculairement au substrat et alignées parallèlement aux stries réalisées par EUV-IL. Les auteurs ont ainsi pu montrer qu'ils pouvaient modifier la nanostructuration à travers l'orientation et l'alignement des nanodomains d'un copolymère PS-b-PMMA symétrique en réalisant des motifs chimiques sur le substrat.

Les mêmes auteurs³⁸ utilisèrent cette fois une SAM de PETS pour générer une surface neutre vis-à-vis d'un PS-b-PMMA ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles). Ils modifièrent ensuite chimiquement le substrat par RX (génération de fonctions contenant des atomes d'oxygène) à travers un masque et parvinrent à engendrer des stries avec des écarts (L_s) variables d'un échantillon à l'autre. Tout d'abord, ils comparèrent l'organisation des nanodomains orientés perpendiculairement sur un substrat non strié et sur un substrat strié dont le L_s est identique au L_o du copolymère. Ils imaginèrent des lamelles non organisées dans le cas du substrat non strié (*Figure A.33 a*) et des lamelles parallèles aux stries pour le substrat modifié par RX (*Figure A.33 b*).

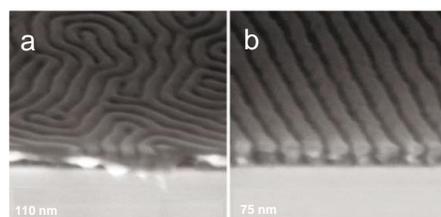


Figure A.33 Image MEB de coupes transversales de film de PS-b-PMMA ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) déposé sur une monocouche de PETS (a) non modifiée et (b) chimiquement striée par RX [38]

Après avoir vérifié qu'ils pouvaient modifier la nanostructuration à travers l'organisation des nanodomains du copolymère, ils firent varier le L_s pour en observer l'influence sur l'organisation. Concernant l'échantillon pour lequel L_s était légèrement inférieur à L_o , ils observèrent des lamelles alignées dont certaines présentaient des défauts (*Figure A.34 a*). Pour un $L_s = L_o$, toutes les lamelles sont parfaitement alignées et ne présentent aucun défaut (*Figure 34 b*). Pour les échantillons dont le L_s est supérieur au L_o , plus l'écart entre ces deux valeurs augmente et moins l'alignement est respecté (*Figure A.34 c-e*).

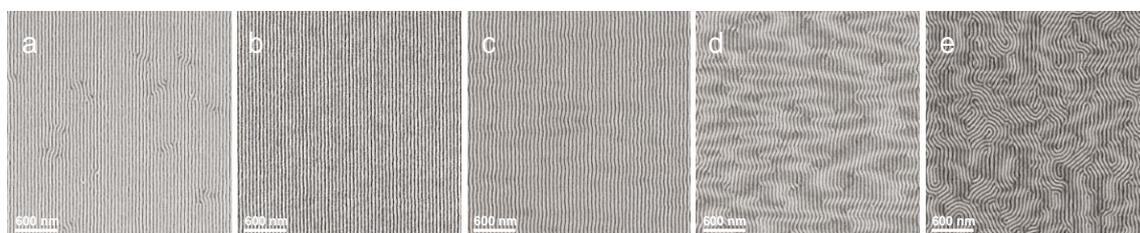


Figure A.34 Images MEB des surfaces de films de PS-*b*-PMMA ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, $L_o = 48$ nm) déposés sur une monocouche d'OTS chimiquement striée avec différents pas de réseau (L_s), (a) 45 nm, (b) 47.5 nm, (c) 50 nm, (d) 52.5 nm et (e) 55 nm [38]

Les auteurs ont donc pu démontrer qu'ils pouvaient modifier l'organisation des nanomotifs de copolymères à blocs et donc la nanostructuration des films avec la création de motifs chimiques sur le substrat mais aussi à travers le contrôle de la distance entre ces motifs chimiques.

Nous avons rappelé qu'il était possible de contrôler l'orientation et l'organisation de nanodomains de copolymères à blocs et donc la nanostructuration de surface par la modification de l'interface substrat/film et ceci en utilisant des silanes, des brosses de polymère ou des motifs chimiques sur le substrat. Il est cependant possible de contrôler cette nanostructuration de surface par la modulation de l'interface film / atmosphère et ce à travers un post-recuit thermique ou une exposition à des vapeurs de solvant.

ii Rôle de l'interface film / atmosphère

La méthode la plus connue pour favoriser une structuration périodique et bien organisée d'un copolymère à blocs en jouant sur l'interface film/atmosphère consiste à effectuer un recuit thermique du film. Ce traitement permet une relaxation des chaînes de

polymère par une meilleure mobilité (au dessus de la température de transition vitreuse T_g) et permet également aux microdomaines de minimiser leur énergie interfaciale afin d'obtenir un système à l'équilibre. Il représente donc une méthode efficace pour faire varier les nanostructurations et augmenter le degré d'ordre et la périodicité. Cependant, un problème se pose lorsque la température de transition vitreuse est plus importante que celle de dégradation. C'est pour palier ces problèmes que le recuit sous vapeurs de solvant a été mis en place. Ces vapeurs permettent un gonflement du polymère en cassant les interactions faibles, ce qui va induire une diminution de la T_g et autoriser la relaxation des chaînes du polymère à des températures plus faibles.

a Modification à partir de recuit thermique

Zhang *et coll.*^{50,51} ont montré, à l'aide d'un copolymère PS-*b*-PMMA ($M_w = 47700$ g/mol, $f_{PMMA} = 0.26$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) déposé par « flow-coating » (arrosage en français) à partir d'une solution de toluène, que la température de recuit influait sur l'orientation des nanodomains et donc sur la nanostructuration de surface des films (*Figure A.35*).

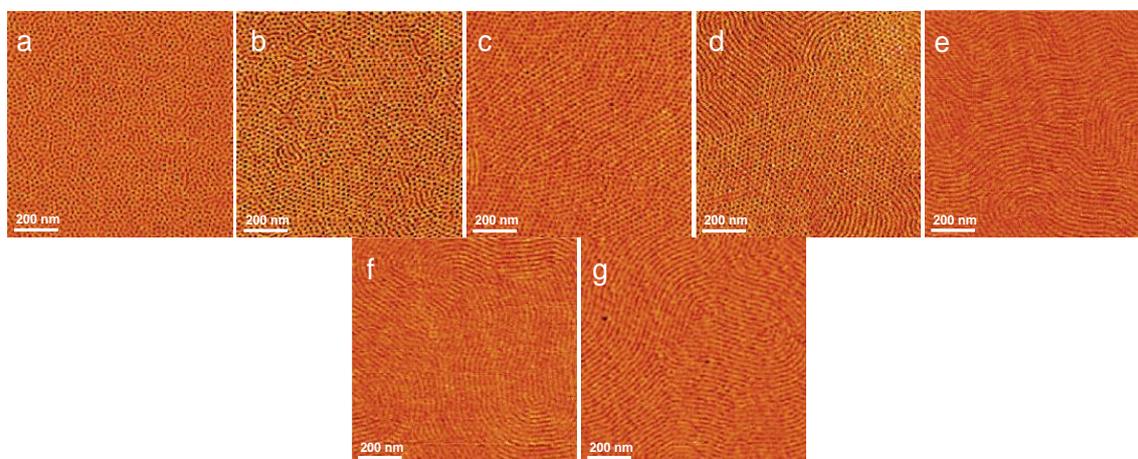


Figure A.35 Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de films de PS-*b*-PMMA ($M_w = 47700$ g/mol, $f_{PMMA} = 0.26$) recuits pendant 15h à différentes températures (a) 129 °C, (b) 138 °C, (c) 147 °C, (d) 155 °C, (e) 164 °C, (f) 173 °C et (g) 178 °C [50]

Pour des températures inférieures à 155 °C, les nanodomains de PMMA sont orientés perpendiculairement (*Figure A.35 a-c*) tandis que pour des températures supérieures, ils sont parallèles au substrat (*Figure A.35 e-g*). Pour une température égale à 155 °C, ils ont obtenu

⁵⁰ X. Zhang, B. C. Berry, K. G. Yager, S. Kim, R. L. Jones, S. Satija, D. L. Pickel, J. F. Douglas, A. Karim, *ACS nano*, 2008, 2 (11), 2331

⁵¹ X. Zhang, K. G. Yager, N. J. Fredin, H. W. Ro, R. L. Jones, A. Karim., J. F Douglas, *ACS nano*, 2010, 4 (7), 3653

une morphologie mixte parallèle / perpendiculaire (*Figure A.35 d*). Les auteurs mirent alors en avant leur procédé de dépôt, le « flow-coating ». Ils purent déterminer que la quantité de toluène restant dans le film était de l'ordre de 16% volumique. Cette quantité de toluène, qui est un bon solvant pour les deux blocs, s'avère suffisante pour impacter la réorganisation des nanodomains. Pour des températures de recuit inférieures à 155 °C, le solvant s'évapore suffisamment lentement pour permettre une réorientation perpendiculaire des cylindres (*Figure A.35 a-c*) tandis que pour des températures supérieures, il s'évapore trop vite et ne joue pas sur la réorganisation. Dans ce cas, le PMMA présente des interactions préférentielles avec le substrat, il y a donc un mouillage asymétrique et une orientation parallèle est alors observée (*Figure A.35 e-g*).

Olayo-Valles *et coll*^{29,52} ont étudié l'influence de la température de recuit sur la nanostructuration d'un film de copolymère PS-*b*-PLA ($M_w = 96000$ g/mol, $f_{PLA}=0,36$, cylindres de PLA dans une matrice de PS). Dans leurs conditions, l'orientation des cylindres est perpendiculaire au substrat. Les recuits ont été effectués sur une gamme de température allant de 130 à 240 °C et les auteurs parvinrent à montrer que plus celle-ci était élevée, plus la nanostructuration présentait des nanodomains de forme et dimension homogènes (*Figure A.36 a-d*). Cependant, pour des températures supérieures à 210 °C, ils décrivent également des phénomènes de démoillage à certains endroits (*Figure A.36 e*). Ils mirent alors en avant la dégradation du PLA pour de telles températures.

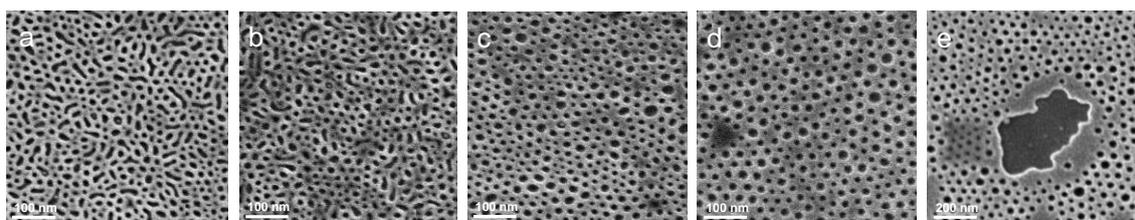


Figure A.36 Images MEB des surfaces de films de PS-*b*-PLA ($M_w = 96000$ g/mol, $f_{PLA}=0,36$) recuits 12h à différentes températures (a) 130, (b) 170, (c) 210 et (d et e) 240 °C [29]

b Modification à partir de recuit sous vapeurs de solvant

Peng *et coll*⁵³ ont comparé l'organisation des lamelles d'un copolymère à blocs PS-*b*-PMMA ($M_w = 263000$ g/mol, $f_{PMMA}=0,5$, lamelles) après dépôt et après recuit sous différentes vapeurs de solvant à température ambiante. Le premier solvant, le THF, est un bon solvant

⁵² R. Olayo-Valles, G. Shouwu, M. S. Lund, C. Leighton, M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, **2005**, 38 (24), 10101

⁵³ J. Peng, D. H. Kim, W. Knoll, Y. Xuan, B. Li, Y. Han, *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125, 06470

pour les deux blocs, le deuxième, le disulfure de carbone est un solvant sélectif du PS tandis que le troisième, l'acétone, est un solvant sélectif du PMMA. Le recuit sous THF engendre un gonflement identique pour les deux blocs et les auteurs obtinrent une morphologie en terrasse, typique de nanodomains orientés parallèlement au substrat (*Figure A.37 a*). Sous vapeur de solvant sélectif pour le PS, le PMMA forme des agrégats entourés par les blocs de PS, ceci afin de minimiser les interactions PMMA/solvant (*Figure A.37 b*). En ce qui concerne le dernier solvant, sa tendance à gonfler le PMMA donne lieu à une déstabilisation du film. En réponse à la forte attraction du PMMA pour l'acétone, celui ci migre vers l'interface film / air en perforant la couche de surface riche en PS et en s'organisant de façon hexagonale (*Figure A.37 c*).

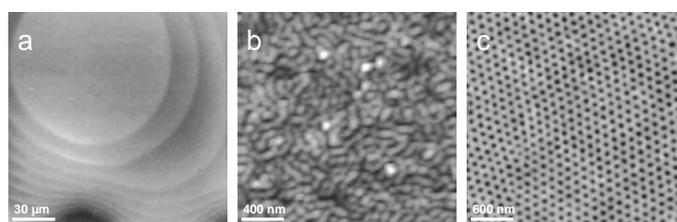


Figure A.37 Images topographiques AFM (en mode tapping) des surfaces de films de PS-b-PMMA ($M_w = 263000$ g/mol, $f_{PMMA}=0,5$) recuits à température ambiante sous vapeurs de (a) solvant neutre, THF (échelle en $z = 66$ nm), (b) solvant sélectif du PS, CS_2 (échelle en $z = 32$ nm) et (c) solvant sélectif du PMMA, acétone (échelle en $z = 5$ nm) [52]

Kim *et coll*²⁸ ont étudié l'effet d'un recuit sous vapeurs de benzène sur un copolymère PS-b-POE ($M_w = 25300$ g/mol, $f_{POE}=0,25$, cylindres de POE dans une matrice de PS). Ils ont pu constater que la morphologie, après dépôt, était composée de cylindres perpendiculaires au substrat, ayant un arrangement aléatoire et aucun ordre à longue distance (*Figure A.38 a*). Après recuit sous vapeurs de benzène, l'agencement des cylindres présente un arrangement hexagonal avec un ordre latéral à longue distance (*Figure A.38 b*). Les auteurs expliquèrent que l'exposition à ce solvant engendre un gonflement du film qui permet la diffusion moléculaire et l'évolution vers des structures nanoséparées ordonnées.

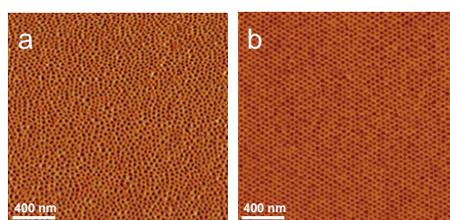


Figure A.38 Images de phase AFM (mode non mentionné, échelle en $z = 30^\circ$) du film de PS-b-PEO ($M_w = 25300$ g/mol, $f_{PEO}=0,25$) après a) spin coating et b) exposition aux vapeurs de benzène [28]

Park *et coll*²⁷ ont étudié l'influence du temps d'exposition aux vapeurs de THF sur le degré d'ordre d'un film de copolymère dibloc PS-b-P4VP ($M_w = 70200$ g/mol, $f_{PEO} = 0,3$,

cylindres de P4VP dans une matrice de PS). Après dépôt, ils purent montrer par AFM que la nanostructuration était désordonnée et composée de cylindres perpendiculaires au substrat (*Figure A.39 a*). Après trente minutes d'exposition au THF, ces cylindres prirent un arrangement hexagonal mais présentant un ordre latéral limité (*Figure A.39 b*). Après une heure de traitement, ils purent observer une amélioration de l'ordre latéral (*Figure A.39 c*). Pour un temps d'exposition de deux heures, ils parvinrent à obtenir une structure hexagonale compacte avec un degré d'ordre important des cylindres (*Figure A.39 d*). Au-delà de deux heures, la structuration ne montrait plus de modifications (*Figure A.39 e et f*).

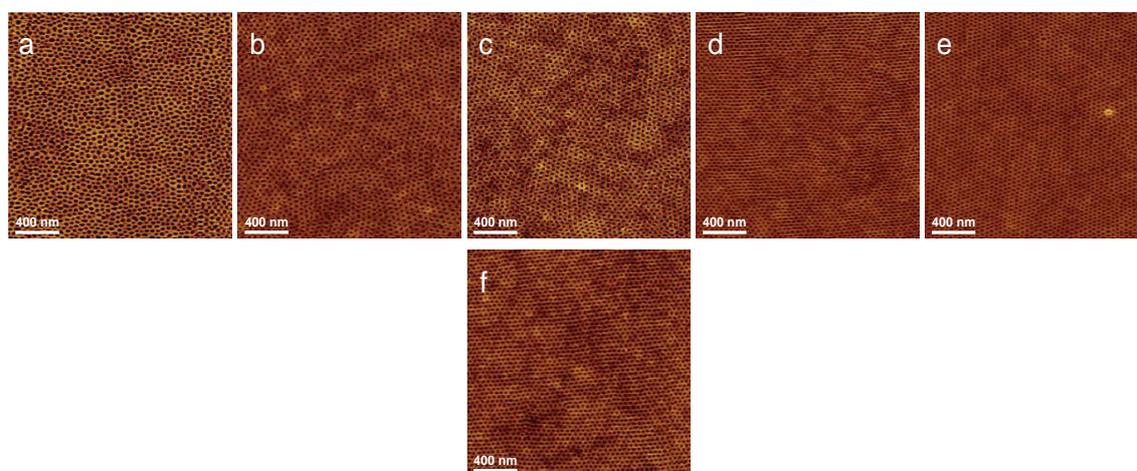


Figure A.39 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la surface de films de PS-b-P4VP ($M_w = 70200$ g/mol, $f_{PEO} = 0,3$) (a) après spin-coating ($t = 0$) et recuits sous vapeurs de THF pendant (b) 30 min, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 3 h, et (f) 4 h [27]

Nous venons de voir que la nanostructuration issue de l'auto-assemblage de copolymère à blocs pouvait être modulée en jouant sur les interactions aux interfaces substrat / film (par l'emploi de silanes, de brosses de polymères ou par la création de motifs chimiques) et film / atmosphère (par l'utilisation de recuits thermiques et sous vapeurs de solvants). Cependant, elle peut également être modulée en modifiant la commensurabilité, c'est-à-dire l'interdépendance entre l'épaisseur du film (e) et la longueur caractéristique du copolymère L_0 , ce que nous allons exposer dans la sous-partie qui suit.

1.2.2. Influence de l'interdépendance entre l'épaisseur du film et la périodicité naturelle du copolymère à blocs sur la nanostructuration : la commensurabilité

Pour étudier l'influence de la commensurabilité sur l'orientation des nanodomains et donc sur la nanostructuration, il faut également considérer les interactions aux interfaces

évoquées précédemment. Lorsque ces interfaces ne présentent d'affinité préférentielle avec aucun des deux blocs, c'est-à-dire lorsque l'on a une surface neutre, la commensurabilité n'a aucun effet sur l'orientation de morphologie lamellaire mais joue un rôle sur l'orientation de nanodomains cylindriques. En revanche, quand une ou les deux interfaces présentent des interactions préférentielles avec un des blocs du copolymère à blocs, la commensurabilité intervient alors sur l'orientation et deux cas possibles sont à envisager : soit l'épaisseur (e) est inférieure à Lo , soit elle est supérieure à Lo .

Nous allons illustrer ces phénomènes à travers les études réalisées sur les nanodomains lamellaires qui sont les plus couramment décrites dans la littérature.

i Epaisseur inférieure à la périodicité naturelle

Lorsque l'épaisseur du film de copolymère à blocs est inférieure à Lo , il y a naturellement une incommensurabilité. On parle de frustration des blocs. Ceci induit dans certains cas une orientation perpendiculaire des nanodomains qui représente l'état thermodynamiquement le plus stable (*Figure A.40*). Cette orientation permet en effet de diminuer les interfaces et donc les interactions entre les deux blocs.

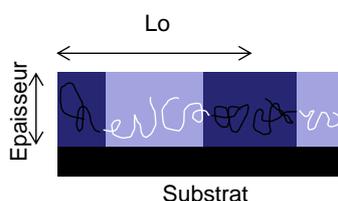


Figure A.40 Illustration de l'orientation perpendiculaire des nanodomains engendrée par une épaisseur de film inférieure au Lo du copolymère

Lorsqu'un des blocs présente des interactions préférentielles avec une des interfaces, une modification de l'organisation des copolymères au voisinage de la surface et donc une forte distorsion des morphologies peut être observée. Pereira et Williams⁵⁴ ont montré ces phénomènes de façon théorique (*Figure A.41*). Dans leur cas, le bloc A présente des interactions préférentielles avec l'atmosphère tandis que le bloc B a des affinités plus marquées avec le substrat. On peut alors constater que ces variations d'épaisseurs engendrent des modifications de la nanostructuration.

⁵⁴ G. G. Pereira, D. R. M. Williams, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1661

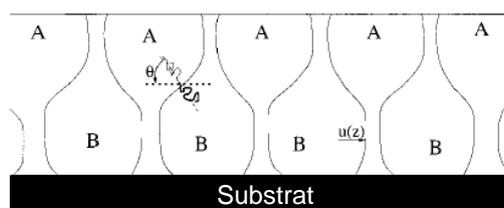


Figure A.41 Illustration des distorsions de lamelles orientées perpendiculairement à la surface car le bloc A présente une affinité pour l'interface film/atmosphère [54]

Plusieurs auteurs ont décrit l'évolution des morphologies de films de copolymères à blocs déposés sur des substrats de silicium en fonction de l'épaisseur. Ils ont montré qu'il était trop « simpliste » de considérer que les nanodomains s'orientaient perpendiculairement au substrat lorsque l'épaisseur était inférieure à L_o car plusieurs cas de figure étaient envisageables.

Fasolka *et coll*^{55,56} ont étudié la morphologie de deux copolymères dibloc, un poly(styrène-*b*- méthacrylate de lauryle) (PS-*b*-PLMA) ($M_w = 170000$ g/mol, $f_{PLMA} = 0,50$, lamelles, $L_o = 54,4$ nm) (Figure A.42 et A.43) et un poly(styrène-*b*-méthacrylate de butyle) (PS-*b*-PBMA) ($M_w = 250000$ g/mol, $f_{PBMA} = 0,50$, lamelles, $L_o = 61,5$ nm) (Figure A.43 et A.44) en fonction de l'épaisseur du film.

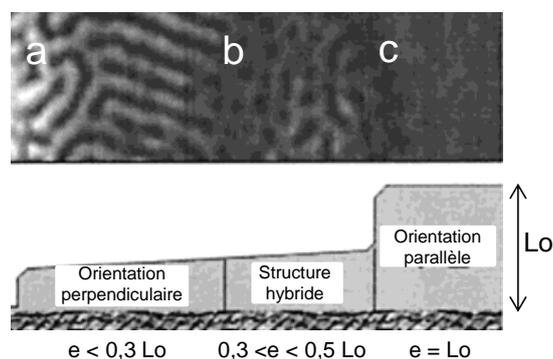


Figure A.42 Image de phase AFM (en haut) (mode et échelle en z non mentionnés) de la surface d'un film de PS-*b*-PLMA ($M_w = 170000$ g/mol, $f_{PLMA} = 0,50$, $L_o = 54,4$ nm) pour différentes épaisseurs (a) $e < 0,3L_o$, (b) $0,3L_o < e < 0,5L_o$ et (c) $e = L_o$. Illustration d'une coupe transversale (schéma en dessous des images AFM) de ce film représentant les différentes morphologies par rapport à l'épaisseur [56]

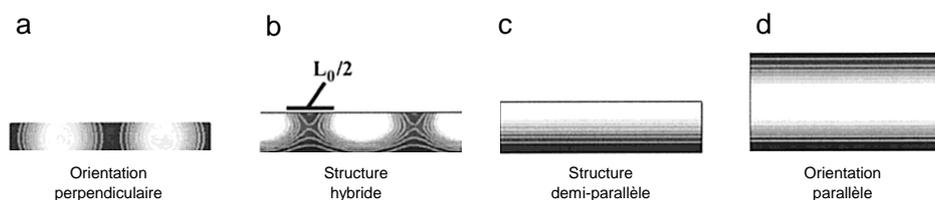


Figure A.43 Illustrations des morphologies obtenues par les calculs SCF en fonction de l'épaisseur du film. Les morphologies sont montrées en coupes transversales. Le noir représente 100% de PLMA ou PBMA et le blanc 100 % de PS [56]

⁵⁵ M. J. Fasolka, D. J. Harris, A. M. Mayes, M. Yoon, S. G. J. Mochrie, *Physical review letters*, **1997**, 79 (16), 3018

⁵⁶ M. J Fasolka, P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett, A. C. Balazs, *Macromolecules*, **2000**, 33 (15), 5702

Nous avons vu au préalable que, dans des conditions classiques de dépôt de PS-b-PMMA (sur substrats de silicium et sous air), le bloc PS interagissait préférentiellement avec l'atmosphère tandis que le bloc PMMA mouillait le silicium. Cependant, pour le PS-b-PLMA et le PS-b-PBMA, les blocs PLMA et PMMA interagissent préférentiellement avec les deux interfaces.

Concernant le PS-b-PLMA, pour une épaisseur égale à L_o , les auteurs purent observer une orientation parallèle des lamelles (*Figure A.42 c et A.43 d*). Une épaisseur comprise entre $0,3L_o$ et $0,5L_o$ engendra une orientation hybride, combinaison d'orientations parallèle et perpendiculaire (*Figure A.42 b et A.43 b*). Pour des épaisseurs inférieures à $0,3L_o$, ils observèrent une orientation perpendiculaire des lamelles (*Figure A.42 a et A.43 a*).

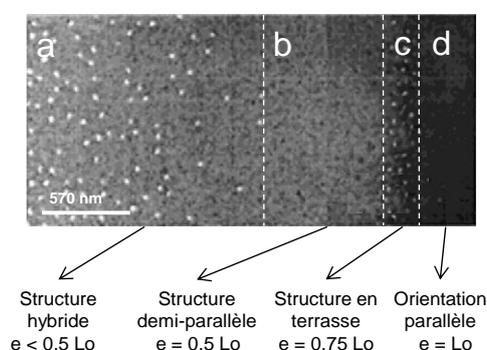


Figure A.44 Image TEM de la surface du film de PS-b-PBMA ($M_w = 250000$ g/mol, $f_{PBMA} = 0,50$, $L_o = 61,5$ nm) d'épaisseur variable (a) $e < 0,5L_o$, (b) $e = 0,5L_o$, (c) $e = 0,75L_o$ et (d) $e = L_o$ [56]

Concernant le PS-b-PBMA, une orientation parallèle des lamelles a pu être observée pour une épaisseur proche de L_o (*Figure A.43 d et A.44 d*). Lorsque l'épaisseur est proche de $0,5L_o$, les images présentent une structure demi-parallèle, c'est-à-dire une superposition d'une lamelle de PS sur une lamelle de PLMA dont les épaisseurs sont divisées par deux par rapport à la valeur en masse (*Figure A.43 c et A.44 b*). Pour une épaisseur égale à $0,75 L_o$, ils observèrent une structure en terrasse qui s'apparentait à une transition entre une orientation parallèle et perpendiculaire (*Figure A.44 c*). Et pour des épaisseurs plus petites que $0,5L_o$, la surface exhiba une structure hybride (*Figure A.43 b et A.44 a*).

Toutes les morphologies relatives sont dues aux contraintes imposées par l'incommensurabilité et ceci montre que de nombreuses nanostructurations peuvent être engendrées avec des orientations parallèles, perpendiculaires, mixtes ou hybrides des nanodomains lorsque l'épaisseur est inférieure au L_o .

Nous allons maintenant voir qu'avec des épaisseurs supérieures au L_o , les auteurs parviennent également à obtenir des nanostructurations variées.

ii *Épaisseur supérieure à la périodicité naturelle*

Lorsque l'épaisseur de film est supérieure au L_0 du copolymère déposé, les auteurs considèrent dans une première approximation, que les nanodomains s'orientent parallèlement au substrat car c'est l'orientation la plus énergétiquement favorable. Cependant, ici aussi, plusieurs cas sont envisageables en fonction de la commensurabilité.

Dans le cas où on a un mouillage symétrique (un même bloc mouille les deux interfaces), on obtient un film uniforme pour des épaisseurs égales à (nL_0) (n est un nombre entier) (Figure A.45 a). Dans le cas d'un mouillage asymétrique (chaque bloc mouille préférentiellement une interface), on obtient un film uniforme pour des épaisseurs égales à $(n + \frac{1}{2} L_0)$ ⁵⁷ (Figure A.45 c). Dans les deux cas, pour des épaisseurs différentes de ces valeurs, la surface n'est plus homogène mais donne des trous ou des îlots de taille micrométrique ce qui engendre une nanostructuration en terrasse (Figure A.45 b et d).

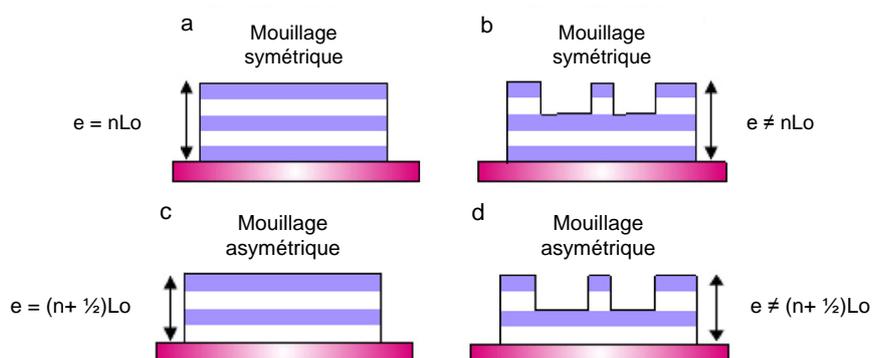


Figure A.45 Illustrations des configurations des nanodomains lamellaires de copolymère dibloc en fonction du mouillage (a et b) symétrique (c et d) asymétrique et de l'épaisseur (a) $e = nL_0$, (b) $e \neq nL_0$, (c) $e = (n + \frac{1}{2})L_0$ et (d) $e \neq (n + \frac{1}{2})L_0$

Sohn *et coll*⁵⁸ ont montré l'effet d'une variation importante d'épaisseur sur la morphologie de films de copolymère PS-*b*-PMMA ($M_w = 51000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,48$, lamelles, $L_0 = 30$ nm). Pour ce faire, ils déposèrent ces films sur deux types de surfaces, sur une surface neutre engendrée par le greffage d'un MPTMS et sur du silicium fonctionnalisé par des groupements silanol, qui présente des interactions préférentielles avec le PMMA et donc un mouillage asymétrique. Les interactions préférentielles entre le PMMA et le substrat engendrent une orientation parallèle des nanodomains (la surface présente des vermicules) et ce pour des épaisseurs égales à $(n + \frac{1}{2}) L_0$ (Figure A.46 a et b).

⁵⁷ G. Coulon, T. P. Russell, V. R. Deline, P. F. Green, *Macromolecules*, **1989**, 22, 2581

⁵⁸ B. H. Sohn, S. H. Yun, *Polymer*, **2002**, 43 (8), 2507

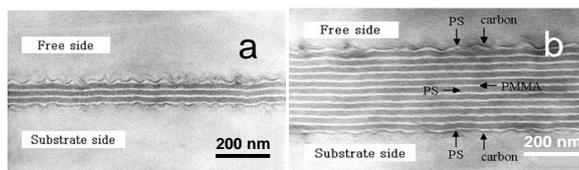


Figure A.46 Images TEM de coupes transversales du PS-*b*-PMMA ($M_w = 51000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,48$, $L_0 = 30$ nm) déposé sur le substrat non modifié pour des épaisseurs de (a) $4,5 L_0$ et (b) $12,5 L_0$ [58]

Au sujet du dépôt d'un film d'épaisseur égale à $2,1L_0$ sur la surface neutre, ils purent tout d'abord observer par AFM une surface composée de vermicules, caractéristique d'une surface non neutre (Figure A.47).

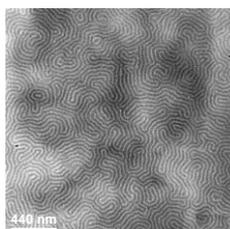


Figure A.47 Image TEM de la surface d'un film de PS-*b*-PMMA ($M_w = 51000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,48$, $L_0 = 30$ nm), d'épaisseur $2,1L_0$, déposé sur une monocouche de MPTS [58]

Cependant, la surface du film était uniforme et ne présentait pas de trous ou d'îlots, ce qui ne correspondait pas à des épaisseurs différentes de nL_0 ou $(n + 1/2)L_0$. Ils utilisèrent alors la microscopie électronique à transmission pour montrer la morphologie du film en coupe transversale (Figure A.48 a et b). Ceci leur a tout d'abord permis de mettre en évidence la présence d'un mouillage neutre dû à la SAM de MPTMS. En effet, des cylindres perpendiculaires sont observables au niveau de l'interface substrat/film du fait de la commensurabilité qui n'a pas de conséquence sur la nanostructuration. Ensuite, ils parvinrent à montrer que l'influence de la SAM ne se propageait pas sur toute l'épaisseur du film et donc que les interactions préférentielles entre le PS et l'atmosphère prédominaient et donnaient lieu à une orientation parallèle des nanodomains au voisinage de l'interface film / atmosphère. Il y a donc un gradient d'orientation au sein de l'épaisseur du film.

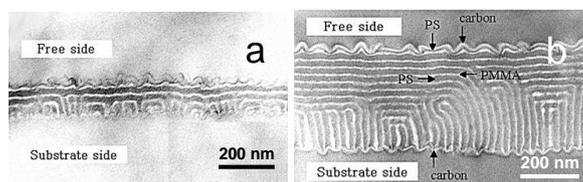


Figure A.48 Image TEM de coupes transversales de films de PS-*b*-PMMA ($M_w = 51000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,48$, $L_0 = 30$ nm) déposés sur une monocouche de MPTS pour des épaisseurs de (a) $3,7 L_0$ et (b) $13,4 L_0$ [58]

Un phénomène similaire a pu être relaté par Huang *et coll*⁵⁹ par l'utilisation d'un copolymère statistique PS-*s*-PMMA et d'un copolymère poly(styrène deutéré-*b*-méthacrylate de méthyle) (dPS-*b*-PMMA) ($M_w = 50000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,47$, lamelles, $L_o = 36$ nm). Ils ont pu observer que l'interface substrat/film représentait une surface neutre et engendrait une orientation perpendiculaire, alors que l'interface film/air présentait des interactions préférentielles pour le bloc PS et donc une orientation parallèle des nanodomains (*Figure A.49*). De la même façon, un gradient d'orientation a donc été mis en évidence le long de l'épaisseur.



Figure A.49 Illustration de la structure d'un film de PS-*b*-PMMA ($M_w = 50000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,47$, $L_o = 36$ nm) avec une coexistence des lamelles parallèles et perpendiculaires due à l'épaisseur du film [59]

Nous avons donc pu mettre en évidence l'influence de la commensurabilité sur l'orientation des nanodomains et donc sur la nanostructuration finale obtenue lorsque l'on est en présence d'un mouillage symétrique ou asymétrique :

Pour des épaisseurs inférieures à L_o , les différents auteurs purent obtenir une orientation :

- perpendiculaire (vermicules en surface)
- parallèle ou demi-parallèle (terrasse ou surface homogène)
- mixte (mélange de vermicules et de zones homogènes)

Pour des épaisseurs supérieures à L_o , ils purent obtenir une orientation :

- parallèle (terrasse ou surface homogène)

Cependant, lorsque nous sommes en présence d'un mouillage neutre, la commensurabilité n'a plus d'effet et les nanodomains peuvent être orientés perpendiculairement au substrat sauf pour des épaisseurs trop importantes. Ceci montre également que ces deux paramètres, commensurabilité et interactions aux interfaces, sont intimement liés quant au contrôle de l'orientation de ces nanodomains.

Nous verrons par la suite que d'autres paramètres, tels que la masse molaire des blocs ou la nature du solvant de dépôt, permettent également d'impacter la nanostructuration.

⁵⁹ E. Huang, P. Mansky, T. P. Russell, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, C. J. Hawker, J. Mays *Macromolecules*, **2000**, 33 (1), 80

1.2.3. Influence d'autres paramètres sur la nanostructuration

i Influence des masses molaires

Ho *et coll*⁶⁰ ont étudié l'influence des masses molaires des blocs d'un copolymère poly(styrène-*b*-*L*-lactide) (PS-*b*-PLLA). Pour cela, quatre copolymères de masses différentes furent synthétisés ($M_w = 53900$ g/mol, $f_{\text{PLLA}} = 0,25$; $M_w = 43400$ g/mol, $f_{\text{PLLA}} = 0,28$; $M_w = 30900$ g/mol, $f_{\text{PLLA}} = 0,29$; $M_w = 14800$ g/mol, $f_{\text{PLLA}} = 0,35$; cylindres de PLLA dans une matrice de PS pour les quatre) à partir desquels des films ont été générés sur une surface neutre afin d'obtenir une orientation perpendiculaire des nanodomains (*Figure A.50*).

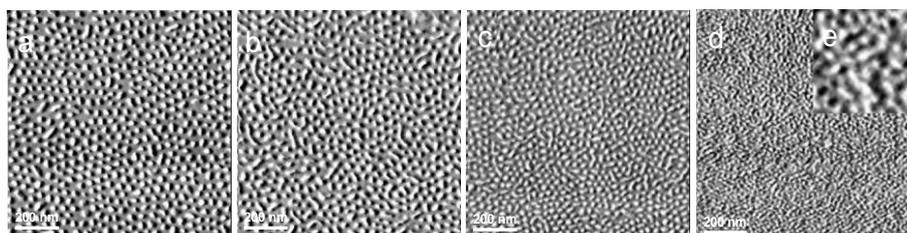


Figure A.50 Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la surface de films de PS-*b*-PLLA pour des masses molaires de (a) 53900 g/mol, (b) 43400 g/mol, (c) 30900 g/mol et (d et e) 14800 g/mol avec (e) zoom de (d) (échelle non mentionnée) [60]

Pour des copolymères de faible masse molaire, la morphologie fut composée de nodules de taille et forme variées ne présentant aucun ordre latéral (*Figure A.50 d et e*). Avec des copolymères de masse molaire 53 900 g/mol, une nanostructuration plus fine, homogène et ordonnée fut obtenue (*Figure A.50 a*). Les auteurs mirent alors en avant l'effet des masses molaires sur la vitesse d'évaporation du solvant de solubilisation (le chlorobenzène). Plus les masses sont importantes et plus elles engendrent un effet barrière vis-à-vis de l'évaporation du solvant. Celui-ci s'évaporant lentement, la nanoséparation de phase peut se produire et ainsi donner lieu à une structuration mieux organisée.

Xu *et coll.*⁶¹ ont synthétisé quatre copolymères à blocs PS-*b*-PMMA de masse variable ($M_w = 73000$ g/mol ; $M_w = 83000$ g/mol ; $M_w = 103000$ g/mol ; $M_w = 295000$ g/mol ; $f_{\text{PMMA}} = 0,30$ et cylindres de PMMA dans une matrice de PS pour les quatre). Une fois déposés sur une surface neutre générée par un copolymère statistique de type PS-*s*-PMMA, les auteurs purent imager par AFM les différentes nanostructurations obtenues (*Figure A.51*).

⁶⁰ R. M. Ho, W. H. Tseng, H. W. Fan, Y. W. Chiang, C. C. Lin, B. T. Ko, B. H. Huang, *Polymer*, **2005**, 46 (22), 9362

⁶¹ T. Xu, H. C. Kim, J. DeRouchey, C. Seney, C. Levesque, P. Martin, C. M. Stafford, T.P. Russell, *Polymer*, **2001**, 42 (21), 9091

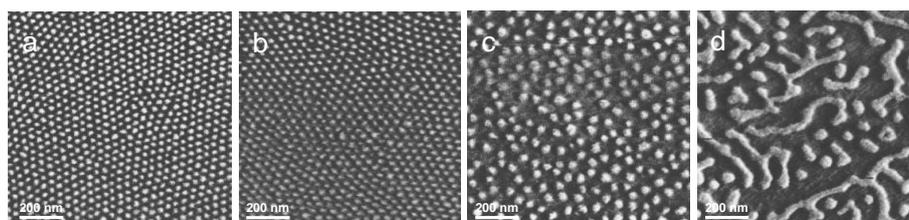


Figure A.51 Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la surface de films de PS-b-PMMA pour des masses molaires de (a) 73000 g/mol, (b) 83000 g/mol, (c) 103000 g/mol et (d) 295000 g/mol [61]

Pour des masses molaires trop importantes, la morphologie présente des vermicules et des nodules de tailles variables (*Figure A.51 d*). Ils déterminèrent que plus la masse molaire diminuait et plus les nano-motifs adoptaient des tailles, des formes et des arrangements réguliers (*Figure A.51 b et c*), et ce jusqu'à parvenir à un arrangement hexagonal compact présentant très peu de défauts pour la masse la plus faible (*Figure A.51 a*). En effet, après la séparation de phase, l'obtention d'une nanostructuration fine et ordonnée nécessite une diffusion simultanée des chaînes de copolymère. Or, plus le degré de polymérisation augmente et plus le temps nécessaire à cette diffusion s'accroît. Ceci aboutit à des nanostructurations piégées dans un état hors-équilibre caractérisées par des nanodomains peu organisés.

ii Influence du solvant de dépôt

Ho *et coll*⁶⁰ ont préparé des films de PS-b-PLLA ($M_w = 53900$ g/mol, $f_{\text{PLLA}} = 0,25$; cylindres de PLLA dans une matrice de PS) à partir de différents solvants de solubilisation. Ils montrèrent que le niveau d'organisation variait en fonction du solvant utilisé. Ils utilisèrent deux groupes de solvant. Le chlorobenzène, le THF et le benzène qui sont des bons solvants du PS et le chloroforme, le trichloroéthane et le DCM qui sont des solvants neutres (bon pour les deux blocs) (*Figure A.52*).

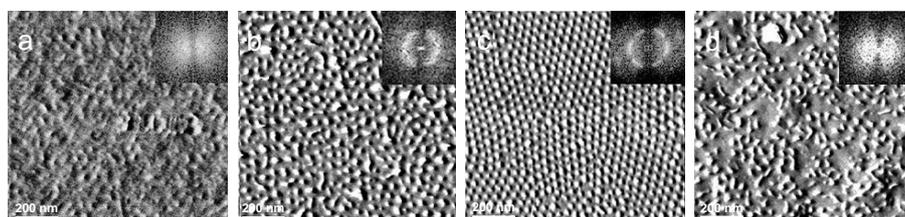


Figure A.52 . Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la surface des films de PS-b-PLLA déposés à partir de solutions de (a) THF, (b) benzène, (c) chlorobenzène, (d) évaporation très lente du solvant et les transformées de Fourier associées [60]

Pour le premier groupe de solvant, les morphologies obtenues n'étaient pas identiques. Les auteurs purent observer une nanostructuration désordonnée présentant une séparation de

phase mais des nanodomains mal définis quand le THF est utilisé (*Figure A.52 a*). La transformée de Fourier associée donne une diffusion des ondes caractéristique d'une texturation désordonnée. Après dépôt à partir du benzène, ils purent obtenir une amélioration de la nanostructuration, confirmée par la transformée de Fourier mais un ordre local toujours limité (*Figure A.52 b*). C'est sur les films formés à partir du chlorobenzène qu'ils parvinrent à former une morphologie fine, possédant un ordre local important et périodique (*Figure A.52 c*). Le THF et le benzène présentent une pression de vapeur trop importante et donc une évaporation trop rapide, empêchant l'organisation fine de se dérouler (*Figure A.52 a et b*). Toutefois, lorsque le solvant est évaporé trop lentement, la structuration est également désordonnée (*Figure A.52 d*). Cela montre qu'un compromis au regard de la vitesse d'évaporation, est indispensable pour obtenir une morphologie fine et périodique.

Pour le deuxième groupe de solvants, neutres vis-à-vis des deux blocs, quelle que soit la vitesse d'évaporation, les morphologies sont désordonnées. Les auteurs expliquèrent que l'utilisation d'un solvant neutre augmentait le temps nécessaire pour que la nanoséparation de phase ait lieu. Ceci montre bien que la vitesse d'évaporation n'est pas le seul paramètre à prendre en compte et que les affinités entre ces solvants et la composition des blocs doivent être considérées.

Sibener *et coll*⁶² n'ont pas modifié le solvant de solubilisation mais ont prédéposé un solvant, le méthanol, sur le substrat avant de réaliser un film de copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 85000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,26$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS). Ainsi, ils purent aligner des cylindres de PMMA sur de longue distance et induire ainsi un ordre important dans la nanostructuration (*Figure A.53 b*). Ils émirent l'hypothèse que ce solvant prédéposé se volatilisait de façon unidirectionnelle et entraînait ainsi l'alignement des cylindres orientés perpendiculairement au substrat.

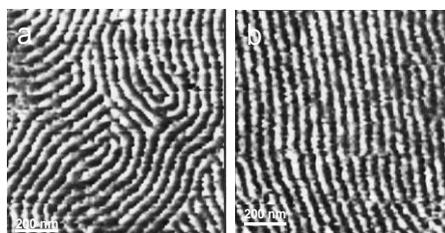


Figure A.53 Images topographiques AFM (en mode contact, échelle en z non mentionnée) de la surface de films de PS-b-PMMA déposés sur (a) un substrat non modifié et (b) un substrat prétraité avec du méthanol [62]

⁶² J. Hahn, S. J. Sibener, *Langmuir*, **2000**, 16, 4766

Nous avons pu constater que la composition des copolymères à blocs et la nature du solvant de dépôt jouaient un rôle important sur la nanostructuration, c'est-à-dire sur la taille, la forme et l'arrangement des nano-motifs. Cependant, une autre voie peut être envisagée pour modifier cette dernière. Il s'agit de l'application de stimuli externes, d'ordre électrique ou mécanique, qui permet de moduler l'orientation ou l'arrangement des nanodomains.

1.2.4. Influence d'un champ électrique sur la nanostructuration

Les copolymères à blocs possédant un contraste de permittivité diélectrique suffisamment grand peuvent être alignés par l'application d'un champ électrique externe (de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de kV/cm). Par exemple, Mokved *et coll*⁶³ ont réussi à aligner des cylindres de PMMA d'un copolymère PS-*b*-PMMA ($M_w = 101000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,34$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) le long des lignes de champ d'un champ électrique appliqué à partir d'une électrode (*Figure A.54 a*).

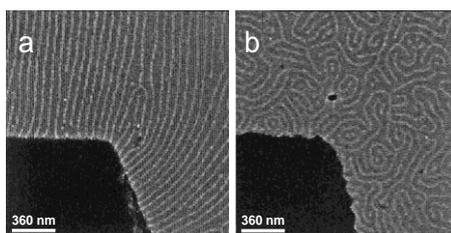


Figure A.54 Images TEM de la surface d'un film de PS-*b*-PMMA (a) en présence d'un champ électrique (37 kV/cm) et (b) en l'absence de champ électrique [63]

Des études similaires ont effectuées pour aligner les nanodomains d'un copolymère PS-*b*-PMMA ($M_w = 57900$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) sur une large surface en utilisant des réseaux d'électrodes⁶⁴ ou les nanodomains d'un copolymère dPS-*b*-PMMA ($M_w = 73400$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) en utilisant des électrodes en configuration sandwich.⁶⁵

L'influence de la variation des énergies de surface combinée à l'application d'un champ électrique a montré que, pour un PS-*b*-PMMA symétrique les lamelles ne s'orientent perpendiculairement au champ que lorsque que l'interface substrat/film est neutre.⁶⁶

⁶³ T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russel, *Science*, **1996**, 273, 931

⁶⁴ P. Mansky, J. DeRouchey, T. P. Russell, J. Mays, M. Pitsikalis, T. Morkved, H. Jaeger, *Macromolecules*, **1998**, 31, 4399

⁶⁵ T. Thurn-Albrecht, R. Steiner, J. DeRouchey, C. M. Stafford, E. Huang, M. Bal, M. Tuominen, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Adv Mater*, **2000**, 12, 1138

⁶⁶ T. Xu, Y. Q. Zhu, S. P. Gido, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2004**, 37, 2625

Concernant la variation des épaisseurs de film également combinée au champ électrique, les auteurs ont également montré qu'une orientation perpendiculaire des nanodomains d'un copolymère PS-b-PMMA n'est obtenue que lorsque l'épaisseur est supérieure à $10L_0$.⁶⁷

Toutes les études que nous avons vues jusqu'à présent présentaient les différentes possibilités existantes pour moduler à façon la nanostructuration de surface des films de copolymères à blocs sur deux dimensions. Cependant, pour des applications telles que la microélectronique, l'obtention de nanostructures dans les trois dimensions s'avère nécessaire. Pour ce faire, la dégradation d'un des blocs du copolymère à blocs est alors requise.

1.2.5. Dégradation sélective d'un des deux blocs

Afin d'obtenir un film mince ayant une nanostructuration spécifique dans les trois dimensions, une voie d'élaboration consiste à structurer le copolymère à blocs et de considérer l'un des blocs comme porogène, afin d'obtenir des structures poreuses. Ainsi, une fois que la nanostructuration est contrôlée, il suffit de dégrader un des blocs. Cependant, la sélectivité au niveau de la dégradation n'est pas évidente à obtenir.

Plusieurs techniques de dégradation, dépendamment de la nature des blocs à éliminer, ont été relatées dans la littérature :

- la thermodégradation (traitement thermique)
- l'attaque chimique (acide ou basique)
- l'utilisation des UV
- l'ozonolyse
- l'utilisation de plasmas

De nombreux copolymères ont été utilisés parmi lesquels nous pouvons citer le PS-b-PMMA^{68,69} (dégradation du PMMA par rayonnement UV et élimination par rinçage à l'acide

⁶⁷ T. Xu, A. V. Zvelindovsky, G. J. A. Sevink, O. Gang, B. Ocko, Y. Q. Zhu, S. P. Gido, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2004**, 37, 6980

⁶⁸ K. Aïssou, M. Kogelschatz, T. Baron, P. Gentile, *Surface Science*, **2007**, 601, 2611

⁶⁹ T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, G. A. Kästle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, T. P. Russell, *Science*, **2000**, 290, 2126

acétique), le PS-b-PI^{26,70} (élimination de PI par ozonolyse), le PS-b-PLA⁷¹ (élimination du PLA par hydrolyse), le PS-b-PEO⁷² (élimination du PEO par l'iodure d'hydrogène).

Aissou *et coll*⁶⁸ ont utilisé un copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 67100$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,3$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) pour générer un film présentant des cylindres de PMMA orientés perpendiculairement au substrat. Pour ce faire, ils formèrent le film sur des brosses de copolymère statistique PS-s-PMMA. Après dégradation du bloc PMMA par rayonnement UV et élimination des fragments par rinçage à l'acide acétique, ils purent engendrer un film nanoporeux (*Figure A.55*).

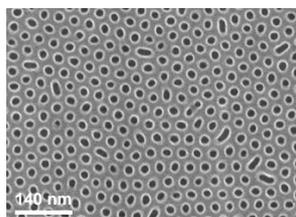


Figure A.55 Image MEB de la surface d'un film de PS-b-PMMA après dégradation des cylindres de PMMA par rayonnement UV et rinçage à l'acide acétique [69]

Le groupe de Russel⁶⁹ a travaillé avec un copolymère (PS-b-PMMA) ($M_w = 39600$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,29$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS). En appliquant un champ électrique, les cylindres peuvent être orientés perpendiculairement à la surface. Une irradiation UV permet ensuite de dégrader le bloc PMMA et en même temps de réticuler la matrice de polystyrène.

Park *et coll*²⁶ ont montré qu'ils parvenaient à sélectivement dégrader le bloc polyisoprène (PI) d'un copolymère PS-b-PI ($M_w = 80000$, $f_{PI} = 0,15$, sphères de PI dans une matrice de PS) à partir d'un traitement à l'ozone (*Figure A.56*).

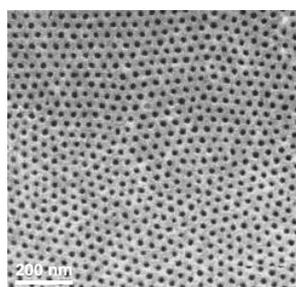


Figure A.56 Image MEB de la surface d'un film de PS-b-PI après dégradation des nanodomains sphériques de PI par ozonolyse [26]

⁷⁰ S.Y. Chen, Y. M. Huang, R. C. C. Tsiang, *J. Polym. Sci. Part A.*, **2008**, 46 (6), 1964

⁷¹ A. S. Zalusky, R. Olayo-Valles, J. H. Wolf, M. A. Hillmyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12761

⁷² H. Mao, M. A. Hillmyer, *Macromolecules*, **2005**, 38 (9), 4038

Ceci est dû au fait que l'ozone a la propriété de cliver les doubles liaisons C=C présentes dans le squelette carboné du polyisoprène. Chen *et coll*⁷⁰ montrèrent également que l'efficacité de cette dégradation dépendait de la morphologie des nanomotifs et de la surface de contact entre l'ozone et ce bloc.

Nous avons, avec cette partie concernant l'auto-assemblage de copolymère à blocs, montré à travers quelques exemples, qu'il était possible de contrôler la morphologie, l'orientation et l'arrangement des nanodomains et ainsi de moduler la nanostructuration que ce soit en deux ou en trois dimensions.

II. 2 Cas des nanoparticules métalliques

Les effets de tailles quantiques, provenant de la quantification des états électroniques des nanoparticules, sont les forces motrices des nombreuses recherches établies sur les nanoparticules. En général, les propriétés physico-chimiques des nanoparticules dépendent de leur taille et de leur structure. Ces propriétés sont complètement différentes à l'échelle nanométrique, faisant de celles-ci des candidates idéales pour des applications telles que la nanoélectronique, la catalyse, la détection, la plasmonique et bien d'autres (*Figure A.57*).

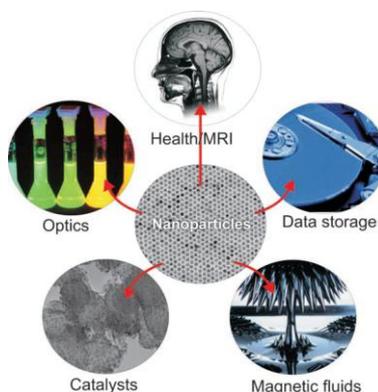


Figure A.57 Diverses applications pour les nanoparticules métalliques, oxydes, semiconductrices ou magnétiques [73]

Depuis plusieurs années, diverses techniques de synthèse ont été développées et le challenge aujourd'hui réside en la compréhension et la maîtrise des mécanismes à l'origine de leur organisation. Positionner des nano-objets sur un emplacement précis, et ce à l'échelle nanométrique, est indispensable au développement des applications citées ci-dessus.

⁷³ S. Kinge, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *ChemPhysChem*, **2008**, 9, 20

L'auto-assemblage met en œuvre différentes forces (Van de Waals, hydrophobes, ioniques, électrostatiques ...) afin que les nano-objets s'organisent de façon autonome. Lorsque ces objets sont en suspension, ce sont les forces citées précédemment qui gouvernent leur organisation. Le contrôle de ces forces ont conduit au développement de méthodes d'auto-assemblage telles que notamment l'assemblage par voie chimique.

Ce dernier exploite les liaisons covalentes et non covalentes. De façon simpliste, le substrat ainsi que les nano-objets sont fonctionnalisés de façon appropriée. Ces fonctionnalités interagissent ensemble pour aboutir à l'assemblage et à l'organisation des objets. Nous développerons dans la partie qui suit l'auto-assemblage de nano-objets par voie chimique mettant en œuvre des interactions non covalentes, c'est-à-dire les méthodes prenant en compte une fonctionnalisation du substrat par des silanes ou des polymères.

De plus, les nano-objets que nous citons peuvent être de différentes tailles, formes, compositions (métallique, oxyde, polymère) et peuvent être préformées ou synthétisées in-situ. Afin de limiter cette étude très vaste, nous avons choisi de nous focaliser sur l'auto-assemblage par voie chimique de nanoparticules métalliques sphériques préformées, puisqu'il s'agit d'une des stratégies de la thèse.

II. 2. 1 Combiné à des monocouches de silane

Les SAMs peuvent être employées pour former des liaisons électrostatiques avec des nanoparticules. Wang et coll⁷⁴ ont immobilisé des nanoparticules d'or (diamètre de 12 nm) fonctionnalisées citrate sur des monocouches auto-assemblées du silane aminé APTES. Les nanoparticules chargées négativement viennent former des interactions électrostatiques avec les charges positives des groupes aminés ionisés, dans la mesure où le pH de la solution de dépôt est supérieur au pK_a de l'acide (fonction citrate) mais inférieur à celui de l'amine. Dans ce travail, le silane APTES a été greffé par voie vapeur puis les nanoparticules ont été assemblées en trempant le substrat fonctionnalisé APTES dans la suspension colloïdale de nanoparticules d'or pendant 6h.

Gotesman et Naaman⁷⁵ ont greffé deux silanes différents sur un même substrat afin de générer une monocouche mixte.

⁷⁴ J. Wang, T. Zhu, J. Song, Z. Liu, *Thin Solid Films*, **1998**, 327 (29), 591

⁷⁵ G. Gotesman, R. Naaman, *Langmuir*, **2008**, 24(12), 5981

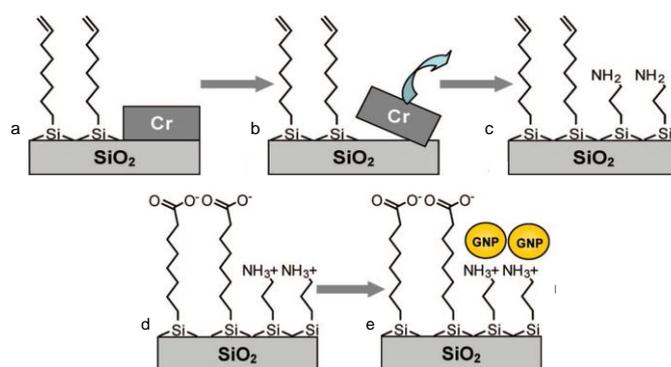


Figure A.58 Illustration des différentes étapes du procédé de dépôt des nanoparticules d'or sur un mélange de SAMs OETS/APTES, (a) greffage de l'OETS, (b) élimination du masque de chrome, (c) greffage de l'APTES, (d) diminution du pH pour engendrer des espèces chargées positivement (NH₃⁺) et négativement (COO⁻) et (e) dépôt des nanoparticules d'or par trempage 15 minutes puis rinçage à l'eau désionisée [75]

Tout d'abord, ils déposèrent des stries de chrome afin de protéger partiellement la surface de l'échantillon et ainsi réaliser un masque. Ensuite, ils activèrent par UVO le wafer et vinrent greffer un trichlorosilane d'octényle (octenyl trichlorosilane (OETS)) par voie solvant (Figure A.58 a). Le chrome fut ensuite éliminé (Figure A.58 b) et l'APTES fut greffé aux emplacements restés non fonctionnalisés (Figure A.58 c). Les auteurs trempèrent le substrat dans une solution oxydante pour former des fonctions carboxylate (COOH) à partir des fonctions vinyliques de l'OETS. Des nanoparticules d'or (diamètre de 7 nm) fonctionnalisées citrate furent ensuite sélectivement déposées à pH = 4,5 sur l'aminosilane (Figure A.58 d). D'une part, les nanoparticules d'or négativement chargées sont attirées par les charges positives mais elles sont également repoussées par les charges négatives COO⁻ issues de l'oxydation des groupements vinyliques du silane. Ceci permet de localiser le dépôt et l'auto-assemblage des nanoparticules d'or et donc de contrôler la nanostructuration (Figure A.59 b).

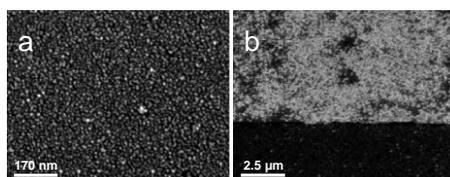


Figure A.59 Image MEB des surfaces après dépôt des nanoparticules sur (a) une monocouche d'APTES et (b) une couche mixte OETS / APTES (en noir, l'OETS et en blanc l'APTES) [75]

II. 2. 2 Combiné à des films de polymère

2.2.1. Films d'homopolymère

Pour ce faire, certains auteurs utilisent un système électrolyte faible / nanoparticules métalliques pour contrôler le dépôt des nano-objets. Yuan *et coll*⁷⁶ déposèrent une couche de polyéthylène imine (PEI, polyélectrolyte faible chargé positivement) sur un wafer de silicium par trempage à un pH donné. Ils vinrent ensuite assembler les nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate par trempage pendant 15 min. Ils montrèrent qu'en fonction du pH, la densité de nanoparticules déposées et donc la nanostructuration de surface variaient. Le pK_a du PEI est compris dans une gamme de pH allant de 6,8 à 7,2. Lorsque le pH est inférieur à 6,8, le PEI est fortement ionisé et de nombreuses interactions électrostatiques peuvent se former entre les charges négatives des nanoparticules et les charges positives du PEI (*Figure A.60 a et b*). Lorsque le pH est supérieur à 6,8, le PEI est peu ou pas ionisé et peu de particules sont assemblées (*Figure A.60 c, d et e*).

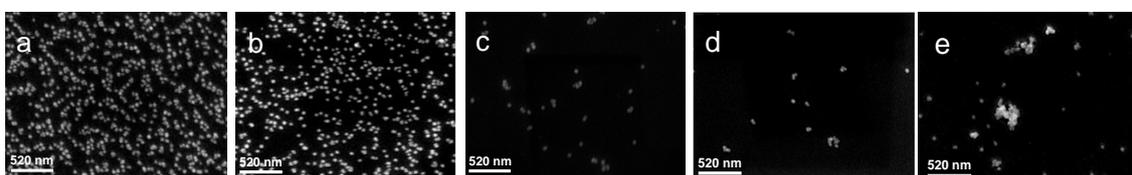


Figure A.60 Images de microscopie électronique à balayage par effet de champ d'émission (Field-Emission Scanning Electronic Microscopy FE-SEM) de la surface après dépôt des nanoparticules sur du PEI à différents pH (a) pH = 3,4, (b) pH = 5,6, (c) pH = 6,8, (d) pH = 7,2, (e) pH = 10,0 [76]

Hao et Lian⁷⁷ déposèrent également une couche de PEI. Ils utilisèrent ensuite deux méthodes différentes pour déposer les nanoparticules d'or mais cette fois par formation d'interactions hydrogène.

- Tout d'abord, ils déposèrent sur le PEI une solution de PAA pour avoir des fonctions acide carboxylique libres en surface. Ils formèrent ensuite des liaisons hydrogène entre ces fonctions et une couche de polyvinylpyridine (PVP) puis assemblèrent des nanoparticules d'or fonctionnalisées 4-MBA (acide 4-mercaptopbenzoïque) par liaisons hydrogène entre les fonctions COOH en surface des nanoparticules et les cycles pyridine présents dans le PVP (*Figure A.61*).

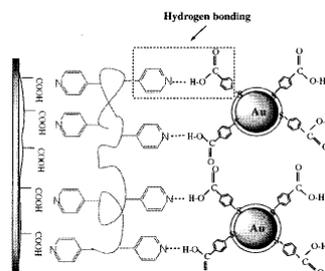


Figure A.61 Illustration du procédé d'adsorption du PVP et des nanoparticules d'or fonctionnalisées MBA sur le substrat de silicium [77]

⁷⁶ W. Yuan, C. M. Li, *Langmuir*, **2009**, 25 (13), 7578

⁷⁷ E. Hao, T. Lian, *Chemistry of Materials*, **2000**, 12 (11), 3392

- Les mêmes auteurs fonctionnalisèrent également cet échantillon par une couche de PAA pour assembler par interactions hydrogène des nanoparticules fonctionnalisées pyridine. (Figure A.62).

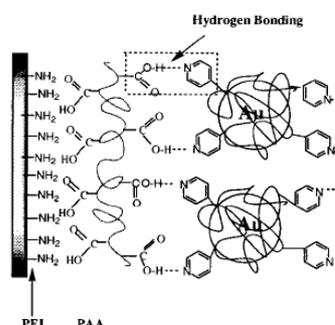


Figure A.62 Illustration du procédé d'adsorption de PAA et des nanoparticules d'or fonctionnalisées pyridine sur le substrat de silicium [77]

Par ces deux méthodes, les auteurs parvinrent à moduler la densité de greffage des nanoparticules d'or déposées. En effet, en faisant varier le taux d'ionisation de la couche de PEI ou la quantité de PAA déposé, ils parvinrent à moduler la quantité de nanoparticules assemblées et ainsi la nanostructuration de surface.

2.2.2. Films de copolymère à blocs

Concernant l'incorporation de nanoparticules métalliques au sein de films de copolymère à blocs, plusieurs méthodes existent mais la plupart d'entre elles s'appuient sur la synthèse de nanoparticules *in-situ* et ne seront donc pas développées ici. Une des méthodes incorporant des nanoparticules préformées au sein d'un film de copolymère à blocs est celle mise en place par Fink *et coll*⁷⁸ pour des nanocristaux de sélénium-cadmium (CdSe) et adaptée par Bockstaller *et coll*⁷⁹ pour incorporer des nanoparticules d'or. Pour cela, les auteurs utilisèrent un copolymère à blocs symétrique PS-b-PI auquel ils firent subir une hydrogénation pour former un poly(styrène-b-éthylène/propylène) (PS-b-PE/PP). Ils purent ainsi obtenir des nanostructurations composées d'une alternance de lamelles de PS et PE/PP. Les nanoparticules furent ensuite modifiées par un polystyrène mono-fonctionnalisé par un groupement thiol puis déposées par évaporation de solvant sur le film de copolymère à blocs. De part leur fonctionnalisation par du polystyrène, les nanoparticules vont préférentiellement

⁷⁸ Y. Fink, A. M. Urbas, M. G. Bawendi, J. D. Joannopoulos, E. L. Thomas, *J. Lightwave Technol.*, **1999**, 17, 1963

⁷⁹ M. Bockstaller, R. Kolb, E. L. Thomas, *Advanced Materials*, **2001**, 13 (23), 1783

interagir avec les lamelles de PS du copolymère à blocs et vont être réparties de façon homogène au sein de ces lamelles (*Figure A.63 a et b*).

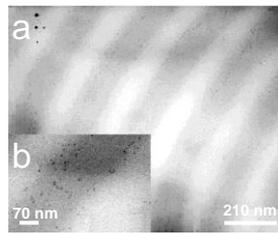


Figure A.63 Images TEM de la surface d'un film de PS-b-PE/PP après dépôt de nanoparticules d'or fonctionnalisées PS. Les zones grises correspondent aux lamelles de PS, les blanches aux lamelles de PE/P et les nanoparticules apparaissent en noir [79]

Cette partie sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules métalliques, a montré qu'il était possible de contrôler la nanostructuration de surface de substrats de silicium. Concernant les copolymères à blocs, nous avons pu constater que les différents auteurs jouaient sur les paramètres tels que les interactions aux interfaces, la commensurabilité, la fraction volumique et la masse molaire des copolymères à blocs, la nature des solvants de dépôt ou encore l'application de stimuli externes pour moduler la morphologie, l'orientation et l'arrangement des nanodomains et donc engendrer diverses structurations. Concernant les nanoparticules métalliques, les auteurs ont modifié le substrat par des silanes ou des polymères pour contrôler la densité de nanoparticules déposées et ainsi la nanostructuration.

Ces méthodes basées sur l'auto-assemblage permettent un contrôle aisé de la forme et la taille des nano-motifs mais permettent également d'obtenir des surfaces nanostructurées présentant un ordre et une périodicité assez remarquables.

Tout ce qui a été précédemment relaté concernait des surfaces homogènes, c'est-à-dire possédant une nanostructuration uniforme sur toute la surface de l'échantillon. Il est cependant possible d'obtenir les mêmes nanostructurations sur des surfaces à gradients, c'est-à-dire sur des surfaces présentant une variation de propriétés dans au moins une direction. Ceci permet, entre autres avantages, de moduler les nanostructurations sur un même échantillon et cela fait l'objet de la partie qui suit.

Chapitre III Surfaces à gradient : moyen pertinent pour moduler les nanostructurations sur un même substrat

Les surfaces à gradient sont des surfaces présentant des changements graduels physico-chimiques sur une distance donnée. Elles peuvent présenter des changements graduels de propriétés de nature physique ou chimique mais également sur plusieurs dimensions (1D, 2D ou 3D), dans différentes directions (unidirectionnelle, orthogonale ou radiale) ou encore sur différentes échelles (*Figure A.64*).

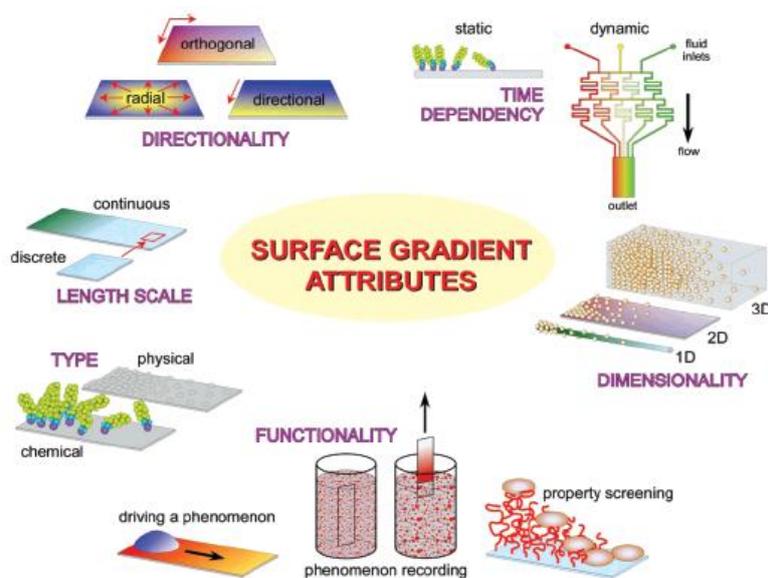


Figure A.64 Illustrations des différentes propriétés physico-chimiques des gradients [80]

Certaines applications nécessitent une évolution progressive des propriétés physico-chimiques. Ceci peut être obtenu par le développement de surfaces à gradients moléculaires, c'est-à-dire présentant une variation graduelle de la densité de greffage d'un composé (petites molécules ou polymères).

Les méthodes d'obtention peuvent être classées en deux grandes catégories :

- techniques « top-down » : un substrat est progressivement modifié
- techniques « bottom-up » : on vient créer les motifs en déposant de façon graduelle les éléments sur un substrat. Ceci peut être fait par dépôt naturel ou contrôlé.

Dans la partie qui suit, seront uniquement exposées les techniques permettant d'obtenir des gradients de greffage de silanes sur des substrats de silicium, objet de cette thèse. Ces surfaces pourront être utilisées comme telles pour obtenir différentes topographies via une densité de greffage variable sur un même substrat ou encore pourront servir à

⁸⁰ J. Genzer et R. R. Bhat, *Langmuir*, **2008**, 24, 2294

contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs ou d'entités inorganiques. Ceci permettra également de générer diverses nanostructurations sur un même échantillon.

L'objet de cette étude n'étant pas liée à l'obtention de gradients physiques nous ne parlerons ici que des gradients chimiques (ou gradients moléculaires). Il existe près d'une trentaine de méthodes permettant de les générer mais comme pour les parties précédentes, nous nous limiterons volontairement à celles aboutissant à des gradients d'hydrophobie sur les surfaces modèles que sont les substrats de silicium.

Pour commencer, nous décrirons les gradients moléculaires à un composant pour ensuite exposer les gradients bi-composant et enfin illustrer quelques applications de ces gradients dans le domaine de la nanostructuration de surface (comme la structuration à partir d'une SAM, l'auto-assemblage de copolymères à blocs ou de nanoparticules métalliques).

III. 1 Stratégies expérimentales développées pour l'obtention de gradients moléculaires

III. 1. 1 Génération de gradients mono-composant

Les techniques que nous allons exposer par la suite sont toutes des techniques bottom-up car les méthodes top-down sont peu employées pour former des gradients d'hydrophobie.

1.1.1. Générés par voie solvant

Elwing *et coll*⁸¹ furent les premiers à élaborer un gradient de mouillabilité sur un wafer de silicium en 1987. Ce gradient a été préparé par diffusion d'un dichlorosilane de diméthyle (diméthyl dichlorosilane (DDC) dans la littérature anglo-saxonne) en voie solvant.

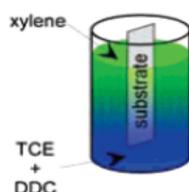


Figure A.65 Illustration du greffage par voie solvant [81]

Le substrat de silicium est trempé dans une solution de xylène puis une autre solution de trichloroéthylène (TCE) contenant 0,02% de silane est placée juste en-dessous du substrat

⁸¹ H. Elwing, S. Welin, A. Askendal, U. Nilsson, I. Lundström, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 119 (1), 203

immergé (*Figure A.65*). Les deux solvants diffusent lentement l'un dans l'autre menant ainsi à la formation d'un gradient de mouillabilité sur le substrat immergé dans la solution. La caractérisation par angle de contact montre une évolution de θ_{eau} de 10 à 90° et des valeurs d'hystérésis ($\Delta\theta$) de 20 à 40° sur 25 mm le long d'une dimension.

1.1.2. Générés par voie vapeur

La première stratégie d'obtention de gradients moléculaires en phase vapeur a été développée par Chaudhury et Whitesides⁸² en 1992. Une lame de verre est tout d'abord fonctionnalisée avec un silane fluoré (diméthylchlorosilane d'hexylfluoré) pour la rendre lipophile. Une strie de 3 mm de largeur est ensuite oxydée par traitement plasma afin de servir de réservoir pour la solution à vaporiser. Un substrat de silicium activé est placé à 2 mm du réservoir et donc de la solution de silane RSiCl₃ et d'huile de paraffine (30 µL de solution contenant 75µL de silane par gramme d'huile). Le silane se vaporise et génère un front de diffusion qui va engendrer un gradient de concentrations d'espèces silane en fonction de la position par rapport au réservoir. Ces espèces vont ensuite s'hydrolyser avec l'eau puis se condenser avec les fonctions silanol présentes à la surface du substrat de silicium pour former un gradient d'hydrophobie caractérisé par des angles de contact avec l'eau allant de 0 à 100° sur 12 mm de longueur avec un temps de greffage de 5 min (*Figure A.66*). Le principal avantage que présente cette technique sur la précédente est un hystérèse de mouillage avec l'eau beaucoup plus faible, de 6 à 8°, ce qui prouve une bonne structuration des couches greffées.

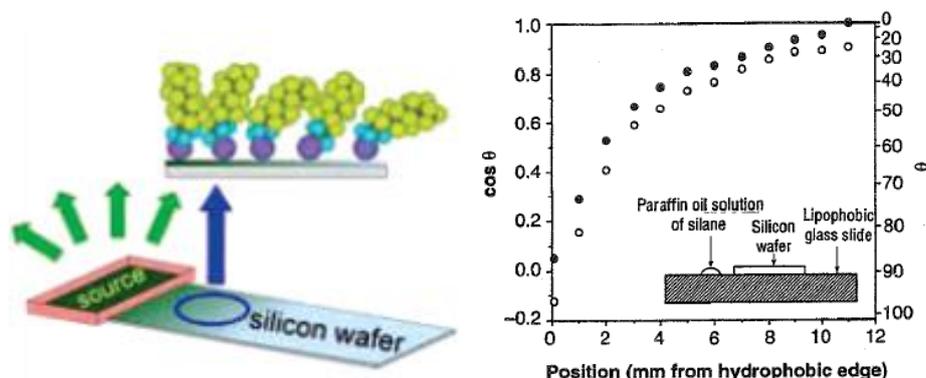


Figure A.66 (a) Illustration du procédé de greffage par voie solvant et (b) graphique représentant l'angle de contact avec l'eau, à l'avancée et au retrait, en fonction de la position sur l'échantillon [82]

⁸² M. K. Chaudhury, G. Whitesides, *Science*, **1992**, 1539

1.1.3. Générés par jet d'encre

Le jet d'encre (microcontact printing dans la littérature Anglo-Saxonne), développé par Whitesides, a été et est encore grandement utilisé pour déposer des SAMs. Un timbre d'élastomère et une solution de silane OTS servant d'encre, sont employés. Choi et Newby⁸³ ont généré un gradient de densité de greffage d'OTS en augmentant linéairement la surface de contact entre le timbre d'impression et le substrat et en diminuant simultanément le temps de contact. Plus ce temps de contact est important et plus la surface devient hydrophobe. De plus, la géométrie des gradients dépend de la forme du tampon utilisé et les distances peuvent être contrôlées de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de micromètre (*Figure A.67*).

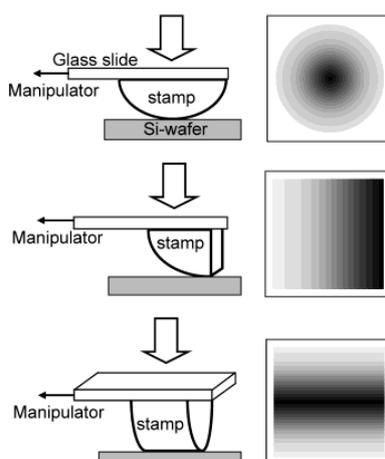


Figure A.67 Différentes géométries de tampon (gauche) et illustrations de l'allure des gradients correspondante (droite). La zone sombre est la zone la plus hydrophobe [83]

III. 1. 2 Génération de gradients bi-composants

En 2009, Albert *et coll*⁸⁴ ont mis en place une méthode complexe permettant d'obtenir des gradients par diffusion simultanée de deux silanes, le diméthylchlorosilane de 3-méthacryloxypropyle (silane méthacrylate) et le diméthylchlorosilane de benzyle (silane benzyle), en voie vapeur. De façon simplifiée, deux réservoirs contenant chacun un silane différent sont placés à chaque extrémité d'un substrat de silicium de 6 cm de longueur. Le tout est ensuite mis dans une chambre de dépôt que l'on peut mettre sous vide. Un flux est ensuite imposé en mettant l'ensemble sous vide. La *Figure A.68* donne un descriptif de la technique de dépôt et illustre la complexité de ce système.

⁸³ S. H. Choi, B. Z. Newby, *Langmuir*, **2003**, 19 (18), 7427

⁸⁴ J. N. Albert, M. J. Baney, C. M. Stafford, J. Y. Kelly, T. H. Epps, *ACS Nano.*, **2009**, 3 (12), 3977

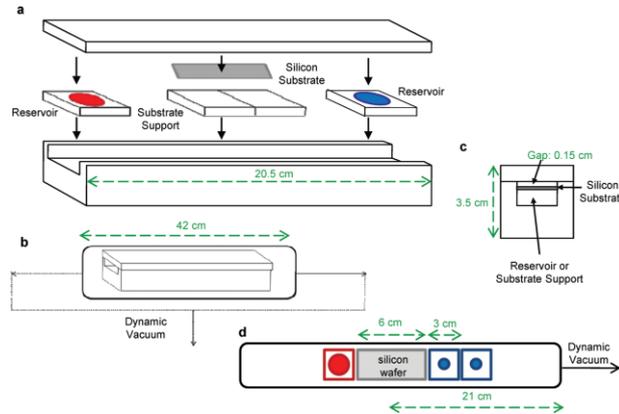


Figure A.68 Schéma du dispositif de greffage, (a) les réservoirs et le substrat sont chargés dans l'insert en téflon, (b) ce dernier est placé dans la chambre permettant de faire le vide (c) la distance entre le substrat et l'insert est faible en comparaison avec la taille de l'insert et (d) Schéma vu du dessus du procédé employé pour générer les gradients étudiés [84]

Ce gradient est caractérisé par une mesure des angles de contact avec du diiodométhane et du glycérol, à partir desquelles les auteurs ont calculé les énergies de surface. De plus, l'analyse XPS leur a permis de relier la fraction molaire en silane méthacrylate et la position sur le substrat. Les auteurs ont pu obtenir des gradients de greffage générant des énergies de surface allant de 34 à 60 mJ/m^2 sur 6 cm (Figure A.69).

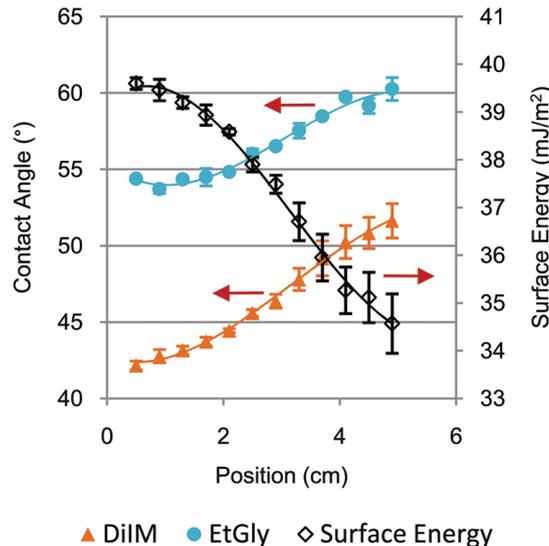


Figure A.69 Caractérisation du gradient par angle de contact avec du diiodométhane et de l'éthylène glycol et énergies de surface calculées à partir de ces angles en fonction de la position sur le substrat [83]

III. 2 Applications possibles des gradients

Les objectifs dans la préparation des gradients sont doubles. D'une part, les gradients sont omniprésents dans la nature et donc les gradients biomimétiques permettent une meilleure compréhension des processus biologiques et d'autre part, ce sont des outils

puissants dans l'étude des matériaux. En effet ils mènent à l'analyse de l'influence de nombreux paramètres en un minimum de temps. La deuxième raison est celle qui a motivé notre étude à savoir moduler les propriétés de surface afin de générer différentes structurations issues de l'auto-assemblage d'un copolymère à blocs ou de nanoparticules métalliques.

III. 2. 1 Contrôle de l'auto-assemblage de copolymères à blocs

Nous avons précédemment vu que la structuration de copolymère à blocs, en particulier dans le cas du PS-b-PMMA, dépendait de la composition et l'énergie de surface du substrat revêtu. Afin d'étudier la dépendance des morphologies obtenues en fonction de ce dernier paramètre, Albert *et coll*⁸⁴ ont utilisé un gradient bi-composant présenté précédemment pour étudier et moduler sur le même substrat la structuration d'un copolymère à blocs PS-b-PMMA ($M_w = 49600$, $f_{PMMA} = 0,23$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS). Le bloc PMMA présente des affinités préférentielles avec le substrat fonctionnalisé silanol et le silane méthacrylate tandis que le PS présente des interactions préférentielles avec le silane benzyle. Ils observèrent alors trois différentes zones sur cet échantillon à gradient (*Figure A.70*).

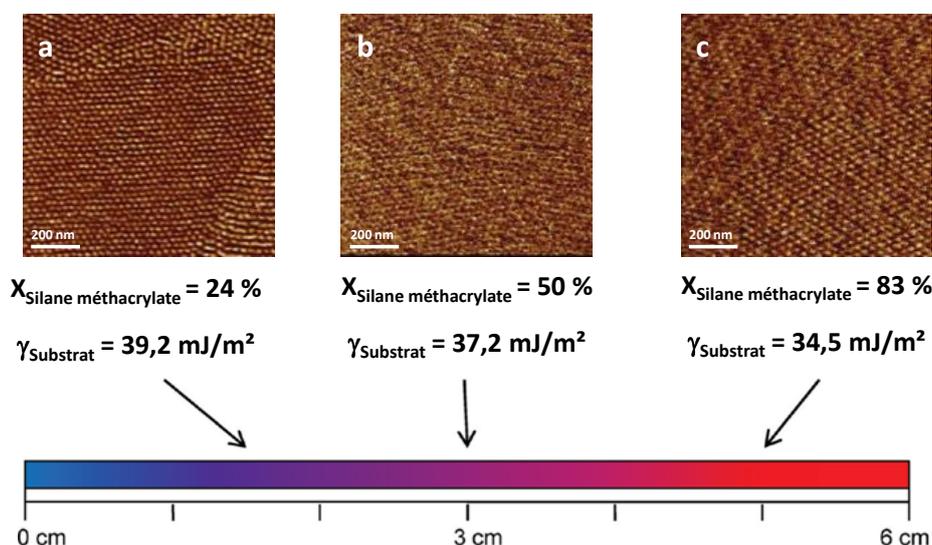


Figure A.70 Images de phase AFM (en mode tapping, échelle en z : (a) 6°, (b) 1° et (c) 1,5°) de la surface d'un film de PS-b-PMMA déposé sur le gradient mixte silane méthacrylate / silane benzyle. Les images sont prises à des positions de (a) 1.5 cm, (b) 3 cm et (d) 5 cm du bord le plus greffé en benzyl silane [84]

La première, ayant une composition de 24% en silane méthacrylate présente des structures perpendiculaires au substrat (*Figure A.70 a*). Le deuxième, de fraction molaire de

50%, présente également ces cylindres perpendiculaires (*Figure A.70 b*) tandis que le dernier, ayant 84% de silane méthacrylate, possède une morphologie mixte composée de régions avec des nanodomains orientés perpendiculairement au substrat et de régions présentant des cylindres en transition entre l'orientation perpendiculaire et parallèle (*Figure A.70 c*).

Smith *et coll*⁸⁵ ont réalisé un gradient de mouillabilité à partir d'une couche homogène de diméthylchlorosilane d'octyle (octyldimethyl chlorosilane). Pour ce faire, ils utilisèrent un filtre au travers duquel ils irradièrent de façon graduelle la surface de l'échantillon. L'application d'irradiations UVO comme expliqué auparavant entraîne la formation de groupements polaires hydroxyle (C-OH), carbonyle (C=O) et acide carboxylique (COOH), ceci ayant pour effet d'augmenter la polarité de la monocouche par l'augmentation des doses d'irradiation. Ils parvinrent à obtenir un échantillon présentant des variations d'énergie de surface de 33 à 51 mJ/m² sur une distance de 50 mm. Ils formèrent ensuite un film de copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 51000$, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) sur le substrat ainsi modifié. Ils purent alors observer des différences de mouillage en fonction de l'énergie de surface (*Figure A.71*).

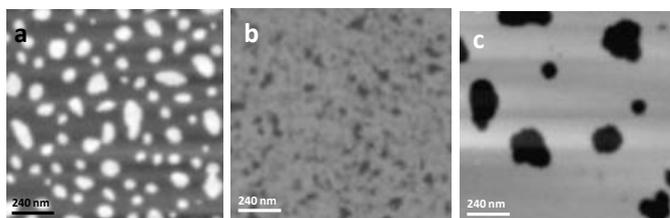


Figure A.71 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en $z = 50$ nm) de la surface d'un film de PS-b-PMMA déposé sur un substrat de silicium présentant un gradient d'énergie de surface (a) 35,1 mJ/m², (b) 38,2 mJ/m² et (c) 40 mJ/m² [85]

Pour des énergies de surface de 35,1 mJ/m², ils engendrèrent un mouillage symétrique (le PS présent aux deux interfaces) et donc une surface composée principalement d'îlots (*Figure A.71 a*). Pour des énergies de surface de 38,2 mJ/m² correspondant à la zone neutre, le film est homogène (*Figure A.71 b*). Pour des énergies supérieures à 40 mJ/m², ils purent imaginer une surface composée de trous caractéristiques d'un mouillage asymétrique, (le PS en surface et le PMMA au niveau du substrat, *Figure A.71 c*).

⁸⁵ A. P. Smith, A. Sehgal, J. F. Douglas, A. Karim, E. J. Amis, *Macromolecular Rapid. Comm.*, **2003**, 24, 131

III. 2. 2 Contrôle de l'auto-assemblage de nanoparticules métalliques

Les gradients d'énergie de surface ont également été employés comme gabarit pour le dépôt de nanoparticules métalliques. Afin d'intégrer les nanoparticules à des systèmes fonctionnels, il est important de les placer de façon contrôlée dans des environnements chimiquement bien définis et donc de générer des nanostructurations variables le long d'une direction d'un même échantillon. Certaines applications, notamment l'optimisation des propriétés physico-chimiques, nécessitent une variation linéaire de la densité de nanoparticules métalliques le long de la surface. Dans cet objectif, le dépôt de particules métalliques sur des surfaces à gradient s'avère particulièrement intéressant.

Genzer et son équipe ont utilisé des surfaces à gradient générés à partir de silanes^{86,87,88,89} et de polymères^{87,89,90} pour déposer des nanoparticules métalliques et ainsi obtenir des nanostructurations en deux ou trois dimensions (2D ou 3D) en fonction de l'entité chimique greffée sur le substrat et la taille des nanoparticules.

Les structurations en 2D sont généralement issues du greffage de silanes aminés qui, comme présenté précédemment, se protonent à pH acide pour former des groupements ammonium (NH_3^+) et ainsi interagir par interactions électrostatiques avec les nanoparticules fonctionnalisées citrate (chargées négativement). Les auteurs ont alors fait varier la densité de greffage du silane pour contrôler et localiser spatialement le dépôt de particules à la surface du substrat.

Les structurations en 3D sont issues du greffage de polymère et font intervenir deux types d'interactions :

-électrostatiques entre des nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate et des chaînes de poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) (PDMAEMA)

-hydrogènes entre des nanoparticules d'or fonctionnalisées acide carboxylique (COOH) et des chaînes de polyacrylamide (PAAm) ou des chaînes de poly(acrylamide de N-isopropyle) (PNIPAAm)

Les auteurs ont modulé la densité de greffage des polymères mais également la masse molaire des chaînes pour contrôler l'arrangement spatial des nanoparticules durant le dépôt. L'influence du diamètre (3,5 ou 16 nm) des nanoparticules sur la diffusion des particules au

⁸⁶ R. R. Bhat, D. A. Fischer, J. Genzer, *Langmuir*, **2002**, 18, 5640

⁸⁷ R. R. Bhat, J. Genzer, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 025301

⁸⁸ R. R. Bhat, J. Genzer, B. N. Chaney, H. W. Sugg, A. Liebmann-Vinson, *Nanotechnology* **2003**, 14, 1145

⁸⁹ R. R. Bhat, J. Genzer, *Surface Science*, **2005**, 596, 187

⁹⁰ R. R. Bhat, J. Genzer, *Applied Surface Science*, **2006**, 252, 2549

sein des brosses de polymère et donc sur l'obtention de nanostructurations en 2D ou en 3D a également été étudiée.

Bhat et Genzer^{86,87,88,89} se sont servis de la méthode de greffage en voie vapeur de Whitesides⁸² pour générer des gradients de densité de greffage d'un aminosilane, l'APTES. Ils déposèrent ensuite de façon contrôlée des nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate qui interagissent par interactions électrostatiques avec les groupements ammonium. Ces particules ont des diamètres de 16-17 nm et sont déposées par trempage durant 24 heures. Ils arrivèrent à modifier la densité de greffage des nanoparticules de quasiment 0 (*Figure A.72 e*) à 460-480 particules/ μm^2 (*Figure A. 72 a*) sur une distance allant jusqu'à 30 mm. Ils purent ainsi engendrer des nanostructurations variées, en 2D, sur un même échantillon.

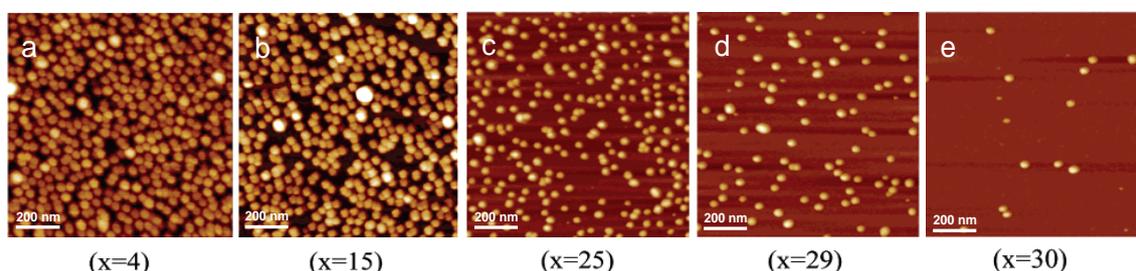


Figure A.72 Images topographiques AFM (en mode tapping, échelle en z non mentionnée) de la surface de l'échantillon présentant un gradient de densité de greffage en APTES après dépôt de nanoparticules d'or. La position est indiquée par rapport au bord le plus greffé, (a) 4 mm, (b) 15 mm, (c) 25 mm, (d) 29 mm et (e) 30 mm [85]

Les mêmes auteurs^{88,89,90} ont étudié l'influence de la masse molaire et de la densité de greffage de chaînes polymères ainsi que de la taille des nanoparticules d'or sur leur arrangement spatial. Concernant la variation de la masse molaire, ils greffèrent d'abord une monocouche de trichlorosilane de 11-(2-bromo-2-méthyle)propionyloxyundécyle (11-(2-bromo-2-méthyle) propionyloxyundecyl trichlorosilane (BMPUS dans la littérature anglo-saxonne) homogène en densité de greffage servant d'amorceur et à partir de laquelle ils synthétisèrent par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atomes (ATRP) les chaînes de PAAm. Ils contrôlèrent les degrés de polymérisation en modulant le temps de trempage dans la solution de polymérisation. Ceci leur permit d'obtenir un échantillon présentant une variation d'épaisseur (variation de la masse molaire) dans une direction sur une longueur de 50 millimètres. Concernant la variation de la densité de greffage, ils utilisèrent le même amorceur, le BMPUS, déposé en voie vapeur par la méthode de Whitesides et Chaudhury⁸¹ ce qui leur permit d'obtenir des surfaces à gradients. Après quoi ils synthétisèrent par ATRP des chaînes de PMDAEMA et PNIPAAm et purent alors générer des échantillons ayant une densité de greffage de chaînes polymères variable le long d'une

direction sur une distance de 50 millimètres. Ils déposèrent alors sur ces différents échantillons, des nanoparticules d'or de diamètres de 3,5 et 16 nm. Quel que soit le système, avec les particules de plus gros diamètre, ils aboutirent à des gradients de densité de nanoparticules en 2D car celles-ci sont trop grosses pour diffuser au sein des brosses de polymère. En revanche, avec l'utilisation des particules de plus petit diamètre, ils parviennent à obtenir des structurations en 3D. Ils expliquent également que lorsque la densité de greffage des chaînes devenait trop importante, les particules étaient expulsées de l'interface substrat/film car le système devenait instable. Ceci a abouti à des topographies composées de nano-motifs de dimensions et arrangements spatiaux variés.

Nous avons, lors de cette partie relative à la formation de surfaces à gradients, pu voir qu'il était possible de générer des nanostructurations diverses sur un même substrat. Les différents auteurs utilisent d'une part des silanes pour moduler directement la topographie et d'autre part ces silanes et des brosses de polymère comme gabarits pour contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or.

Conclusion

Les objectifs de cette partie bibliographique étaient d'exposer les différentes possibilités qui permettent de contrôler et moduler la nanostructuration de surface à partir de diverses entités chimiques. Le thème que nous avons choisi de traiter est très vaste et comprend de nombreuses études, nous avons délibérément choisi de nous limiter aux nanostructurations générées sur des substrats de silicium plans car ce sont ces substrats qui ont été utilisés dans la thèse.

Toutes les stratégies permettant d'aboutir à des nano-motifs de surface n'ont pas été discutées. Nous avons focalisé cette étude sur les techniques basées sur le greffage covalent de petites et grosses molécules (silanes et polymères respectivement) et les techniques basées sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or. Nous avons également montré qu'il était possible d'employer ces différentes méthodes sur des surfaces homogènes, c'est-à-dire ayant des propriétés physico-chimiques uniformes sur toute la surface de l'échantillon, et sur des surfaces à gradient, qui présentent des propriétés physico-chimiques variables sur un même échantillon.

Concernant le greffage covalent d'entités chimiques sur des surfaces homogènes, nous avons montré qu'il était possible de moduler les nanostructurations mais que cela ne permettait pas d'aboutir à des arrangements périodiques ou réguliers.

A partir du greffage de petites molécules, les silanes, les différents auteurs contrôlent cette nanostructuration de surface en jouant sur :

- la densité de greffage (temps et procédé de greffage et concentration de silane)
- la température de greffage
- la nature du solvant de greffage
- le mélange de plusieurs silanes

A partir du greffage de polymère par « grafting onto » ou « grafting from », il est possible de contrôler la topographie de surface par l'emploi de :

- brosses d'homopolymère (variation des masses molaires et des fonctionnalisations de chaîne)
- brosses de polymère mixte (variation des masses molaires, de la nature du solvant d'exposition et du pH)
- brosses de copolymère (variation des concentrations de copolymères)

Concernant l'auto-assemblage sur des surfaces homogènes, les morphologies de surfaces obtenues sont plus fines, homogènes, périodiques et variées. C'est à ce titre que cette voie, avec le cas des copolymères à blocs et des nanoparticules métalliques préformées, est aussi largement étudiée dans la littérature.

Les copolymères dibloc peuvent adopter diverses conformations (sphériques, cylindriques, lamellaires ...), différentes orientations (parallèles ou perpendiculaires au substrat) et des arrangements variés (hexagonal compact, désordonné...). Tout ceci permet d'obtenir un grand nombre de nanostructurations. Les plus utilisés concernent le cas des copolymères à blocs PS-b-PMMA, PS-b-PI, PS-b-PVP, PS-b-PEO ou encore PS-b-PLA, c'est-à-dire ceux possédant des chaînes flexibles. Cependant, parmi ces exemples, le PS-b-PMMA est le plus étudié. En masse, les morphologies sont dépendantes du produit χN qui représente le degré de ségrégation (dépend de la masse molaire et de la nature des blocs) et de la fraction volumique en un des deux blocs (cf diagramme théorique). Cependant, en films minces, deux paramètres supplémentaires vont intervenir sur la nanostructuration de surface :

- les interactions développées aux interfaces substrat / film et film / atmosphère. Beaucoup de travaux ont porté sur le contrôle de l'énergie de surface du substrat à travers l'utilisation de silanes, de brosses de polymère ou de motifs chimiques mais également sur le contrôle de l'autre interface à travers l'utilisation de recuits thermiques ou sous vapeur de solvant.

- la commensurabilité, c'est-à-dire l'interdépendance entre la période naturelle du copolymère L_0 et l'épaisseur du film.

D'autres paramètres, comme la nature du solvant de dépôt ou l'application de stimuli externes, peuvent aussi être modulés afin de contrôler les orientations. Tous ces paramètres permettent de générer un très large panel de nanostructurations de surface, c'est-à-dire en deux dimensions. Cependant, certaines applications telles que la lithographie, nécessitent la formation d'un film mince ayant une nanostructuration en 3D. Pour ce faire, une voie d'élaboration de ces films concerne la structuration de copolymères à blocs, l'un desquels est consécutivement dégradé. Les copolymères employés sont nombreux, PS-b-PMMA (dégradation du PMMA par rayonnement UV et élimination par rinçage à l'acide acétique), le PS-b-PI (élimination de PI par ozonolyse), le PS-b-PLA (élimination du PLA par hydrolyse), le PS-b-PEO (élimination du PEO par l'iodure d'hydrogène) et permettent tous d'aboutir à des morphologies variées en 3D.

L'auto-assemblage de nanoparticules métalliques a également été employé pour contrôler la nanostructuration de surface. Cette stratégie est basée sur les interactions électrostatiques et hydrogène qui peuvent se produire entre le substrat (modifié par des silanes ou des brosses de polymères) et les nanoparticules métalliques (fonctionnalisées citrate ou acide carboxylique). En modulant les densités de greffage, il est possible de modifier la densité de nanoparticules déposées sur le substrat et ainsi la nanostructuration.

Nous avons donc vu qu'il était possible de générer un très grand nombre de morphologies par ces différentes méthodes utilisées sur des surfaces homogènes et qu'il était possible de les utiliser sur des surfaces présentant une variation graduelle des propriétés physico-chimiques, que sont les surfaces à gradient.

Pour cela, nous avons tout d'abord exposé les stratégies existantes pour former des gradients d'hydrophobie, c'est-à-dire qui présentent une densité de greffage variable, puis nous avons montré que ces surfaces pouvaient être employées comme gabarit pour contrôler :

- les nanostructurations issues de l'auto-assemblage de copolymères à blocs
- les nano-motifs issus de l'assemblage dirigé de nanoparticules d'or

Cette étude bibliographique a permis de mieux situer le travail de cette thèse qui concerne l'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or sur des surfaces homogènes et à gradient, dont nous avons modulé les énergies de surface à travers l'utilisation de silanes.

Nous aborderons dans la partie qui suit, les matériaux utilisés lors de ces travaux de thèse ainsi que les techniques expérimentales employées pour élaborer et caractériser nos échantillons.

PARTIE B

Matériaux et techniques expérimentales

Introduction	85
Chapitre I Les matériaux	86
I. 1 Le substrat de silicium	86
I. 2 Les silanes	86
I. 2. 1 Silanes porteurs de groupements alkyles	86
I. 2. 2 Silanes porteurs de groupements fluorés	87
I. 2. 3 Silanes porteurs de groupements aminés	87
I. 3 Les agents structurants	88
I. 3. 1 Les copolymères étudiés	88
3.1.1. Polystyrène-bloc-polyméthacrylate de méthyle (PS-b-PMMA)	88
3.1.2. Polystyrène-bloc-polyisoprène (PS-b-PI)	89
I. 3. 2 Solution de nanoparticules d'or	90
Chapitre II Fonctionnalisation des surfaces inorganiques	91
II. 1 Préparation des substrats silicium	91
II. 1. 1 Traitement chimique	91
II. 1. 2 Traitement ozone sous ultraviolets (UVO)	91
II. 2 Procédé de greffage	92
II. 2. 1 Greffage en voie vapeur	92
2.1.1. Pour l'obtention de surfaces présentant des densités de greffage homogènes (silanes chaînes alkyle longues)	92
2.1.2. Pour l'obtention de surfaces présentant des gradients de densité de greffage	93
II. 2. 2 Greffage en voie solvant	93
II. 3 Dépôt des agents structurants	94
II. 3. 1 Dépôt du copolymère à blocs	94
3.1.1. Solution de copolymère déposée	94
3.1.2. « Spin-coating »	94
3.1.3. Recuit thermique	95
II. 3. 2 Dépôt des nanoparticules d'or (NPs d'or)	95
3.2.1. Dispositif expérimental	95
3.2.2. Nettoyage des échantillons après dépôt	96
3.2.3. Essais de reproductibilité	97
Chapitre III Techniques d'analyse	99
III. 1 Mesure des énergies de surface par mouillabilité	99
III. 1. 1 Détermination de l'angle de contact par la méthode de la goutte posée	99
III. 1. 2 Mesure de l'hystérèse	100
III. 1. 3 Calcul de l'énergie de surface	100
1.3.1. Par le modèle de Owens-Wendt	101
1.3.2. Par le modèle de Van Oss	102
III. 1. 4 Mesure du taux de recouvrement de surface	102
III. 2 Analyse chimique de surface	103
III. 2. 1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)	103
III. 2. 2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)	104

III. 3	Analyse morphologique	105
III. 3. 1	Microscopie à force atomique (AFM)	105
III. 3. 2	Microscopie électronique à balayage	107
III. 3. 3	Microscopie optique à champ sombre	107
3.3.1.	Principe	107
3.3.2.	Mesure de la densité de nanoparticules	108
III. 4	Mesure d'épaisseur	108
III. 4. 1	Par ellipsométrie	108
4.1.1.	Principe	108
4.1.2.	Modèle de Cauchy	109
III. 4. 2	Par AFM	110

Introduction

Cette deuxième partie a pour objet de présenter les matériaux ainsi que les techniques expérimentales et d'analyses nous permettant de produire et caractériser les systèmes étudiés. Ces systèmes peuvent être représentés de façon schématique (*Figure B.1*) par un substrat (wafer de silicium), greffé par des chaînes courtes (organosilanes) sur lesquelles un agent structurant (copolymère dibloc ou nanoparticules d'or) est auto-assemblé.

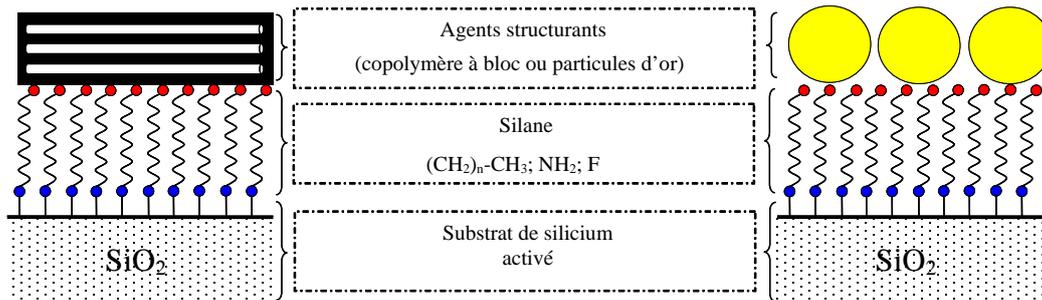


Figure B.1 Représentation schématique des systèmes étudiés

Dans un premier temps, nous décrivons les différents matériaux utilisés : i) les substrats inorganiques que sont les substrats de silicium, ii) les molécules greffées (les silanes) qui permettront de modifier l'énergie de surface de ces substrats et de lier de façon covalente des fonctions spécifiques, ainsi que iii) les entités chimiques déposées que sont les copolymères à blocs et les nanoparticules d'or.

Dans un second temps, nous parlerons de la méthode expérimentale mise en place pour greffer en voie vapeur les molécules de silane, incluant la fonctionnalisation du substrat et la description du dispositif expérimental de greffage ainsi que la méthode de greffage en voie solvant. Nous appréhenderons ensuite les techniques employées pour déposer les agents structurants, à savoir les copolymères à blocs et les nanoparticules d'or.

Dans une troisième partie, nous verrons les techniques d'analyses utilisées pour caractériser les propriétés chimiques et structurales des échantillons.

Chapitre I Les matériaux

I. 1 Le substrat de silicium

Les substrats de silicium sont fournis par la société WACKER-CHEMITRONIC GmbH sous la forme de disques de 100 mm de diamètre et de $525 \pm 15 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les échantillons sont découpés à l'aide d'un couteau diamant aux dimensions désirées. Ils présentent une face polie, d'orientation $\langle 100 \rangle$, dopés p par l'élément bore.

Les substrats de silicium sont, au contact de l'atmosphère, recouverts d'une fine couche de SiO_2 correspondant à l'oxyde natif. Cet oxyde sera modifié par traitement UVO ou solution piranha pour accroître la proportion de groupements silanol (Si-OH) représentant les sites potentiels de greffage. Ces traitements permettent également d'éliminer d'éventuelles contaminations organiques. Ces substrats de silicium sont des surfaces modèles, largement étudiées et utilisées dans la littérature ainsi que dans l'industrie micro-électronique. Ils présentent une rugosité inférieure au nanomètre et sont réfléchissants ce qui facilite la caractérisation de surface (Microscopie à Force Atomique et éllipsométrie). Ceci a motivé notre choix pour ce substrat.

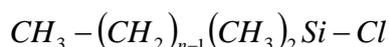
I. 2 Les silanes

Le greffage de silane est, comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique, un moyen pertinent pour contrôler l'énergie de surface de nos substrats et fixer des fonctionnalités particulières. Notre choix s'est porté sur trois silanes de fonctionnalisation différente, porteurs de groupements alkyles, aminés ou fluorés.

Ils ont tous été fournis par la société ABCR.

I. 2. 1 Silanes porteurs de groupements alkyles

Il s'agit de chlorosilane d'alkyle permettant de contrôler l'énergie de surface des substrats, avant dépôt de copolymère à bloc PS-b-PMMA, de formule générique :



Les propriétés des différents silanes considérés sont consignées dans le *Tableau B.1*

Silane	Notation	Etat à temp ambiante	ρ (g.cm ⁻³)	M (g/mol)	Temp fusion (°C)	Temp ébullition (°C)
CH ₃ (CH ₂) ₁₇ (CH ₃) ₂ SiCl	C18	Solide	0,930	347,10	27-30	159 (pour 0,1 mmHg)
CH ₃ (CH ₂) ₉ (CH ₃) ₂ SiCl	C10	Liquide	0,950	234,88	< T _{amb}	98 (pour 2 mmHg)
CH ₃ (CH ₂) ₇ (CH ₃) ₂ SiCl	C8	Liquide	0,794	206,83	< T _{amb}	222

Tableau B.1 Caractéristiques des diméthylmonochlorosilanes d'octadécyle, de décyle et d'octyle

I. 2. 2 Silanes porteurs de groupements fluorés

Le diméthylchlorosilane d'hexylfluoré a été choisi en vue d'introduire un marqueur, au sein des monocouches greffées alkyle, plus facilement repérable par les techniques d'analyses physico-chimiques comme le XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) et de formule :



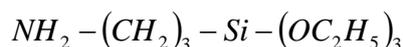
Pour des raisons de simplicité, nous parlerons de ce silane comme étant le « silane fluoré » dans la suite de ce manuscrit et ses caractéristiques sont présentées dans le *Tableau B.2*.

Silane	Notation	Etat à temp ambiante	ρ (g.cm ⁻³)	M (g/mol)	Temp fusion (°C)	Temp ébullition (°C)
CF ₃ (CF ₂) ₅ (CH ₂) ₂ (CH ₃) ₂ SiCl	Silane fluoré	Liquide	1,47	440,7	< T _{amb}	189

Tableau B.2 Caractéristiques du silane fluoré

I. 2. 3 Silanes porteurs de groupements aminés

Le choix s'est porté sur un triéthoxysilane d'aminopropyle (APTES) de structure chimique :



Les caractéristiques de ce silane aminé sont présentées dans le *Tableau B.3*.

Silane	Notation	Etat à temp ambiante	ρ (g.cm ⁻³)	M (g/mol)	Temp fusion (°C)	Temp ébullition (°C)
H ₂ N(CH ₂) ₃ Si(OC ₂ H ₅) ₃	APTES	Liquide	0,95	221,37	< T _{amb}	122 (pour 30 mmHg)

Tableau B.3 Caractéristiques du triéthoxysilane d'aminopropyle

I. 3 Les agents structurants

I. 3. 1 Les copolymères étudiés

3.1.1. Polystyrène-bloc-polyméthacrylate de méthyle (PS-b-PMMA)

Ce copolymère à bloc poly(styrène-bloc-méthacrylate de méthyle) (PS-b-PMMA) fourni par Polymer Source Inc. a été synthétisé par polymérisation anionique en présence d'un potassium de cumyl en tant qu'amorceur et de chlorure de lithium (*Figure B.2*).

Il est asymétrique et présente un indice de polymolécularité de 1,07 et des masses molaires de 57000 g/mol pour le bloc PS et 25000 g/mol pour le bloc PMMA.

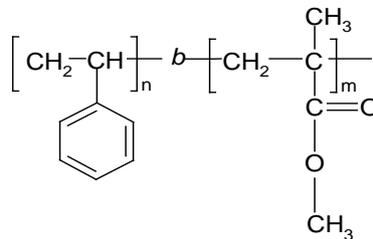


Figure B.2 Structure chimique du copolymère dibloc PS-b-PMMA

Comme nous l'avons vu dans le chapitre bibliographique concernant les copolymères dibloc, la morphologie des nanodomains dépend de la fraction volumique en PMMA (f_{PMMA}) et du produit $\chi_{PS,PMMA}N$ qui représente le degré de ségrégation entre les blocs.

On peut, en tenant compte des masses molaires des unités de répétition ($M_{PS} = 104$ g/mol et $M_{PMMA} = 100$ g/mol) et des blocs ($M_{blocPS} = 57000$ g/mol et $M_{blocPMMA} = 25000$ g/mol), calculer les degrés de polymérisation de chaque bloc ($N_{PS} = 548$ et $N_{PMMA} = 250$) et obtenir ainsi le degré de polymérisation total $N_{PS-b-PMMA} = \mathbf{798}$.

Connaissant les densités du PS et PMMA ($d_{PS} = 1,05$ et $d_{PMMA} = 1,18$ pour des conditions normales de pression et température), on peut également calculer la fraction volumique $f_{PMMA} = \mathbf{0,28}$.

A partir de la température de recuit (170°C) et de l'équation B.1 donnée par Russell *et coll*¹,

$$\chi_{PS,PMMA} = (0,028 \pm 0,002) + \frac{(3,9 + 0,6)}{T} \quad \text{Équation B.1}$$

¹ T. P. Russell, R. P. Hjlem, P. A. Seeger, *Macromolecules*, **1990**, 23, 890

on peut parvenir à la valeur du $\chi_{PS,PMMA} = 0,041$ d'où le produit $\chi_{PS,PMMA}N = 37,8$.

D'après le diagramme de phase théorique du copolymère dibloc PS-b-PMMA, notre copolymère, avec ces caractéristiques, se structure donc en cylindres de PMMA dans une matrice de PS (*Figure B.3*).

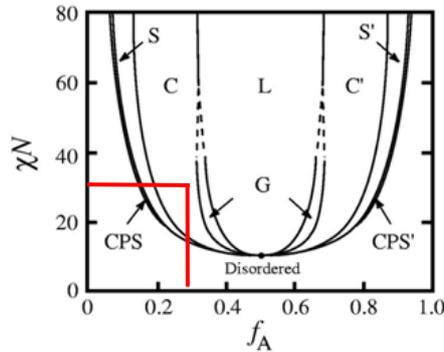


Figure B.3 Diagramme de phase théorique du copolymère dibloc flexible sur lequel nous avons reporté les valeurs de f_{PMMA} et $\chi_{PS,PMMA}N$ de notre copolymère PS-b-PMMA

Connaissant la valeur de ces différents paramètres et celle des longueurs des segments statistiques du PS et du PMMA ($a_{PS} = 0,68$)² et ($a_{PMMA} = 0,74$)³, on peut déterminer, à partir des *Equations B.2* et *B.3*, la périodicité naturelle du copolymère **$L_o = 36,2$ nm**.

$$L_o = 2 \cdot \left(\frac{1}{3} \sqrt{\frac{\chi_{PS,PMMA}}{6}} \right)^{1/3} \cdot N^{2/3} \cdot a \quad \text{Équation B.2}$$

$$a = \left(f_{PMMA} \cdot a_{PMMA}^2 + (1 - f_{PMMA}) \cdot a_{PS}^2 \right)^{1/2} \quad \text{Équation B.3}$$

3.1.2. Polystyrène-bloc-polyisoprène (PS-b-PI)

Ce copolymère à blocs poly(styrène-bloc-isoprène) (PS-b-PI) fourni par Polymer Source Inc. a été synthétisé par polymérisation anionique (*Figure B.4*).

Il est également asymétrique et présente un indice de polydispersité de 1,08 et des masses molaires de 106000 g/mol pour le bloc PS et 35100 g/mol pour le bloc PI.

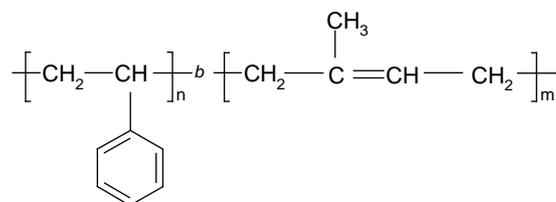


Figure B.4 Structure chimique du copolymère dibloc PS-b-PI

² D. G. Ballard, G. D. Wignall, J. Schelten, *J. Eur. Polym.*, **1973**, 9, 965

³ T. P. Russel, R. P. Hjelm, P. A. Seeger, *Macromolecules*, **1990**, 23, 890

De façon identique au copolymère PS-*b*-PMMA, on peut calculer le degré de polymérisation du copolymère $N_{\text{PS-}b\text{-PI}} = 1535$, le degré de ségrégation entre les blocs PS et PI $\chi_{\text{PS,PI}}N = 91,7$ et la fraction volumique en PI $f_{\text{PI}} = 0,34$ en connaissant les masses molaires des unités de répétition ($M_{\text{PS}} = 104 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{PI}} = 68 \text{ g/mol}$), des blocs ($M_{\text{blocPS}} = 106000 \text{ g/mol}$ et $M_{\text{blocPI}} = 35100 \text{ g/mol}$), ainsi que les densités du PS et PI ($d_{\text{PS}} = 1,05$ et $d_{\text{PI}} = 0,681$ pour des conditions normales de pression et température).

D'après le diagramme de phase expérimental du PS-*b*-PI⁴ (Figure B.5), le copolymère que l'on utilise, se structure en cylindres de PI dans une matrice de PS.

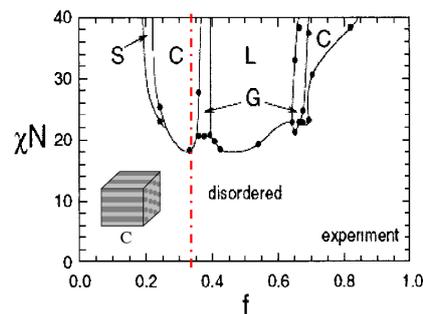


Figure B.5 Diagramme expérimental du copolymère dibloc PS-*b*-PI [4]

I. 3. 2 Solution de nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or en solution ont été fournies par BBI International. Ces dernières possèdent un diamètre de 100 nm et la solution mère présente une concentration de $5,6 \cdot 10^9$ particules/mL. De part le procédé de synthèse, elles sont enrobées de ligands citrate. Ceci permet d'assurer leur stabilité en solution dans de l'eau désionisée (eau DI). Les nanoparticules sont donc chargées négativement lorsque le pH est supérieur au pK_a de l'acide. La dispersion en taille de ces particules d'or de 100 nm de diamètre donnée par le fabricant est inférieure à 8%. Statistiquement, on peut donc avoir dans la solution commerciale des nanoparticules ayant des dimensions ou des géométries légèrement variables (cas de nanoparticules facettées).

⁴ F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Phys. Today*, **1999**, 52, 32

Chapitre II Fonctionnalisation des surfaces inorganiques

II. 1 Préparation des substrats silicium

Les substrats de silicium présentent une couche d'oxyde natif générée spontanément au contact de l'atmosphère. Cette couche doit être nettoyée pour éliminer les contaminants organiques et activée pour permettre le greffage covalent de molécules de silane. Pour ce faire, deux traitements ont été employés.

II. 1. 1 Traitement chimique

La solution piranha utilisée comme traitement chimique est un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Elle est utilisée pour, d'une part, nettoyer le substrat de ses contaminants organiques et d'autre part, du fait qu'elle présente un pouvoir oxydant important, elle permet d'hydroxyler la surface pour former des fonctions silanol (Si-OH). Ces fonctions silanol, présentes en extrême surface des substrats de silicium, confèrent une hydrophilie importante ainsi que la présence de sites réactifs modifiables par des réactions d'hydrolyse-condensation.

Nous réalisons, pour obtenir des résultats cohérents, une activation de 3h dans la solution piranha portée à 110 °C. Après ce traitement, les substrats sont rincés à l'eau désionisée puis séchés sous un flux d'azote.

II. 1. 2 Traitement ozone sous ultraviolets (UVO)

Ce traitement d'ozonolyse (UVO) est un procédé d'oxydation photosensible dans lequel les molécules de contaminants (résines, graisses de la peau humaine, résidus de solvants, huiles silicone) sont dissociées après absorption de rayonnements ultraviolets (UV). Ce traitement entraîne également l'activation de fonctions silanol.

L'oxygène atomique est simultanément généré lorsque l'oxygène moléculaire est dissocié sous la longueur d'onde de 184,9 nm et l'ozone sous celle de 253,7 nm. Le rayonnement UV à 253,7 nm est également absorbé par la plupart des hydrocarbures. Les produits de dissociation issus des molécules de contaminants réagissent avec l'oxygène atomique et forment des fragments volatils qui désorbent de la surface. Par conséquent,

lorsque les deux longueurs d'ondes UV sont présentes, l'oxygène atomique est continuellement généré, et l'ozone est constamment formé et détruit.

De façon similaire au traitement chimique, ce procédé UVO, grâce au fort pouvoir oxydant de l'oxygène (ou de l'ozone), donne lieu à la formation de groupements silanol en extrême surface de nos substrats.

Le temps de traitement utilisé (1 heure), plus court que celui du traitement chimique, pour une efficacité comparable, est un gain de temps. De plus, le traitement UVO évite la manipulation de produits corrosifs comme l'acide sulfurique ou le peroxyde d'hydrogène. Les substrats activés sous UVO ne nécessitent pas d'étape supplémentaire de rinçage ou de séchage.

II. 2 Procédé de greffage

II. 2. 1 Greffage en voie vapeur

2.1.1. Pour l'obtention de surfaces présentant des densités de greffage homogènes (silanes chaînes alkyle longues)

Le dispositif est composé d'une boîte de Pétri en verre qui constitue une enceinte de confinement. A l'intérieur de celle-ci, le substrat de silicium activé après traitement UVO ou chimique est placé à l'aide d'un adhésif téflonné, entouré de quatre capsules DSC (30 μ L) servant de réservoirs pour le silane. Le silane utilisé est le diméthylchlorosilane d'octadécyle greffé à la température de 60 °C. Cette température a été choisie car d'une part, le silane est solide à température ambiante et d'autre part, sa pression de vapeur saturante, à pression atmosphérique, est trop faible et donc les temps de greffages seraient trop importants pour des températures inférieures. Comme nous le verrons dans la *Partie C*, le temps de greffage est un paramètre expérimental important qui nous permet de modifier l'énergie de surface du substrat de façon contrôlée et reproductible.

Après greffage, une étape de lavage dans du toluène pur pendant 10 minutes aux ultrasons est nécessaire pour éliminer les molécules de silane physisorbées puis l'échantillon est rincé à l'acétone pur et séché sous un flux d'azote.

2.1.2. Pour l'obtention de surfaces présentant des gradients de densité de greffage

Le dispositif expérimental est également composé d'une boîte de Pétri en verre qui constitue l'enceinte de confinement. A l'intérieur de celle-ci, de manière identique au dispositif de greffage de surfaces homogènes, le substrat de silicium préalablement activé est placé sur un adhésif téfloné. La différence réside en une vaporisation latérale, à pression atmosphérique, libérée par une seule capsule DSC disposée sur un bord du substrat. Différents silanes avec des longueurs de chaîne alkyle variables de 8 à 18 atomes de carbone sont greffés à des températures comprises entre 15 et 110 °C en fonction des caractéristiques du silane et du gradient que l'on désire obtenir.

Après greffage, une étape de nettoyage dans du toluène pur durant 10 minutes aux ultrasons suivie d'une étape de rinçage à l'acétone pure et de séchage sous flux d'azote est réalisée.

II. 2. 2 Greffage en voie solvant

Le greffage de silane APTES, servant de sonde d'accroche spécifique des nanoparticules d'or, a été réalisé selon le protocole développé par le LAAS. Il a été employé pour générer des surfaces homogènes mono (uniquement silane APTES) et bi-composant (silanes C18/APTES) et des surfaces à gradients bi-composant (silanes C18/APTES et C10/APTES).

Dans le cas des substrats homogènes mono-composant, un substrat de silicium de 10x10 mm² est d'abord traité par ozone durant 60 minutes. Une fois activé, ce dernier est placé dans un ballon qui est ensuite conditionné sous azote et fermé de façon hermétique avec un septum. Ensuite, 47,5 mL d'éthanol pur, 2,5 mL d'eau désionisée et 0,5 mL d'APTES sont introduits à l'aide de seringues. Après agitation manuelle et greffage durant 15 minutes, le substrat est nettoyé pendant 15 minutes dans de l'éthanol pur sous ultrasons puis rincé à l'acétone et séché sous azote.

Dans le cas des substrats homogènes et à gradients bi-composant, l'APTES est employé pour réaliser un post-remplissage. Dans un premier temps, un silane alkyle est greffé de façon homogène ou graduelle sur un substrat de silicium (protocole détaillé *paragraphe 2.1.1*). Le substrat ainsi préfonctionnalisé est placé en l'état dans un ballon puis conditionné sous azote. Le protocole de greffage de l'APTES en voie solvant (47,5 mL d'éthanol pur, 2,5 mL d'eau désionisée et 0,5 mL d'APTES) est utilisé pour faire réagir les fonctions silanol

restées libres avec les molécules du silane aminé. Il subit alors un nettoyage de 15 minutes aux ultrasons dans de l'éthanol pur, est rincé à l'acétone puis séché sous un flux d'azote.

II. 3 Dépôt des agents structurants

II. 3. 1 Dépôt du copolymère à blocs

3.1.1. Solution de copolymère déposée

Le copolymère est déposé en solution dans du toluène pour le PS-b-PMMA ou dans la méthyl éthyl cétone (MEK) pour le PS-b-PI. Une masse connue de copolymère est introduite dans une fiole jaugée puis un volume de solvant est ajouté de façon à obtenir la concentration voulue, variable entre 0,5 et 10 % massique.

3.1.2. « Spin-coating »

Le dépôt est réalisé à l'aide de la technique du spin-coating schématisée sur la *Figure B.6*. C'est un procédé généralement utilisé pour former des films uniformes sur un substrat plan. Le substrat de silicium est posé et maintenu par aspiration sur un plateau tournant. Un excès de solution (5 μ L) de copolymère dibloc est déposé sur le substrat de silicium (dimensions 10x10 mm²) qui tourne à grande vitesse. Ceci permet de répartir de façon homogène la matière, à l'aide de la force centrifuge, ainsi que d'évacuer l'excès de solution. Après évaporation du solvant, un film dont l'épaisseur est homogène est alors obtenu sur le substrat. En jouant sur les paramètres tels que la vitesse et le temps de rotation ou encore la concentration de copolymère dans la solution, cette épaisseur de film peut être ajustée.

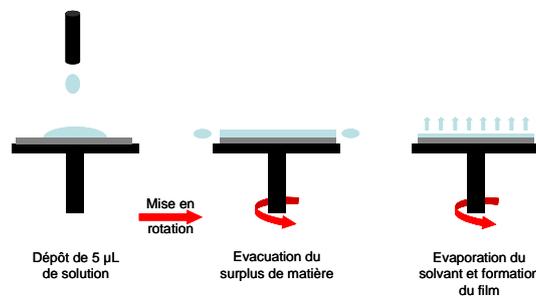


Figure B.6 Illustration du procédé de dépôt par spin-coating

Les paramètres de spin-coating seront fixés tout au long de l'étude pour un copolymère donné (*Tableau B.4*).

Copolymère à bloc	Solvant	Vitesse de rotation (tour/minute)	Temps de rotation (seconde)
PS-b-PMMA	Toluène	2500	30
PS-b-PI	Méthyléthylcétone	2800	30

Tableau B.4 Paramètres de spin-coating en fonction du copolymère déposé

Afin de modifier l'épaisseur des films de copolymères dibloc, seule la concentration en copolymère dans la solution a été modulée tout en gardant les paramètres de spin-coating constants.

3.1.3. Recuit thermique

La réorganisation structurale et l'équilibre thermodynamique des films de copolymère à blocs peuvent être obtenus par recuit thermique. Il est nécessaire de se placer à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux polymères (environ 100 °C pour le PMMA et le PS) afin de permettre la mobilité des chaînes et ainsi la réorganisation structurale. Pour ceci, les échantillons sont placés dans une étuve à température ambiante puis chauffés jusqu'à 170 °C pendant 40 heures, sous vide primaire afin d'éviter l'oxydation thermique du polymère.

II. 3. 2 Dépôt des nanoparticules d'or (NPs d'or)

3.2.1. Dispositif expérimental

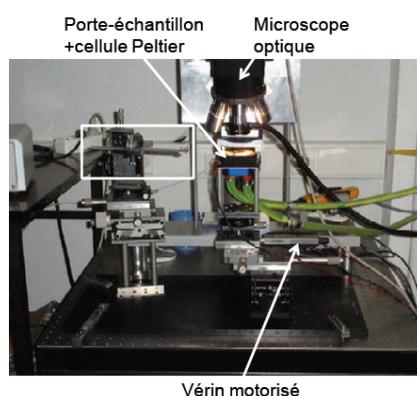


Figure B.7 Photographie de la partie expérimentale du système d'assemblage d'objets par effet capillaire et convectif dirigé par des structurations de surface dite « d'accueil » [5]

⁵ M. Geneviève: *Assemblage dirigé d'objets à partir de solutions colloïdales*, Toulouse, Université Paul Sabatier, 2009

Le principe du système d'assemblage dirigé d'objets par effet capillaire et convectif est simple (*Figure B.7*). Reposant sur une surface solide, une goutte de solution contenant des NPs d'or est écrasée par une spatule de verre. La surface d'accueil peut se mouvoir par rapport à la lamelle de verre grâce à un vérin motorisé et piloté par ordinateur.

Une table de travail d'optique antivibratoire supporte l'ensemble du montage expérimental : le porte échantillon, le support de la lamelle de verre, et enfin le microscope optique. Elle repose sur quatre pneumatiques permettant une très bonne isolation des vibrations du sol. La température du porte échantillon est réglée grâce à un plan Pelletier contrôlé par un régulateur PID (Proportional–Integral–Derivative). Un système informatique permet de détecter et de suivre en temps réel le front du ménisque, de contrôler les déplacements de l'échantillon et enfin d'enregistrer des paramètres environnementaux comme la température ou l'humidité relative durant les expérimentations.

3.2.2. Nettoyage des échantillons après dépôt

Deux étapes de nettoyage ont été mises en œuvre pour chaque échantillon : un premier rinçage dynamique à l'eau désionisée et un second lavage aux ultrasons durant 2 minutes dans de l'eau désionisée. Afin de mettre en place ce protocole, des mesures de densité (protocole de mesure des densités détaillé *chapitre 3, paragraphe III.3.3* de cette partie expérimentale) ont été effectuées après dépôt sur un échantillon dont la SAM est mixte C18/APTES. Une image de microscopie à champ sombre caractéristique de chaque étape est présentée sur la *Figure B.8*, ainsi que les densités de NPs correspondantes.

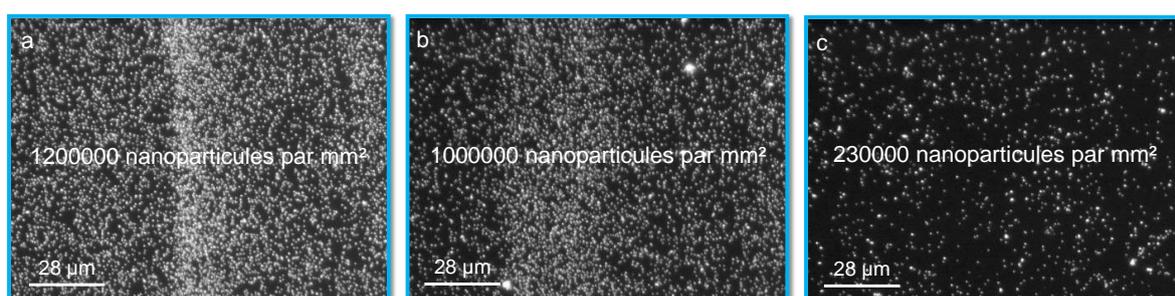


Figure B.8 Images de microscopie à champ sombre (objectif x50) et densités correspondantes après dépôt de NPs d'or par assemblage capillaire convectif dirigé sur un échantillon composé d'une SAM mixte C18/APTES (a) avant rinçage dynamique à l'eau désionisée, (b) après rinçage dynamique et (c) après nettoyage aux ultrasons.

On peut voir qu'avant rinçage à l'eau désionisée, la densité est de 1200000 nanoparticules par mm^2 (*Figure B.8 a*). Après rinçage dynamique, on descend à une densité de 1000000 de nanoparticules par mm^2 (*Figure B.8 b*) et après nettoyage aux ultrasons on tombe à un peu plus de 200000 nanoparticules par mm^2 (*Figure B.8 c*). Il semblerait donc que

l'on enlève entre 16 et 17 % des billes avec le rinçage dynamique et plus de 80% des nanoparticules avec le lavage aux ultrasons.

Ces substrats devant ultérieurement servir de masque de gravure, ils vont subir différents traitements tels que des nettoyages et des traitements plasma. Il s'avère donc nécessaire que la nanostructuration soit suffisamment robuste pour résister. Nous avons donc choisi de mesurer les densités de NPs après le nettoyage le plus drastique, i.e. aux ultrasons, même si le nombre est fortement diminué. Tous les échantillons présentés ci-après ont subi les mêmes étapes de nettoyage.

3.2.3. Essais de reproductibilité

Plusieurs dépôts de NPs d'or par assemblage capillaire convectif dirigé ont été réalisés sur des échantillons identiques afin de mettre en avant la reproductibilité de cette méthode. Pour cela, deux échantillons de 10x10 mm² ont été engendrés (protocoles de greffage en voie vapeur, en voie solvant et de dépôt identiques). Ces échantillons présentent un gradient bi-composant en silanes C18/APTES. Leur caractérisation par mesure des propriétés de mouillabilité, ToF-SIMS et AFM sera détaillée dans la *Partie E* de ce manuscrit. Après dépôt des NPs d'or, la densité de ces nanoparticules est mesurée en fonction de la position sur le substrat et est présentée, pour les deux échantillons, en fonction de la position sur le substrat sur la *Figure B.9*.

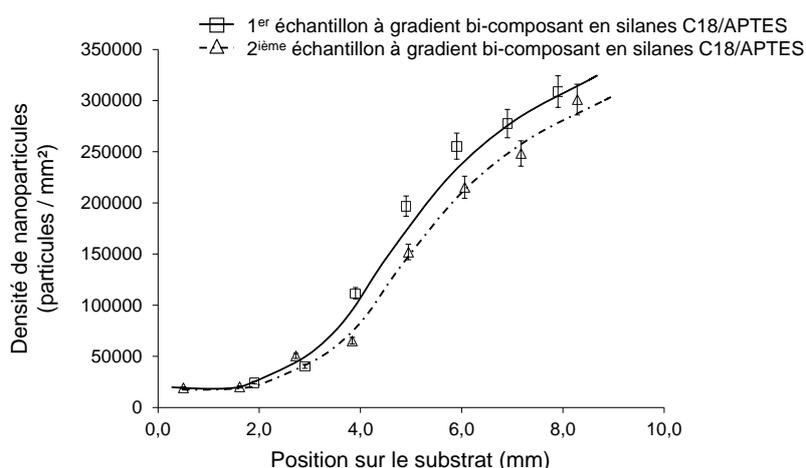


Figure B.9 Comparaison des valeurs de densité de NPs d'or en fonction de la position sur le substrat pour deux échantillons à gradient bi-composant de silane C18/APTES de 10x10 mm².

Il est alors possible de constater que les allures ainsi que les valeurs minimales et maximales de ces densités sont très proches.

Ces essais de reproductibilité ont également été réalisés sur des échantillons à gradient bi-composant en silanes C10/APTES de 30x10 mm². Une fois les valeurs des densités de nanoparticules en fonction de la position sur le substrat reportées *Figure B.10*, il est également possible de constater des allures, des densités maximales et des densités minimales identiques pour les deux échantillons.

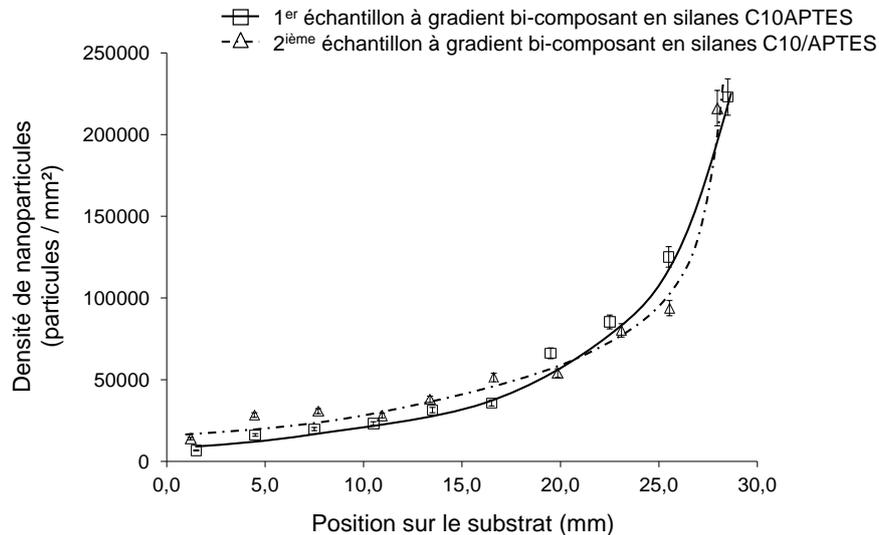


Figure B.10 Comparaison des valeurs de densité de nanoparticules d'or en fonction de la position sur le substrat pour deux échantillons à gradients bi-composant de silane C10/APTES de 30x10 mm².

Ces différents essais permettent de mettre en exergue une bonne reproductibilité pour des échantillons de dimensions variées (10x10 ou 30x10 mm²) et greffés à partir de silanes alkyle de nature différente (silane C18 ou C10). Ceci montre que non seulement la méthode de dépôt mais également les méthodes de greffage permettant de générer des gradients bi-composant sont flexibles et reproductibles.

Chapitre III Techniques d'analyse

III. 1 Mesure des énergies de surface par mouillabilité

III. 1. 1 Détermination de l'angle de contact par la méthode de la goutte posée

Les angles de contact sont mesurés à l'aide d'un appareil GBX Digidrop Contact Angle Meter équipé d'une camera CDD2/300. Les angles reportés correspondent à une moyenne d'au moins 6 gouttes déposées à 6 endroits différents d'un échantillon. La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface par mouillabilité. La méthode consiste à mesurer l'angle de la tangente du profil d'une goutte déposée sur le substrat, avec la surface du substrat. Elle permet de mesurer l'énergie de surface du solide et de discriminer la nature polaire ou apolaire de ce dernier. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Les substrats de silicium activés, les silanes ainsi que les blocs PS et PMMA du copolymère PS-b-PMMA présentent des énergies de surface différentes. Cette technique nous permet donc de déterminer la qualité du procédé d'activation des substrats, la densité de greffage de silane et nous permet également de différencier les blocs PS et PMMA. Cependant, de part les dimensions des gouttes déposées, cette méthode présente une résolution latérale de l'ordre du millimètre.

Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'une microseringue sur la surface plane de l'échantillon. L'angle de contact est mesuré à partir des dimensions de la goutte (hauteur et diamètre) et de l'Equation B.4 :

$$\theta = 2\arctg\left(\frac{2h}{D}\right) \quad \text{Équation B.4}$$

Où h représente la hauteur de la goutte et D le diamètre du cercle de contact liquide-solide (Figure B.11).

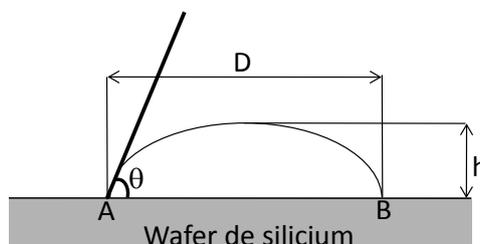


Figure B.11 Détermination de l'angle de contact par la mesure de la hauteur H et du diamètre D de la goutte

L'eau est utilisée comme liquide sonde polaire qui permet de déduire le caractère hydrophobe (grand angle, faible énergie de surface) ou hydrophile (petit angle, grande énergie de surface) de la surface mais également la composante non dispersive de l'énergie de surface. Le diiodométhane, le glycérol et l' α -bromonaphtalène sont utilisés en tant que liquides sonde dispersifs permettant de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface. La somme de la composante non dispersive et de la composante dispersive donne la valeur de l'énergie de surface dans la théorie de Owens-Wendt.

III. 1. 2 Mesure de l'hystérèse

Lorsque l'on mesure l'angle à l'avancée et l'angle au retrait d'un liquide sur un solide, la différence observée est appelée hystérèse de mouillage.

L'hystérèse est mesurée en augmentant puis diminuant, par étapes successives, le volume de la goutte et en mesurant les angles au mouillage et au démouillage correspondants. A chaque étape, la mesure est validée si le déplacement simultané des points triples (A et B *Figure B.12*) permet de conserver la symétrie de la goutte, que ce soit à l'avancée ou au retrait. Il est cependant difficile d'obtenir des valeurs reproductibles et l'interprétation des résultats est délicate car plusieurs facteurs interviennent dans la modification de cette hystérèse de mouillage. Comme rapporté par Good,⁶ de nombreux paramètres peuvent être à l'origine d'une hystérèse non nulle, comme une rugosité non nulle, une hétérogénéité de surface due à un greffage chimique non homogène, la diffusion du liquide sonde, le gonflement et/ou la réorientation des entités chimiques présentes en extrême surface...

Même si la mesure reste délicate, ces hystérèses de mouillage sont pertinentes pour comprendre la structure des couches greffées.

III. 1. 3 Calcul de l'énergie de surface

La détermination de l'énergie libre de surface d'un solide à partir des mesures d'angles de contact est basée sur la relation d'Young⁷ (*Equation B.5*) :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad \text{Équation B.5}$$

qui relie l'angle de contact θ avec les tensions interfaciales au point triple (A et B). La forme d'une goutte à la surface d'un solide est régie par ces interactions interfaciales (*Figure B.12*) :

⁶ R. J. Good., *Surface and Colloid Sci*, **1979**, Ed. Good, R. R, Stromberg, 11, 1

⁷ T. Young, *Philos. Trans. R. Soc.*, **1805**, 95, 65

- La tension interfaciale solide-liquide γ_{SL}
- La tension interfaciale solide-vapeur γ_{SV} (γ_S)
- La tension interfaciale liquide-vapeur γ_{LV} (γ_L)

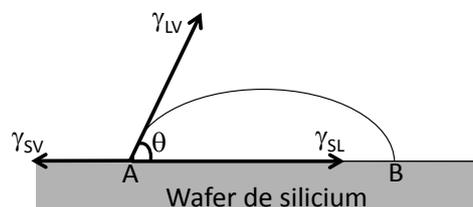


Figure B.12 Illustration des différentes interactions interfaciales γ_{SL} , γ_{SV} et γ_{LV}

Différentes méthodes de calcul de l'énergie de surface d'un solide sont proposées dans la littérature. Nous ne parlerons ici que de celles basées sur des modèles théoriques d'interactions moléculaires, c'est-à-dire basées sur la décomposition de l'énergie totale en différents types d'interaction. Les modèles d'Owens-Wendt⁸ ou de Van Oss-Good-Chaudhury⁹ considèrent que le travail développé à une interface résulte de la somme des contributions dues aux différents types d'interactions agissant entre les 2 phases.

Dans un premier temps, nous avons utilisé le modèle d'Owens-Wendt pour déterminer les énergies de surface des substrats.

1.3.1. Par le modèle de Owens-Wendt

Dans ce modèle, on considère que l'énergie de surface s'exprime sous la forme (Equation B.6) :

$$\gamma_S = \gamma_S^d + \gamma_S^p \quad \text{Équation B.6}$$

dans laquelle :

- γ_S^d composante dispersive (interactions de London)
- γ_S^p composante polaire (ou non-dispersive : interactions de Debye, Keesom et liaisons hydrogène)

L'Equation B.7 reliant les composantes à l'angle de contact s'écrit alors :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{\gamma_S^d} \sqrt{\gamma_L^d} + 2\sqrt{\gamma_S^p} \sqrt{\gamma_L^p} \quad \text{Équation B.7}$$

⁸ D. K. Owens, R. C. Wendt *J. Applied Polymer Science*, **1969**, 13, 1741

⁹ C. J. Van Oss., R. J. Good., M. K. Chaudhury. *Langmuir*, **1988**, 4, 884

Dans ce modèle il est nécessaire de déposer deux liquides sondes différents pour obtenir l'énergie de surface. Toutefois une approximation est faite sur le terme polaire (non dispersif) en considérant qu'il est la moyenne géométrique de γ_S^p et de γ_L^p . Cette approximation ne permettant pas de rendre compte précisément du comportement des polymères polaires, nous nous sommes donc orientés vers le modèle de Van-Oss.

1.3.2. Par le modèle de Van Oss

Dans le modèle de Good Van Oss, l'énergie de surface s'écrit (*Equation B.8*)

$$\gamma_S = \gamma_S^d + 2\sqrt{\gamma_S^+ \gamma_S^-} \quad \text{Équation B.8}$$

avec :

- γ_S^d composante dispersive (interaction dipôle-dipôle)
- γ_S^+ , γ_S^- composantes polaires (composante acide + basique)

La relation entre les composantes de l'énergie de surface du solide, celles du liquide et l'angle de contact de la goutte s'écrit (*Equation B.9*) :

$$\gamma_L(1 + \cos \theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_S^d \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_L^+ \gamma_S^-}\right) \quad \text{Équation B.9}$$

En déposant une goutte de 3 liquides différents dont les composantes dispersives et polaires sont connues, on peut obtenir l'énergie de surface du solide.

Le *Tableau B.5* donne les valeurs des différentes composantes des liquides utilisés durant ce travail de thèse pour la mesure de l'énergie de surface.

Liquides	γ_L (mJ/m ²)	γ_L^d (mJ/m ²)	γ_L^p (mJ/m ²)	γ_L^{p+} (mJ/m ²)	γ_L^{p-} (mJ/m ²)
Eau	72.8	21.8	51	25.5	25.5
Glycérol	64.0	34.0	30.0	3.92	57.4
a-Bromonaphtalène	44.4	44.4	≈0	0	0
Diiodométhane	50.8	50.8	0	0	0

Tableau B.5 Différentes composantes des énergies de surface des liquides sondes utilisés.

III. 1. 4 Mesure du taux de recouvrement de surface

Le taux de recouvrement de la surface (« surface coverage » dans la littérature anglo-saxonne) a été calculé à partir des équations modifiées de Cassie-Baxter (*Equations B.10 et*

B.11). Elles permettent de corréler l'angle de contact expérimental et le taux de recouvrement :

$$[1+\cos(\theta_{\text{obs}})]^2 = f_1 [1+\cos(\theta_1)]^2 + f_2 [1+\cos(\theta_2)]^2 \quad \text{Équation B.10}$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad \text{Équation B.11}$$

La surface est considérée comme étant un mélange entre le silane greffé de façon covalente, le diméthylchlorosilane d'octadécyle, et les groupements silanol présents à la surface du substrat de silicium. Pour un greffage maximal de silane C18 ($f_1 = 1$), on obtient expérimentalement un angle de contact avec l'eau de $\theta_1=106.8^\circ$ tandis qu'une surface composée uniquement de groupement OH ($f_2 = 1$) présente un angle de contact avec l'eau de $\theta_2=1.7^\circ$. On suppose que θ_1 est l'angle maximal que l'on peut atteindre et θ_2 est la valeur mesurée immédiatement après activation du substrat par traitement chimique ou UVO.

III. 2 Analyse chimique de surface

III. 2. 1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Les analyses XPS ont été réalisées sur un spectromètre AXIS ULTRA^{DLD} de KRATOS ANALYTICAL. Ce spectromètre est équipé d'une source de rayons X Al monochromatisée (1486.6 eV). La pression dans la chambre est inférieure à 10^{-9} - 10^{-10} torr avant que les données ne soient collectées et le voltage et le courant de l'anode sont respectivement de 15 kV et 3 mA. L'énergie de passage est fixée à 40 eV.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) permet d'obtenir la composition chimique d'une surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm. Tous les éléments sauf l'hydrogène et l'hélium sont détectables. La spectroscopie XPS présente, dans nos conditions d'analyse, une profondeur sondée constante de l'ordre de 10 nm. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'aire de chacun des signaux. L'identification de l'état chimique d'un élément peut être obtenue à partir de la mesure exacte de la position des pics et de leur séparation en énergie.

L'interaction de photons d'une source X avec la matière rend instable les atomes qui la composent. Cet apport d'énergie, pour peu qu'il soit suffisant, permet aux électrons qui gravitent autour du noyau de rompre l'attraction qui les maintient sur leurs orbitales. Ils quittent alors l'atome avec une énergie cinétique E_c . Propulsés dans la matière, ils parcourent une distance qui est fonction de cette énergie et du matériau dans lequel ils évoluent. Si leur

énergie est suffisante, certains électrons atteignent la surface, sont extraits du matériau et passent dans le vide. Les électrons émis sont collectés et comptés en fonction de leurs énergies cinétiques. La relation $E_I = h\nu - E_c - W_{\text{travail de sortie}}$ permet de déterminer l'énergie de liaison E_I des électrons et d'identifier les atomes dont ils proviennent.

Cette technique d'analyse est non destructive et a été employée sur des échantillons homogènes et à gradient mono-composant en silane d'alkyle mais également des échantillons à gradients bi-composant de silanes alkyle/fluoré. Il est ainsi possible de déterminer la nature du silane greffé et donc de mettre en exergue le greffage, homogène ou à gradient de ces différentes entités chimiques sur les substrats de silicium.

La fente d'analyse étant de $300 \times 700 \mu\text{m}^2$, la dimension analysée pour chaque point de mesure est de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres.

III. 2. 2 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Les analyses ont été effectuées sur un instrument : TOF-SIMS V (ION-TOF) avec un canon : Bi – 25 kV (source Bi₃) et une aire analysée de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ (spectroscopie) à haute résolution en masse. La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol permet de caractériser la composition chimique élémentaire et moléculaire de l'extrême surface des échantillons à l'état solide, sans exiger de préparation particulière. Tous les matériaux compatibles avec l'ultravide peuvent être analysés par SIMS. Les molécules de silane aminé n'étant pas ou peu détectable par XPS, cette technique a été employée pour caractériser des échantillons à gradients bi-composant silane C18/APTES. La taille du faisceau d'analyse étant de $100 \times 100 \mu\text{m}^2$, les dimensions analysées sont de l'ordre de plusieurs centaines de micromètres.

La surface de l'échantillon est bombardée par un faisceau d'ions (source pulsée), appelés ions primaires, de quelques keV d'énergie. Sous l'effet du bombardement, diverses particules secondaires sont émises de la surface : électrons, photons, atomes et molécules neutres, atomes et molécules excités, ions. La technique ToF-SIMS analyse, par spectrométrie de masse (acquisition parallèle à l'aide d'un analyseur à Temps de Vol), les ions secondaires atomiques et moléculaires issus de la pulvérisation.

C'est une technique qui possède une très grande sensibilité élémentaire (de l'ordre de la ppm pour certains minéraux, métaux et halogènes) et moléculaire (femtomole).

Le signal obtenu correspond à un spectre de masse (élémentaire et surtout moléculaire) d'extrême surface, d'ions positifs et négatifs, avec une résolution en masse élevée.

Il est important de noter que cette technique n'est pas directement quantitative car l'intensité d'un ion ou d'un fragment dépend :

- de la nature de l'ion ou du fragment formé (par exemple, dans le cas des métaux, la sensibilité est nettement plus élevée pour l'aluminium que pour le zinc. Cette différence d'ionisation est aussi valable pour les espèces organiques);
- de la nature du substrat sur lequel l'ion est formé (par exemple, un substrat oxydé favorisera la formation des ions métalliques);
- du masquage éventuel du substrat.

III. 3 Analyse morphologique

III. 3. 1 Microscopie à force atomique (AFM)

Les surfaces sont imagées sur des substrats de silicium de 10x10 mm², dans l'air à température ambiante à partir d'un microscope Digital Instrument Multimode équipé d'une électronique Nanoscope IIIA de Bruker. Les images sont effectuées avec une vitesse de balayage de 1 hertz (Hz). Les cantilevers utilisés ont une fréquence de résonance comprise entre 280 et 405 MHz, une constante de raideur de 20 – 80 N/m, une longueur de 115-135 µm et une largeur de 30-40 µm. Le rayon de courbure de la pointe est inférieur à 20 nm. Les aires des surfaces analysées varient entre 300x300 nm² et 16x16 µm². Les données sont analysées à partir du logiciel Nanoscope (version 1.10) de VEECO.

Le principe de la microscopie à force atomique est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe (rayon de courbure de quelques nanomètres) fixée à l'extrémité d'un bras de levier (le cantilever) et les atomes de la surface d'un matériau (forces de répulsion ionique, forces de van der Waals, forces électrostatiques, forces de friction, forces magnétiques...). La déflexion du cantilever est suivie en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure de ce dernier. Le faisceau est ensuite réfléchi sur un miroir qui le renvoie sur des photo-diodes. Ces photo-diodes enregistrent alors le signal lumineux. Les déplacements en x,y et z se font grâce à une céramique piézo-électrique (*Figure B.13*). Le balayage en x et y peut aller de quelques nanomètres à 16 micromètres (µm). La sensibilité en z étant de l'ordre du dixième de nanomètre et le déplacement en z peut aller jusqu'à 3.7 µm.

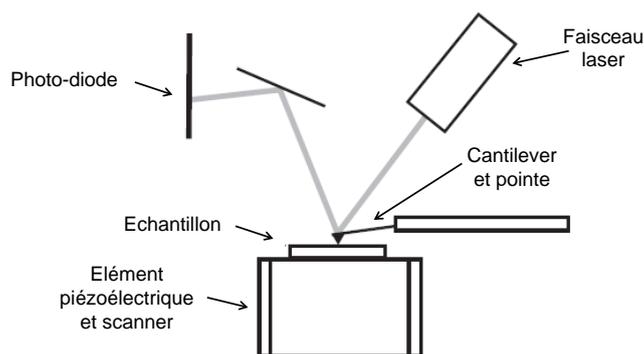


Figure B.13 Représentation schématique d'un microscope à force atomique

Il existe deux modes de microscopie, contact ou résonnant. Nous avons, durant ces travaux, utilisé un mode résonnant, à savoir le mode intermittent (Tapping®). En surface de l'échantillon, le cantilever oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude suffisamment élevée (typiquement supérieure à 20 nm) de façon à ce que la pointe traverse la couche de contamination habituellement présente sur toute surface analysée. La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Plusieurs types d'images peuvent alors être obtenus.

L'image en hauteur qui représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement pour corriger le déplacement en z. Ceci permet de conserver l'amplitude constante et ainsi de suivre la morphologie de surface.

L'image en contraste de phase. Le mouvement d'oscillation de la pointe peut également être caractérisé par son déphasage par rapport au mouvement d'oscillation du piezo qui l'entraîne. 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 de l'élasticité, selon la nature de l'échantillon.

Cette méthode d'analyse microscopique est utilisée pour imager la morphologie de surface des substrats de silicium après greffage de silane et après dépôt de copolymère à bloc. Les images de hauteur et de phase permettent de rendre compte de la répartition des molécules de silane et de l'organisation des nanodomains des copolymères à blocs à l'échelle nanométrique mais également de la morphologie des films de copolymères à bloc à l'échelle micrométrique.

III. 3. 2 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules (électrons secondaires et photons X). Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface (la résolution se situe entre 1 nm et 20 nm).

Une sonde électronique fine est projetée 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 ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon 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.

Cette technique est utilisée pour analyser des films de PS-b-PI dégradés par UVO. L'avantage que présente le MEB par rapport à l'AFM est la possibilité d'imager le film dans toute son épaisseur et ainsi de vérifier l'organisation des cylindres de PI dans toute l'épaisseur. Les dimensions sondées sont identiques à celles de l'AFM.

III. 3. 3 Microscopie optique à champ sombre

3.3.1. Principe

Le principe est identique à la microscopie optique mais un filtre est ajouté. Comme son nom l'indique, l'observation en champ sombre donne une image où seuls quelques éléments de la microstructure apparaissent clairs alors que le reste de la surface est sombre. Ceci s'explique par le fait que tout objet sur la surface, diffusant la lumière de manière isotrope, va apparaître clair sur fond sombre lorsqu'il est éclairé sous incidence rasante. On obtient donc un contraste dit « en champ sombre » (*dark field*).

Cette technique est employée pour déterminer la densité de nanoparticules d'or déposée sur un substrat de silicium. Les nanoparticules vont diffuser la lumière tandis que le substrat non. Les dimensions sondées sont de l'ordre du 1/10 de millimètre.

3.3.2. Mesure de la densité de nanoparticules

La méthode de mesure des densités de nanoparticules d'or est la suivante. Les échantillons sont imagés à l'aide d'un microscope à champ sombre. Les nanoparticules vont diffuser la lumière tandis que le substrat non. Les images obtenues à partir de l'objectif de grossissement x50 ont une surface de 0,015 mm². A l'aide du logiciel ImageJ ®, il est possible de compter le nombre de nanoparticules présentent sur cette surface. Il est alors possible, après avoir calculé le nombre de nano-objets sur 0,015 mm², de déterminer le nombre de nanoparticules par mm².

III. 4 Mesure d'épaisseur

III. 4. 1 Par ellipsométrie

L'appareil utilisé est un Jobin-Yvon. Le rayon incident fait un angle de 70° par rapport à l'horizontal. Les spectres sont enregistrés entre 1 et 5 eV par incrément de 0.05 eV. Selon la nature de la couche, on utilise différents modèles pour remonter à l'épaisseur. Cette technique a été employée pour mesurer les épaisseurs des SAM et des films de copolymère permettant ainsi de déterminer l'organisation des monocouches auto-assemblées et de corrélérer les mesures des épaisseurs réalisées par AFM. Les dimensions sondées vont de plusieurs centaines de micromètre au millimètre.

4.1.1. Principe

L'ellipsométrie est une technique optique d'analyse de surface fondée sur la mesure du changement de l'état de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface plane. Cette technique consiste à mesurer les variations de phase et d'amplitude des composantes du champ électrique de l'onde électromagnétique. On définit alors Δ comme la différence de phase entre les composantes parallèles (p) et perpendiculaires (s) au plan d'incidence de la lumière réfléchi et $\tan \Psi$ comme le rapport des amplitudes des coefficients de réflexion :

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \text{ et } \tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} = \frac{E_{sr} / E_{pr}}{E_{si} / E_{pi}}$$

avec $r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}$ et $r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$, les coefficients de réflexion

E_{si} et E_{pi} , les composantes perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde électromagnétique incidente

E_{sr} et E_{pr} les composantes perpendiculaire et parallèle au plan d'incidence du champ électrique de l'onde électromagnétique réfléchie

Ces deux paramètres sont reliés dans l'équation de base de l'ellipsométrie¹⁰ :

$$\rho = (\tan \Psi) e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = f(n_k, d_k, \lambda, \phi)$$

Les coefficients de réflexion, r_p et r_s , sont donnés par les équations de *Drude*¹¹ qui utilise l'indice de réflexion n et l'épaisseur de la couche d , la longueur d'onde du faisceau lumineux λ , et l'angle d'incidence ϕ . La mesure de Ψ et Δ permet donc l'évaluation indépendante de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche étudiée.

4.1.2. Modèle de Cauchy

Le modèle utilisé est celui le plus souvent relaté dans la littérature. Nous avons d'abord mesuré l'épaisseur de la couche de silicium ($\text{Si} + \text{SiO}_2 = 15 \text{ \AA}$). Les substrats de silicium ont été analysés après procédure d'activation pour déterminer les paramètres caractéristiques du substrat ($n(\text{Si})$ et $k(\text{Si})$) et de l'oxyde de silicium ($n(\text{SiO}_2)$ et $k(\text{SiO}_2)$). Les paramètres, n et k , définissent la partie réelle et imaginaire de l'indice de réfraction et de l'épaisseur de la couche. Le modèle de Cauchy est utilisé pour le calcul des indices de réfraction :

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \text{ et } k = D + \frac{E}{\lambda^2} + \frac{F}{\lambda^4}$$

La constante A est prise égale à l'indice d'un alcane en général (soit 1,5) et les autres composantes sont supposées nulles donc on fait l'hypothèse que n ne dépend pas de λ .

Après avoir mesuré les épaisseurs de monocouche de silane que l'on a greffée, nous avons utilisé ce modèle à 3 couches ($\text{Si} + \text{SiO}_2 + \text{SAM}$) comme surface de référence, c'est-à-dire comme substrat ayant une épaisseur fixe.

¹⁰ M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics 6ème édition*, 1986, Pergamon Press

¹¹ R. M. A. Azzam, N. M. bashara, *Ellipsometry and polarized light*, 1977, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam

Enfin, pour mesurer l'épaisseur des films polymères, nous avons ajouté une 4^{ème} couche d'indice de réfraction fixe ($n = 1.5594$ pour le PS-b-PMMA). Ainsi le seul paramètre permettant de corréler la courbe théorique et la courbe mesurée est l'épaisseur de cette dernière couche.

III. 4. 2 Par AFM

Après dépôt de solution de copolymère sur les substrats de silicium et formation d'un film mince, on vient réaliser une rayure avec un scalpel en acier (*Figure B.14*). La dureté du silicium étant plus importante que celle du matériau avec lequel on réalise ce « scratch », on ne peut pas engendrer de dégradation du substrat. On mesure ensuite par AFM la hauteur de la marche entre le substrat nu et le film polymère et on peut ainsi mesurer la différence de hauteur et donc l'épaisseur du film.

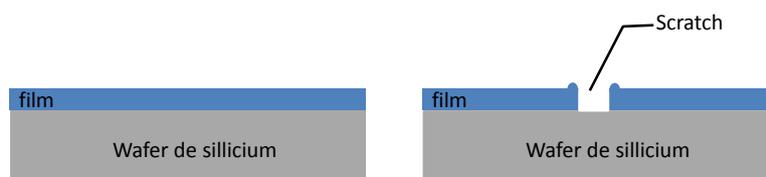


Figure B.7 Illustration des films polymères avant et après rayure pour mesure de l'épaisseur par AFM

PARTIE C

Développement d'une nouvelle méthode de greffage par voie vapeur

Introduction	115
Chapitre I Pour l'obtention de surfaces homogènes	116
I. 1 Dispositif développé	116
I. 2 Mise en évidence de l'homogénéité du greffage	118
I. 3 Influence du temps de greffage	121
I. 3. 1 Sur les propriétés de mouillabilité	121
I. 3. 2 Sur la structuration/conformation de la monocouche auto-assemblée	127
3.2.1. Par mesure des épaisseurs par ellipsométrie et XPS	128
3.2.2. Par analyse topographique	131
Chapitre II Pour l'obtention de surfaces à gradient	134
II. 1 Dispositif expérimental développé	134
II. 2 Gradients obtenus à partir de silane C18	135
II. 2. 1 Mise en évidence du gradient	135
2.1.1. Caractérisation du gradient par les propriétés de mouillabilité	135
2.1.2. Caractérisation du gradient par la spectroscopie XPS	138
<i>i Directement sur le gradient mono-composant</i>	138
<i>ii Via la préparation de gradients bi-composant</i>	141
2.1.3. Caractérisation du gradient par AFM	145
II. 2. 2 Influence du temps et de la température sur les caractéristiques du gradient	148
II. 3 Gradients obtenus à partir du silane C10	152
Conclusion	154

Introduction

L'objectif principal de ce travail de thèse est de générer des surfaces nanostructurées sur lesquelles nous pourrions contrôler finement la taille, la forme et l'agencement des motifs sur le substrat. Pour permettre d'engendrer ce type de surface, l'auto-assemblage de copolymères à blocs ou de nanoparticules d'or a été privilégié. Nous avons pu constater, à partir de l'étude bibliographique, qu'une des stratégies permettant de contrôler cet auto-assemblage et donc la nanostructuration finale, était la modulation de l'énergie de surface des substrats avant dépôt des entités auto-assemblées. Ce chapitre concerne donc le greffage de molécules de silanes (à courtes et longues chaînes alkyle) sur un substrat modèle de silicium. Nous avons, durant ce travail de thèse, développé une méthode de greffage en voie vapeur permettant d'obtenir des surfaces homogènes, c'est-à-dire possédant une énergie de surface constante sur toute la surface de l'échantillon, mais également des surfaces à gradient moléculaire, qui présentent une variation linéaire de l'énergie de surface dans une direction donnée.

Dans un premier temps, le dispositif expérimental développé pour obtenir des surfaces homogènes à partir du diméthylchlorosilane d'octadécyle (silane C18) sera présenté.

Dans un second temps, nous appréhenderons le dispositif expérimental permettant d'engendrer des surfaces à gradient mono-composant. Afin de démontrer la polyvalence de cette méthode de greffage, nous aborderons la possibilité de générer des gradients mono-composant de plusieurs dimensions à partir de l'utilisation d'un silane de nature différente de celui cité précédemment, le diméthylchlorosilane de décyle.

Chapitre I Pour l'obtention de surfaces homogènes

Dans ce chapitre sera décrit le procédé expérimental permettant d'aboutir aux surfaces homogènes. Nous démontrerons ensuite l'homogénéité des échantillons par mesure des angles de contact avec l'eau et analyses XPS. Après quoi, nous aborderons l'influence d'un paramètre ajustable, le temps de greffage, sur les propriétés physico-chimiques à partir de la mesure des propriétés de mouillabilité et d'une analyse XPS. Puis, nous développerons l'influence de ce paramètre sur la conformation et la morphologie des monocouches auto-assemblées à travers l'analyse par ellipsométrie, XPS et AFM.

I. 1 Dispositif développé

La procédure de greffage en voie vapeur que nous avons mise en place s'inspire du procédé décrit par Withesides et Chaudhury¹. D'autres auteurs ont développé des méthodes de greffage en voie vapeur permettant d'obtenir des surfaces homogènes, cependant, ces méthodes nécessitent une mise sous vide et un appareillage complexe² ou encore des recuits thermiques³. Dans notre cas, le greffage est réalisé avec du matériel de laboratoire, sans recuit et sous air. De manière générale elle consiste à placer un substrat activé en présence de plusieurs réservoirs contenant les molécules à greffer et de disposer le tout dans une boîte de Pétri qui constitue l'enceinte de confinement (*Figure C.1*). Le protocole de greffage est détaillé dans la partie *Partie B* de ce manuscrit.

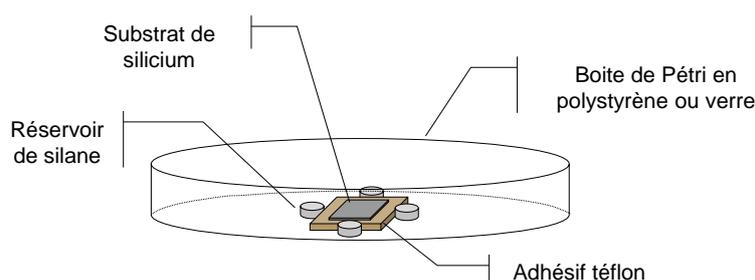


Figure C.1 Dispositif expérimental développé pour le greffage de silane en phase vapeur (cas des surfaces homogènes)

Les substrats de silicium sont préalablement activés par solution piranha à 130 °C pendant 3 heures ou par traitement UVO pendant 1 heure. Ces traitements permettent de

¹ M. K. Chaudhury, G. Withesides, *Science*, **1992**, 1539

² S. Fiorilli, P. Rivolo, E. Descrovi, C. Ricciardi, L. Pasquardini, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzoli, B. Onida, E. Garrone, *J Colloid Interface Sci*, **2008**, 321(1), 235

³ J. Wang, T. Zhu, J. Song, Z. Liu, *Thin solid films*, **1998**, 327 (29), 896

produire une forte concentration de groupements silanol de surface qui servent de point d'ancrage chimique aux molécules de silane.

Durant ce traitement, le silane C18 est placé dans une étuve à 60 °C. Ce dernier étant solide à température ambiante, il est nécessaire de le chauffer pour le liquéfier et pour pouvoir prélever le volume désiré. Nous avons sélectionné ce chlorosilane monofonctionnel pour trois raisons. La première est que les chlorosilanes sont plus réactifs que les alkoxy-silanes et donc plus propices au greffage en voie vapeur. La seconde raison est qu'un silane monofonctionnel permet de s'affranchir de la polycondensation entre silane ce qui conduit à la formation de monocouches plus homogènes et ordonnées. La dernière raison est que la chaîne alkyle à 18 carbones ne présente aucune interaction préférentielle avec les blocs polystyrène (PS) et polyméthacrylate de méthyle (PMMA) du copolymère PS-*b*-PMMA. L'importance de ce critère sera détaillée par la suite dans la *partie D* de ce manuscrit.

Une fois cette étape de chauffage réalisée, 5 µL de diméthylchlorosilane d'octadécyle sont placés dans chacun des quatre réservoirs présents dans la boîte de Pétri. Celle-ci est ensuite laissée ouverte sous air à température ambiante pour permettre au silane de se resolidifier. Cette étape est importante car nous avons pu constater que pour des temps de greffage courts, l'état initial du silane (solide ou liquide) jouait un rôle essentiel sur l'énergie de surface finale mesurée sur la surface de silicium modifiée.

Le substrat activé est alors placé entre les quatre réservoirs et est fixé à l'aide d'un morceau de scotch « double face ». La réaction prend alors place lorsque la boîte de Pétri est placée en étuve à 60 °C durant des temps que nous avons fait varier de 2 minutes à 41 heures. Le greffage effectué, l'extraction des molécules physisorbées est réalisée par trempage dans du toluène pur durant 10 minutes sous ultra-sons. Les échantillons sont ensuite rincés avec de l'acétone pur puis séchés sous flux d'azote.

Le greffage par voie vapeur a été privilégié par rapport au greffage en voie solvant car il présente plusieurs avantages. Comme cela a été montré par Fiorili *et coll*², les monocouches d'APTES obtenues à partir d'un greffage en voie solvant présente des agrégats de taille plus importante que celles obtenues par greffage en voie vapeur. L'eau présente en plus grande quantité pour la voie solvant est à l'origine de cet effet. Duchet *et coll*⁴ ont également montré que les monocouches auto-assemblées générées à partir du greffage de silanes alkyle étaient plus uniformes lorsqu'il était réalisé par voie vapeur. Ils expliquèrent ce phénomène en

⁴ J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gerard, J. M Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, *Langmuir*, **1997**, 13, 2271

mettant en avant la compétition entre les molécules de silane et les molécules de solvant due à une diffusion simultanée vers la surface du substrat lors du greffage en voie solvant.

Comme nous le verrons par la suite, plusieurs phénomènes physico-chimiques jouent un rôle primordial dans l'obtention de surfaces homogènes de différentes énergies de surface : l'encombrement stérique, la diffusion des molécules vaporisées ainsi que la réactivité chimique.

I. 2 Mise en évidence de l'homogénéité du greffage

Cette partie concerne la mise en évidence de l'homogénéité des échantillons. Pour cela, nous avons utilisé la mesure des propriétés de mouillabilité et l'analyse XPS.

La *Figure C.2* représente une image de microscopie optique prise à partir d'un échantillon greffé pendant 50 minutes.

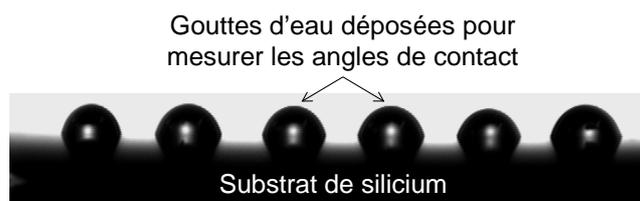


Figure C.2 Image de microscopie optique montrant 6 gouttes d'eau déposées sur un échantillon de 10x10 mm² exposé à des vapeurs de silane C18 pendant 50 minutes à 60 °C

La moyenne des angles de contact mesurés avec l'eau de $71 \pm 4^\circ$ rend compte de l'homogénéité de l'échantillon.

La spectroscopie XPS a ensuite été appliquée. Cette technique est très souvent utilisée car elle permet une détermination univoque du greffage à la surface d'un substrat. Pour pouvoir comparer les éléments chimiques présents à la surface des substrats de silicium avant et après greffage de silane C18, deux échantillons ont été préparés et analysés par cette méthode spectroscopique. Le premier est un substrat de silicium activé par solution piranha durant 3 heures et le second est un échantillon activé de manière identique mais exposé à des vapeurs de silane C18 pendant 1 heure à 60 °C. Ce dernier présente un angle de contact avec l'eau de $77,4^\circ$. Les spectres XPS haute résolution accumulés sur les éléments C1s et Si2p ont été réalisés. L'élément carbone peut provenir de la molécule de silane et/ou de la pollution atmosphérique tandis que le silicium provient du substrat (Si métallique), de la couche

d'oxyde (Si-OH) et/ou de la liaison siloxane formée (Si-O-Si). Cependant il est possible de les différencier car l'énergie de liaison dépend de l'environnement chimique et donc le silicium sous forme métallique (Si-Si) n'apparaît pas à la même énergie de liaison que le silicium oxydé.

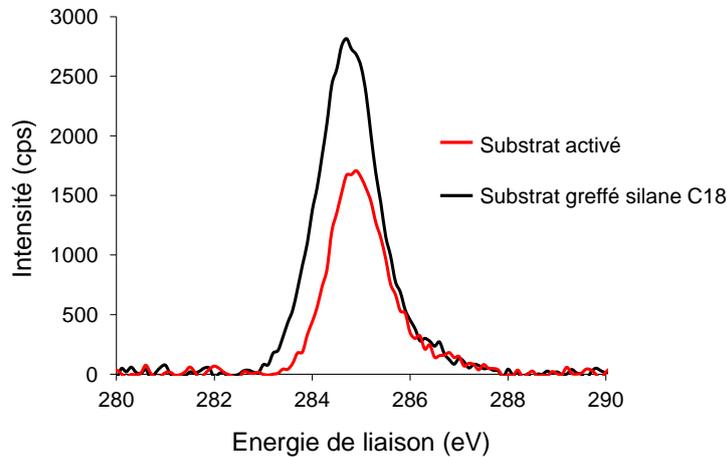


Figure C.3 Spectres haute résolution XPS du C1s pour deux échantillons, le premier activé et non greffé et le suivant greffé 1 heure à partir du silane C18

L'analyse et la comparaison des spectres haute résolution de l'élément C1s indique que l'on double l'intensité du pic du C1s en passant du substrat non greffé au substrat greffé (Figure C.3). Le pic présent sur le substrat seulement activé correspond au carbone dû à la pollution atmosphérique. Le pic déterminé à partir du substrat greffé correspond à la fois au carbone de la molécule de silane et au carbone de la pollution atmosphérique. Ces résultats montrent que pour des conditionnements identiques, c'est-à-dire des pollutions que l'on pense similaires, le substrat greffé possède plus de carbone en surface que le substrat activé.

Des spectres haute résolution de l'élément Si2p sont présentés Figure C.4.

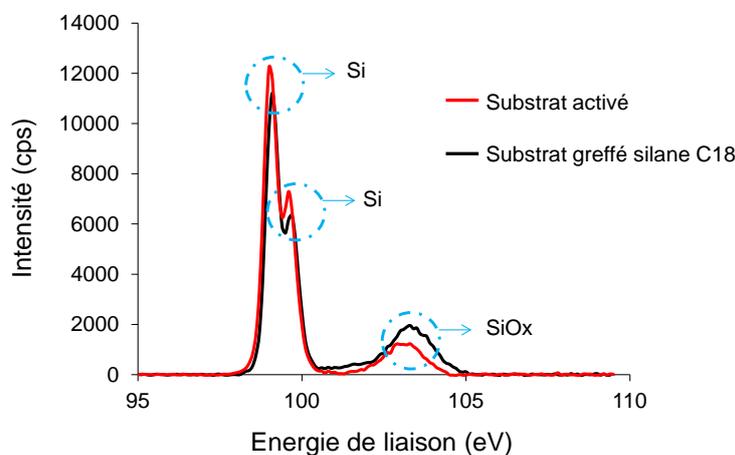


Figure C.4 Spectres haute résolution XPS du Si2p pour deux échantillons. Le premier activé et non greffé (substrat activé) et le suivant exposé durant 1 heure aux vapeurs de silane C18 (substrat greffé silane C18)

Les pics à 99,1 et 99,6 eV correspondent au silicium métallique provenant du substrat et leur intensité est plus importante pour l'échantillon activé que pour l'échantillon greffé. Cette intensité supérieure montre que la quantité de silicium métallique détectée est plus importante dans le cas du substrat activé ce qui laisse penser que la présence d'une couche d'extrême surface masque en partie la présence de ce silicium métallique dans le cas de l'échantillon greffé. Ceci corrobore l'évolution du pic présent à 103,3 eV, celui correspondant au SiOx. Ces éléments SiOx ont deux origines possibles : le silane de la liaison siloxane et la couche d'oxyde du substrat de silicium.

Ces deux analyses haute résolution des éléments C1s et Si2p confirment qu'il est possible de greffer une monocouche de silane par notre protocole en voie vapeur. De plus, trois points de mesure ont été réalisés à différentes positions sur chaque échantillon (*Figure C.5*).

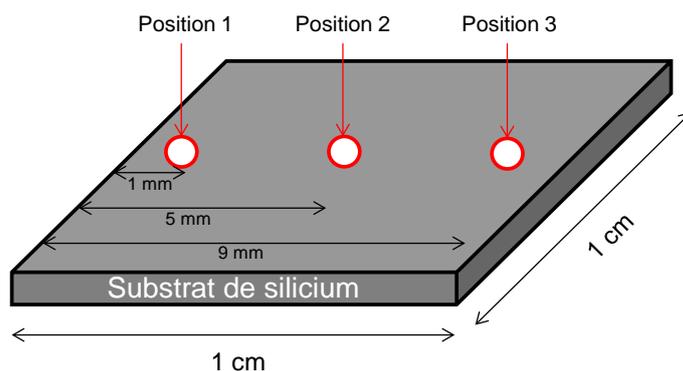


Figure C.5 Illustration décrivant les zones analysées par spectroscopie XPS pour les deux échantillons (10x10 mm²), activé non greffé et greffé 1 heure à 60 °C

Les pourcentages atomiques du C1s, du Si2p et des rapports de concentration atomique C1s/Si2p ont été reportés dans le *Tableau C.1* pour chacune des positions des deux échantillons sondés.

Position	Echantillon activé non greffé				Echantillon greffé 1 heure			
	1	2	3	<i>Moyenne</i>	1	2	3	<i>Moyenne</i>
Pourcentage atomique C1s (%)	13,85	13,57	12,52	<u><i>13,31 ± 0,70</i></u>	19,64	19,95	18,35	<u><i>19,31 ± 0,85</i></u>
Pourcentage atomique Si2p (%)	53,45	54,19	55,33	<u><i>54,32 ± 0,95</i></u>	46,66	44,92	46,84	<u><i>46,14 ± 1,06</i></u>
Rapport C1s/Si2p	0,26	0,25	0,23	<u><i>0,25 ± 0,02</i></u>	0,42	0,44	0,39	<u><i>0,42 ± 0,02</i></u>

Tableau C.1 Pourcentages atomiques de C1s et Si2p et rapport de ces pourcentages C1s/Si2p des 3 zones d'analyse pour chacun des échantillons

Il est alors possible de constater que les pourcentages atomiques du C1s et du Si2p et les rapports C1s/Si2p varient peu en fonction de la position sur un échantillon donné. L'analyse de ces données permet de mettre en avant l'homogénéité des échantillons greffé et non greffé. Ces résultats démontrent d'une part que le traitement piranha est identique sur toute la surface du substrat mais également que la méthode de greffage développée permet d'aboutir à des surfaces homogènes ce qui corrobore les résultats obtenus à partir de la mesure des angles de contact effectués également à différentes localisations sur le substrat.

I. 3 Influence du temps de greffage

Afin de mettre en avant le rôle joué par ce paramètre, une étude de l'évolution de la mouillabilité en fonction du temps de greffage a été réalisée. En complément de cette étude, une analyse de la conformation des monocouches à travers des mesures d'épaisseurs par XPS et ellipsométrie et des analyses morphologiques par AFM a été reportée toujours en fonction de ce paramètre, le temps de greffage.

I. 3. 1 Sur les propriétés de mouillabilité

Le greffage de molécules de silane sur substrats de silicium peut être indirectement évalué en suivant l'évolution du caractère hydrophobe de la surface à l'aide de mesures d'angles de contact avec l'eau. En effet, le silicium activé et les organosilanes ont un comportement diamétralement opposé vis-à-vis de l'eau et peuvent être facilement différenciés par des mesures de mouillabilité. Après nettoyage, si l'organosilane reste lié de façon covalente à la surface du substrat de silicium, l'angle de contact devra être élevé,

révéla le caractère hydrophobe de la couche silanisée. Les valeurs d'angle de contact avec l'eau comprises entre 2 et plus de 90°, mesurées en fonction du temps de greffage sont reportées sur la *Figure C.6*.

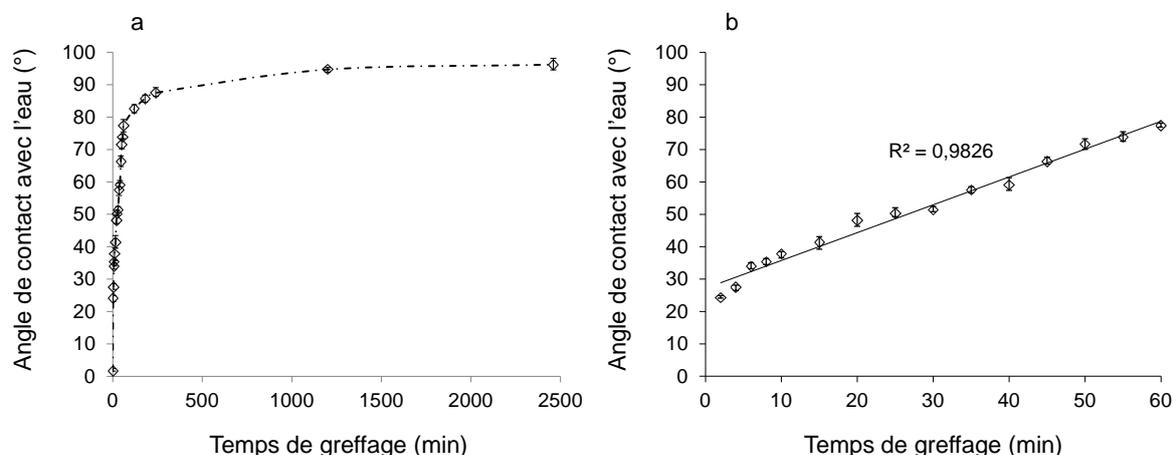


Figure C.6 Evolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction du temps de greffage du silane C18. Chaque point de mesure (moyenne de 10 mesures par échantillon) reporté sur les graphiques représente un échantillon homogène en angle de contact, greffé durant un temps donné. (a) évolution de l'angle pour des temps compris entre 0 et 2460 minutes et (b) agrandissement entre 2 et 60 minutes de greffage pour lequel l'évolution est linéaire avec $R^2 = 0,9826$

D'après ces mesures d'angles de contact, nous constatons qu'après greffage du silane C18 à une température de 60 °C, les substrats de silicium présentent un caractère de plus en plus hydrophobe à mesure que le temps de greffage augmente. Pour un temps de greffage de 2 minutes, l'angle de contact est de 24° tandis qu'il est supérieur à 90° pour un temps de 41 heures. Les groupements silanol présents sur le substrat de silicium et responsables de son caractère hydrophile initial, réagissent chimiquement (chimisorption) avec les molécules du chlorosilane. Ainsi, une augmentation de l'angle de contact avec l'eau démontre une augmentation du caractère hydrophobe et donc une augmentation de la densité de greffage du silane avec un allongement du temps d'exposition.

De plus, nous pouvons également constater que pour des temps de greffage compris entre 2 et 60 min (*Figure C.6 b*), c'est-à-dire pour des angles de contact allant jusqu'à 80°, il y a un accroissement linéaire de l'angle de contact avec le temps de greffage ($R^2 = 0,9826$) puis pour des temps supérieurs, la courbe tend vers un plateau. La densité de greffage devient de plus en plus importante au fur et à mesure que le temps de traitement augmente jusqu'à ce que l'encombrement stérique dû aux molécules greffées sur la surface du substrat restreigne les possibilités d'accès des molécules silane aux groupements silanol présents sur le substrat.

Nous avons également pu à partir de ces mesures d'angle de contact, déterminer le taux de recouvrement de la surface par des molécules de silane en fonction du temps de greffage, en utilisant les équations modifiées de Cassie-Baxter.^{5,6,7,8} Ces équations C.1 et C.2 permettent de corréliser l'angle de contact mesuré expérimentalement avec le taux de recouvrement :

$$[1+\cos(\theta_{\text{obs}})]^2 = f_1 [1+\cos(\theta_1)]^2 + f_2 [1+\cos(\theta_2)]^2 \quad \text{Équation C.1}$$

$$f_1 + f_2 = 1 \quad \text{Équation C.2}$$

La surface du substrat de silicium est considérée comme un mélange de silane C18 et de groupements silanol. Pour un greffage maximal en silane C18 ($f_1 = 1$), on mesure expérimentalement un angle de contact avec l'eau $\theta_1=106.8^\circ$. Pour un substrat simplement activé, c'est-à-dire ne présentant que des fonctions silanol ($f_2 = 1$), un angle de contact avec l'eau $\theta_2=1.7^\circ$ est mesuré. Les valeurs des taux de recouvrement calculées en fonction du temps de greffage ont été reportées *Figure C.7*.

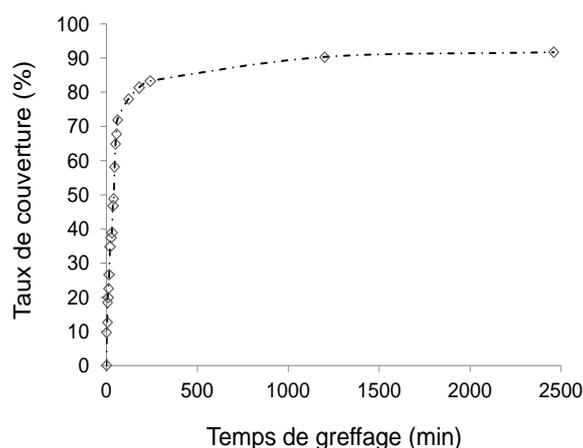


Figure C.7 Evolution du taux de recouvrement calculé à partir des mesures d'angle de contact avec l'eau et des équations modifiées de Cassie-Baxter.

Nous pouvons, à partir de ce graphique, remarquer que le fléchissement de la courbe intervient pour une valeur de l'ordre de 70 % mais également que le taux maximal que l'on peut atteindre par notre méthode de greffage en voie vapeur avoisine les 90 % après 41 heures de greffage. Au delà de cette valeur, l'encombrement stérique généré par les chaînes greffées devient trop important et le greffage ne peut plus s'opérer.

⁵ P. Laurent, G. Souharce, J. Duchet-Rumeau, D. Portinha, A. Charlot, *Soft Matter*, **2012**, 8, 715

⁶ B. Lego, W. G. Skene, S. Giasson, *Macromolecules*, **2010**, 43, 4384

⁷ B. Lego, M. François, W. G. Skene, S. Giasson, *Langmuir*, **2009**, 25, 5313

⁸ B. Lego, W. G. Skene, S. Giasson, *Langmuir*, **2008**, 24, 379

Laurent *et coll*⁶ greffèrent un 2-bromo-2-méthyl-N-(3-(triéthoxysilyl)propyl)propanamide (BTPAm) par voie solvant. Ils parvinrent à engendrer, après un traitement de 24h, un taux de recouvrement de l'ordre de 70 % caractéristique d'un greffage en voie solvant, comme cela avait également été montré par Lego *et coll*⁸. Luzinov *et coll*⁹ greffèrent en voie solvant un triméthoxysilane de 3-aminopropyle (APTMS) et calculèrent le taux de recouvrement en fonction du temps d'exposition. Un taux de 70 % fût atteint après 10 minutes de greffage et un taux maximal de 95 % est obtenu après 24 heures. Il est cependant difficile de comparer ces valeurs avec les taux de recouvrement obtenus avec le silane C18 puisque les procédés de greffage sont différents. Dong *et coll*¹⁰ engendrèrent une SAM d'OTS par voie vapeur en utilisant une boîte de Pétri en téflon comme réservoir et en mettant le tout sous vide pour permettre au silane de se vaporiser. Après 2 heures de mise sous vide, ils introduisirent le silane et le laissèrent réagir avec le substrat de silicium durant différents temps. Ils obtinrent un taux de 60 % après 6 heures de greffage et de 95 % après 24 heures ce qui correspondait à la valeur maximale. Si nous comparons notre méthode de greffage à celle-ci, le procédé développé dans le cadre de notre travail ne nécessite pas de mise sous vide et un taux de 60 % de recouvrement est atteint après 45 minutes de greffage, alors que 6 heures sont nécessaires dans le cas précédent. La valeur maximale du taux de recouvrement est sensiblement identique et est obtenue après 20 heures de traitement dans notre cas.

D'autre part, les énergies de surface de ces différents échantillons ont été déterminées par le modèle de Van-Oss à partir de l'utilisation de trois liquides sondes, l'eau, le glycérol et l' α -bromonaphtalène. Les équations employées sont décrites dans la *partie B*. Ces différentes surfaces homogènes sont utilisées, comme cela sera détaillé dans la *Partie D*, pour déterminer la gamme d'énergie de surface permettant d'orienter perpendiculairement des cylindres de PMMA dans une matrice de PS. Cette orientation perpendiculaire est obtenue si la SAM représente une surface neutre donc ne présente aucune interaction préférentielle vis-à-vis des deux blocs PS et PMMA. Pour cela, il est nécessaire que l'énergie de surface du substrat soit comprise entre celles du PS et du PMMA. Dans un premier temps, nous avons mesuré les énergies de surface des homopolymères PS et PMMA par le modèle de Owens-Wendt (*Tableau C.2*).

⁹ V. V. Tsukruk, I. Luzinov, D. Julthongpiput, *Langmuir*, **1999**, 15, 3029

¹⁰ J. P. Dong, A. F. Wang, K. Y. S. Ng, G. Z. Mao, *Thin Solid Films*, **2006**, 515, 2116

	Energie de surface totale (mJ/m ²)	Composante dispersive (mJ/m ²)	Composante polaire (mJ/m ²)
PS	43,1	42,5	0,6
PMMA	45	38,8	6,2

Tableau C.2 Energie de surface, composante dispersive et polaire des homopolymères PS et PMMA calculées à partir du modèle d'Owens-Wendt.

Les valeurs des composantes polaires et dispersives et donc des énergies de surface mesurées avec ce modèle pour le PS et le PMMA sont proches. Il est donc difficile de déterminer une fenêtre d'énergie de surface permettant de générer cette surface neutre nécessaire. Le modèle de Good-Van-Oss a été appliqué pour palier cet inconvénient. L'énergie de surface est également décomposée en composante dispersive et polaire mais dans ce modèle, la composante polaire est décomposée en composante acide et basique au sens de Lewis. Les valeurs des différentes composantes obtenues pour le PS et le PMMA sont reportées *Tableau C.3*.

	Energie totale (mJ/m ²)	Composante dispersive (mJ/m ²)	Composante acide (mJ/m ²)	Composante basique (mJ/m ²)	Composante acide-base (mJ/m ²)
PS	42,9	42,8	0	1,5	0,1
PMMA	43,8	43,2	0	13,8	0,6

Tableau C.3 Energie de surface, composante dispersive, acide, base et acide-base des homopolymères PS et PMMA calculées à partir du modèle de Good-Van-Oss.

Il est alors possible de constater que, comme pour le modèle de Owens-Wendt, les énergies de surface totales et les composantes dispersives sont très proches ; toutefois la composante basique diffère de façon plus marquée. Elle est de l'ordre de 1,5 mJ/m² pour le PS et presque de 14 mJ/m² pour le PMMA. Ces résultats confortent le choix de ce modèle nécessitant l'utilisation de plus de liquides sondes que dans le cas du modèle d'Owens-Wendt mais permettant une analyse plus fine des propriétés de surface.

Toutes les énergies de surface présentées par la suite ont été calculées à partir de ce modèle. Les résultats obtenus sur des échantillons homogènes ayant subi différents temps de traitement sont reportés sur la *Figure C.8*.

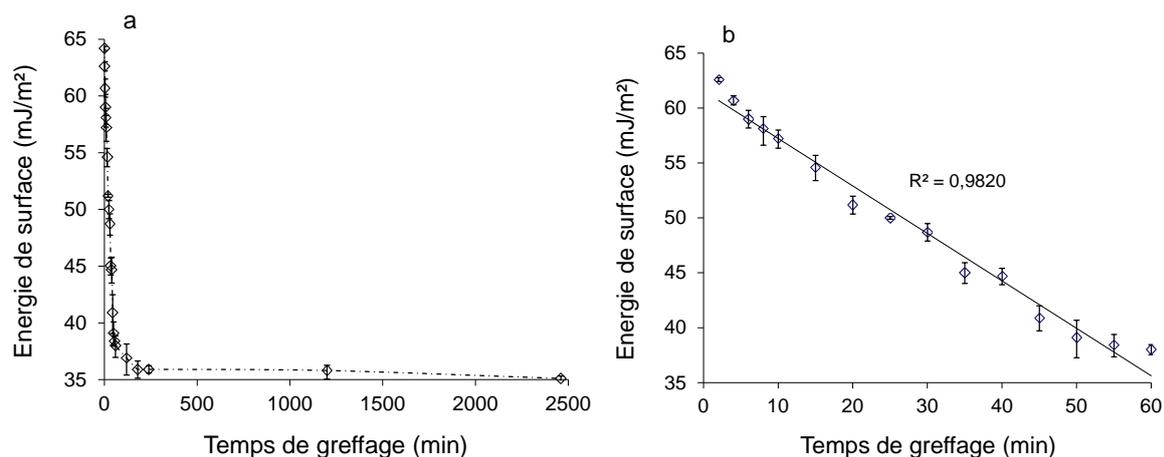


Figure C.8 Evolution de l'énergie de surface en fonction du temps de greffage du silane C18. Chaque point de mesure reporté sur les graphiques représente un échantillon homogène, greffé durant un temps donné. (a) évolution de l'énergie de surface pour des temps compris entre 0 et 2460 minutes et (b) agrandissement entre 2 et 60 minutes de greffage pour lequel l'évolution est linéaire avec $R^2 = 0,9820$

La *Figure C.8* permet de constater que les évolutions de l'angle de contact avec l'eau et de l'énergie de surface sont inversées en fonction du temps de greffage. Lorsque la surface du substrat de silicium est activée, elle présente un grand nombre de groupements OH. Elle est alors très polaire et l'angle de contact avec l'eau est très faible. Plus le temps de greffage augmente et plus le nombre de molécules de silane qui réagissent avec ces fonctions silanol est important. Ces molécules de silane étant apolaires, la composante polaire de la surface diminue au fur et à mesure que la quantité de silane greffé augmente. Une augmentation du caractère apolaire va entraîner une augmentation de l'angle de contact avec l'eau, de même qu'une baisse de la composante polaire et donc une diminution de l'énergie de surface.

L'intérêt de calculer les énergies de surface est double. Ayant mesuré les angles de contact avec l'eau et les énergies de surface sur chacun des échantillons homogènes, nous avons pu corréliser expérimentalement ces deux mesures. Ceci nous a permis de réaliser des abaques et par la suite, de pouvoir déterminer les énergies de surface en mesurant uniquement l'angle de contact avec l'eau. Le second intérêt du calcul des énergies de surface par le modèle de Van-Oss est que la composante polaire est divisée en composante acide et composante basique au sens de Lewis. Ceci nous permet de mettre en exergue l'évolution du comportement acide et basique de ces surfaces en fonction de la quantité de silane greffée. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la composante basique qui s'avèrera pertinente pour diriger la structuration des copolymères sur la surface greffée.

Les groupements OH présents en surface du silicium activé peuvent être considérés comme des bases de Lewis de par la présence des doublets non liants de l'atome d'oxygène. Plus on greffera de silane et plus la quantité de groupements hydroxylés diminuera ce qui engendrera une diminution de cette composante basique. Nous pouvons le constater à partir de la *Figure C.9* sur laquelle nous avons reporté les valeurs de composante basique en fonction du temps de greffage.

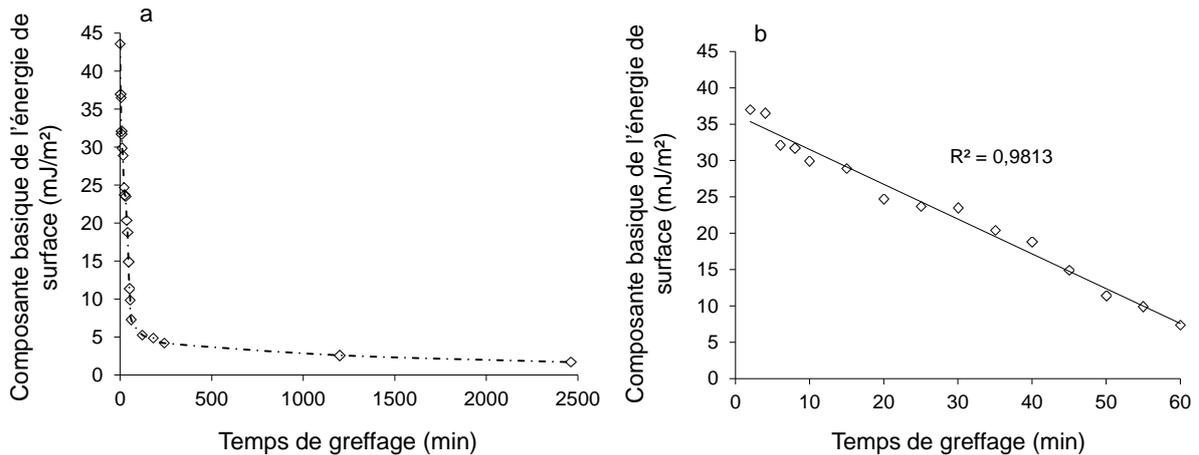


Figure C.9 Evolution de la composante basique de l'énergie de surface en fonction du temps de greffage du silane C18 calculée à partir du modèle de Van-Oss. Chaque point de mesure reporté sur les graphiques représente un échantillon homogène, greffé durant un temps donné. (a) évolution de cette composante basique pour des temps compris entre 0 et 2460 minutes et (b) agrandissement entre 2 et 60 minutes de greffage pour lequel l'évolution est linéaire avec $R^2 = 0,9813$.

Pour un échantillon non greffé, cette composante est importante et est de l'ordre de 44 mJ/m². Plus le temps de greffage augmente et plus la composante basique diminue, en accord avec les prédictions. Nous pouvons également remarquer sur la *Figure C.9 b* que cette composante basique présente une évolution linéaire entre 2 et 60 minutes de greffage puis un fléchissement pour atteindre un palier (*Figure C.9 a*), de façon similaire aux comportements observés pour l'angle de contact et le taux de recouvrement.

I. 3. 2 Sur la structuration/conformation de la monocouche auto-assemblée

Il est possible d'appréhender la conformation de la monocouche auto-assemblée à travers l'étude et la caractérisation des épaisseurs, calculées par XPS et ellipsométrie, et de la topographie de surface, révélée par AFM.

3.2.1. Par mesure des épaisseurs par ellipsométrie et XPS

Les mesures d'épaisseurs ont été entreprises pour mieux comprendre le comportement des molécules de silane en fonction du temps de greffage. Les mesures expérimentales d'épaisseur ont été comparées avec les épaisseurs calculées théoriquement, en supposant la chaîne étendue en configuration *trans*. La Figure C.10 représente une chaîne de silane adoptant cette conformation particulière.

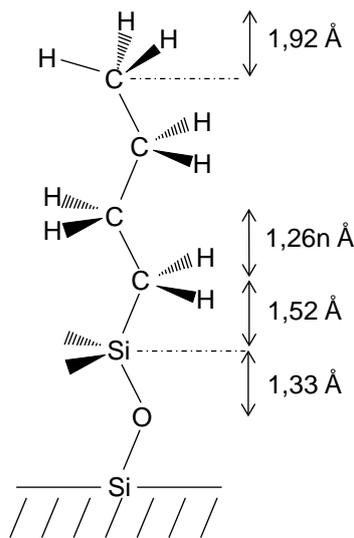


Figure C.10 Modèle de calcul de l'épaisseur théorique d'une chaîne de silane C18 en position *trans*. [11]

Les projections sur l'axe normal à la surface (*z*) des liaisons Si-O, Si-C et C-C sont respectivement de 1,33, 1,52 et 1,26 Å. La projection du groupe méthyle sur l'axe *z* est de 1,92 Å. Ces distances ont été calculées en faisant référence aux longueurs de liaison issues de la littérature¹² et en supposant l'angle de liaison dans la chaîne carbonée de 109,5°. La contribution du groupement méthyle est estimée en additionnant les rayons de covalence du carbone (0,77 Å) et de l'hydrogène (0,37 Å), et le rayon de Van der Waals de ce dernier (1,2 Å). La longueur *L* de la chaîne alkyle contenant *n* unités méthylène et terminée par un groupement méthyle s'exprime alors par la relation reportée dans les travaux de Wasserman¹³ (Equation C.3) :

$$L = 1,26n + 4,78\text{Å} \quad \text{Équation C.3}$$

¹¹ J. Duchet: *Système modèle polyéthylène/verre: rôle de chaînes connectrices greffées sur l'adhésion*, 1996, Lyon, Université Claude Bernard

¹² J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, 1991, London Academic Press, 450

¹³ S. R. Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 1989, 5, 1074

Les épaisseurs expérimentales ont été déterminées par ellipsométrie d'une part, et à partir des rapports C1s/Si2p obtenus à partir de la spectroscopie XPS d'autre part. Scheres *et coll*¹⁴ ont montré qu'ils parvenaient à calculer des épaisseurs de monocouche à partir de ce rapport C1s/Si2p. Pour ce faire, ils ont utilisé l'équation suivante (Equation C.4) :

$$e(\text{Å}) = \lambda^{\text{Si}} \sin(\varphi) \ln(1 + C / Si) \quad \text{Équation C.4}$$

Avec λ^{Si} la longueur d'atténuation des photoélectrons Si2p dans la monocouche et φ l'angle entre le détecteur et le substrat (90°).

Cependant, cette équation a été mise en place pour le calcul des épaisseurs de monocouches d'alcène ou d'alcyne greffée sur substrat de silicium par des réactions d'hydrosilylation. Elle ne prend donc pas en compte la contribution des liaisons siloxane Si-O-Si existante. Une correction a été ajoutée à cette valeur d'épaisseur calculée à partir des données de XPS, à savoir 2,66 Å correspondant à deux fois la contribution de la liaison Si-O (Figure C.10).

Afin de confronter les valeurs expérimentales de l'épaisseur aux valeurs calculées, trois échantillons préparés à différents temps de greffage ont été analysés par ellipsométrie. Pour calculer l'épaisseur d'un échantillon greffé à partir des analyses XPS, les données utilisées ont été décrites au préalable dans le *Tableau C.1*. Les valeurs des épaisseurs mesurées par ellipsométrie et calculées à partir des données XPS ainsi que les densités de greffage calculées à partir des mesures des épaisseurs par ellipsométrie ont été reportées *Tableau C.4*.

Temps de greffage (minutes)	Angle de contact avec l'eau (°)	Taux de recouvrement (%)	Epaisseur calculée (nm)	Epaisseur mesurée par ellipsométrie (nm)	Epaisseur calculée par XPS (nm)	Densité de greffage (chaînes/nm ²)
4	27,5	12,5	2,62	0,43 ± 0,12	/	0,6 ± 0,2
40	59,1	48,9	2,62	1,52 ± 0,35	/	2,3 ± 0,5
60	85,7	72	2,62	1,70 ± 0,24	1,65 ± 0,08	2,5 ± 0,4

Tableau C.4 Récapitulatif des valeurs de mouillabilité, taux de recouvrement, épaisseur théorique, épaisseur mesurée par ellipsométrie et calculée à partir des données XPS et densité de greffage en fonction du temps de greffage

¹⁴ L. Scheres, M. Giesbers, H. Zuilhof, *Langmuir*, **2010**, 26 (7), 4790

Il apparaît tout d'abord que les valeurs d'épaisseur obtenues à partir de l'équation des résultats XPS ou par ellipsométrie semblent similaires. Il faut cependant prendre en compte le fait que pour les calculs des épaisseurs à partir des rapports de pourcentage atomique C1s/Si2p, la quantité de carbone issue de la pollution atmosphérique ne peut être estimée. Ensuite, on peut constater qu'il y a effectivement une augmentation de l'épaisseur de la monocouche avec l'augmentation du temps de greffage. On passe de 0,43 nm d'épaisseur pour un temps de greffage de 4 minutes à une épaisseur de 1,70 nm pour un temps de 60 minutes. De plus, on peut également remarquer que l'erreur mesurée par ellipsométrie n'est pas la même en fonction du temps de greffage. Elle est de $\pm 0,12$ nm pour l'échantillon greffé 4 minutes, de $\pm 0,35$ nm pour l'échantillon greffé 40 minutes et de $\pm 0,24$ nm pour l'échantillon greffé 1 heure. La structure de la couche pourrait être mise en cause. Pour des temps de réaction faibles (donc des densités de greffage faibles), nous pouvons imaginer que toutes les chaînes du silane sont orientées parallèlement au substrat. L'épaisseur de la monocouche et l'erreur sur celle-ci sont très faibles. Lorsque l'on augmente le temps de greffage, le nombre de molécules de silane augmente et les répulsions entropiques entre ces dernières entraînent une modification de leur conformation. Elles auront tendance à tendre vers une orientation perpendiculaire au substrat. Pour un temps de greffage de 40 minutes, certaines chaînes alkyle sont parallèles tandis que les autres s'étendent perpendiculairement au substrat, d'où l'augmentation de l'épaisseur et de l'erreur associée. Pour un temps de greffage d'1 heure, la densité de molécules greffée est encore plus élevée. Le nombre de chaînes orientées perpendiculairement au substrat augmente très certainement, se traduisant par une légère augmentation de l'épaisseur et une diminution de l'erreur à $\pm 0,24$ nm.

Cependant, lorsqu'on compare la valeur théorique de l'épaisseur pour des chaînes étendues avec celle mesurée pour un échantillon greffé pendant 1 heure, on peut constater qu'il y a un écart de 1 nanomètre. Le temps de greffage de l'échantillon analysé est encore trop faible pour permettre d'atteindre une densité de greffage suffisante et ainsi retrouver la valeur théorique de l'épaisseur.

A partir des mesures des épaisseurs par ellipsométrie, il est possible de déterminer la densité de greffage, en nombre de chaînes par nm².

$$\sigma = \frac{h \times \rho \times 6,023 \times 100}{Mn}$$

Équation C.5

Avec ρ (g/cm^3) la masse volumique du silane, h (nm) l'épaisseur de la SAM mesurée par ellipsométrie et M_n (g/mol) la masse molaire. En utilisant l'équation C.5, il est alors possible de déterminer les densités de greffage.

Concernant les densités de greffage, ces dernières varient de 0,6 à 2,5 chaîne par nm^2 en fonction du temps de greffage. Des auteurs tels que Genzer *et coll*¹⁵ parvinrent à générer une SAM homogène de diméthylchlorosilane de perfluorodécyle sur un substrat de silicium par voie vapeur. Après 2 heures de greffage, qui représente pour eux un temps permettant d'atteindre un greffage maximal, ils ont mesuré une densité de greffage de 1,56 chaîne par nm^2 . Ostaci *et coll*¹⁶ greffèrent un diméthylchlorosilane d'éthynyle par voie vapeur durant 3 heures. Ils obtinrent une densité de greffage de 1,8 chaîne par nm^2 . Duchet *et coll*⁵ réalisèrent le greffage en voie vapeur d'un diméthylchlorosilane d'octadécyle et purent mesurer une densité de greffage de l'ordre de 1,5 chaîne par nm^2 . Cependant ces greffages furent effectués sur des lames de quartz. Il semblerait donc, au vu des résultats obtenus par ces différents auteurs, que notre méthode permette de générer des SAMs présentant des densités de greffage très importantes, jusqu'à 2,5 chaîne par nm^2 .

3.2.2. Par analyse topographique

L'analyse par microscopie à force atomique des surfaces greffées renseigne sur la structure et la topographie de la monocouche greffée. Les analyses de rugosité réalisées sur les images de hauteur ainsi que les images obtenues en contraste de phase permettent une analyse qualitative de la quantité de silane greffée. La rugosité utilisée est le RMS (Root Mean Square) ou R_q . Cette donnée correspond à la valeur moyenne de la hauteur des pics et trous de la surface de l'échantillon. Les trois échantillons analysés par AFM sont identiques à ceux reportés dans le *Tableau C.4*, c'est-à-dire greffés 4, 40 et 60 minutes à 60 °C.

¹⁵ J. Genzer, K. Efimenko, D. A. Fischer, *Langmuir*, **2002**, 18, 9307

¹⁶ R. V. Ostaci, D. Damiron, S. Capponi, G. Vignaud, L. Léger, Y. Grohens, E. Drockenmuller, *Langmuir*, **2008**, 24, 2732

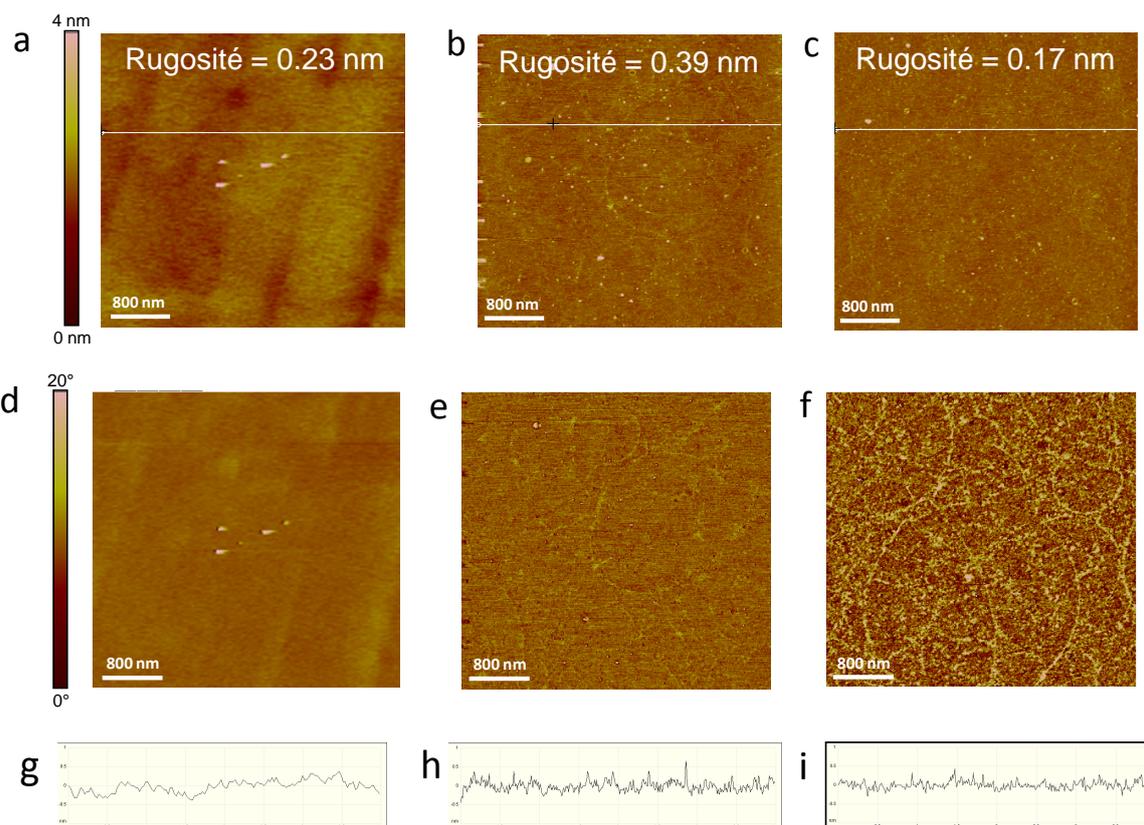


Figure C.11 Images AFM (a-c) de hauteur avec la rugosité correspondante, (d-f) de phase et (g-i) profil de hauteur d'échantillons homogènes greffés par voie vapeur durant (a, d et g) 4 minutes, (b, e et h) 40 minutes et (c, f et i) 60 minutes avec le silane C18.

La comparaison des rugosités et des profils de hauteurs déterminés sur les trois échantillons et reportés *Figure C.11*, corrobore les conformations des chaînes envisagées à partir des mesures d'ellipsométrie. Pour un temps de greffage court, les molécules de silane semblent adopter une conformation allongée sur le substrat ce qui conduit à une épaisseur et une rugosité faibles de l'ordre de 0,23 nm. En augmentant le temps de greffage, les chaînes s'étendent perpendiculairement au substrat et pour un temps de greffage de 40 minutes, une conformation « mixte » entre des chaînes orientées perpendiculairement et parallèlement conduit à une épaisseur et une rugosité plus grande de l'ordre de 0,39 nm. En revanche, pour un temps de greffage suffisamment long permettant d'obtenir une monocouche uniforme de chaînes toutes en position *trans*, la couche devient plus épaisse mais moins rugueuse (0,17 nm) et rend compte d'une homogénéité plus importante.

De plus, les images de phase (*Figure C.11 d-f*) permettent de mettre en exergue une quantité de molécules greffées accrue lorsque le temps de traitement augmente. Ceci confirme

que la densité de greffage augmente avec le temps de traitement, comme cela avait été observé à partir des mesures de mouillabilité, des analyses XPS, et des mesures d'épaisseurs.

Nous avons pu, par cette étude, montré que la méthode de greffage mise en place permet d'obtenir des substrats de silicium greffés de façon homogène en énergie de surface à travers l'étude des propriétés de mouillabilité et une analyse spectroscopique XPS. Il est également possible de montrer par mouillabilité que moduler le temps de traitement permet de contrôler les énergies de surfaces. De plus, à partir des mesures d'épaisseurs réalisées par ellipsométrie et XPS et de l'analyse morphologique par AFM, nous avons pu élucider la conformation de la SAM de silane C18 :

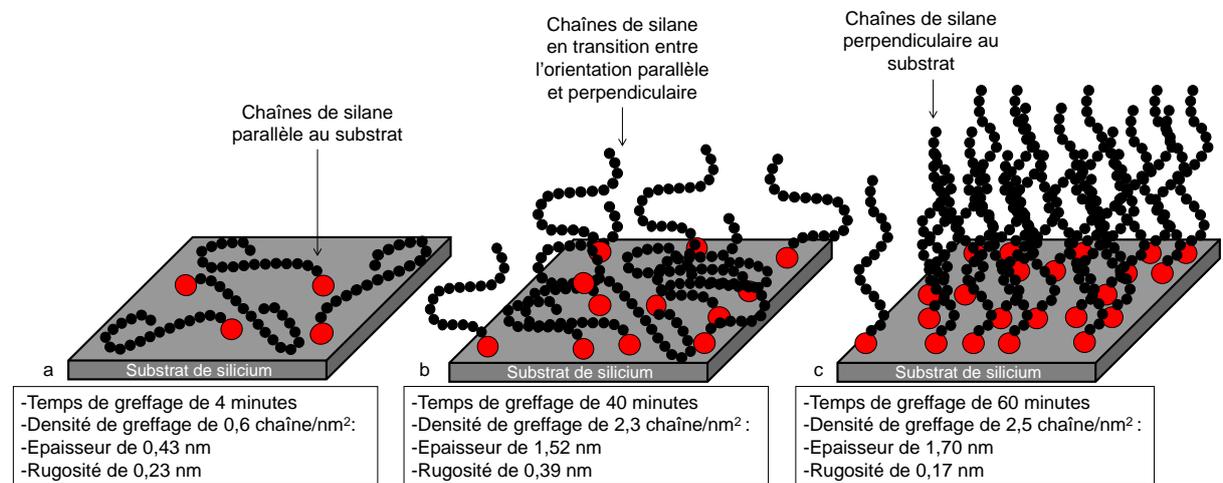


Figure C.12 Illustrations de la conformation adoptée par les chaînes de silane pour (a) une faible densité de greffage, (b) une densité de greffage intermédiaire et (c) une densité de greffage importante.

Pour des temps de greffage courts (de quelques minutes), les molécules de silane présentent une faible densité de greffage telle qu'aucune gêne stérique ne soit engendrée. Ceci s'accompagne d'une épaisseur et d'une rugosité faibles caractéristique d'une orientation parallèle des chaînes vis-à-vis du substrat (*Figure C.12 a*).

Un temps de greffage plus long s'accompagne d'une densité de greffage plus importante. Pour un temps de greffage de 40 minutes, l'épaisseur de la couche ainsi que la rugosité augmentent. Les chaînes greffées sont en transition entre une orientation parallèle et perpendiculaire par rapport au substrat (*Figure C.12 b*). Pour un temps de greffage d'1 heure, l'épaisseur continue d'augmenter mais la rugosité a fortement diminué. Les chaînes sont alors orientées perpendiculairement (*Figure C.12 c*).

Chapitre II Pour l'obtention de surfaces à gradient

Après avoir confirmé que la méthode de greffage mise en place permettait de générer des surfaces homogènes ayant des propriétés de mouillabilité contrôlable à partir d'un seul paramètre expérimental, nous allons montrer la possibilité d'obtenir, avec cette même méthode, des surfaces à gradient, c'est-à-dire ayant une variation graduelle des propriétés de mouillabilité dans une direction donnée. La préparation de substrats greffés de façon graduelle sera développée à partir de silane à chaîne alkyle longue (C18) et courte (C10). Le dispositif expérimental permettant d'obtenir ces surfaces sera décrit. La mise en évidence des gradients sera effectuée sur les SAMs de silane C18 à travers la caractérisation des propriétés de mouillabilité, des analyses XPS et des observations AFM. L'effet des paramètres temps et température sera ensuite étudié en terme de mouillabilité. Enfin, nous aborderons la mise en évidence par mouillabilité des surfaces à gradient générées à partir du silane C10 sur différentes longueurs.

II. 1 Dispositif expérimental développé

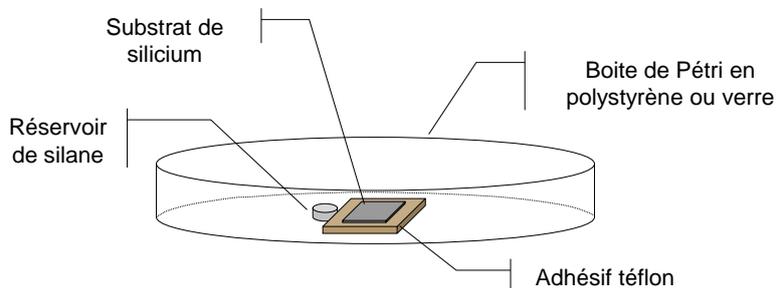


Figure C.13 Dispositif expérimental développé pour le greffage de silane en phase vapeur (cas des surfaces à gradient)

Le dispositif expérimental permettant de générer des surfaces à gradient moléculaire (Figure C.13) ressemble au dispositif de greffage des surfaces homogènes, à la qu'un seul réservoir de silane est utilisé. Le protocole de greffage est détaillé dans la *Partie B*. Le substrat préalablement activé est placé à une distance fixe du réservoir à l'aide d'un adhésif « double face ». Avec le silane C18, le dispositif expérimental est placé en étuve puisque le greffage est thermiquement activé. Deux paramètres expérimentaux sont variables, le temps (de 1 à 10 minutes) et la température de traitement (de 60 à 110 °C). Avec le silane C10, le greffage se faisant à température ambiante, seul le temps de greffage est modulable.

Comme nous le verrons par la suite, plusieurs phénomènes physico-chimiques sont à l'origine de la formation de ces surfaces à gradient :

- la quantité de silane vaporisé
- la réactivité chimique à l'interface
- l'encombrement stérique généré par les molécules greffées sur le substrat
- la diffusion des molécules vaporisées

II. 2 Gradients obtenus à partir de silane C18

Les gradients générés à partir du silane C18 seront, dans cette partie mis en évidence par caractérisation des propriétés de mouillabilité, analyse spectroscopique XPS et morphologique par AFM.

II. 2. 1 Mise en évidence du gradient

2.1.1. Caractérisation du gradient par les propriétés de mouillabilité

Afin d'analyser l'évolution de la mouillabilité le long de l'échantillon, nous présentons ici les résultats obtenus pour une exposition de 10 minutes à 110 °C. Le gradient étant effectif dans l'axe x de l'échantillon, trois séries de mesures d'angle de contact vont permettre de comparer les caractéristiques de ce dernier en fonction de la position le long l'axe y et ainsi de vérifier les effets de bord et l'homogénéité de ces gradients de mouillabilité sur l'axe y de l'échantillon (*Figure C.14*).

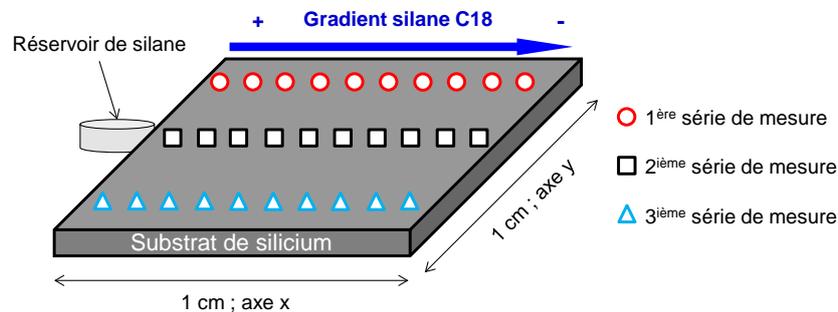


Figure C.14 Illustration décrivant la position des 3 séries de mesures d'angle de contact réalisées sur un échantillon à gradient de 10x10 mm², greffé 10 minutes à 110 °C avec le silane C18.

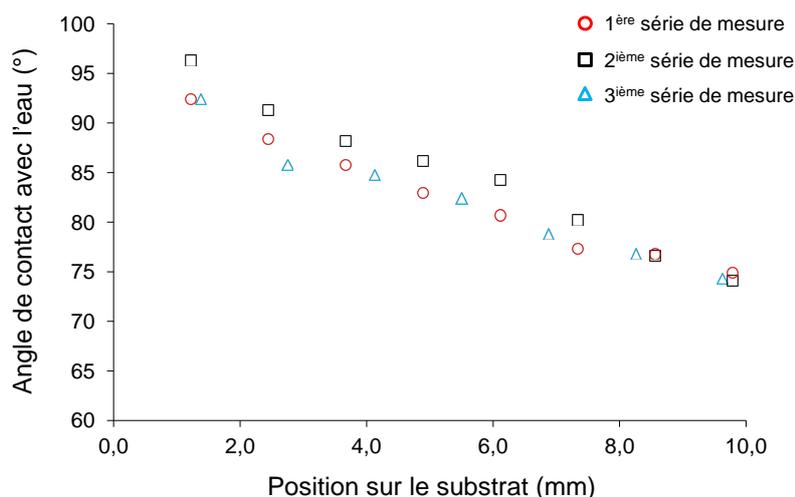


Figure C.15 Evolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat greffé 10 minutes à 110 °C pour les trois séries de mesures décrites Figure C.14.

On peut observer à partir des valeurs des angles de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat que nous parvenons à générer des surfaces à gradient de mouillabilité (Figure C.15). De plus, les valeurs des séries 1 et 3, c'est-à-dire celles positionnées loin du réservoir, sont relativement identiques. Les mesures effectuées série 1 montrent que les valeurs sont plus élevées de 5° comparées aux deux autres séries de mesure. Dans cette configuration, les molécules vaporisées vont préférentiellement réagir avec les fonctions silanol les plus proches d'où une valeur d'angle plus élevée. Cependant, on peut remarquer que plus on s'éloigne du réservoir et plus l'écart entre les séries s'estompe. Il serait sûrement possible, en prenant un échantillon de plusieurs centimètres de largeur (en y), de générer un gradient en 2D, cependant cela n'a pas fait l'objet de cette étude.

Des mesures d'angle de contact à l'avancée et au retrait sont reportées Figure C.16 en fonction de la position sur le gradient de mouillabilité.

Les mesures d'angle de contact avec l'eau à l'avancée permettent, comme précédemment, de mettre en évidence le gradient de mouillabilité généré à partir de la méthode de greffage développée. La différence entre les angles à l'avancée et au retrait, c'est-à-dire l'hystérèse provient d'interactions développées entre l'eau et les sites OH du silicium n'ayant pas réagi. Les valeurs faibles d'hystérésis obtenues sur tout le gradient sont la preuve d'une structure dense et ordonnée des monocouches greffées pour ces valeurs élevées d'angle de contact avec l'eau.

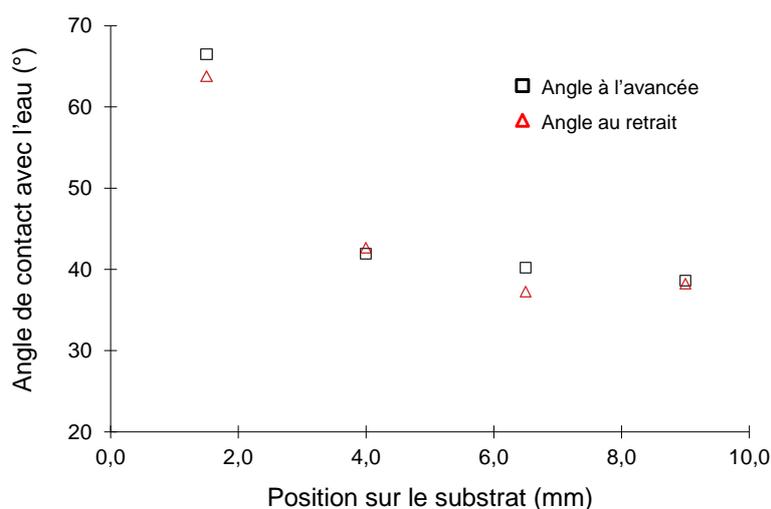


Figure C.16 Evolution de l'angle de contact avec l'eau à l'avancée et au retrait en fonction de la position sur un substrat greffé 6 minutes à 110 °C rendant ainsi compte de l'évolution de l'hystérèse de mouillage en fonction de la position sur le substrat.

Deux études firent référence à des mesures d'hystérèse sur des surfaces à gradients d'énergie de surface générées à partir de silanes alkyle. Dans une première étude, Elwing *et coll*¹⁷ générèrent une surface à gradient à partir de dichlorosilane de diméthyle greffé en voie solvant. Leur gradient développa une amplitude d'hydrophobie sur 25 millimètres allant de 10 à 90° d'angle de contact avec l'eau, associé à une hystérèse variant de 20 à 40°. La deuxième étude est celle réalisée par Whitesides et Chaudhury¹, qui générèrent une surface à gradient en greffant un trichlorosilane de décyle par voie vapeur. L'amplitude d'hydrophobie varia de 0 à 100° sur 12 millimètres, et l'hystérèse fût comprise entre 6 et 8°. Il semblerait donc, à partir de ces résultats et de ceux obtenus avec notre méthode de greffage, qu'un greffage en voie vapeur permette de générer des mono-couches plus denses et mieux ordonnées que par voie solvant.

Pour confirmer l'obtention de surface à gradient de mouillabilité à partir du greffage de silane C18 par notre méthode, une image de microscopie optique est représentée *Figure C.17*.

¹⁷ H. Elwing, S. Welin, A. Askendal, U. Nilsson, I. Lundstrom, *J. Colloid Interface Sci.*, **1987**, 119 (1), 203

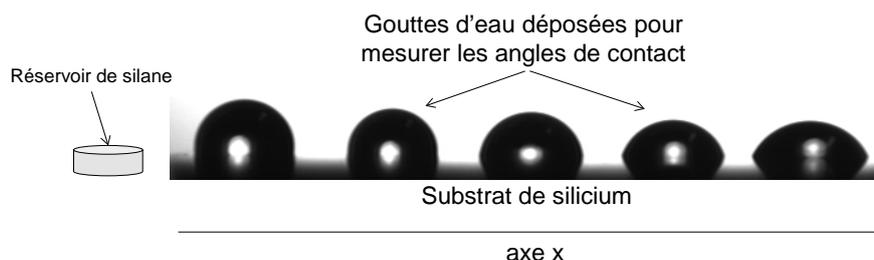


Figure C.17 Image de microscopie optique montrant les gouttes d'eau déposées sur un échantillon à gradient de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, greffé 10 minutes à 90°C avec le silane C18.

Cette image permet de rendre compte de la variation de l'angle de contact dans une direction donnée. A cette échelle, l'angle de contact de chaque goutte d'eau diminue lorsqu'on s'éloigne du substrat mais les angles gauche et droit d'une même goutte sont identiques.

Nous avons montré à partir des mesures de mouillabilité, que la méthode de greffage en voie vapeur mise en œuvre permet d'obtenir des surfaces présentant des variations chimiques graduelles sur un seul échantillon. De plus les SAMs engendrées présentent un hystérère de mouillage très faible ce qui rend compte d'une bonne organisation de la monocouche de silane. Plusieurs séries de mesure de mouillabilité effectuées à différents endroits d'un même échantillon mettent en évidence l'évolution graduelle des propriétés le long de l'axe x (axe du gradient) mais pas le long de l'axe y (perpendiculaire à l'axe du gradient).

2.1.2. Caractérisation du gradient par la spectroscopie XPS

Des analyses XPS ont été réalisées sur deux types d'échantillon, un présentant un gradient mono-composant et un second présentant un gradient bi-composant, permettant ainsi de mettre en évidence la présence du gradient chimique. En effet, comme cela a été décrit dans la *Partie B*, le silane fluoré utilisé pour post-remplir le gradient mono-composant et ainsi généré un gradient bi-composant peut être employé comme marqueur chimique plus facilement repérable par analyse XPS.

i Directement sur le gradient mono-composant

Afin de mettre en évidence la variation graduelle de la composition chimique des mono-couches de silane générées par notre méthode de greffage, neuf points de mesure ont

été effectués à différentes positions sur une même direction d'un substrat qui a été préalablement exposé à des vapeurs de silane C18 durant 6 minutes à 110 °C. Les zones de mesure sont représentées sur la *Figure C.18*.

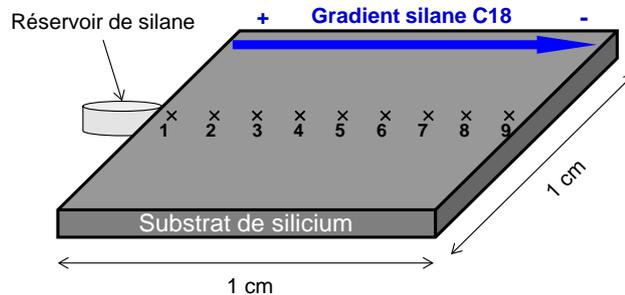


Figure C.18 Schéma illustrant la position des points d'analyse spectroscopique XPS réalisés sur un échantillon à gradient de 10x10 mm², greffé 6 minutes à 110 °C avec le silane C18.

L'échantillon à gradient présente une amplitude d'hydrophobie, $\theta_{\max} = 68^\circ$ et $\theta_{\min} = 40^\circ$ comprise entre les angles des deux échantillons homogènes. Les deux points de mesures réalisés aux extrémités du gradient (positions 1 et 9) sont comparés aux échantillons homogènes, le premier activé et non greffé ($\theta_{\text{eau}} = 2^\circ$) et le second greffé de façon homogène pendant 1 heure à 60 °C ($\theta_{\text{eau}} = 77,4^\circ$). Pour des raisons de lisibilité, seules les spectres haute résolution du C1s des positions 1, 5 et 9 de l'échantillon à gradient ainsi que ceux des deux échantillons homogènes, non greffé et greffé 1h, sont représentés *Figure C.19*.

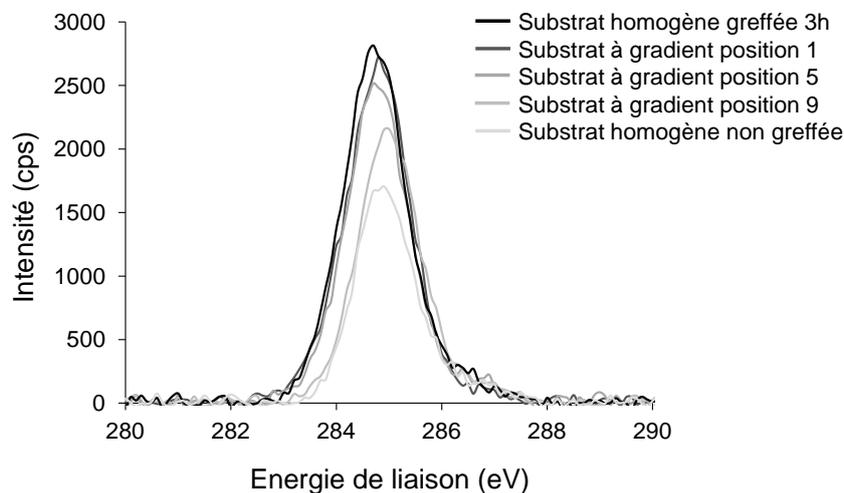


Figure C.19 Spectres haute résolution XPS enregistrés sur l'élément C1s.

Il apparait clairement que lorsqu'on se déplace le long du gradient, du coté le plus greffé vers le coté le moins greffé (position 1 à 9), l'intensité et l'aire du pic relatif au carbone issu des molécules de silane diminuent. De plus, ces valeurs d'intensité et d'aires sont comprises entre celles des deux échantillons homogènes. Sachant que la hauteur et l'aire sous

le pic sont proportionnelles à la quantité de carbone détectée donc de silane greffé, ceci démontre une diminution de la quantité de chaînes alkyle greffées le long du gradient de mouillabilité. Nous avons donc mis en évidence la présence d'un gradient de composition chimique en conjonction avec un gradient de mouillabilité.

Des spectres haute résolution sur l'élément Si2p ont également été réalisés. Il a alors été possible de déterminer l'évolution du rapport de pourcentage atomique C1s/Si2p en fonction de la position le long du gradient. Les valeurs de ces rapports sont comparées à celles déterminées sur les substrats greffés de façon homogène (*Figure C.20*).

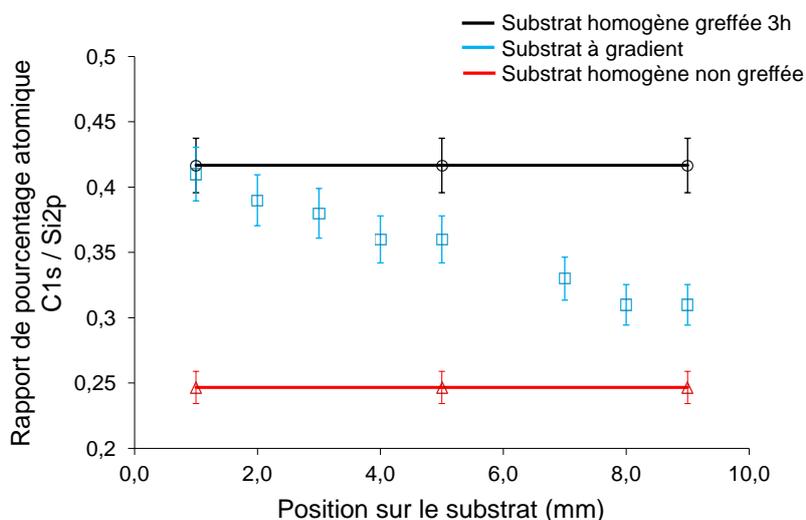


Figure C.20 Rapports des pourcentages atomiques C1s/Si2p pour l'échantillon à gradient décrit *Figure C.18* et les deux échantillons homogènes non greffé et greffé 1 heure.

Le rapport des pourcentages atomiques pour l'échantillon à gradient diminue, de 0,41 à 0,31, entre les deux extrémités du gradient et sont comprises entre celles des échantillons homogènes, à savoir celui activé et non greffé ($C1s/Si2p = 0,25$) et celui exposé aux vapeurs de silane C18 pendant 1 heure à 60 °C ($C1s/Si2p = 0,42$). Ces résultats confirment donc ce qui avait été observé à partir de l'analyse des aires sous le pic du C1s en fonction de la position sur le substrat, à savoir que la quantité de carbone et donc la quantité de silane décroît le long du gradient de mouillabilité.

Les pourcentages atomiques C1s/Si2p, permettent de calculer, l'épaisseur de la monocouche (*Equation C.4*) et ensuite de déterminer avec la densité de greffage (*Equation C.5*) le long du gradient. Les valeurs des épaisseurs de SAM en fonction de la position sur

l'échantillon à gradient ainsi que les densités de greffage correspondantes sont présentées *Figure C.21*.

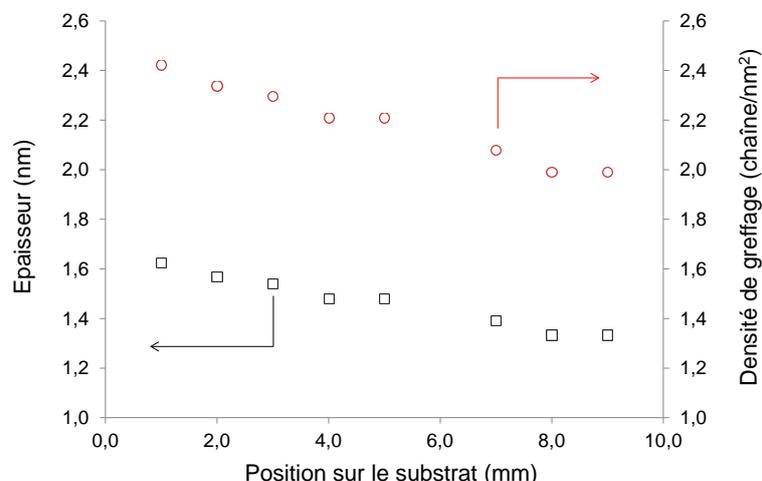


Figure C.21 Evolution de l'épaisseur de la SAM et de la densité de greffage en fonction de la position sur le substrat de silicium exposé à des vapeurs de silane C18 durant 6 minutes à 110 °C.

Il est possible de constater que la SAM présente des variations d'épaisseurs et de densités de greffage en fonction de la position sur le substrat. La position la plus proche du réservoir de silane (position 1), caractérisée par l'angle de contact le plus élevé ($\theta_{\text{eau}} = 68^\circ$), présente l'épaisseur et la densité de greffage les plus élevées, à savoir 1,62 nm et 2,4 chaînes/nm² respectivement. A contrario, au niveau de la position 9 qui est la plus éloignée du réservoir de silane, la SAM présente l'angle de contact ($\theta_{\text{eau}} = 40^\circ$), l'épaisseur (1,33 nm) et la densité de greffage (2 chaînes/nm) les plus faibles.

Ces analyses XPS confirme donc que la composition chimique de la monocouche varie en fonction de la position sur le substrat et ainsi de mettre en exergue la présence d'un gradient moléculaire sur un même échantillon le long d'une direction. De plus, des variations de l'épaisseur et de la densité de greffage sur ce même substrat ont également été démontrées.

ii Via la préparation de gradients bi-composant

Les gradients bi-composant sont composés de deux entités chimiques différentes permettent de moduler à façon l'énergie de surface le long du gradient en fonction de leurs caractéristiques structurales propres. Ainsi, cela permet d'envisager une large gamme d'applications possibles en fonction de la nature des silanes utilisés. Pour ce faire, les deux

silanes employés sont le silane C18 et le diméthylchlorosilane d'hexylfluoré (silane fluoré) (*Figure C.22*).

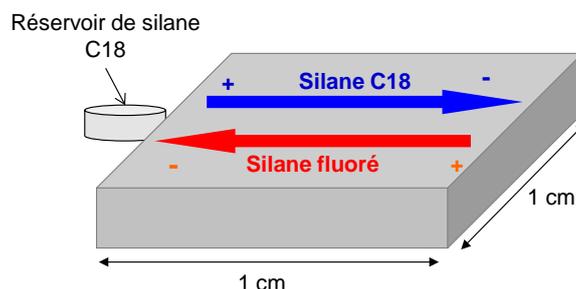


Figure C.22 Schéma d'un gradient bi-composant obtenu à partir des silanes C18 et fluoré

Le protocole de greffage est réparti en deux étapes. La première consiste à générer un gradient d'hydrophobie à partir du silane C18, de manière identique à la méthode décrite dans le *paragraphe II.1*. La seconde étape consiste à post-remplir le premier gradient par le silane fluoré, en l'exposant à deux réservoirs de silane fluoré à chaque extrémité de l'axe principal, axe x. Ce nombre de réservoirs a été choisi afin d'optimiser la possibilité de réaction avec les fonctions silanol laissées libres. Le temps de greffage était de 30 minutes à température ambiante. Si ces analyses indiquent la présence d'un gradient de silane fluoré sur l'échantillon, cela prouvera également de façon indirecte, l'existence d'un premier gradient de silane C18.

Les mesures d'angle de contact avec l'eau ont été réalisées afin de mettre en évidence la formation du premier mais également du second gradient. L'échantillon analysé est une surface à gradient greffée durant 10 minutes à 110 °C avec le silane C18 puis post-rempli par le silane fluoré greffé à température ambiante durant 30 minutes. Les mesures d'angle de contact avec l'eau ont été réalisées avant et après remplissage par le second silane (*Figure C.23*).

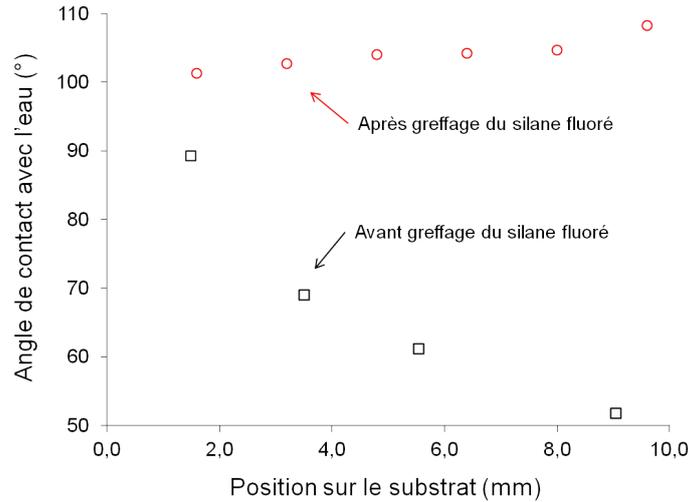


Figure C.23 Evolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat à gradient avant et après greffage du silane fluoré.

Nous pouvons constater qu'avant greffage du silane fluoré, il y a bien un gradient de mouillabilité à travers l'évolution de l'eau de 90 à un peu plus de 50°. Après remplissage, on observe un second gradient mais cette fois variant 100 à 110° d'angle de contact. Le silane C18 présentant un caractère moins hydrophobe que le silane fluoré, l'angle de contact avec l'eau augmente après greffage de ce dernier. Ainsi, il est possible d'établir que la densité de greffage en silane fluoré augmente de gauche à droite du fait du nombre grandissant de fonctions silanol.

Des analyses XPS ont également été réalisées sur l'échantillon à gradient bi-composant. Onze points de mesure spectroscopique ont été sondés comme illustré sur la *Figure C.24*.

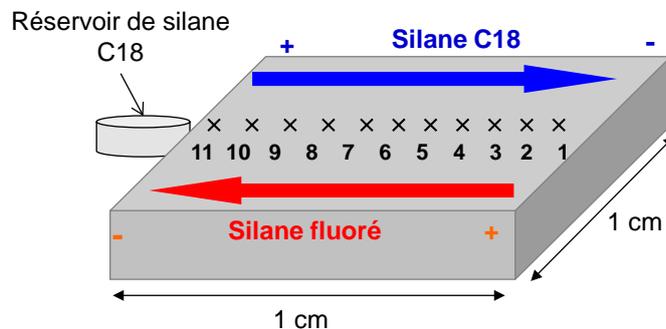


Figure C.24 Schéma décrivant la position des points d'analyse spectroscopique XPS réalisés sur un échantillon à gradient bi-composant de 10x10 mm², obtenu à partir du silane C18 et du silane fluoré.

Les spectres haute résolution des éléments C1s et F1s ont été reportés sur la *Figure C.25 a et b*.

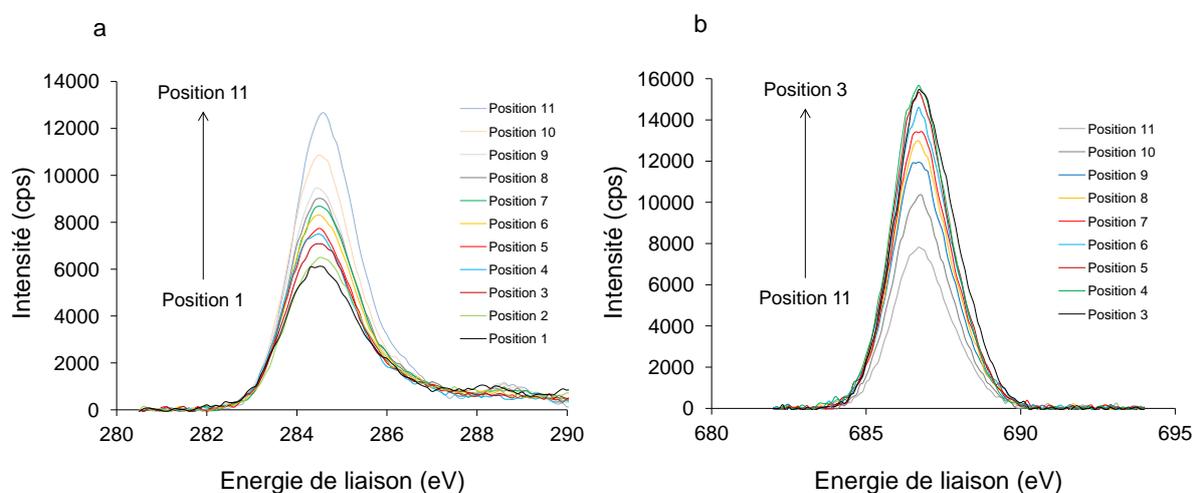


Figure C.25 Spectres haute résolution XPS (a) du C1s et (b) du F1s pour l'échantillon à gradient bi-composant.

Le signal du F1s provient nécessairement du silane fluoré tandis que le signal du C1s provient des deux silanes. L'analyse des spectres haute résolution de l'élément C1s pour les différentes positions indique qu'il y a une diminution de la quantité de carbone lorsqu'on se déplace de la position 11 à la position 1 (*Figure C.25 a*). Toutefois, le silane C18 possède 20 carbones tandis que le silane fluoré n'en possède que 10. Ainsi, la contribution du silane C18 vis-à-vis du C1s est prépondérante comparée à celle du silane fluoré : la diminution de l'intensité du signal du C1s est principalement due à la diminution de la quantité de silane C18 greffé. A contrario, l'analyse des spectres haute résolution du F1s montre une augmentation du fluor de la position 11 à 1 (*Figure C.25 b*). Sachant que ce signal n'est dû qu'au silane fluoré, il indique indéniablement une augmentation de la quantité de ce dernier de la position 11 à la position 1, c'est-à-dire dans le sens inverse du gradient en silane C18.

La comparaison des rapports C1s/Si2p et F1s/Si2p a également été réalisée en fonction de la position sur le substrat (*Figure C.26*).

Cette figure montre le long du gradient une diminution du rapport C1s/Si2p de 0,55 à 0,25 et une augmentation du rapport F1s/Si2p de 0,15 à 0,32 lorsqu'on se déplace de la position 11 à 1. La profondeur sondée étant fixée par les conditions expérimentales, on peut envisager le fait que la diminution du rapport C1s/Si2p provient d'une diminution de la

quantité de silane C18 tandis que l'augmentation du rapport F1s/Si2p provient d'une augmentation de silane fluoré.

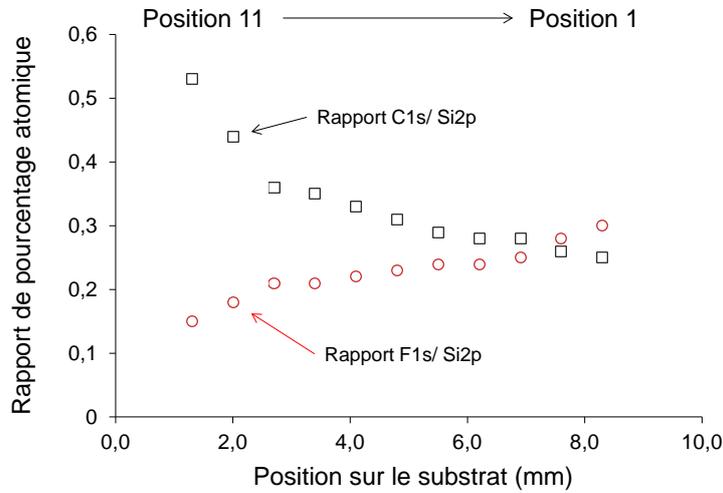


Figure C.26 Rapport des pourcentages atomiques C1s/Si2p et F1s/Si2p pour l'échantillon à gradient bi-composant.

A partir de notre protocole de greffage, il est possible de générer des surfaces à gradient mono et bi-composant. Par l'analyse de la mouillabilité et de la composition chimique par XPS, une cartographie des propriétés chimiques a été mise en évidence et révèle la présence d'un gradient dans une direction donnée pour le cas d'un échantillon mono-composant et la présence d'un double gradient de sens opposés sur une même direction pour le cas des gradients bi-composant. De plus, la caractérisation d'un gradient de silane fluoré généré par remplissage des fonctions silanol résiduelles est une preuve indirecte et supplémentaire de la présence d'un premier gradient en silane C18.

2.1.3. Caractérisation du gradient par AFM

Afin de réaliser une analyse topographique de la surface d'un échantillon à gradient mono-composant, l'AFM a été appliquée à un échantillon présentant un gradient d'hydrophobie identique à celui utilisé pour réaliser les mesures d'hystérèse *paragraphe 2.1.1* (greffé durant 6 minutes à 110 °C). Les mesures de rugosité ont été réalisées en trois points du gradient d'énergie de surface repérés sur la *Figure C.27*.

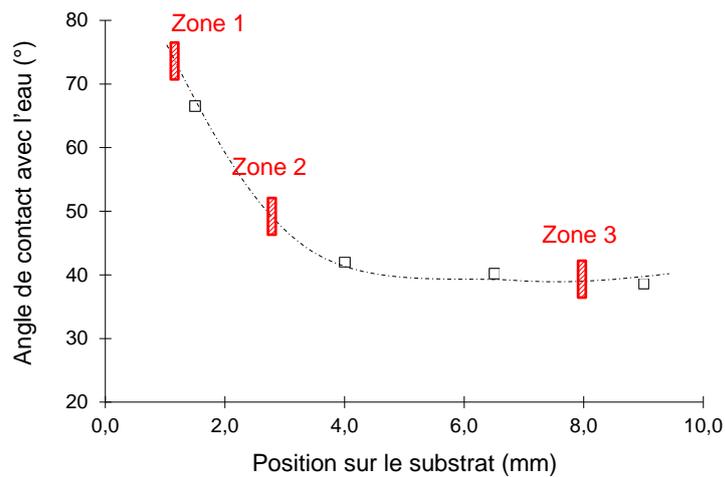


Figure C.27 Evolution de l'angle de contact avec l'eau pour un échantillon greffé 6 minutes à 110 °C avec le silane C18 et illustration de la position des trois zones analysées par AFM.

Les images de hauteur de chacune des zones avec les rugosités correspondantes et les profils de hauteur ainsi que les images de phase sont présentés *Figure C.28*.

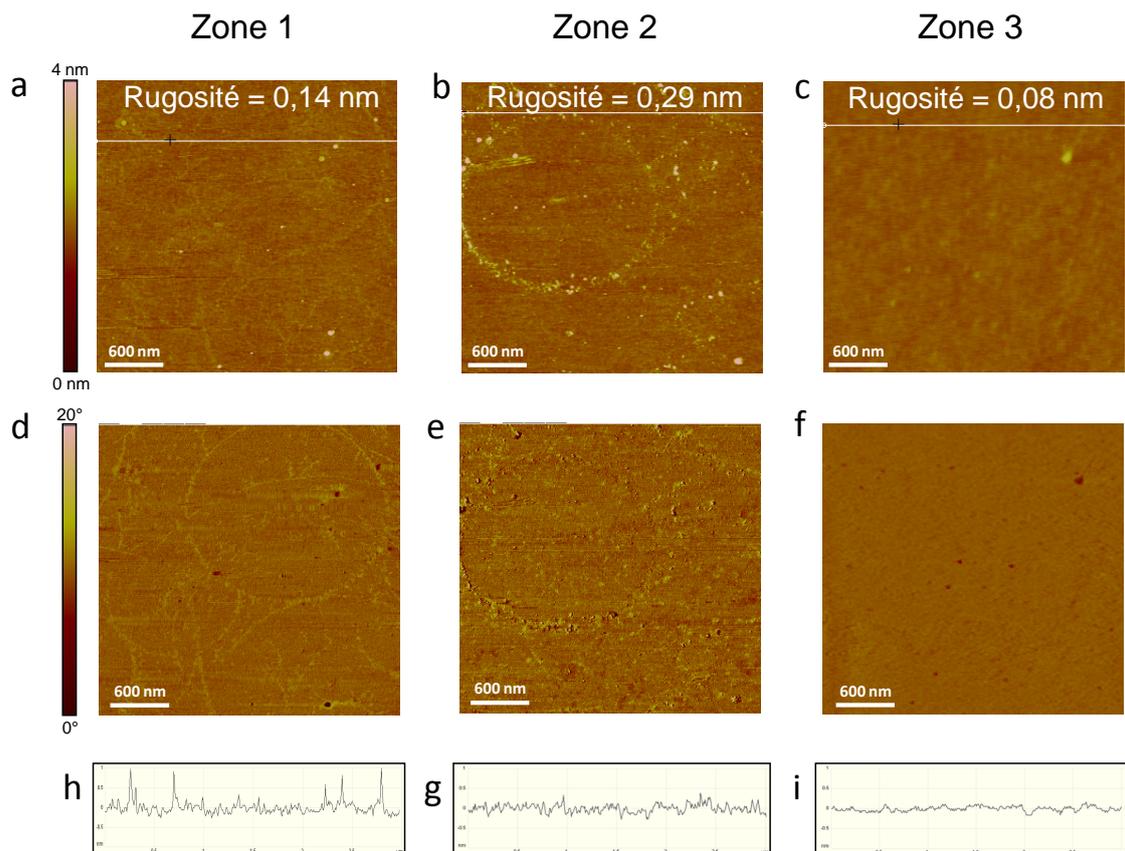


Figure C.28 Images AFM (a-c) de hauteur avec la rugosité correspondante, (d-f) de phase et (g-i) profil de hauteur d'un échantillon à gradient greffé par voie vapeur durant 6 minutes à 110 °C avec le silane C18 en fonction de la position (a, d et g) zone 1, (b, e et h) zone 2 et (c, f et i) zone 3.

A partir des images AFM obtenues en contraste de hauteur, la zone 1 relativement hydrophobe ($\theta_{\text{eau}} \approx 74^\circ$) présente une rugosité de 0,14 nm (*Figure C.28 a*) à comparer à la zone 2 (*Figure C.28 b*) moins hydrophobe ($\theta_{\text{eau}} \approx 50^\circ$) de rugosité 0,29 nm. La zone 3 (*Figure C.28 c*), la plus hydrophile ($\theta_{\text{eau}} \approx 40^\circ$), présente une rugosité moyenne très faible (0,08 nm). Les images AFM obtenues en contraste de phase permettent d'apprécier de façon qualitative la quantité de silane greffé en fonction de la position sur le substrat (*Figure C.28 d-f*).

On peut supposer, comme pour les surfaces homogènes, que la conformation des chaînes est le critère prépondérant expliquant les différences observées en rugosité. Pour des angles de contact de l'ordre de 70° (zone 1 *Figure C.28 a, d et g*), l'épaisseur de 1,62 nm et la densité de greffage de 2,4 chaînes/nm² s'expliquent par une orientation plutôt perpendiculaire des greffons silane et donc une rugosité plutôt faible. Pour des angles de contact moins élevés, de l'ordre de 50° , zone 2 (*Figure C.28 b, e et h*), l'épaisseur de 1,48 nm et la densité de greffage de 2,2 chaînes/nm² s'expliquent probablement par une orientation mixte parallèle et perpendiculaire au substrat des greffons silane à l'origine d'une rugosité plus importante. Enfin, la zone 3 (*Figure C.28 c, f et i*) présentant un angle de contact de 40° , une épaisseur de 1,33 nm et une densité de greffage de 2 chaînes/nm² provenant certainement d'une orientation parallèle des molécules de silane C18 et donc d'une rugosité faible.

On peut également constater, en comparant ces résultats avec ceux obtenus à partir des surfaces homogènes, que la rugosité de la zone 3 de l'échantillon à gradient est beaucoup plus faible que celle reportée pour l'échantillon homogène greffé 4 minutes (*Tableau C.4*). La zone 3 présentant une densité de greffage de 2 chaînes/nm², la quantité de molécules greffées est supérieure à celle de l'échantillon homogène qui présentait une densité de greffage de 0,6 chaînes/nm². Ces mesures de densités de greffage nous permettent d'envisager un meilleur taux de recouvrement de la surface à gradient sur la zone 3, et donc une rugosité plus faible que dans le cas de l'échantillon homogène greffé 4 minutes.

A travers l'étude des propriétés de mouillabilité d'un échantillon à gradient mono-composant, nous avons démontré qu'il était possible de générer des SAMs denses et ordonnées, présentant une énergie de surface graduelle dans une direction donnée. A partir de l'analyse spectroscopique, nous sommes parvenus à montrer que ce gradient de mouillabilité s'accompagne d'un gradient de composition chimique et d'une variation de l'épaisseur et de la densité de greffage. Les analyses topographiques par AFM ont ensuite permis de déterminer et comparer la rugosité des SAMs en fonction de la position sur le substrat. Ces rugosités, corrélées aux constatations faites à partir de la variation des propriétés de mouillabilité et propriétés chimiques, ont permis de mettre en avant les différentes conformations adoptées par les chaînes en fonction de la position sur le substrat. Celles-ci sont résumées sur la *Figure C.29*.

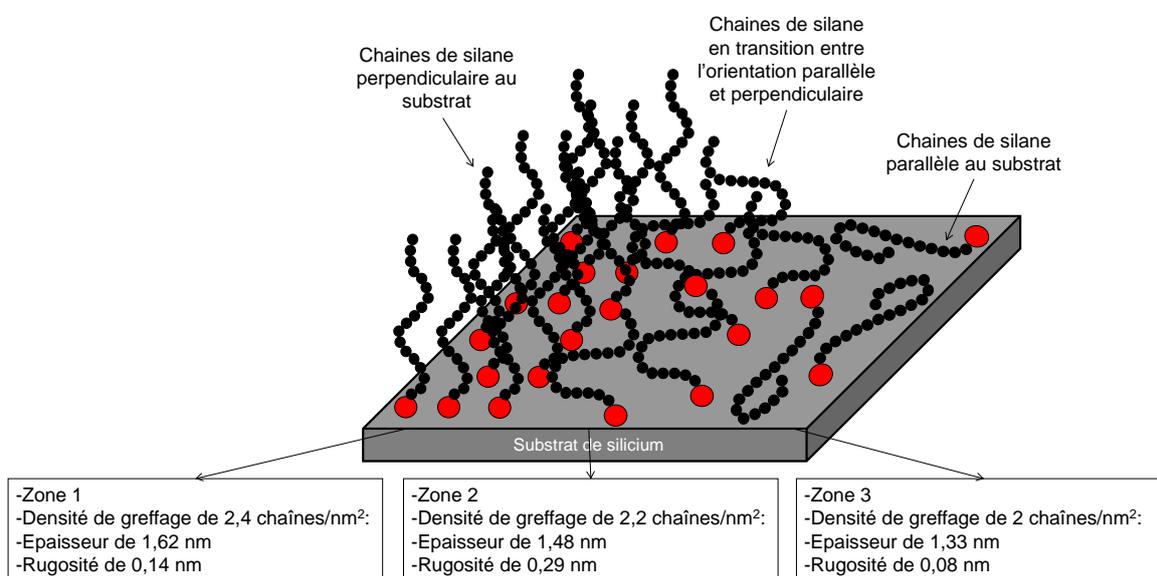


Figure C.29 Schéma illustrant la conformation adoptée par les chaînes de silane en fonction de la densité de greffage sur une surface à gradient.

II. 2. 2 Influence du temps et de la température sur les caractéristiques du gradient

Lorsque l'on reporte les angles de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat, les surfaces à gradients présentent toutes un profil illustré *Figure C.30*.

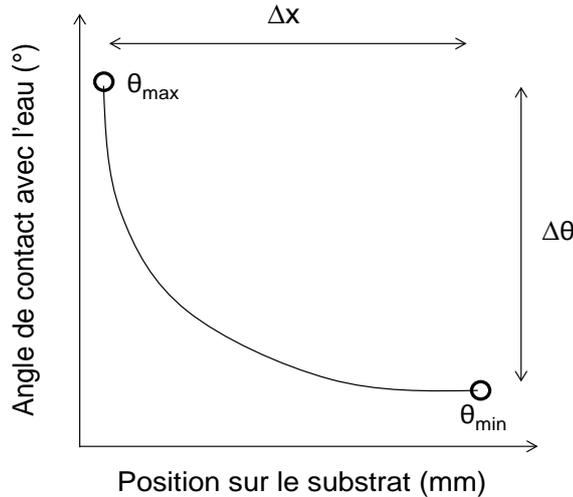


Figure C.30 Allure générale de l'évolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur un substrat à gradient d'énergie de surface.

Le gradient d'hydrophobie, représenté par la valeur $\Delta\theta$, écart entre l'angle de contact maximal θ_{\max} et minimal θ_{\min} avec l'eau, est établi pour une distance spatiale donnée, représentée par la valeur Δx . Cette fenêtre de mouillabilité ($\Delta\theta = \text{fct}(\Delta x)$) peut être modulée par un ajustement des paramètres temps et température de greffage. Afin de mettre en évidence l'influence de chacun de ces paramètres, deux séries d'échantillons ont été développées. La première consiste à évaluer l'influence de la température de greffage variée de 60 à 110 °C, à un temps d'exposition fixé à 10 minutes. La seconde série consiste à évaluer l'influence du temps d'exposition varié de 1 à 10 minutes à une température d'exposition de 100 °C (Figure C.31 a et b).

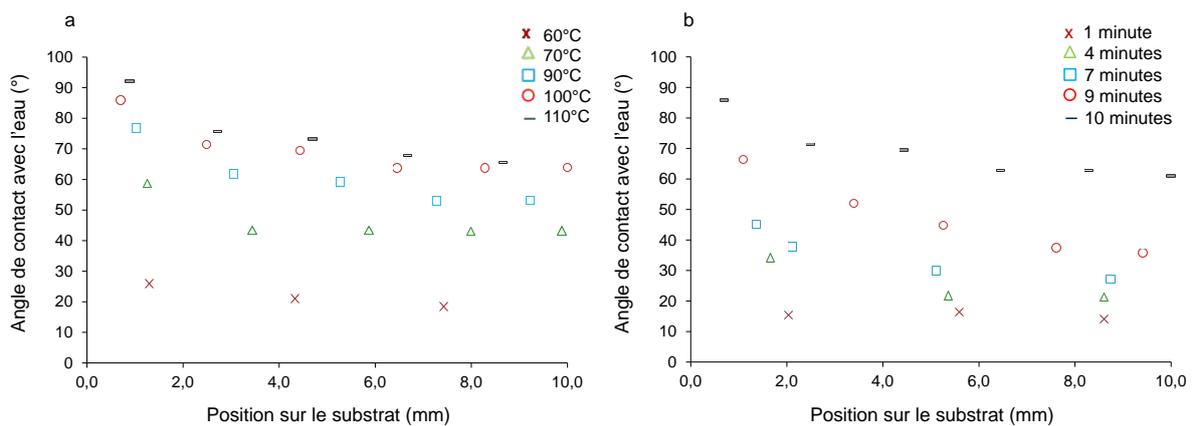


Figure 31 Evolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat, (a) pour des températures de greffage de 60 °C, 70 °C, 90 °C, 100 °C et 110 °C et un temps d'exposition fixé à 10 minutes ; (b) pour es temps de greffage de 1, 4, 7, 9 et 10 minutes et une température fixée à 100 °C.

La Figure C.31 a montre clairement que l'amplitude du gradient à travers les 2 paramètres $\Delta\theta$ et Δx augmente avec la température. Si à une température de 60 °C, le gradient

est quasi nul avec $\Delta\theta = 0$, à 110 °C, celui-ci atteint un $\Delta\theta = 25^\circ$. Non seulement $\Delta\theta$ augmente avec la température mais θ_{\max} et θ_{\min} augmentent eux aussi. L'efficacité du greffage dépend de quatre paramètres liés à la température :

- la quantité de silane vaporisé
- la réactivité chimique à l'interface
- l'encombrement stérique généré par les molécules greffées sur le substrat
- la diffusion des molécules vaporisées

En effet, une température peu élevée entraîne une faible quantité de silane vaporisée (aspect thermodynamique) ainsi qu'une faible réactivité de ce dernier vis-à-vis du substrat (aspect cinétique). On obtient alors une surface plutôt hydrophile ne présentant aucun gradient. Pour des températures plus élevées, la quantité de silane sous forme vapeur ainsi que la réactivité sont suffisantes pour engendrer des réactions d'hydrolyse-condensation. Il faut alors considérer l'encombrement stérique et la diffusion de la vapeur pour pouvoir expliquer la formation des gradients de mouillabilité. Les molécules de silane vaporisées réagissent avec les fonctions silanol du substrat situées à proximité du réservoir. La réactivité prédomine sur la diffusion des molécules. Les greffons C18 vont ensuite engendrer une gêne stérique, rendant difficile l'accès à de nouvelles molécules de silane : les entités chimiques vaporisées vont alors diffuser pour aller réagir avec les fonctions silanol plus éloignées et ainsi former les gradients d'hydrophobie.

Dans la deuxième série de mesure, la température est maintenue constante à 100 °C alors que le temps d'exposition varie de 1 à 10 minutes (*Figure C.31 b*). Nous constatons que pour un temps de greffage court de 1 minute, aucun gradient de mouillabilité n'est obtenu ($\Delta\theta = 0$). Entre 4 et 9 minutes, l'amplitude d'hydrophobie θ_{\max} , θ_{\min} , et $\Delta\theta$ augmentent sur une distance de 10 millimètres. Cependant, pour un temps de 10 minutes θ_{\max} , θ_{\min} augmentent mais $\Delta\theta$ diminue.

Nous avons vu précédemment que la température de 100 °C était adaptée à la génération d'un gradient, grâce à une quantité de silane vaporisée suffisante ainsi qu'une réactivité importante. Pour un temps de greffage court, les molécules n'ont pas le temps de se vaporiser et réagir avec le substrat. De façon similaire à une température de greffage faible, les surfaces obtenues sont plutôt hydrophiles et ne présentent pas de gradient de mouillabilité. Pour des temps plus importants, c'est-à-dire entre 4 et 9 minutes de traitement, la température étant suffisamment élevée, la quantité de molécules vaporisées et la réactivité sont propices à

la formation de surfaces hydrophobes. L'encombrement stérique et la diffusion de la vapeur sont, de nouveau à l'origine de la formation de surfaces à gradient. Il existe donc une équivalence temps/température. Pour un temps de greffage de 10 minutes, un angle maximal $\theta_{\max} \approx 90^\circ$ est atteint tandis que l'angle minimal θ_{\min} continue d'augmenter. La valeur de θ_{eau} obtenue à proximité du réservoir est proche de la valeur optimale mesurée pour les surfaces homogènes greffées pendant plusieurs heures. Les molécules vaporisées vont alors réagir avec les autres fonctions silanol situées plus loin du réservoir. On peut supposer qu'en augmentant encore ce temps de greffage, on obtiendrait des surfaces homogènes et non plus des surfaces à gradient.

Il a donc été possible de montrer, à partir de ces deux graphiques *Figure C.31 a et b*, que les deux paramètres expérimentaux température et temps de greffage permettent de contrôler et d'ajuster les caractéristiques des surfaces à gradient. Ils permettent tous deux de faire varier les phénomènes que sont la quantité de silane vaporisé, la réactivité chimique, l'encombrement stérique et la diffusion de la vapeur. Cependant, il existe une équivalence temps/température qui rend ces deux paramètres indissociables l'un de l'autre. Il est donc difficile de mettre en exergue leur influence propre sur les caractéristiques des gradients.

II. 3 Gradients obtenus à partir du silane C10

Après avoir confirmé que la méthode de greffage mise en place permettait de générer des surfaces à gradient à partir du silane C18, avec des caractéristiques ajustable en jouant sur le temps et la température de greffage, nous montrerons par la suite la possibilité d'obtenir, avec cette même méthode, des surfaces à gradient mono-composant à partir de silane C10.

Le but ici n'est pas de démontrer, comme nous l'avons fait précédemment, que les surfaces développées à partir de cette méthode présentent effectivement un gradient d'hydrophobie, mais de prouver que cette méthode est transposable à des silanes de structures variées et sur des substrats de dimensions variées. A température ambiante, le silane C10 est liquide et se vaporise relativement rapidement. Il est donc propice aux greffages réalisés à cette température. Ne modifiant pas la température de travail, seule la variation du temps de greffage permet d'engendrer des gradients présentant différentes amplitudes de gradient d'hydrophobie.

Trois échantillons présentant des longueurs différentes ont été préparés. Le premier, de 10x10 mm² a été greffé durant 25 secondes. Le suivant de 30x10 mm², a été traité pendant 90 secondes, et le dernier, de 90x10 mm², durant 120 secondes. Les mesures des angles de contact avec l'eau le long de l'échantillon en fonction de la position sont reportées sur la *Figure C.32 a*.

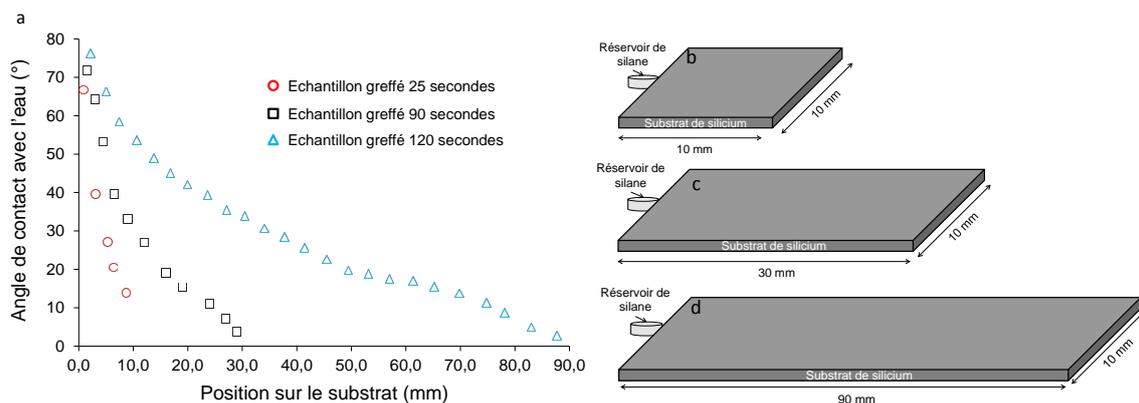


Figure C.32 Evolution de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat greffé à partir du silane C10. Trois échantillons ont été comparés, un greffé 25 secondes (10x10 mm²), un deuxième greffé 90 secondes (30x10 mm²) et le troisième greffé 120 secondes (90x10 mm²) et (b-d) schémas illustrant le positionnement des réservoirs de silane pour chaque échantillon.

Un résumé des caractéristiques de chaque échantillon est présenté dans le *Tableau C.7*.

Durée de greffage (s)	θ_{\max} (°)	θ_{\min} (°)	$\Delta\theta$ (°)	Δx (mm)
25	66,7	13,9	52,8	10
90	71,8	3,8	68	30
120	76,3	2,8	73,5	90

Tableau C.5 Récapitulatif des différentes caractéristiques, définies *Figure C.30*, pour les trois substrats à gradient analysés par mesure d'angle de contact avec l'eau *Figure C.32*.

A la vue de ces résultats, il est possible de constater que les différentes caractéristiques des gradients mono-composant en silane C10, θ_{\max} , θ_{\min} , $\Delta\theta$ et Δx sont modulables en jouant uniquement sur le temps de greffage. Comme pour le silane C18, l'hydrophobie maximale obtenue ($\theta_{\max} = 66,7^\circ$ pour 25 secondes et $\theta_{\max} = 76,3^\circ$ pour 120 secondes) augmente avec le temps de traitement car elle est liée à la densité de greffage croissante avec le temps. En revanche, l'angle de contact avec l'eau minimal, θ_{\min} , est de l'ordre de 3-4° lorsque l'échantillon est suffisamment long. Ainsi, les dimensions du premier échantillon de 10x10 mm² ne sont pas suffisantes pour obtenir une zone très hydrophile. La vitesse de vaporisation et de diffusion des molécules de silanes ainsi que l'encombrement stérique généré par les chaînes greffées sont à l'origine de l'augmentation de cette caractéristique. Plus le temps de greffage est long et plus les molécules peuvent diffuser dans l'enceinte et venir réagir avec les fonctions silanol éloignées du réservoir de silane.

Cette étude portant sur la mouillabilité des surfaces à gradient obtenues à partir du silane C10 montre qu'il est possible de générer, à partir de la méthode développée durant ce travail de thèse, des gradients d'hydrophobie présentant des fenêtres de mouillabilité allant de 52,8 à 73,5° sur des distances pouvant aller jusqu'à 90 mm. Notre méthode de greffage est donc polyvalente et transposable à différentes natures de silanes ainsi qu'à des dimensions d'échantillons variées.

Conclusion

Des surfaces homogènes ayant donc des propriétés physico-chimiques uniformes sur toute la surface de l'échantillon ont été générées à partir du protocole de greffage mis au point durant ce travail de thèse.

La première étude a d'abord consisté à décrire le procédé de greffage d'obtention des surfaces homogènes. La caractérisation des propriétés de mouillabilité et l'analyse chimique par XPS ont permis de montrer que les échantillons étaient bien homogènes. Ensuite, l'influence du temps de greffage a été mise en exergue par des mesures de mouillabilité (angle de contact avec l'eau, taux de recouvrement, énergie de surface, composante basique) et analyse XPS. La variation de ce paramètre permet de moduler les énergies de surface des échantillons. De plus, les mesures des épaisseurs des monocouches par XPS et ellipsométrie ainsi que les analyses topographiques par AFM ont révélé une variation de l'épaisseur et de la densité de greffage en fonction du temps de greffage. Les différentes conformations adoptées par les molécules de silane ont alors été établies. Une énergie de surface élevée s'accompagne d'une densité de greffage, épaisseur et rugosité faibles de la SAM. Les greffons semblent alors orientés parallèlement au substrat. Lorsque l'énergie de surface diminue, la densité de greffage, l'épaisseur et la rugosité de la monocouche augmentent. Les molécules sont alors en transition entre une orientation parallèle et une orientation perpendiculaire au substrat. Pour des énergies de surface encore plus basses, la densité de greffage et l'épaisseur augmentent mais la rugosité diminue. Les molécules semblent donc orientées perpendiculairement au substrat.

La deuxième étude a porté sur l'obtention de surfaces à gradient. Après avoir décrit le dispositif expérimental permettant de générer ces surfaces, les gradients d'énergie de surface ont été caractérisés par analyse des propriétés de mouillabilité, analyses chimiques de gradient mono et bi-composant et analyse topographique par AFM. L'analyse des propriétés de mouillabilité a permis de démontrer que notre méthode de greffage en voie vapeur permet d'obtenir des surfaces présentant une variation graduelle de l'énergie de surface dans une direction donnée sur un même échantillon. L'obtention d'hystérèse de mouillage très faible a mis en exergue la formation de monocouches denses et bien ordonnées. Les analyses XPS réalisées sur un échantillon à gradient mono-composant en silane C18 ont permis de

démontrer que le gradient d'énergie de surface s'accompagne d'un gradient moléculaire et d'une variation de l'épaisseur et de la densité de greffage de la SAM en fonction de la position sur le gradient. La caractérisation d'un échantillon à gradient bi-composant par mouillabilité et XPS a montré la présence d'un double gradient moléculaire de sens opposé. De plus, la caractérisation du deuxième gradient, généré par remplissage des fonctions silanol résiduelles laissées libre par le greffage du premier silane est une preuve indirecte de la présence d'un premier gradient. L'analyse topographique de la surface d'un gradient mono-composant en fonction de la position sur le gradient a mis en avant une variation de la rugosité. Cette dernière peut s'expliquer, par la conformation adoptée par les molécules de silane.

Dans un deuxième temps, l'influence des paramètres temps et température sur les caractéristiques du gradient a été étudié par mouillabilité. Ces deux paramètres permettent de moduler à façon les fenêtres de mouillabilité des surfaces à gradient en jouant simultanément sur la quantité de silane vaporisé, la réactivité chimique, l'encombrement stérique et la diffusion de la vapeur.

Dans un dernier temps, la mise en évidence par mesure de mouillabilité d'échantillons à gradient de silane C10 de différentes dimensions a montré que notre méthode de greffage est transposable à différentes natures de silane et différentes dimensions d'échantillons.

Nous allons voir, dans le chapitre suivant, que cette modularité est nécessaire pour pouvoir contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs et ainsi permettre de générer différentes nanostructurations de surface.

PARTIE D

Auto-assemblage de copolymère à blocs sur les substrats de silicium préfonctionnalisés

Introduction	161
Chapitre I Structuration via l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PMMA	163
I. 1 Utilisation de substrats fonctionnalisés de façon homogène	163
I. 1. 1 Influence de l'épaisseur du film sur la (nano)structuration	163
1.1.1 Protocole expérimental permettant d'obtenir des films de PS-b-PMMA de différente épaisseur sur une surface neutre	164
1.1.2 Comparaison des mesures d'épaisseurs des films réalisées par AFM et ellipsométrie	165
1.1.3 Caractérisation topographique par AFM	166
I. 1. 2 Influence de l'énergie de surface du substrat sur la structuration	172
1.2.1. Formation de films de PS-b-PMMA d'épaisseur égale à L_0 sur des substrats de silicium d'énergie de surface variable	173
i Protocole expérimental permettant de générer les films d'épaisseurs L_0	173
ii Analyse morphologique de la surface des films d'épaisseurs L_0 en fonction de l'énergie de surface du substrat	173
1.2.2. Formation de films de PS-b-PMMA d'épaisseur supérieure à L_0 ($1,08L_0$) sur des substrats de silicium d'énergie de surface variable	177
i Protocole expérimental permettant de générer les films d'épaisseurs L_0	177
ii Analyse morphologique de la surface des films d'épaisseur $1,08L_0$ en fonction de l'énergie de surface du substrat	177
I. 2 Dépôt du copolymère sur des surfaces à gradient de silane C18	181
I. 2. 1 Protocole expérimental permettant de générer l'échantillon à gradient et un film de PS-b-PMMA d'épaisseur L_0	182
I. 2. 2 Caractérisation morphologique par AFM du film de PS-b-PMMA en fonction de la position sur le substrat à gradient	183
Chapitre II Structuration via l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PI	187
II. 1 Etat de l'art sur l'utilisation de PS-b-PI déposé sur des substrats de silicium	187
II. 2 Structuration du PS-b-PI sur différentes épaisseurs de film	189
II. 2. 1 Protocole expérimental permettant de générer des films de PS-b-PI d'épaisseur variable et contrôlée	189
II. 2. 2 Comparaison des mesures des épaisseurs par AFM et ellipsométrie	190
II. 2. 3 Caractérisation topographique par AFM de la morphologie des films de PS-b- PI au niveau des deux interfaces du film	191
2.3.1. Morphologie des films à l'interface film/atmosphère	191
2.3.2. Morphologie des films à l'interface substrat/film	192
II. 3 Dégradation sélective des films par traitement ozonolyse (UVO)	194
II. 3. 1 Protocole expérimental	195
II. 3. 2 Caractérisation morphologique	195
3.2.1. Par AFM	196
3.2.2. Par MEB	198
Conclusion	199

Introduction

Rappelons que l'objectif de la thèse est de préparer des films minces nanostructurés pouvant servir de gabarit de gravure. Pour ce faire, l'obtention de films issus de l'auto-assemblage de copolymères à blocs a été privilégiée. Il a été montré à partir de l'étude bibliographique que la structuration des copolymères à blocs en films minces dépendait de plusieurs facteurs : i) du degré de ségrégation χ_N , ii) de la fraction volumique de l'un des blocs f , iii) des interactions entre le substrat et le film et iv) de l'incommensurabilité.

Une morphologie constituée de cylindres relatifs à la phase minoritaire orientés perpendiculairement au substrat est recherchée par auto-assemblage des copolymères PS-b-PMMA et PS-b-PI afin de répondre au cahier des charges. En effet, un film à porosité contrôlée peut être obtenu après dégradation de la phase minoritaire cylindrique (hydrolyse acide pour le PMMA et ozonolyse pour le PI).

Afin d'obtenir une phase cylindrique perpendiculaire au sein du film de copolymère à blocs, il est indispensable que le substrat présente des interactions compatibles avec les blocs PS et PMMA ou PI et PS (surface neutre). Comme nous l'avons vu à travers l'étude bibliographique, deux stratégies peuvent être envisagées : l'utilisation de copolymères statistiques^{1,2} et le greffage de silane pour obtenir des SAMs.^{3,4} Etant donné que l'emploi de silane permet de moduler aisément l'énergie de surface du substrat en ne jouant que sur la densité de greffage, cette voie a été privilégiée durant ce travail de thèse. En plus de l'énergie de surface du substrat, d'autres études ont montré que l'orientation des nanodomains dépendait de l'interdépendance entre l'épaisseur du film et la période naturelle inhérente au copolymère L_o .^{5,6,7}

Dans une première partie, l'influence de l'épaisseur de film et de l'énergie de surface du substrat sera étudiée sur la nanostructuration des films de PS-b-PMMA déposés sur des surfaces présentant un greffage de silane homogène. Pour ce faire, deux échelles seront considérées : l'échelle micrométrique qui rend compte du mouillage (symétrique, asymétrique ou neutre) du substrat par le copolymère et l'échelle nanométrique, qui reflète la

¹ T. Xu, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2005**, 38 (7), 2802

² P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, C. Hawker, *Science*, **1997**, 275 (5305), 1458

³ A. Niemz, K. Bandyopadhyay, E. Tan, K. Cha, S. M. Baker, *Langmuir*, **2006**, 22 (26), 11092

⁴ R. D. Peters, X. M. Yang, T. K. Kim, P. F. Nealey, *Langmuir*, **2000**, 16 (24), 9620

⁵ G. G. Pereira, D. R. M. Williams, *Macromolecules*, **1999**, 32, 1661

⁶ M. J. Fasolka, D. J. Harris, A. M. Mayes, M. Yoon, S. G. J. Mochrie, *Physical review letters*, **1997**, 79 (16), 3018

⁷ M. J. Fasolka, P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett, A. C. Balazs, *Macromolecules*, **2000**, 33 (15), 5702

nanostructuration, c'est-à-dire l'orientation des nanomotifs. Cette partie concernant les surfaces greffées de façon homogène nous permettra de déterminer l'épaisseur optimale et la gamme d'énergie de surface adaptée pour que les nanodomains soient orientés perpendiculairement au substrat. Ce même copolymère sera ensuite déposé sur des surfaces greffées de façon graduelle dont la fenêtre d'énergie de surface comprendra la bonne gamme d'énergie de surface permettant une orientation perpendiculaire des cylindres. Le dépôt de films de PS-b-PMMA d'épaisseur optimale sur un gradient d'énergie de surface doit permettre de générer un gradient de morphologies à l'échelle micrométrique (mouillage asymétrique, neutre et symétrique) et à l'échelle nanométrique (orientation parallèle et perpendiculaire) sur un même échantillon.

La dernière partie sera consacrée à la nanostructuration des films de copolymères PS-b-PI déposés sur des surfaces de silicium activées. L'influence de l'épaisseur du film ainsi que le traitement de dégradation de la phase PI par les ultraviolets sous oxygène (UVO) seront étudiés sur la nanostructuration finale.

Chapitre I Structuration via l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PMMA

I. 1 Utilisation de substrats fonctionnalisés de façon homogène

I. 1. 1 Influence de l'épaisseur du film sur la (nano)structuration

Différentes études ont montré que l'interdépendance entre la longueur caractéristique du copolymère L_0 et l'épaisseur du film avait une influence importante sur l'orientation des nanodomains.^{5,6,7} Il a également été montré, comme nous l'avons vu dans la *Partie A*, que cette commensurabilité n'avait pas d'effet sur l'orientation de copolymère conduisant à des lamelles déposés sur une surface neutre mais jouait un rôle important dans l'orientation des nanodomains de copolymère conduisant à des cylindres, déposés sur des surfaces neutres. Deux gammes d'épaisseur ont été étudiées dans la littérature :

- Cas pour lequel les épaisseurs sont inférieures à L_0 . Zucchi *et coll*⁸ menèrent une étude sur le comportement de films de copolymère à blocs PS-b-PMMA ($M_w = 67100$, $f_{PMMA} = 0,29$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) déposés sur une surface neutre, en fonction de l'épaisseur de film comprise entre $0,5L_0$ et L_0 . Ils montrèrent que pour des épaisseurs de $0,5 L_0$ et L_0 , ils obtenaient à l'échelle nanométrique une orientation perpendiculaire des cylindres. Pour une épaisseur de $0,75 L_0$, la surface exhibait une orientation parallèle au substrat et pour les épaisseurs comprises entre $0,5L_0$ et $0,75L_0$ et entre $0,75L_0$ et L_0 , les orientations étaient mixtes et représentaient des zones de transition entre l'orientation perpendiculaire d'une part et parallèle d'autre part. Guarini *et coll*⁹ montrèrent également qu'une orientation perpendiculaire des nanodomains était observée pour une épaisseur identique au L_0 . Cependant, lorsque celle-ci est légèrement inférieure à L_0 , l'espacement entre les cylindres perpendiculaires augmente et la surface présente alors des zones non structurées. Aissou¹⁰ a montré durant son travail de thèse que la qualité de la couche de neutralisation avait une influence importante sur l'orientation des nanodomains de PS-b-PMMA ($M_w = 67100$, $f_{PMMA} = 0,29$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS). Pour une couche de neutralisation peu homogène à l'échelle moléculaire, une épaisseur de film inférieure au L_0 engendrait la formation de terrasses d'épaisseurs $L_0/2$ car elles représentent

⁸ I. A. Zucchi, E. Poliani, M. Perego, *Nanotechnology*, **2010**, 21, 185304

⁹ K. W. Guarini, C. T. Black, S. H. I. Yeung, *Adv. Mater.*, **2002**, 14, 1290

¹⁰ K. Aissou : *Etude de l'auto-organisation de films minces de copolymères à blocs en vue d'applications pour la microélectronique*, Grenoble, Université Joseph Fourier, **2007**

un état thermodynamique plus stable. Ces terrasses présentent une orientation parallèle des nanodomains et se forment lorsque la couche de neutralisation n'est pas homogène, c'est-à-dire dans ce cas lorsque le PMMA présente une interaction préférentielle avec le substrat. Pour une couche de neutralisation plus homogène, il observa également la formation de terrasses mais celles-ci présentent une orientation perpendiculaire des nanodomains. Pour une couche de neutralisation « parfaite », aucune terrasse ne fût observée et une orientation perpendiculaire des nanodomains sur toute la surface de l'échantillon fût révélée.

- Cas pour lequel les épaisseurs sont supérieures à L_0 . Ryu *et coll*¹¹ montrèrent à partir du dépôt de copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 87000$, $f_{PMMA} = 0,20$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) que la neutralisation de la surface ne parvenait pas à diriger l'orientation sur toute l'épaisseur du film. En effet, le PS interagissant préférentiellement avec l'atmosphère, ils observèrent une perte de l'orientation perpendiculaire. Aissou *et coll*³ observèrent des phénomènes similaires. Ils ne mirent cependant pas en cause la neutralisation de la surface mais plutôt les temps de recuit trop faibles pour ces films plus épais. Par ailleurs, des études ont été réalisées sur l'influence de l'épaisseur du film de copolymère PS-b-PMMA asymétrique déposé sur des surfaces non neutres^{12,13} ou encore de copolymère PS-b-PMMA symétrique déposé sur des surfaces neutres^{14,15}. Peu d'articles relatent l'influence de l'épaisseur de films de PS-b-PMMA asymétriques déposés sur une surface neutre, ce qui est le cas de notre étude.

1.1.1 Protocole expérimental permettant d'obtenir des films de PS-b-PMMA de différente épaisseur sur une surface neutre

La période naturelle de notre copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 82000$, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) a été calculée théoriquement (*Partie B* ; $L_0 = 36,2$ nm) et a été mesurée par SAXS dans la littérature¹⁶ ($L_0 = 37,7$ nm). Il nous a semblé plus approprié de prendre en compte la valeur mesurée par SAXS, à savoir $L_0 = 37,7$ nm. Connaissant cette valeur, nous avons voulu mettre en exergue l'influence de l'interdépendance entre le L_0 et l'épaisseur de film sur la nanostructuration finale à l'échelle

¹¹ D. Y. Ryu, S. Ham, E. Kim, U. Jeong, C. J. Hawker, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2009**, 42, 4902

¹² H. Wang, A.B. Djurixic, M.H. Xie, W.K. Chan, O. Kutsay, *Thin Solid Films*, **2005**, 488, 329

¹³ X. H. Zhang, B. C. Berry, K. G. Yager, S. Kim, R. L. Jones, S. Satija, D. L. Pickel, J. F. Douglas, A. Karim, *ACS Nano*, **2008**, 2 (11), 2331

¹⁴ H. S. Suh, H. Kang, P. F. Nealey, K. Char, *Macromolecules*, **2010**, 43, 4744

¹⁵ P. Mansky, T. P. Russel, C. J. Hawker, M. Pitsikalis, J. Mays, *Macromolecules*, **1997**, 30, 6810

¹⁶ Y. S. Sun, S. W. Chien, P.J. Wu, *Macromolecules*, **2010**, 43, 5016

nanométrique et micrométrique. Pour ce faire, nous avons généré une surface neutre à partir du greffage homogène du silane C18 en voie vapeur. Nous verrons par la suite que réaliser un greffage de silane C18 durant 45 minutes en phase vapeur engendre une surface neutre pour notre copolymère. Plusieurs films d'épaisseur variable ont ensuite été générés par modulation de la concentration massique de la solution de copolymère déposée (de 0,5 à 1% massique). Ces films, après recuit durant 40h sous vide à 170 °C, ont été analysés par AFM.

1.1.2 Comparaison des mesures d'épaisseurs des films réalisées par AFM et ellipsométrie

Des solutions de copolymère à concentration variable (0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, et 1% massique) ont été utilisées pour générer des films de PS-b-PMMA de différentes épaisseurs. Ces épaisseurs ont ensuite été, comme indiqué dans la *Partie B*, mesurées par ellipsométrie et AFM. Les valeurs reportées sur la *Figure D.1*, indiquent que l'évolution de l'épaisseur des films est linéaire vis-à-vis de la concentration massique de copolymère dans la solution d'une part, et que les valeurs sont comparables quelle que soit la technique de mesure mise en jeu d'autre part.

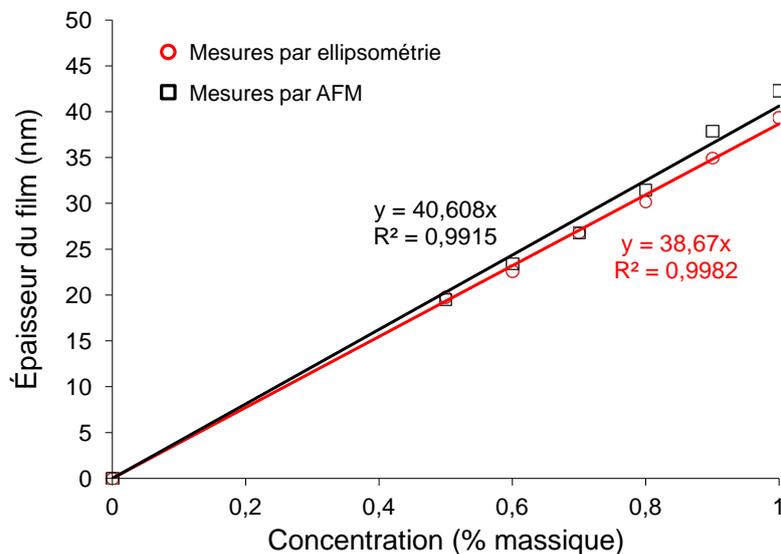


Figure D.1 Evaluation de l'épaisseur de films de PS-b-PMMA en fonction de la concentration massique de copolymère PS-b-PMMA dans la solution de dépôt, mesurée par AFM et par ellipsométrie

A partir de ces mesures, il est donc possible de prédire l'épaisseur des films à partir de la concentration de copolymère dans la solution de dépôt. Les valeurs d'épaisseur retenues par la suite sont celles issues des mesures par AFM (*Tableau D.1*). Même si le coefficient de corrélation est légèrement moins bon que pour l'ellipsométrie, cette méthode est plus directe et ne nécessite pas l'utilisation de modèle pouvant entraîner des erreurs.

Pourcentage massique de copolymère (% mass)	0,9	0,93	0,95	1	1,5	1,85	2
Épaisseur de film de PS-b-PMMA (nm)	36,5	37,7	38,5	40,6	58,0	71,5	81,2
Correspondance avec le L_0	$0,95L_0$	L_0	$1,02L_0$	$1,08L_0$	$1,54L_0$	$1,90L_0$	$2,15L_0$

Tableau D.1 Détermination des épaisseurs de films de PS-b-PMMA mesurées par AFM en fonction de la concentration massique de copolymère dans la solution de dépôt et comparaison avec le L_0

1.1.3 Caractérisation topographique par AFM

L'analyse par microscopie à force atomique est une méthode adaptée à l'imagerie topographique de films polymère. Les échantillons ne nécessitent aucun traitement de surface particulier et le mode intermittent (tapping®) minimise les contacts entre la pointe du microscope et la surface. Ceci permet d'éviter la dégradation de l'échantillon ou une modification de surface pouvant éventuellement intervenir lors de la caractérisation par d'autres méthodes de microscopie comme la microscopie électronique par exemple.

Les images AFM de phase (*Figure D.2 a-g*) et de hauteur (*Figure D.2 h-n*) illustrent la morphologie de surface à l'échelle nanométrique et micrométrique respectivement.

Concernant la structuration à l'échelle nanométrique, pour une épaisseur inférieure à la valeur du L_0 du copolymère PS-b-PMMA, la surface montre des vermicules caractéristiques d'une orientation parallèle au substrat des nanodomains ainsi que des zones non structurées (*Figure D.2 a*). Pour une épaisseur identique au L_0 , il est possible d'observer des nodules de diamètre régulier mais ne recouvrant pas toute la surface, les cylindres de PMMA étaient orientés perpendiculairement au substrat (*Figure D.2 b*). Pour des épaisseurs comprises entre L_0 et $1,54L_0$, une orientation mixte parallèle et perpendiculaire est favorisée (*Figure D.2 c et d*). Lorsque l'épaisseur du film est identique à $1,5L_0$, une orientation perpendiculaire des cylindres est de nouveau observée (*Figure D.2 e*). Toutefois, la morphologie ne semble pas identique à la *Figure D.2 a*, car la matrice de PS ressort plus blanche que les cylindres de PMMA. Il s'agit ici d'un effet du microscope AFM qui induit une inversion de phase. Pour des valeurs d'épaisseur de $1,9L_0$ et $2,15L_0$, une structuration partielle avec une orientation parallèle est observée (*Figure D.2 f et g*).

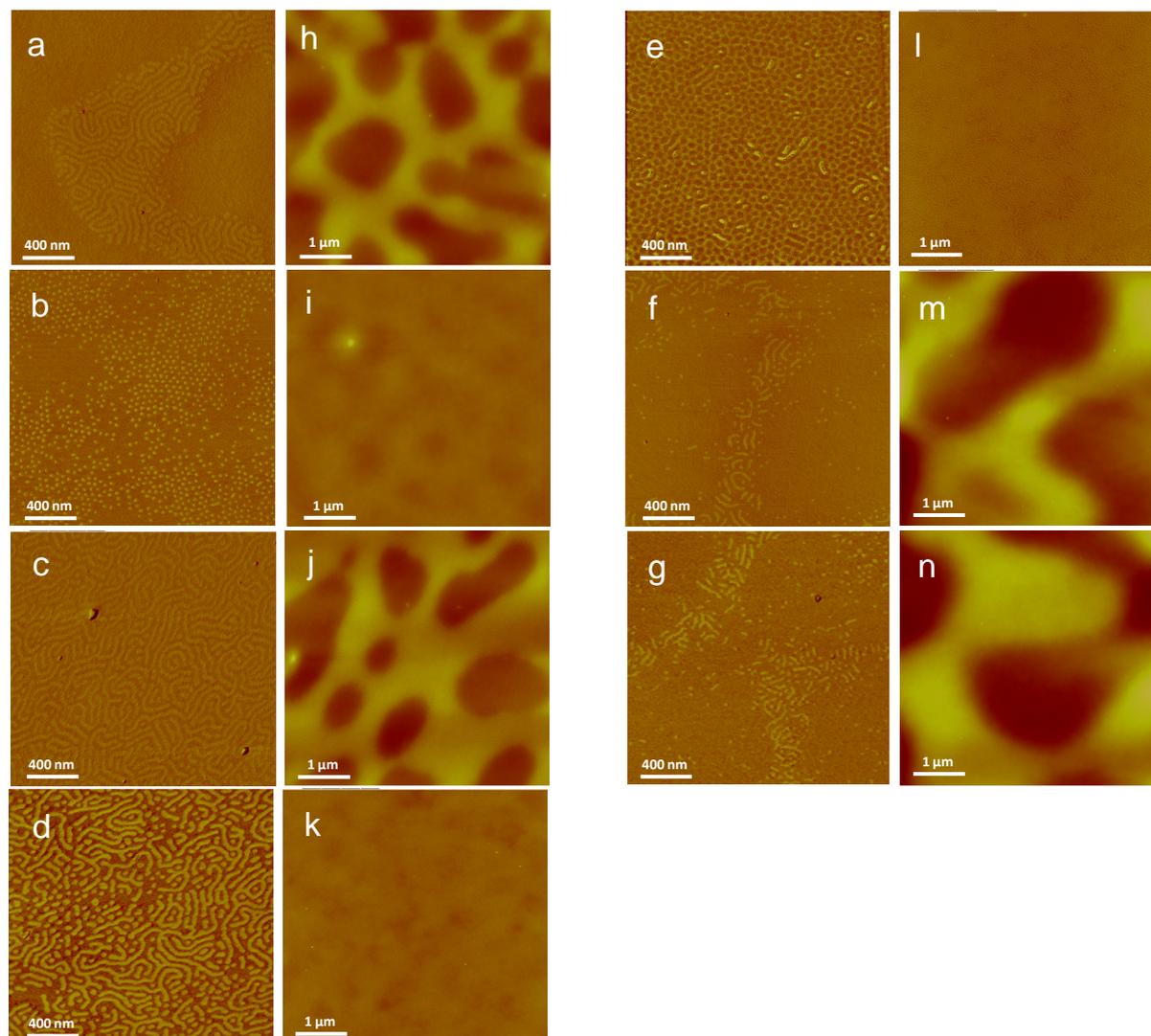


Figure D.2 Images AFM (a-g) de phase à l'échelle nanométrique et (h-n) de hauteur à l'échelle micrométrique de la morphologie de films de PS-b-PMMA ($M_w = 82000$, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) formés sur des substrats de silicium exposés de façon homogène durant 45 min à 60 °C ($\theta_{eau} = 66^\circ$ et $\gamma_S = 40,9 \text{ mJ/m}^2$) en fonction de l'épaisseur des films (a et h) $0,95L_0$, (b et i) L_0 , (c et j) $1,02L_0$, (d et k) $1,08L_0$, (e et l) $1,54L_0$, (f et m) $1,90L_0$ et (g et n) $2,15L_0$

Concernant la structuration à l'échelle micrométrique, deux types de morphologie ressortent de l'analyse microscopique. Il y a soit formation d'un film homogène (*Figure D.2 i, k et l*) soit formation d'un film présentant des trous et des îlots (*Figure D.2 h, j, m et n*).

L'analyse de la morphologie de surface à l'échelle nanométrique indique que l'épaisseur a une influence sur l'orientation des cylindres mais également sur la répartition des nanostructures. Pour une épaisseur inférieure à L_0 , l'orientation parallèle et la répartition partielle sur la surface peuvent être expliquées, comme indiqué par Aissou¹⁰, par une neutralisation partielle du substrat et par la formation de terrasses à l'échelle micrométrique (*Figure D.2 a*). Une neutralisation partielle peut avoir deux origines, soit une SAM

d'épaisseur trop faible, soit la présence de défauts, c'est-à-dire des zones non greffées. Une orientation parallèle peut être due à des interactions entre le PMMA et le substrat de silicium.

Concernant l'épaisseur de la SAM, In *et coll*¹⁷ montrèrent que ce paramètre jouait un rôle sur la qualité de la neutralisation. Ils formèrent des couches d'épaisseur comprise entre 5 et 7 nm à partir de la synthèse et du greffage de copolymère statistique poly(styrène-s-méthacrylate de méthyle-s-méthacrylate d'hydroxyéthyle) (PS-s-PMMA-s-PHEMA). Après dépôt de copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 104000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,50$, lamelles) et formation de films de 40 nm d'épaisseur, ils purent observer une orientation perpendiculaire des lamelles pour les films déposés sur des couches de neutralisation d'épaisseur supérieure à 5,5 nm, caractéristique d'une surface neutre et des orientations mixtes pour les épaisseurs inférieures. Ayant montré dans la partie précédente que notre SAM de silane C18 pouvait atteindre une épaisseur maximale inférieure à 2 nm, il est possible que cette dernière soit d'épaisseur trop faible pour représenter une couche de neutralisation parfaite.

Concernant l'homogénéité de la SAM, nous avons montré qu'elle était homogène à l'échelle du micromètre. Cependant à l'échelle moléculaire, il est possible que celle-ci présente des défauts générant un masquage partiel du substrat et donc des domaines restreints pouvant présenter de faibles interactions préférentielles avec les séquences PMMA, suffisantes pour induire cette orientation.

De plus, l'épaisseur n'étant pas égale à L_0 , les cylindres sont amenés à se contracter pour respecter l'épaisseur du film. De telles déformations entraînent une augmentation de l'énergie libre du système de PS-b-PMMA. Pour minimiser cette énergie libre du film, ce dernier se divise sous formes de terrasses d'épaisseur évaluée à travers le profil de hauteur correspondant ($e = 1/2L_0 \approx 18-19$ nm) (*Figure D.3 b*). La nanostructuration est établie sur les terrasses de plus grande épaisseur.

¹⁷ I. In, Y. H. La, S. M. Park, P. F. Nealey, P. Gopalan, *Langmuir*, **2006**, 22, 7855

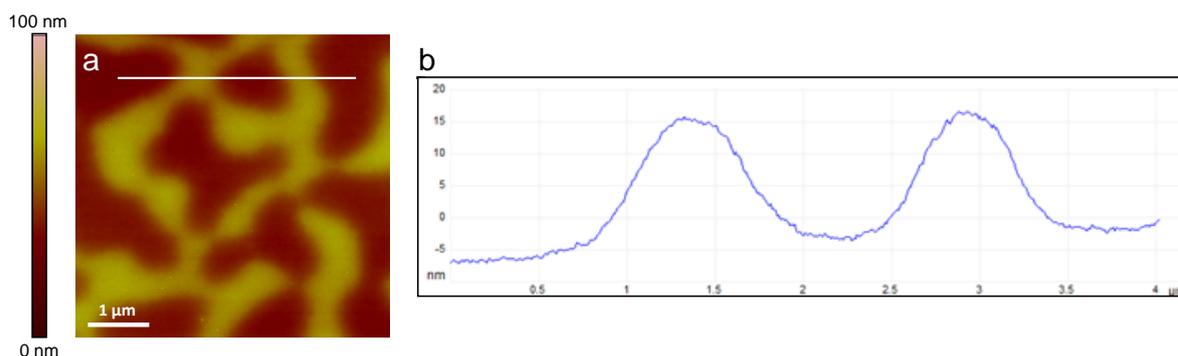


Figure D.3 Mesure par AFM de la hauteur des terrasses formées sur un film de PS-b-PMMA ($M_w = 82000$, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) d'épaisseur $0,95L_0$

Pour une épaisseur identique à L_0 , la formation du film sur une surface neutre est associée à une orientation perpendiculaire (*Figure D.2 b*) et la formation d'un film homogène (*Figure D.2 i*). Les cylindres ne sont pas étirés ou contractés (*Figure D.4*). Il est alors possible de retrouver la valeur du L_0 qui correspond à l'espacement entre deux cylindres consécutifs, c'est-à-dire entre 36 et 38 nm.

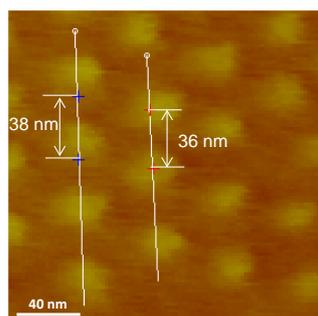


Figure D.4 Mesure par AFM de l'espacement entre deux cylindres de PMMA d'un film de PS-b-PMMA ($M_w = 82000$, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) d'épaisseur L_0

Ceci corrobore les constatations faites par Guarini⁹. Cependant, on peut remarquer des zones non structurées. Comme nous l'avons vu avec les films d'épaisseurs inférieures au L_0 , la couche de neutralisation pourrait comporter des défauts à l'échelle moléculaire ou présenter une épaisseur insuffisante.

Pour des épaisseurs de $1,02L_0$ et $1,08L_0$, comme cela a été montré par Zucchi⁸, Guarini⁹ et Ryu¹¹, une perte d'orientation perpendiculaire au profit d'une orientation parallèle est observée (*Figure D.2 c et d*). L'épaisseur étant légèrement supérieure au L_0 , une balance entre la neutralisation du substrat et les interactions préférentielles entre le PS et l'atmosphère induit cette orientation mixte et la formation d'un film présentant des trous et des îlots (*Figure D.2 c*). Il est cependant possible de constater la formation d'un film homogène pour une épaisseur de $1,08L_0$ (*Figure D.2 d*). Wang *et coll*¹² montrèrent que pour des films de PS-b-

PMMA asymétrique ($M_w = 67100$ g/mol, $f_{\text{PMMA}} = 0,31$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) d'épaisseur légèrement supérieure au L_0 , déposés sur une surface présentant des interactions préférentielles avec le PMMA, la surface comporte des trous et des îlots et une orientation mixte des nanodomains. Si la couche de neutralisation ne permettait pas d'écranter totalement les interactions préférentielles entre le substrat et le PMMA, nous n'aurions pas observé la formation d'un film homogène. Une erreur de mesure d'épaisseur a alors été envisagée. Une épaisseur de film égale au L_0 du copolymère aurait expliqué la formation du film homogène, cependant les échantillons ayant subi des traitements identiques, nous aurions observé une orientation perpendiculaire des nanodomains et non une orientation mixte. Il nous est donc difficile d'expliquer cette structuration particulière.

Lorsque l'épaisseur du film est proche de $1,5L_0$, c'est-à-dire $(n+1/2)L_0$, une orientation perpendiculaire et la formation d'un film homogène sont observées. La formation d'un film homogène pour des épaisseurs identiques a généralement été observée lors du dépôt de PS-b-PMMA sur des surfaces présentant des interactions préférentielles avec le PMMA¹², c'est-à-dire un mouillage asymétrique. La qualité de la couche de neutralisation a donc, dans un premier temps, été mise en cause. Néanmoins, un tel mouillage aurait engendré une orientation parallèle des nanodomains. Guarini *et coll*⁹ montrèrent que pour des épaisseurs de $0,5L_0$, ils parvinrent à obtenir une orientation perpendiculaire des nanodomains lors du dépôt d'un copolymère PS-b-PMMA asymétrique sur une surface neutre. Cette orientation représente la morphologie présentant la plus faible énergie libre. Nous avons donc émis l'hypothèse que le film d'épaisseur $1,5L_0$ était constitué d'une demi-couche de cylindres perpendiculaires (d'épaisseur égale à $0,5L_0$) à l'interface substrat/film et d'une couche de cylindres perpendiculaires au dessus. Nous n'avons cependant pas pu vérifier cette hypothèse expérimentalement et n'avons pas trouvé d'étude faisant référence à un cas similaire.

Pour les films les plus épais, $1,9L_0$ et $2,15L_0$, une orientation mixte parallèle et perpendiculaire avec une répartition partielle et une surface présentant des trous et des îlots à l'échelle micrométrique ont été obtenues. Cette orientation mixte pourrait avoir deux origines :

- Soit, comme dans le cas du film d'épaisseur $1,02L_0$, la neutralisation de surface ne parvient pas à imposer l'orientation sur toute l'épaisseur du film : le PS présente des interactions préférentielles avec l'atmosphère, ceci engendre alors cette morphologie micrométrique et l'orientation mixte à l'échelle nanométrique.

- Soit la couche de neutralisation présente des défauts ce qui favorise les interactions préférentielles entre le PMMA et le substrat et donc la formation de terrasses au sein desquelles sont localisées les nanostructures orientées parallèlement.

A travers cette étude de l'effet sur la structuration de l'interdépendance entre l'épaisseur du film et la période naturelle L_0 d'un copolymère à blocs PS-b-PMMA asymétrique, nous avons pu constater que ce paramètre régissait l'orientation des nanodomains et leur répartition sur la surface à l'échelle nanométrique mais également la morphologie des films à l'échelle micrométrique. Il est possible de distinguer deux groupes d'épaisseur, celui correspondant aux épaisseurs inférieures à L_0 pour lequel les nanodomains sont contractés et celui pour lequel les épaisseurs sont supérieures à L_0 et correspond aux nanodomains étirés. Ces contraintes entraînent la formation de surface présentant des trous et des îlots afin de diminuer l'énergie libre des systèmes. Il est également possible de constater que la fenêtre d'épaisseur permettant d'obtenir des cylindres perpendiculaires et des films homogènes est très étroite. Il est nécessaire que l'épaisseur soit égale à L_0 mais lorsque que celle-ci diffère légèrement, c'est-à-dire égale à $0,95L_0$ ou $1,02L_0$, les morphologies de surface changent complètement, que ce soit à l'échelle nanométrique ou micrométrique.

I. 1. 2 Influence de l'énergie de surface du substrat sur la structuration

Après avoir déterminé l'épaisseur optimale permettant d'obtenir une orientation perpendiculaire des cylindres de PMMA dans une matrice de PS, nous allons étudier l'influence de l'énergie de surface sur la morphologie de surface toujours à l'échelle nanométrique et micrométrique.

Nous avons vu, à partir de l'étude menée par Niemz³ sur des surfaces homogènes, que la variation de l'énergie de surface du substrat (contrôlée par la densité de greffage en silane C18) conduisait, après formation de films de copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 77000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,3$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) d'épaisseur de 390 ± 40 nm, différentes nanostructurations. Les auteurs parvinrent à observer le passage d'un mouillage asymétrique avec une orientation parallèle des nanodomains (pour un angle de contact avec l'eau de 39°) à un mouillage neutre (angles compris entre 65 et 75°), qui induit une orientation perpendiculaire. En augmentant encore la densité de greffage, ils constatèrent la formation d'un mouillage symétrique qui entraîne une perte de l'orientation et des zones non structurées (angles de contact supérieurs à 75°). Peters *et coll*¹⁸ menèrent une étude similaire avec un copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 51200$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) pour un film d'épaisseur $2,2L_0$. Ils obtinrent un mouillage asymétrique pour des densités de greffage en silane C18 les plus faibles, c'est-à-dire des angles de contact inférieurs à 65° . Ceci génère la formation d'un film présentant des trous à l'échelle micrométrique. Un mouillage neutre s'accompagnant d'un film homogène fût observé pour un angle de contact de 89° , puis un mouillage symétrique avec formation d'îlots pour les densités de greffage les plus importantes (angle de contact de 110°). Liu *et coll*¹⁹ étudièrent la possibilité de modifier la nanostructuration de surface d'un film de copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 67000$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,3$, cylindre de PMMA dans une matrice de PS), d'épaisseur proche de L_0 , par la modulation de l'énergie de surface du substrat. Pour un angle de contact avec l'eau de 65° , ils observèrent une orientation parallèle des nanodomains. Lorsque l'angle de contact fût augmenté ($\theta_{eau} = 71^\circ$), ils purent engendrer une orientation mixte parallèle et perpendiculaire qui correspond à la zone de transition entre les deux orientations. Pour un angle de contact

¹⁸ R. D. Peters, X. M. Yang, T. K. Kim, P. F. Nealey, *Langmuir*, **2000**, 16 (24), 9620

¹⁹ P. H. Liu, P. Thebault, P. Guenoun, J. Daillant, *Macromolecules*, **2009**, 42 (24), 9609

avec l'eau de 77°, ils observèrent une orientation perpendiculaire et enfin, pour des angles supérieurs, un démouillage du film fût relevé.

Ces différentes études montrent que les angles de contact avec l'eau donc la polarité de surface, permettent d'obtenir différentes zones de mouillage en fonction de la masse molaire du copolymère à blocs et de la fraction volumique de l'un des deux blocs. Nous avons donc réalisé une étude semblable pour déterminer les zones de mouillage adaptées au copolymère PS-b-PMMA utilisé dans notre étude ($M_w = 82000$, $f_{PMMA} = 0,30$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS). Ceci nous permet d'une part de mettre en exergue l'influence de l'énergie de surface sur la nanostructuration, c'est-à-dire l'orientation et la répartition spatiale des nanostructures à l'échelle nanométrique mais également la morphologie des films à l'échelle micrométrique. D'autre part, ceci nous permet de déterminer la zone de surface neutre nécessaire à la formation d'un film homogène à l'échelle micrométrique et à l'orientation perpendiculaire des nanodomains de PMMA dans la matrice de PS à l'échelle nanométrique.

1.2.1. Formation de films de PS-b-PMMA d'épaisseur égale à L_0 sur des substrats de silicium d'énergie de surface variable

i Protocole expérimental permettant de générer les films d'épaisseurs L_0

L'énergie de surface de différents échantillons a été modulée comme cela a été expliqué dans la *Partie C* de ce manuscrit. Une gamme de substrats dont l'angle de contact avec l'eau varie de 42 à 78° a été préparée par exposition à des vapeurs de silane durant différents temps. Un film a ensuite été généré sur chacun des 10 substrats de silicium fonctionnalisés par spin-coating (30 secondes et 2500 tours/min) d'une solution de PS-b-PMMA dans du toluène à une concentration de 0,93% massique. Ces films ont ensuite subi un recuit à 170 °C pendant 40h sous vide afin d'atteindre la nanostructuration finale.

ii Analyse morphologique de la surface des films d'épaisseurs L_0 en fonction de l'énergie de surface du substrat

Le tableau suivant présente les substrats utilisés pour mettre en exergue l'impact de l'énergie de surface du substrat sur la nanostructuration du copolymère déposé (*Tableau D.2*).

Numéro d'échantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Temps de greffage (min) à 60 °C	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
θ_{eau} (°)	41,3	48,1	50,2	51,4	57,5	59,1	66,3	71,6	73,9	77,4
Taux de recouvrement (%)	26,7	34,8	37,5	39,0	46,8	48,9	58,2	64,9	67,8	72,0
Energie de surface (mJ/m ²)	54,6	51,2	50	48,7	45	44,7	40,9	39,1	38,4	38
Composante basique (mJ/m ²)	28,9	24,7	23,7	23,5	20,4	18,8	14,9	11,4	9,9	7,3

Tableau D.2 Synthèse des valeurs d'angle de contact, de taux de recouvrement, d'énergie de surface et de composante basique des substrats de silicium en fonction du temps de greffage en silane C18

Après dépôt du PS-b-PMMA et formation de films d'épaisseur égale à L_0 , les différents échantillons ont été analysés par AFM à l'échelle nanométrique et micrométrique. L'orientation des cylindres et le type de mouillage ont été représentés en fonction du temps de greffage sur la *Figure D.5*.

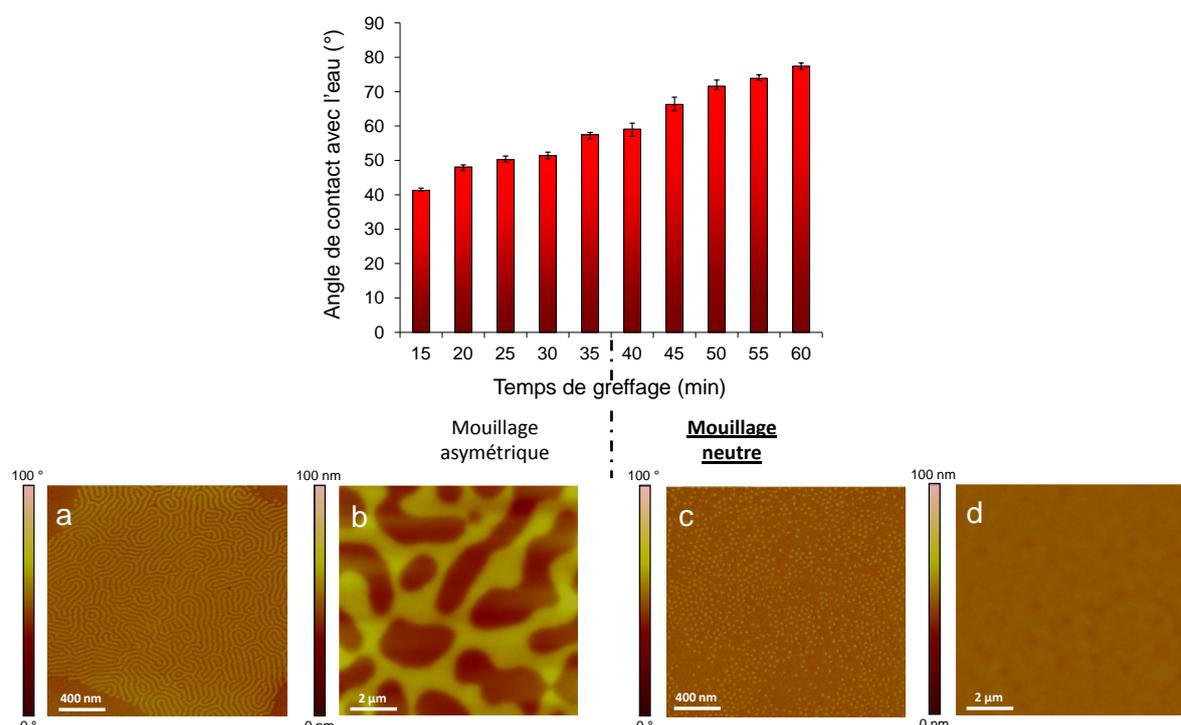


Figure D.5 Evolution de l'angle de contact des substrats de silicium en fonction du temps de greffage et images AFM (a et c) de phase et (b et d) de hauteur de la surface du film de PS-b-PMMA d'épaisseur L_0 à (a et c) l'échelle nanométrique et (b et d) l'échelle micrométrique des différentes zones de mouillage pour des temps d'exposition de (a et b) 25 minutes et (c et d) 45 minutes aux vapeurs de silane

Pour des temps de greffage compris entre 15 et 35 minutes (θ_{eau} compris entre 40 et 50°), on peut observer un mouillage asymétrique donnant lieu à une orientation parallèle des nanodomains à l'échelle nanométrique, caractérisé par l'obtention de vermicules (*Figure D.5*

a), et un film présentant des trous et des îlots à l'échelle micrométrique avec une différence de hauteur de 18-19 nm entre ces derniers (*Figure D.5 b*). Les temps de greffage supérieurs, de 40 à 60 minutes de greffage (θ_{eau} de 58 à 78°) conduisent à des surfaces neutres avec une orientation perpendiculaire des cylindres de PMMA (nodules de 30 nm de diamètre *Figure D.5 c*) et à la formation d'un film homogène (*Figure D.5 d*).

Pour les temps de greffage les plus faibles, la densité de greffage de la couche de silane n'est pas suffisante pour permettre de masquer totalement les interactions préférentielles entre le PMMA et le substrat. Celles-ci induisent donc un mouillage asymétrique et une orientation parallèle des nanodomains de PMMA avec la formation de terrasses à l'échelle micrométrique. La formation de ces terrasses permet au système de PS-b-PMMA de diminuer son énergie libre.

En ce qui concerne les temps de greffage supérieurs à 40 minutes, la densité de greffage de la couche de silane est suffisamment élevée pour écranter les interactions préférentielles et ainsi permettre aux nanodomains de s'orienter perpendiculairement au substrat. Ceci montre que les conditions portant sur l'énergie de surface et sur l'épaisseur ($e = L_0$) nécessaires à l'obtention d'une surface neutre sont vérifiées. Cependant, on peut remarquer, comme à partir de l'étude concernant la variation de l'épaisseur de film, que certaines zones ne présentent aucune structuration. Ceci peut également provenir de la couche de silane greffée qui présente des défauts ou de l'épaisseur qui serait trop faible pour masquer complètement les interactions préférentielles entre le substrat et le PMMA.

Il est également intéressant d'étudier ces zones de mouillage en fonction de la composante basique de chacune des énergies de surface calculées par le modèle de Van Oss et en fonctions du taux de recouvrement. Connaissant les valeurs de la composants basique de chacun des homopolymères PS et PMMA (1,5 mJ/m² et 13,8 mJ/m² respectivement), on peut constater que lorsque le substrat présente une composante basique très élevée, ce dernier engendre un mouillage asymétrique vis-à-vis du système de PS-b-PMMA et une orientation parallèle des nanodomains de PMMA dans la matrice de PS (*Figure D.5 a et b*). Il y a donc des interactions préférentielles entre le PMMA et le substrat. A contrario, pour des valeurs de composante basique du substrat plus faibles (< 18,8 mJ/m²), c'est-à-dire plus proche de la composante basique du PMMA, la couche de silane représente une surface neutre. Dans ce cas, un film homogène et une orientation perpendiculaire sont observés. Peters *et coll*¹⁹

menèrent une étude similaire à partir d'un copolymère PS-b-PMMA ($M_w = 51200$ g/mol, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) symétrique. Afin de moduler l'énergie de surface du substrat, ils irradièrent une couche de silane C18 à l'aide de doses de rayons X croissantes. Un mouillage asymétrique fut observé pour des valeurs de composante basique de substrat supérieures à 7 mJ/m² et un mouillage symétrique pour des valeurs inférieures à $6,9$ mJ/m². Le mouillage neutre fut observé entre $6,9$ mJ/m² et 7 mJ/m². Leur « fenêtré » de surface neutre est beaucoup plus petite que celle observée dans notre étude et les valeurs ne sont pas exactement identiques. On peut cependant constater qu'ils utilisèrent un copolymère symétrique et non asymétrique et ne firent pas varier la densité de greffage de silane C18 pour moduler l'énergie de surface. La comparaison nous permet tout de même de mettre en avant, comme dans leur cas, l'influence de la composante basique du substrat sur la structuration à l'échelle nanométrique et micrométrique.

Si on se réfère maintenant aux valeurs de taux de recouvrement calculées à partir de l'angle de contact avec l'eau (*Equation B.10* et *B.11*), on peut remarquer qu'il est nécessaire que le silane recouvre au moins approximativement 50% de la surface de l'échantillon pour permettre de masquer les interactions préférentielles entre le PMMA et le substrat et ainsi générer une surface neutre.

Ce travail sur l'énergie de surface nous a permis de déterminer que des surfaces générées à partir de temps de greffage de silane C18 compris entre 40 et 60 minutes de greffage à 60 °C représentent des surfaces neutres pour notre copolymère PS-b-PMMA. Nous avons également pu mettre en évidence l'influence de l'énergie de surface du substrat sur l'obtention de mouillage asymétrique et neutre mais nous n'avons pas pu, avec la gamme de mouillabilité balayée ici, obtenir le mouillage symétrique et le démouillage qui se situent théoriquement au niveau d'angles de contact avec l'eau plus élevés. De plus, nous avons montré que des valeurs de composante basique du substrat comprises entre $7,3$ et $18,8$ mJ/m² sont nécessaires pour obtenir une surface neutre. Nous avons également constaté que le taux de recouvrement du silane semble devoir être au moins de 50% pour permettre de masquer les interactions préférentielles entre le PMMA et le substrat et ainsi orienter les cylindres de PMMA de façon perpendiculaire et aboutir à une surface de film homogène à l'échelle micrométrique.

1.2.2. Formation de films de PS-b-PMMA d'épaisseur supérieure à L_0 ($1,08L_0$) sur des substrats de silicium d'énergie de surface variable

Pour compléter l'étude précédente, c'est-à-dire obtenir les différentes zones de mouillage (du mouillage asymétrique au démouillage), mais également pour mettre en avant les influences conjointes de l'énergie de surface et de l'épaisseur de film, nous avons réalisé des films de copolymère PS-b-PMMA d'épaisseur de $1,08L_0$ sur une gamme de mouillabilité allant de 35 à près de 95° d'angle de contact avec l'eau.

i Protocole expérimental permettant de générer les films d'épaisseurs L_0

Plusieurs échantillons d'angle de contact avec l'eau variant de 33,9° à 96,2° ont été préparés en faisant varier les temps de greffage du silane C18, puis un film a été préparé par spin-coating (30 secondes et 2500 tours/min) d'une solution de copolymère à 1% massique dans du toluène. Ces films ont ensuite été recuits à 170 °C pendant 40h sous vide afin d'atteindre la nanostructuration finale.

ii Analyse morphologique de la surface des films d'épaisseur $1,08L_0$ en fonction de l'énergie de surface du substrat

La *Figure D.6* représente l'évolution de l'angle de contact avec l'eau de chaque échantillon en fonction du temps de greffage. Après dépôt du PS-b-PMMA et formation des films d'épaisseur égale à 40,6 nm, c'est-à-dire égale à $1,08L_0$, les différentes morphologies sont imagées à l'échelle nanométrique (*Figure D.6 a, b, et c*) et micrométrique (*Figure D.6 d, e, et h*) par AFM et le mouillage ou démouillage des films à l'échelle millimétrique à l'aide d'un appareil photo numérique (*Figure D.6 g et h*). Deux images, une à l'échelle nanométrique et l'autre à l'échelle micrométrique, ont été reportées pour chacune des zones de mouillage (asymétrique, neutre, symétrique) et ce, afin de démontrer l'influence de l'interface substrat/film sur la nanostructuration finale.

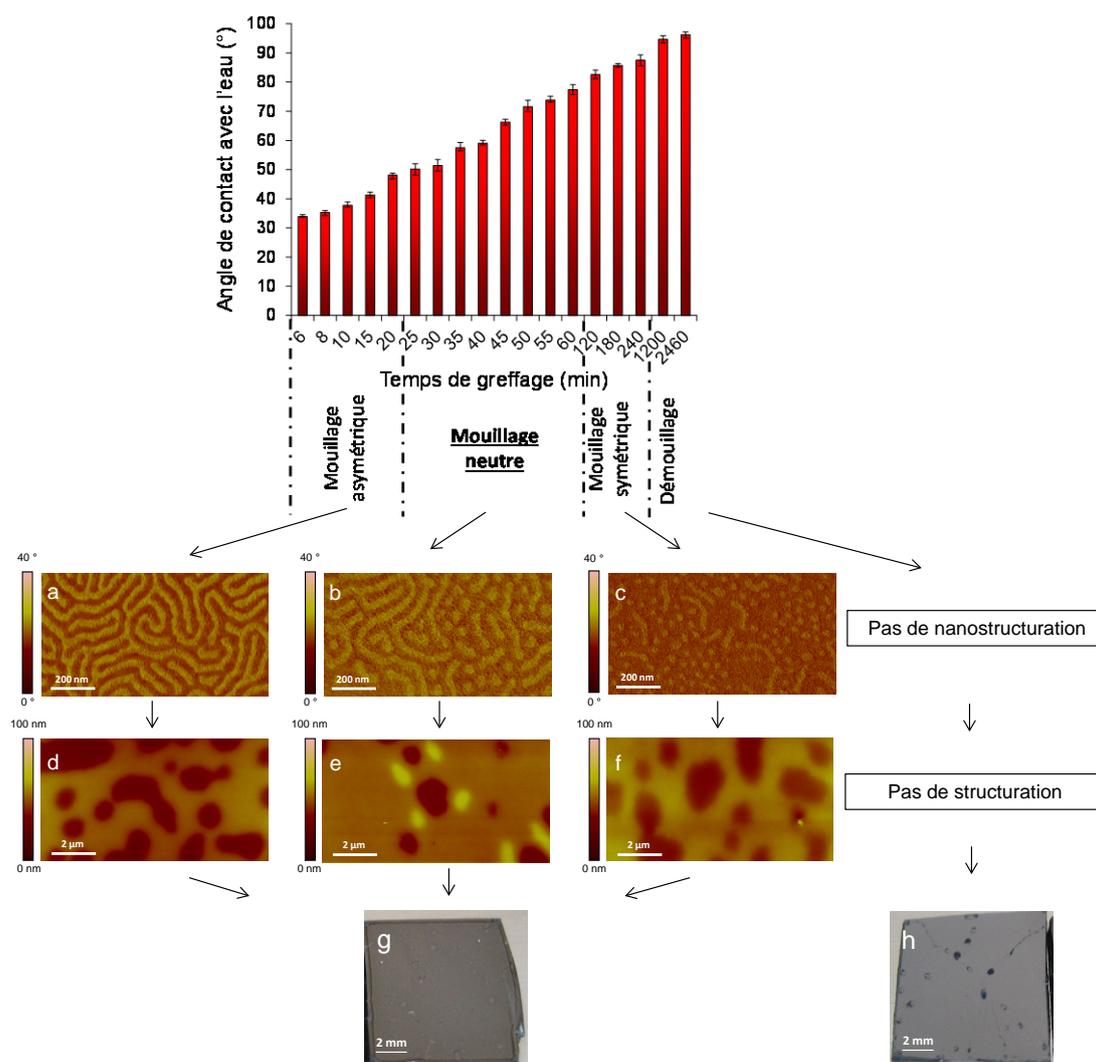


Figure D.6 Evolution de l'angle de contact des substrats de silicium en fonction du temps de greffage et images AFM (a-c) de phase à l'échelle nanométrique et (d-f) de hauteur à l'échelle micrométrique de la surface du film de PS-b-PMMA d'épaisseur 1,08L₀. Les images (g et h) prises à partir d'un appareil photo numérique rendent compte du mouillage ou démouillage du film à l'échelle millimétrique

On peut observer pour des temps de greffage compris entre 6 et 25 minutes (θ_{eau} compris entre 35° et 48°), une orientation parallèle des nanodomains et un film présentant des trous à l'échelle micrométrique (*Figure D.6 a et d*). Les substrats greffés pendant des temps variant de 25 à 60 minutes (θ_{eau} de 50° à 77°) présentent une orientation mixte parallèle et perpendiculaire ainsi que la formation d'un film présentant des trous et des îlots (*Figure D.6 b et e*). Pour des temps de greffage compris entre 120 et 240 minutes (θ_{eau} de 82° à 86°), une perte de l'orientation mixte des nanostructures qui se caractérise par des zones non structurées et des films comportant des trous sont constatés (*Figure D.6 c et f*). Pour ces trois zones de structuration, à savoir le mouillage asymétrique, neutre et symétrique, la profondeur des trous est de l'ordre de 20 nm. Pour les temps les plus élevés ($\theta_{\text{eau}} > 87^\circ$), un démouillage du film est obtenu (*Figure D.6 h*).

Concernant les temps de greffage compris entre 6 et 20 minutes, c'est-à-dire pour des θ_{eau} de 35° à 48° , le substrat présente une densité de greffage en silane faible, le PMMA présente des interactions préférentielles avec le substrat. Ces interactions préférentielles vont entraîner, une orientation parallèle des nanodomains (présence de vermicules) ainsi que la formation de terrasses au niveau microscopique (*Figure D.6 a et d*).

Pour les temps compris entre 25 et 60 minutes, la couche de silane représente une surface neutre cependant, l'épaisseur étant supérieure au L_0 , les effets de cette couche de neutralisation ne se font pas sentir sur toute l'épaisseur du film et les interactions préférentielles entre le PS et l'atmosphère contrebalancent cette neutralisation. Ceci donne lieu à une orientation mixte et à la formation de films avec des trous à l'échelle micrométrique (*Figure D.6 b et e*). Des morphologies similaires furent trouvées par Guarini *et coll*⁹ lors du dépôt de PS-b-PMMA ($M_w = 67000$, $f_{\text{PMMA}} = 0,3$, $L_0 = 38$ nm, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) pour former des films d'épaisseur de 51 nm sur une surface neutre.

Lorsque les temps de greffage sont compris entre 2 et 4h, c'est-à-dire pour des angles de contact compris entre 82° et 86° , la couche de silane et l'atmosphère présentent des interactions préférentielles avec le PS. On parle alors de mouillage symétrique qui implique une perte de l'orientation entraînant l'apparition de zones non structurées et la formation de films présentant des trous (*Figure D.6 c et f*).

Enfin, pour les angles de contact les plus élevés (au delà de 4h de greffage), on remarque un démouillage du film à l'échelle millimétrique. Ceci est dû à l'énergie de surface du substrat qui devient trop faible par rapport à celle de la solution de dépôt (*Figure D.6 h*).

Cette étude nous a permis de déterminer un temps de greffage optimal permettant de générer une surface neutre vis-à-vis de notre copolymère et ainsi de pouvoir confirmer l'influence de l'épaisseur lors du dépôt sur une surface neutre, telle qu'évoquée dans la *Partie A*.

Si on compare maintenant les valeurs des composantes basiques des différents substrats et des homopolymères PS et PMMA avec les différentes zones de mouillage, on peut remarquer, après dépôt du copolymère à blocs, que le mouillage asymétrique a lieu pour des composantes basiques comprises entre $24,7$ mJ/m² et 32 mJ/m². Le mouillage neutre prend place pour des valeurs situées entre $7,3$ mJ/m² et $23,7$ mJ/m² et le mouillage symétrique pour des valeurs comprises entre $4,2$ mJ/m² et $5,3$ mJ/m². Pour rappel, les valeurs des composantes basiques du PS et du PMMA sont respectivement de $1,5$ mJ/m² et $13,8$ mJ/m². Ainsi, on aurait pu s'attendre à avoir un mouillage asymétrique pour des substrats présentant une valeur de

composante basique proche de celle du PMMA, une surface neutre située entre les valeurs du PS et du PMMA et une zone de mouillage symétrique pour des substrats de composante basique proche de celle du PS. Cependant, il semblerait que l'épaisseur soit le paramètre prédominant ici, vu que le mouillage asymétrique est situé sur une zone de composante basique supérieure à celle du PMMA, la zone de mouillage neutre autour de la valeur de composante basique du PMMA et le mouillage symétrique au dessus de la valeur de composante basique du PS.

Si on compare maintenant ces différentes zones avec les valeurs du taux de recouvrement de chaque échantillon, il est possible de montrer que le mouillage symétrique a lieu lorsque la couche de silane recouvre entre 18,5% et 35% de la surface, le mouillage neutre quand cette couche recouvre 37,5% à 72% et le mouillage asymétrique lorsque la couche de neutralisation représente entre 78% et 83% de la surface. Ceci permet de montrer que les taux de recouvrement conduisant au mouillage asymétrique, neutre ou symétrique varient également en fonction de l'épaisseur du film : il y a une forte interdépendance entre tous les paramètres.

Nous avons donc pu montrer à partir de l'étude de l'influence de la commensurabilité et de l'énergie de surface du substrat que ces deux paramètres influencent conjointement les morphologies. A l'échelle nanométrique, l'orientation et la répartition des nanodomains s'en retrouvent affectées et à l'échelle micrométrique, le caractère homogène des films peut être modulé. Concernant l'influence de la commensurabilité, nous avons montré que l'épaisseur permettant de générer une orientation perpendiculaire des cylindres de PMMA et un film homogène doit être identique au L_0 du copolymère. De plus, cette épaisseur doit être contrôlée avec précision car pour des valeurs de $0,95L_0$ ou $1,02L_0$, les morphologies de surfaces varient fortement. Concernant l'influence de l'énergie de surface, nous avons démontré qu'il est possible d'obtenir différentes zones de mouillage en fonction de la densité de greffage du silane C18 et que la zone neutre, pour un film d'épaisseur L_0 , est obtenue pour des temps de greffage variant de 40 à 60 minutes correspondant à des angles de contact avec l'eau compris entre 59° et $77,4^\circ$. Le dépôt de films de PS-b-PMMA d'épaisseur $1,08L_0$ sur différents substrats d'énergie de surface variable a permis de confirmer l'influence conjointe des deux paramètres sur la topographie de surface.

I. 2 Dépôt du copolymère sur des surfaces à gradient de silane C18

Après avoir déterminé avec précision les conditions nécessaires à l'obtention de cylindres perpendiculaires de PMMA dans la matrice de PS à partir des surfaces greffées de façon homogène, nous avons par la suite généré un échantillon présentant un gradient d'énergie de surface qui comprend la gamme d'énergie de surface permettant un mouillage neutre. Un film de PS-b-PMMA d'épaisseur égale au L_0 a ensuite été réalisé sur ce substrat dans le but d'accéder à différentes morphologies de surface sur un même échantillon.

Comme présenté dans la *Partie A*, jusqu'à présent, seuls deux articles font référence à l'utilisation de gradient d'énergie de surface pour moduler la structuration de surface issue de l'auto-assemblage de copolymère à blocs de type PS-b-PMMA. La première étude, menée par Albert *et coll*²⁰, fit référence à l'utilisation d'un gradient bi-composant de diméthylchlorosilane de 3-méthacryloxypropyle (silane méthacrylate) et de diméthylchlorosilane de benzyle (silane benzyle). Le premier permet des interactions préférentielles avec le bloc PMMA tandis que le second est sélectif du bloc PS. Après formation d'un film de PS-b-PMMA ($M_w = 49600$, $f_{PMMA} = 0,23$, cylindres de PMMA dans une matrice de PS) d'épaisseur $2,9L_0$ sur cet échantillon à gradient, les auteurs parvinrent à générer différentes orientations des cylindres et diverses morphologies de surface à l'échelle micrométrique. Pour une couche de silane majoritaire en silane benzyle, ils observèrent une orientation perpendiculaire des nanodomains et un film majoritairement homogène mais comportant certaines zones avec des trous et des îlots. Pour une zone présentant une composition équimolaire en silane, la surface du film de PS-b-PMMA est homogène et les cylindres sont orientés perpendiculairement. Enfin, lorsque cette couche de silane est majoritaire en silane méthacrylate, les films présentent des trous et des îlots et une orientation mixte (parallèle et perpendiculaire) fut observée.

La seconde étude, réalisée par Smith *et coll*²¹ concerne l'utilisation d'un diméthylchlorosilane d'octyle greffé de façon homogène sur toute la surface de l'échantillon. Le gradient d'énergie de surface est généré par exposition à des irradiations UVO à travers un filtre. Une fois ce gradient formé, les auteurs déposèrent une solution de PS-b-PMMA ($M_w = 51000$, $f_{PMMA} = 0,5$, lamelles) pour former un film d'épaisseur $2,7L_0$. Ils montrèrent alors

²⁰ J. N. Albert, M. J. Baney, C. M. Stafford, J. Y. Kelly, T. H. Epps, *ACS Nano.*, **2009**, 3 (12), 3977

²¹ A. P. Smith, A. Sehgal, J. F. Douglas, A. Karim, E. J. Amis, *Macromolecular Rapid. Comm.*, **2003**, 24, 131

qu'ils parvinrent à observer trois zones de mouillage différentes à l'échelle micrométrique en fonction de la position sur le substrat. Ils observèrent un mouillage symétrique avec formation d'une surface exhibant des îlots du côté du substrat le moins modifié, c'est-à-dire qui présente une énergie de surface faible. En se déplaçant vers le centre de l'échantillon, l'énergie de surface augmente et ils observèrent alors un mouillage neutre avec la formation d'un film homogène, puis en se déplaçant vers le côté le plus irradié, c'est-à-dire au niveau des énergies de surface les plus hautes, un mouillage asymétrique avec un film non homogène fut obtenu.

Au vu de ces deux études, il nous a semblé pertinent de réaliser un film de PS-b-PMMA sur les échantillons à gradient à l'aide de la méthode de greffage en voie vapeur développée dans la *Partie C*. Après avoir pu déterminer avec précision les angles de contact avec l'eau (entre 59° et $77,4^\circ$) et l'épaisseur de film (égale à L_0) nécessaires à l'orientation perpendiculaire des nanodomains de PMMA dans la matrice de PS à partir des études menées sur les surfaces homogènes, nous avons généré une surface à gradient dont l'angle de contact avec l'eau varie de 47° à 95° sur une distance de 1 centimètre. Un film de PS-b-PMMA d'épaisseur L_0 a ensuite été formé sur cet échantillon afin d'obtenir différentes nanostructurations de surface, incluant l'orientation perpendiculaire.

I. 2. 1 Protocole expérimental permettant de générer l'échantillon à gradient et un film de PS-b-PMMA d'épaisseur L_0

Le substrat de silicium, après traitement UVO permettant d'activer la surface, a été exposé durant 9 minutes à 110°C aux vapeurs de silane C18. Le substrat a ensuite été nettoyé aux ultra-sons dans du toluène pur puis séché par rinçage à l'acétone et sous flux d'azote. Une solution de PS-b-PMMA asymétrique dans du toluène (0,93% massique) a ensuite été déposée par spin-coating (2500 tours/min et 30 secondes) afin d'obtenir un film d'épaisseur égale à L_0 . Enfin, le film a subi un recuit sous vide pendant 40 heures à 170°C , puis a été caractérisé par AFM.

I. 2. 2 Caractérisation morphologique par AFM du film de PS-b-PMMA en fonction de la position sur le substrat à gradient

Les valeurs des angles de contact en fonction de la position sur le substrat ainsi que les différentes zones de structuration observées par AFM sont représentées sur la *Figure D.7*. Deux images, une à l'échelle nanométrique et une à l'échelle micrométrique, sont présentées pour chacune des zones de mouillage (zones 1, 2, 3 et 4).

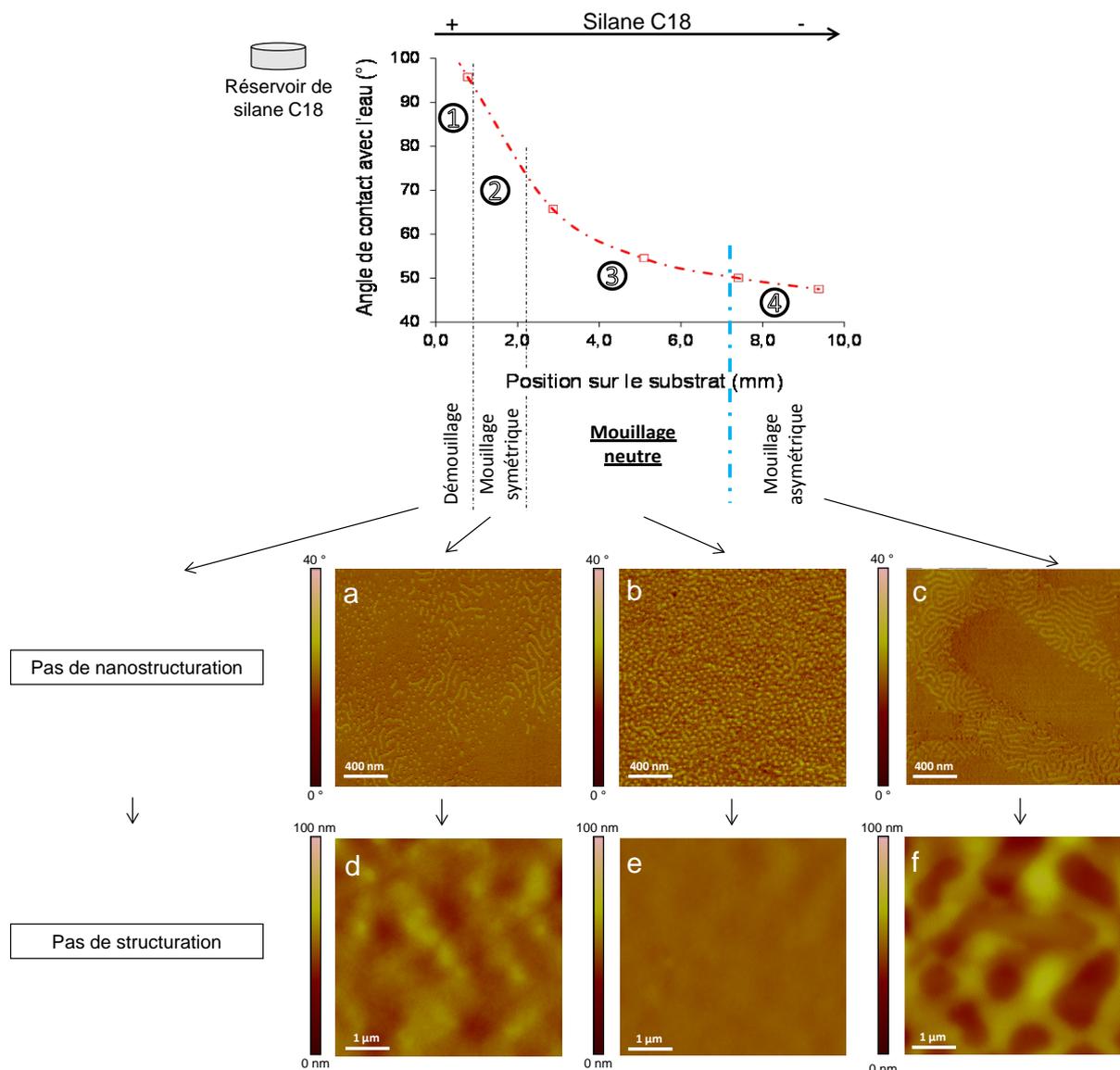


Figure D.7 Evolution de l'angle de contact du substrat à gradient en fonction de la position sur le substrat et images AFM (a-c) de phase à l'échelle nanométrique et (d-f) de hauteur à l'échelle micrométrique de la surface du film de PS-b-PMMA d'épaisseur L_0 pour les différentes zones de mouillage.

Les images de microscopie AFM de phase *Figure D.7 a, b et c* représentent les nanostructurations de surface à l'échelle nanométrique en fonction de la position sur le substrat et donc en fonction de l'énergie de surface. Les images de hauteur *Figure D.7 d, e et f*

représentent la topographie de surface à l'échelle micrométrique pour les mêmes zones. On peut constater que dans la zone 1 c'est-à-dire pour des angles supérieurs à 93° , le film démouille à l'échelle millimétrique et aucune structuration à l'échelle nanométrique ou micrométrique n'est observée. Au niveau de la zone 2, c'est-à-dire pour des angles de contact compris entre 93° et 72° , on observe pour certaines zones une perte de l'orientation et pour d'autres, une orientation mixte perpendiculaire et parallèle (*Figure D.7 a*). A l'échelle micrométrique, le film est caractérisé par des trous et des îlots (*Figure D.7 d*). Pour des angles de contact compris entre 72° et 50° correspondant à la zone 3, l'orientation des cylindres de PMMA est perpendiculaire et le film est homogène à l'échelle micrométrique (*Figure D.7 b et e*). Pour des valeurs d'angle de contact avec l'eau inférieures à $\approx 50^\circ$ (zone 4), une orientation parallèle des nanodomains est obtenue et le film présente une morphologie comportant des trous et des îlots (différence de hauteur de ≈ 20 nm) (*Figure D.7 c et f*).

La zone 1, correspondant à des angles de contact avec l'eau supérieurs à 93° , est caractérisée par un démouillage du film à l'échelle millimétrique car l'énergie de surface du substrat est trop faible ($\gamma_s = 35,8$ mJ/m²). Concernant la zone 2 comprise entre 93° et 72° d'angle de contact avec l'eau, deux types de zones à l'échelle nanométrique sont observables (*Figure D.7 a et d*) : certaines présentant une orientation mixte des nanodomains et d'autres étant non structurées. La perte d'orientation s'explique par la densité de greffage élevée des molécules de silane qui entraîne des interactions préférentielles entre le PS et le substrat. Cependant, une orientation mixte pourrait provenir d'une épaisseur de films légèrement supérieure au L_0 . Des résultats identiques ont été obtenus lors de la formation de films de PS-b-PMMA d'épaisseur égale à $1,08L_0$ sur des couches de silane C18 induisant un mouillage symétrique. Ce décalage dans l'épaisseur du film déposé sur une surface à gradient pourrait provenir de la zone 1 juxtaposée. Le démouillage au niveau de cette zone pourrait entraîner une modification de l'épaisseur du film formé à proximité. Lorsque l'on se déplace le long du gradient, pour des angles de contact compris entre 72° et 50° , à savoir la zone 3, l'orientation est perpendiculaire et le film est homogène (*Figure D.7 b et e*). Cette zone de structuration constitue la zone de surface neutre. Les angles de contact correspondant à cette zone sont identiques à ceux déterminés sur les surfaces homogènes pour des films d'épaisseur L_0 mais ici, l'orientation est observée sur toute la zone dite de neutralité. En effet, dans le cas de surfaces homogènes, nous avons mis en cause l'homogénéité de la couche de neutralisation. Il semblerait que l'utilisation de surfaces à gradient d'hydrophobie minimise la quantité de

défauts par unité de surface. La zone 4, située entre 50 et 38° d'angle de contact avec l'eau, exhibe une orientation parallèle et la formation de terrasses à l'échelle micrométrique (*Figure D.7 c et f*). De façon similaire au dépôt de films d'épaisseurs L_0 sur les surfaces homogènes, lorsque la couche de silane présente une densité de greffage trop faible, celle-ci ne parvient pas à masquer complètement les interactions préférentielles entre le substrat et le PMMA. Ceci mène à une orientation parallèle des nanodomaines et à la formation de terrasses. Cette morphologie présente l'énergie libre la plus faible vis-à-vis du système PS-b-PMMA.

En plus de ces différentes zones de mouillabilité et des structurations associées, il a été possible d'imager la transition entre la zone neutre, zone 3, et le mouillage asymétrique, zone 4, représentée par le trait en pointillé agrandi sur la *Figure D.8*.

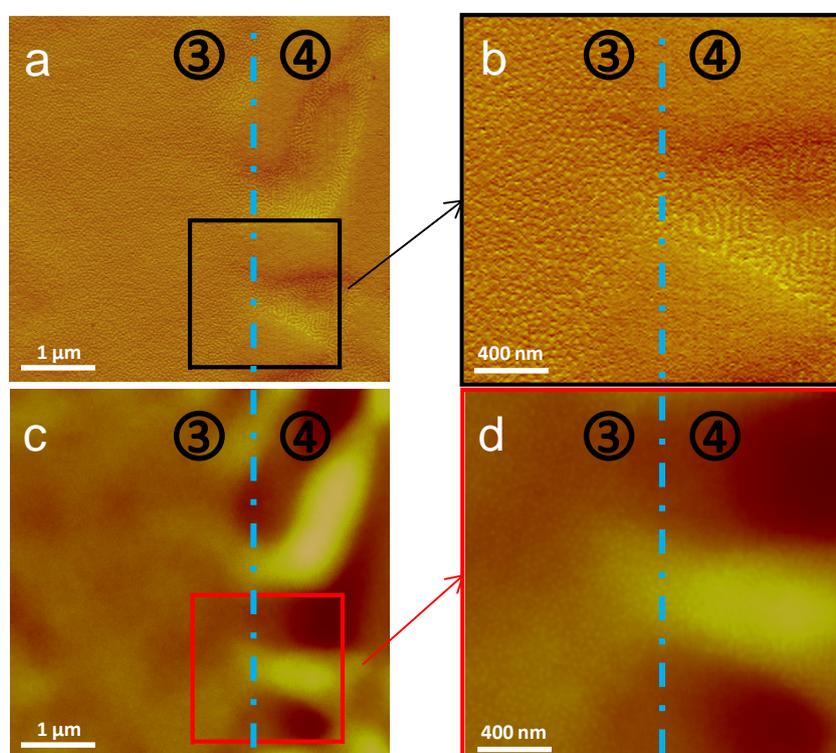


Figure D.8 Images AFM de (a et b) phase et (c et d) de hauteur de la transition entre la zone de mouillage asymétrique et la zone de mouillage neutre.

Ceci nous a permis de mettre en avant la transition entre l'orientation perpendiculaire et parallèle (*Figure D.8 a et b*) et aussi entre la zone pour laquelle le film est homogène et la zone pour laquelle il présente des trous à l'échelle micrométrique (*Figure D.8 c et d*). Nous avons envisagé que ces transitions de zones soient plus diffuses mais il semblerait, au vu de ces résultats, que le changement de topographie et d'orientation des nanodomaines ait lieu sur quelques dizaines de nanomètres et pour une énergie de surface proche de $\gamma_s = 50 \text{ mJ/m}^2$.

Cette étude concernant la formation de films d'épaisseur L_0 sur une surface à gradient mono-composant en silane C18 dont l'amplitude d'hydrophobie englobe la zone de surface neutre déterminée à partir des études sur les surfaces homogènes, nous a permis de générer sur un même échantillon, différentes orientations des cylindres de PMMA mais également différentes topographies de surface à l'échelle micrométrique. Il a aussi été possible d'imager la transition entre la zone de mouillage neutre et la zone de mouillage asymétrique. Cette dernière n'est pas, comme nous aurions pu le penser, diffuse et établie sur plusieurs centaines de nanomètres mais elle est assez franche et interviendrait à priori pour une valeur d'angle de contact et donc d'énergie de surface relativement précise ($\gamma_s \approx 50 \text{ mJ/m}^2$). De plus, les mouillages asymétriques, neutres et symétriques sont observés sur des gammes d'énergie de surface analogues à celles issues de l'étude concernant les substrats greffés de façon homogène. Ceci indique donc qu'il est possible, par cette méthode, d'appréhender le comportement d'un copolymère à blocs PS-b-PMMA par rapport à l'énergie de surface du substrat avec un seul échantillon. Faire varier un paramètre sur un seul et même échantillon constitue une première étape vers le développement de techniques combinatoires.

Chapitre II Structuration via l'auto-assemblage du copolymère PS-b-PI

Ce chapitre concerne l'étude de la structuration de copolymère à blocs PS-b-PI en film mince déposé sur des substrats de silicium uniquement activés par traitement UVO. Nous avons vu à partir du dépôt de PS-b-PMMA que la nanostructuration de surface dépendait de l'épaisseur du film et de l'énergie de surface du substrat ; néanmoins, ces constatations sont valables dans le cas de structure à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire après recuit thermique. Nous allons montrer ici qu'il est possible d'obtenir une orientation perpendiculaire des cylindres de PI dans une matrice de PS pour une large gamme d'épaisseur de films, sur des surfaces de silicium non fonctionnalisées et sans réaliser de post-traitement thermique. Un bref état de l'art sur le dépôt de PS-b-PI sera présenté. Nous décrirons ensuite le procédé d'obtention des films nanostructurés de copolymère PS-b-PI de différentes épaisseurs. Enfin, nous aborderons la caractérisation de cette nanostructuration par AFM, au niveau des deux interfaces substrat/film et film/atmosphère puis nous verrons l'influence du temps de traitement UVO sur la dégradation du bloc PI ainsi que sur la réticulation que cela engendre sur le segment de PS.

II. 1 Etat de l'art sur l'utilisation de PS-b-PI déposé sur des substrats de silicium

De part la dégradation aisée du PI par un traitement UVO, ce copolymère PS-b-PI a été fréquemment employé pour générer une orientation perpendiculaire des nanodomains et donc des films nanoporeux après dégradation sélective.

Lee *et coll*²² ont utilisé un copolymère PS-b-PI asymétrique ($M_w = 68300$ g/mol, $f_{PS} = 0,18$, cylindres de PS dans une matrice de PI), utilisé pour générer des films d'épaisseur variable sur des substrats de silicium activés par solution piranha, à partir des solutions de copolymère dans du toluène (5 à 20% massique). Ils parvinrent ainsi à générer des films d'épaisseur comprise entre 85 et 1600 nm. Après des recuits de 3 jours sous vide à 140 °C, ils parvinrent à engendrer une orientation perpendiculaire des cylindres de PS quelle que soit l'épaisseur du film. Virgili *et coll*²³ ont déposé un copolymère PS-b-PI ($M_w = 39200$ g/mol,

²² B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K. W. Kim, T. Chang, M. Ree, *Macromolecules*, **2005**, 38, 4311

²³ J. M. Virgili, Y. Tao, J. B. Kortright, N. P. Balsara, R. A. Segalman, *Macromolecules* **2007**, 40, 2092

$f_{PS} = 0,21$, cylindres de PS dans une matrice de PI) sur des substrats de silicium par spin-coating à partir d'une solution à 1% massique dans du toluène. Ils obtinrent des films de 50 nm d'épaisseur, recuits à 120 °C pendant 9h, c'est-à-dire au dessus de la température de transition vitreuse (T_g) des deux blocs puis, à 95 °C durant 16h, donc en dessous de la T_g du PS mais au dessus de celle du PI. Ils obtinrent alors une orientation parallèle des cylindres de PS dans la matrice de PI. Les auteurs mirent en avant les interactions préférentielles entre le PI et les deux interfaces substrat/film et film/atmosphère montrées par Harrison *et coll*²⁴ ainsi que l'épaisseur du film non commensurée avec le L_0 du copolymère. Les films n'étant pas homogènes à l'échelle micrométrique, ils interprétèrent leur résultat en suggérant l'obtention d'une première couche à l'interface substrat/film puis par-dessus une seconde couche incomplète qui présenterait cette orientation parallèle. Shin *et coll*²⁵ synthétisèrent un copolymère PS-b-PI ($M_w = 23000$ g/mol, $f_{PS} = 0,46$, lamelles) qu'ils déposèrent sur un substrat de silicium fonctionnalisé par des brosses de PS. Une fois ces brosses de PS greffées, une solution de copolymère PS-b-PI dans du toluène (concentration massique variable) fut déposée par spin-coating pour former des films d'épaisseur variable de 35 à 685 nm. Les films furent ensuite recuits à 100 °C pendant 24h. Cependant, de part les interactions préférentielles entre le substrat et le bloc PS, ils obtinrent une orientation parallèle des nanodomains pour une épaisseur de film de 431 nm (= 25 L_0). A travers l'étude de Jung *et coll*²⁶, l'influence de l'épaisseur du film sur la nanostructuration a été étudiée. Ces derniers synthétisèrent un copolymère PS-b-PI ($M_w = 32300$ g/mol, $f_{PS} = 0,33$). Après activation du substrat, ils déposèrent des solutions de copolymère de concentration variable (3 à 20% massique) dans du toluène. Une fois les films formés (épaisseurs entre 150 et 2410 nm), ces derniers subirent un séchage de 1h sous vide pour éliminer le solvant, puis un recuit de 1h à une température de 10 °C au dessus de la température de transition ordre-désordre (T_{ODT}) du copolymère pour « effacer » la structuration initiale formée en volume. Après quoi, un recuit à des températures variables (entre T_{ODT} et T_g) pendant 1 jour est appliqué pour induire une structure à l'équilibre. Ils parvinrent alors à montrer que la morphologie finale du film dépend de la température de recuit et de l'épaisseur du film. Ils montrèrent également que malgré ces traitements, ils ne parvenaient pas à obtenir de structuration cylindrique parallèle pour des épaisseurs inférieures à 175 nm. Pour les films d'épaisseurs comprises entre 175 et 310 nm

²⁴ C. Harrison, D. E. Angelescu, M. Trawick, Z. D. Cheng, D. A. Huse, P. M. Chaikin, D. A. Vega, J. M. Sebastian, R. A. Register, D. H. Adamson, *Europhys. Lett.* **2004**, 67, 800

²⁵ C. Shin, H. Ahn, E. Kim, D. Y. Ryu, J. Huh, K. W. Kim, T. P. Russell, *Macromolecules*, **2008**, 41, 9140

²⁶ J. Jung, H. W. Park, S. Lee, H. Lee, T. Chang, K. Matsunaga, H. Jinnai, *AcsNano*, **2010**, 4, 3109

l'orientation en cylindres parallèles fut observée seulement pour des recuits réalisés entre 230 et 250 °C, et entre 205-210 °C pour des films d'épaisseurs comprises entre 755 et 2410 nm.

Cette étude montre les difficultés à conserver une structuration fixe quelle que soit l'épaisseur du film mais également la difficulté d'orienter perpendiculairement les cylindres sans couche de neutralisation vis-à-vis du système PS-b-PI.

Ces différentes études ont mis en avant que pour des épaisseurs, des compositions et des traitements de substrat variables, il est possible d'obtenir une orientation parallèle des nanodomains. Notre objectif étant de générer des films nanoporeux à partir de la dégradation de cylindres préférentiellement orientés perpendiculairement au substrat, nous avons sélectionné un solvant présentant des interactions préférentielles avec le PS, la méthyl éthyl cétone (MEK) et non le toluène (bon solvant des deux blocs) comme solvant de solubilisation pour structurer nos films de copolymère PS-b-PI. En effet, Harant *et coll*²⁷ montrèrent qu'ils parvenaient à engendrer une orientation perpendiculaire des cylindres de PI d'un copolymère PS-b-PI ($M_w = 141\,100$ g/mol, $f_{PI} = 0,25$, cylindres de PI dans une matrice de PS) sans réaliser de recuit et pour une épaisseur de film de 40 nm (inférieure à $L_0 = 78$ nm). Ils mirent en avant l'utilisation de la MEK comme solvant de solubilisation.

II. 2 Structuration du PS-b-PI sur différentes épaisseurs de film

II. 2. 1 Protocole expérimental permettant de générer des films de PS-b-PI d'épaisseur variable et contrôlée

Les films de PS-b-PI sont préparés sur des substrats de silicium de 10x10 mm². Pour ce faire, les substrats ont été activés durant 3h par une solution « piranha » ou 1h par traitement UVO afin d'activer l'extrême surface. Une solution de copolymère PS-b-PI dans de la MEK a ensuite été déposée par spin-coating. La concentration de copolymère dans la solution variait de 1 à 15% massique. Les paramètres de spin-coating ont été fixés à 30 secondes et 2800 tours/min avec une accélération maximale. Une fois ces solutions déposées, les substrats ont été séchés sous vide à 60 °C pendant 12h afin d'éliminer le solvant résiduel. Ces différentes concentrations ont permis de moduler l'épaisseur des films de PS-b-PI de

²⁷ A. W. Harant, C. N. Bowman, *Polym Preprint (ACS, Division of Polymer Chemistry)*, **2003**

quelques dizaines de nanomètres à plus d'un micromètre, tel que décrit dans la partie suivante.

II. 2. 2 Comparaison des mesures des épaisseurs par AFM et ellipsométrie

Comme expliqué précédemment dans la *Partie B*, les épaisseurs des films ont été mesurées par AFM et par ellipsométrie. Les mesures reportées sur la *Figure D.9* indiquent une bonne corrélation entre les résultats obtenus par AFM et par ellipsométrie.

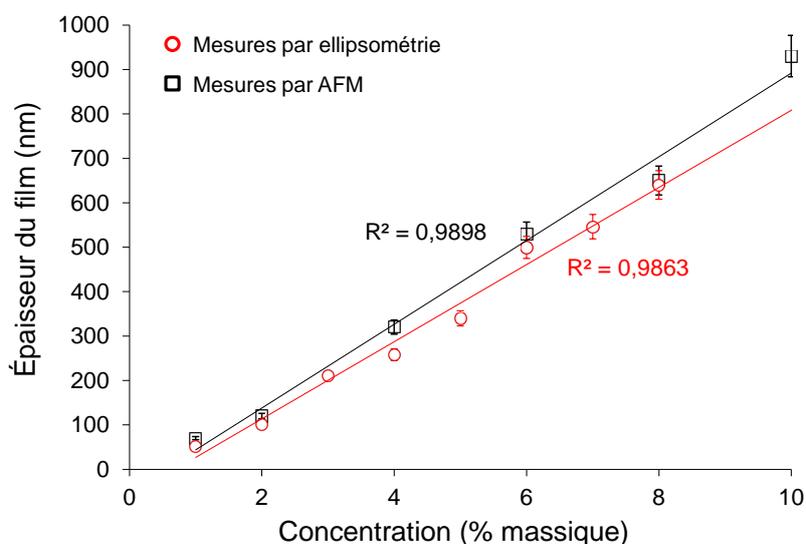


Figure D.9 Épaisseur de films de PS-b-PI mesurées par AFM et ellipsométrie en fonction de la concentration massique de copolymère dans la solution de dépôt.

Cependant, ces deux techniques présentent des limites. Concernant la microscopie à sonde locale, lorsque l'épaisseur du film devient trop importante, la différence de hauteur entre le substrat (au niveau du scratch) et le film devient également trop importante comparée à l'amplitude d'oscillation du cantilever. Ceci implique que la pointe AFM ne parvient plus à correctement suivre les écarts de topographie. Les épaisseurs supérieures à 900 nm sont donc difficilement mesurables par cette méthode. Concernant l'ellipsométrie, des problèmes se posent pour les épaisseurs supérieures à 500-600 nm. Le modèle de Cauchy a été utilisé pour calculer les épaisseurs à partir des valeurs de l'indice de réfraction n . Cependant, ce modèle est applicable dans le cas de couches transparentes. L'épaisseur du film devenant trop importante, ce dernier ne peut plus être considéré comme transparent et le modèle employé ne convient plus.

II. 2. 3 Caractérisation topographique par AFM de la morphologie des films de PS-b-PI au niveau des deux interfaces du film

2.3.1. Morphologie des films à l'interface film/atmosphère

Les images AFM de hauteur présentées *Figure D.10* indiquent la présence de nodules circulaires de ≈ 30 nm de diamètre, correspondants aux cylindres de PI dans la matrice de PS.

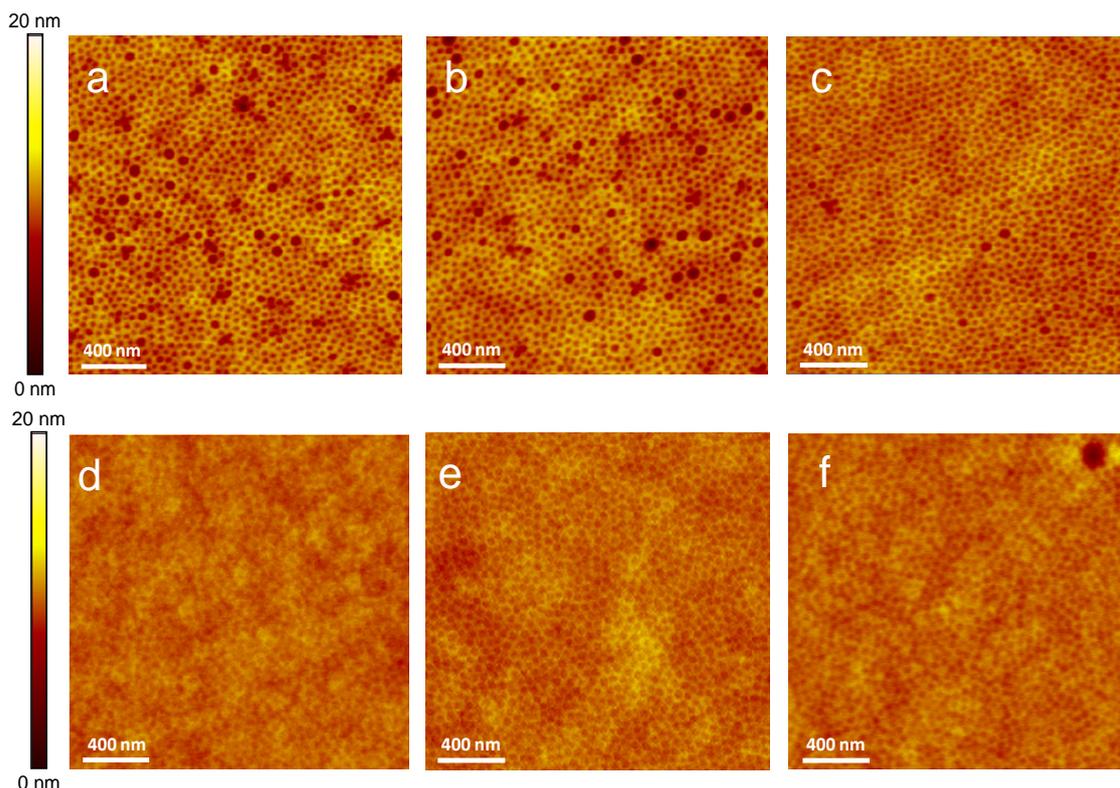


Figure D.10 Images AFM de hauteur pour différentes concentration massique de copolymère dans la solution de dépôt (a) 1%, (b) 2%, (c) 3%, (d) 7%, (e) 8%, et (f) 15%

Pour les épaisseurs les plus faibles, c'est-à-dire pour les concentrations de copolymère de 1 et 2% massique, on observe la présence de « nanotrous » de ≈ 50 -60 nm de diamètre. Leur présence suggère une concentration trop faible pour recouvrir entièrement la surface du substrat de silicium (*Figure D.10 a et b*). Lorsque la concentration augmente, ces nanotrous disparaissent pour laisser place à un film homogène (*Figure D.10 c, d, e et f*). Il est également intéressant de constater que, quelle que soit l'épaisseur du film, la surface présente une orientation perpendiculaire des cylindres de PI et ceci sans réaliser de post-traitement thermique.

Cette organisation obtenue après spin-coating donc hors équilibre thermodynamique, est probablement due à deux phénomènes concomitants, les interactions préférentielles entre

chaque bloc du copolymère et les interfaces substrat/film et film/atmosphère d'une part et la sélectivité préférentielle du solvant de solubilisation utilisé (MEK) avec le PS. Concernant le premier phénomène, d'après les études menées par Shin²⁶, Park²⁸, et Collins²⁹, le bloc PI présente une énergie interfaciale vis-à-vis des deux interfaces plus faible que celle impliquant le bloc PS. Ce bloc PI interagit donc préférentiellement avec ces deux interfaces et aurait donc tendance à optimiser sa surface de contact avec le substrat et l'atmosphère. Concernant le solvant de solubilisation, la MEK est un meilleur solvant pour le PS que pour le PI.³⁰ Le bloc PI aurait donc tendance à minimiser sa surface de contact avec ce solvant. Afin de répondre aux contraintes imposées par ces deux phénomènes, les cylindres de PI s'orienteraient perpendiculairement au substrat. Cependant, des études complémentaires auraient été nécessaires pour comprendre précisément l'influence de chacun des phénomènes et élucider la(es) raison(s) pour la(es)quelle(s) une orientation perpendiculaire est observée quelle que soit l'épaisseur.

Les analyses AFM de l'interface film/atmosphère nous ont permis de mettre en avant la présence de cylindres de PI dans une matrice de PS, orientés perpendiculairement au substrat. En revanche, cette technique de microscopie ne nous permet pas d'affirmer que les cylindres sont traversants sur toute l'épaisseur du film, condition nécessaire à l'obtention de films poreux après dégradation du bloc PI. Nous avons alors mis en place un protocole expérimental permettant d'imager par AFM la seconde interface (substrat/film).

2.3.2. Morphologie des films à l'interface substrat/film

Les films présentant une épaisseur suffisamment importante (supérieure à 100 nm) peuvent être décollés du substrat pour être ensuite retournés et redéposés sur ce même substrat de silicium. Pour ce faire, le protocole décrit *Figure D.11* a été mis en place.

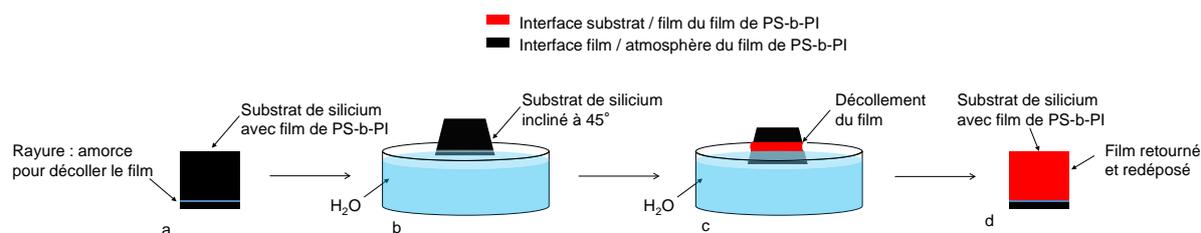


Figure D.11 Protocole expérimental de décollage du film de PS-b-PI

²⁸ M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, *Science*, **1997**, 276, 1401

²⁹ S. Collins, I. W. Hamley, T. Mykhaylyk, *Polymer*, **2003**, 44, 2403

³⁰ P. Bahadur, N. V. Sastry, S. Marti, G. Riess, *Colloids and Surface A.*, **1985**, 16, 337

La première étape a consisté à réaliser une rayure sur le film servant d'amorce pour le décollement (*Figure D.11 a*). Ensuite, le film a été immergé dans de l'eau avec une inclinaison de 45° afin d'amorcer le décollement (*Figure D.11 b*). Plus le substrat était immergé dans l'eau et plus le film se décollait (*Figure D.11 c*). Une fois suffisamment décollé du substrat, ce dernier était retourné puis redéposé sur le même substrat de silicium (*Figure D.11 d*). Ceci a ainsi permis de réaliser l'analyse morphologique de l'interface substrat/film par microscopie AFM et de vérifier si les cylindres de PI étaient effectivement débouchants ou non dans toute l'épaisseur du film.

L'échantillon utilisé pour ce traitement est celui présenté sur la *Figure D10 c*, c'est-à-dire correspondant au dépôt d'une solution de 3% massique de copolymère ($e = 200$ nm). Les images AFM de hauteur de l'interface substrat/film présentées *Figure D.12* indiquent la présence de nodules de ≈ 30 nm de diamètre, donc que des cylindres de PI sont débouchants sur cette interface.

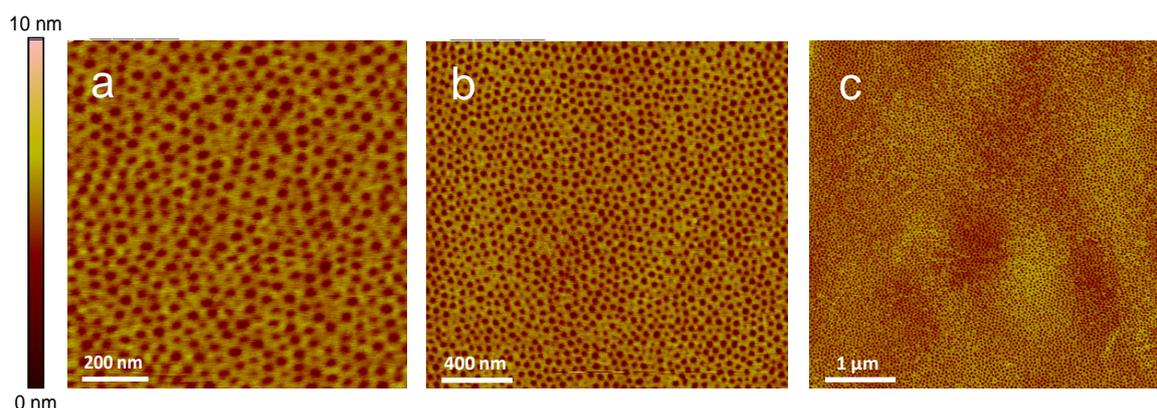


Figure D.12 Images AFM de hauteur réalisées sur la face opposée du film de PS-PI 10% wt ($e = 200$ nm).

Sur la *Figure D.12 c*, correspondant à une surface de $5 \times 5 \mu\text{m}^2$, on peut remarquer que des fluctuations d'épaisseur, c'est-à-dire des zones plus claires et plus sombres, sont observées. Ces différences de hauteur pourraient provenir du procédé de décollement du film. De l'eau ou de l'air peut s'insérer au niveau de l'interface substrat/film et provoquer ces fluctuations qui ne sont pas visibles lorsque l'on image la première interface.

Ces analyses microscopiques ont permis de mettre en exergue la présence de nodules circulaires et homogènes, laissant raisonnablement penser que les cylindres sont débouchants sur les deux interfaces du film. L'étape suivante pour pouvoir utiliser ces films comme masque de gravure consiste à dégrader sélectivement les cylindres de PI sans affecter la matrice de PS.

II. 3 Dégradation sélective des films par traitement ozonolyse (UVO)

Comme cela a déjà été détaillé dans l'étude bibliographique, la dégradation sélective du PI peut être réalisée par traitement UVO. Cette dégradation est possible car l'ozone a la faculté de dégrader, par addition électrophile, les doubles liaisons C=C présentes dans la chaîne carbonée du PI.

Chen *et coll*³¹ réalisèrent la dégradation de films de copolymère PS-b-PI de différentes masses molaires et fractions volumiques de PI par trempage dans une solution d'heptane puis aération de la solution par l'ozone durant 24h. Ils arrivèrent ainsi à montrer que l'efficacité du traitement dépendait de la surface de contact entre le PI et l'ozone mais également du volume total de PI accessible. En réalisant un mélange entre le copolymère et un homopolymère PI, ils parvinrent à engendrer une orientation perpendiculaire des nanodomains. Ils montrèrent alors qu'ils parvenaient à dégrader 90% du PI avec une morphologie lamellaire, 80% avec une morphologie bi-continue, 70% avec une morphologie cylindrique et 50% avec une morphologie sphérique. Cette diminution de la quantité de PI dégradé en fonction de la morphologie provient, d'après eux, de la surface de contact développée entre la phase à dégrader et l'ozone. Lorsque les morphologies évoluent vers une phase bi-continue, la tortuosité de cette dernière rend l'accès au PI plus compliqué. Pour la phase cylindrique, l'orientation des cylindres étant perpendiculaire, seules les extrémités des cylindres sont en contact avec l'ozone. Concernant la phase sphérique, la plupart du PI est incorporé à la matrice de PS et est donc inaccessible à l'ozone (d'où le taux de dégradation beaucoup plus faible).

Mykhaylyk *et coll*³² étudièrent l'effet du temps d'un traitement modéré à l'ozone (1,4% massique d'ozone dans un flux d'oxygène) sur la morphologie de surface de films de PS-b-PI-b-PS ($M_w = 128000$, $f_{PS} = 0,16$, cylindres de PS dans une matrice de PI) formés sur des substrats de silicium par dépôt par spin-coating d'une solution de 2% massique de copolymère tribloc dans du toluène. Ces films subirent un recuit de 3h à 130 °C sous vide, ce qui conduisit à une orientation parallèle des nanodomains. Les auteurs montrèrent que la dégradation comprenait deux étapes, la première consistant en la dégradation du PI sans impacter le PS et la seconde, intervenant pour des temps plus longs, consistant en la formation de liaisons covalentes entre les segments PS. Pour des temps de traitement trop longs, les

³¹ S. Y. Chen, Y. Huang, R. C. C. Tsiang, *J. Polym. Sci. Part A*, **2007**, 46, 1964

³² T. A. Mykhaylyk, S. Collins, C. Jani, I. W. Hamley, *European Polymer Journal*, **2004**, 40, 1715

porosités laissées par la dégradation du PI disparaissaient et l'épaisseur du film diminuait. En effet, la couche de PS devient de plus en plus compacte et pour 60 minutes de traitement, les auteurs obtinrent une monocouche homogène de PS. Ainsi, le temps de traitement joue un rôle primordial sur la nanostructuration finale. Pour des temps trop courts, le PI n'est pas totalement dégradé alors que pour des temps trop longs, le PS réticule et modifie la nanostructuration. Afin de déterminer le temps optimal adapté à la dégradation de notre copolymère, notre structuration et nos épaisseurs de films, un protocole expérimental décrit dans la partie suivante a été mis en place.

II. 3. 1 Protocole expérimental

Les échantillons utilisés pour mettre en place le protocole étaient des films de PS-b-PI de ≈ 200 nm d'épaisseur, correspondant à l'utilisation d'une solution de copolymère de 3% massique dans la solution de MEK. Ces échantillons ont été choisis car l'épaisseur correspondait à celle attendue pour que ces films puissent être utilisés comme masque de gravure. Une fois les films préparés, les échantillons étaient placés à 5 cm de la source dans une enceinte hermétique produisant de l'ozone. Les temps de traitement ont été variés de 1x5 minutes à 6x5 minutes afin d'amoindrir les effets thermiques. En effet, la production d'ozone étant réalisée à travers l'utilisation d'une lampe UV, des échauffements locaux pouvant aboutir à des recuits thermiques ont voulu être évités. Des images AFM ont ensuite été réalisées après chaque traitement d'ozonolyse (1x5, 2x5, 3x5, 4x5, 5x5 et 6x5 minutes) afin de caractériser la morphologie de surface et ainsi déterminer le temps optimal permettant de dégrader le PI dans toute l'épaisseur du film sans modifier la nanostructuration de la surface par réticulation du PS.

II. 3. 2 Caractérisation morphologique

Pour la caractérisation topographique de ces échantillons nanostructurés et dégradés par ozone, la caractérisation de l'état de surface a été réalisée par deux types de microscopie. La première, la microscopie AFM, a permis de déterminer le temps de traitement nécessaire pour obtenir des films poreux. La deuxième, la microscopie électronique à balayage nous a permis de déterminer si les cylindres étaient dégradés dans toute l'épaisseur du film d'une

part mais également de démontrer si les cylindres étaient perpendiculaires dans toute l'épaisseur du film d'autre part.

3.2.1. Par AFM

Les images de microscopie *Figure D.13*, présentent la morphologie de surface des films de PS-b-PI de 200 nm d'épaisseur avant (*Figure D.13 a*) et après les différents temps de traitement UVO (*Figure D.13 b-g*).

L'échelle de hauteur est identique pour toutes les images et rend compte de la différence de contraste de hauteur avant et après traitement, et donc de la dégradation du bloc de PI. Pour le film non traité, les cylindres ne sont pas visibles avec une échelle de hauteur de 50 nm (*Figure D.13 a*). Lorsque l'on réalise des traitements UVO sur les films, jusqu'à un temps de 5x5 minutes, le contraste de hauteur s'avère amélioré et les trous deviennent très nettement visibles avec un diamètre de ≈ 30 nm (*Figure D.13 b-f*). Pour un temps de dégradation de 6x5 minutes, le diamètre des trous diminue (compris entre 15 et 20 nm) et la matrice de PS forme des nodules, reflétant la réticulation du PS.

Les profils de hauteur représentés *Figure D.13 h et i*, montrent également la différence de contraste de hauteur entre un échantillon non traité (*Figure D.13 h*) et un échantillon traité par UVO durant 5x5 minutes (*Figure D.13 i*). La rugosité mesurée sur le profil de hauteur de l'échantillon traité est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Cette valeur ne correspond pas à la profondeur réelle des pores du film mais à la profondeur maximale que peut sonder la pointe du microscope AFM du fait de son facteur de forme et de son rayon de courbure.

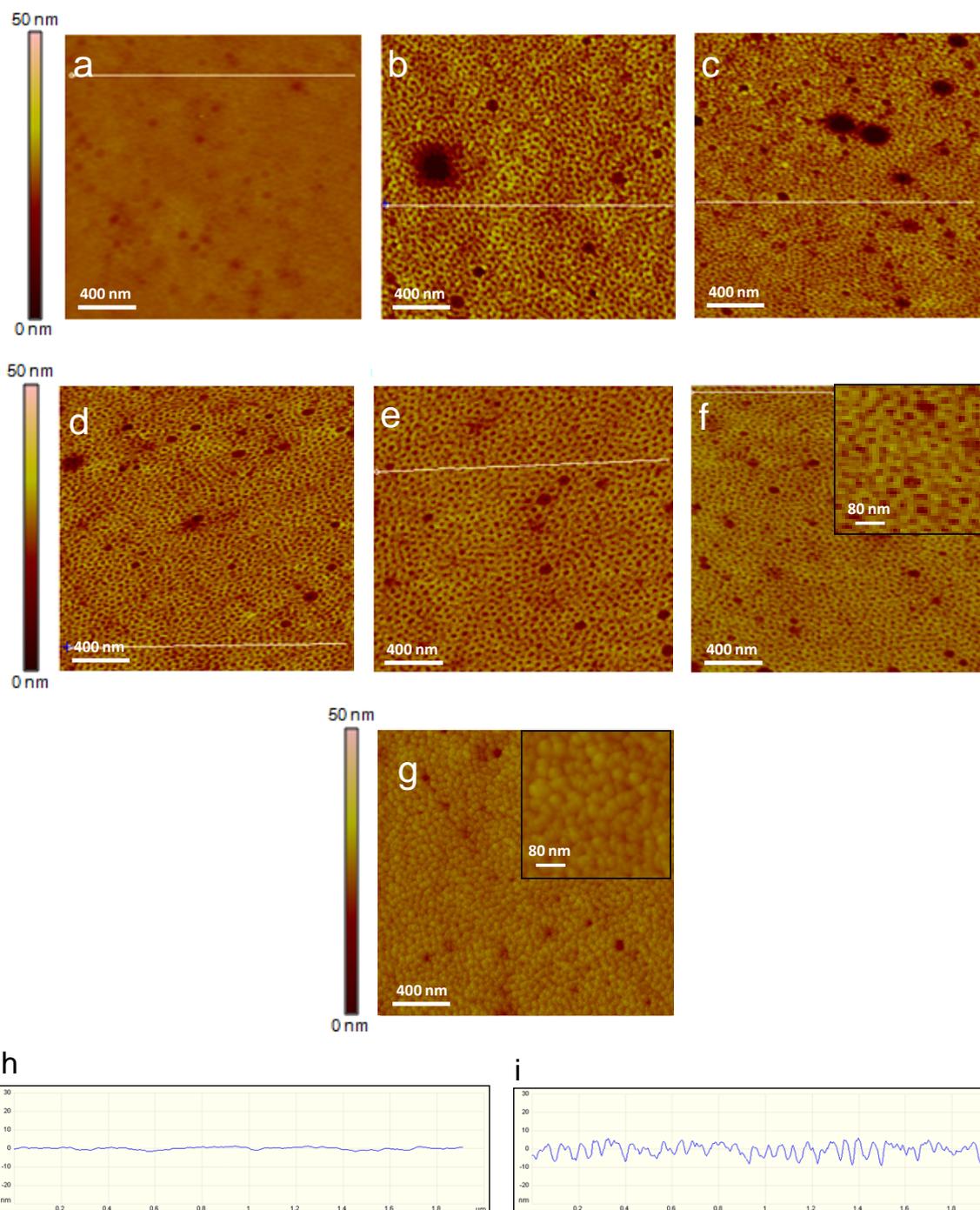


Figure D.13 Images AFM de hauteur d'un film de PS-b-PI de 200nm d'épaisseur (a) sans traitement et après des temps de traitement UVO de (b) 5 min, (c) 2x5 min, (d) 3x5 min, (e) 4x5 min, (f) 5x5 min (avec agrandissement) et (g) 6x5 min (avec agrandissement) et profils de hauteurs correspondant aux images AFM du substrat (h) non traité et (i) traité 5x5 min par UVO

Ces analyses ont permis de déterminer un temps optimal de traitement UVO avant d'atteindre la réticulation du PS mais ne nous permettent pas de vérifier que la dégradation est effective dans toute l'épaisseur du film. Pour ce faire, la microscopie électronique à balayage a été employée.

3.2.2. Par MEB

Les analyses MEB ont été réalisées sur un film de PS-b-PI de 200 nm d'épaisseur ayant subi un traitement UVO de 5x5 minutes. Les images reportées *Figure D.14 a et b* rendent compte de l'orientation perpendiculaire au substrat des cylindres de PI mais également de leur dégradation sur toute l'épaisseur du film. Des pores débouchants sont observables sur les deux images (bords des films). De plus, sur la *Figure D.14 b*, les pores présentent des bords blancs en surface. Cet effet, dû au microscope, provient des électrons secondaires expulsés des atomes et rend compte de la porosité des domaines. Plus la surface est abrupte et débouchante, et plus les électrons secondaires seront facilement évacués. Plus ces derniers sont rapidement expulsés et plus le bord sera blanc.

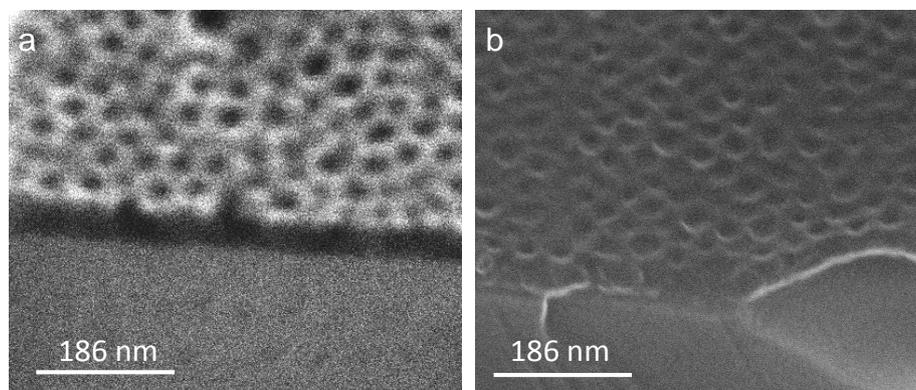


Figure D.14 Images MEB d'une coupe transversale d'un même film de PS-b-PI d'épaisseur 200nm après un traitement UVO de 5x5 minutes.

Nous avons donc vu avec cette partie concernant la nanostructuration de films minces de PS-b-PI que celle-ci est aisément réalisable sans fonctionnalisation du substrat de silicium, sans post-traitement thermique et pour des épaisseurs de films variables (de 20-30 nm à 1 μm). L'utilisation de la MEK comme solvant de solubilisation permet d'obtenir des cylindres de PI perpendiculaires au substrat dans une matrice de PS. Cependant cette nanostructuration est obtenue hors-équilibre thermodynamique, c'est-à-dire directement après spin-coating. Nous avons également pu mettre en avant la possibilité d'obtenir des films poreux par dégradation du bloc PI par traitement UVO pour des films de 200 nm d'épaisseur. Le temps de traitement a été optimisé pour permettre de dégrader les cylindres de PI dans toute l'épaisseur du film sans modifier la structure de la matrice de PS, c'est-à-dire sans atteindre la réticulation de ce dernier. Les analyses AFM et MEB ont permis de démontrer que ces cylindres de PI étaient effectivement perpendiculaires au substrat et que la dégradation avait bien lieu dans toute l'épaisseur du film.

Conclusion

Cette partie concernant l'auto-assemblage de copolymères à blocs a montré qu'il était possible de générer différentes structurations de surface sur des substrats fonctionnalisés par greffage d'un silane de façon homogène ou graduelle. L'obtention de films nanoporeux utilisables comme masque de gravure après dégradation d'un des blocs, nécessite une orientation perpendiculaire des cylindres.

A travers l'étude de l'influence de l'épaisseur de films de PS-b-PMMA déposés sur des surfaces neutres homogènes, nous avons pu déterminer une épaisseur optimale permettant de générer une orientation perpendiculaire des cylindres de PMMA. Elle doit être exactement égale au L_0 du copolymère car nous avons vu que pour des épaisseurs de $0,95L_0$ ou $1,02L_0$, cette morphologie, à l'échelle nanométrique et micrométrique, était complètement modifiée. Une fois cette épaisseur optimale déterminée, nous avons déposé des films de PS-b-PMMA d'épaisseur égale à L_0 sur des substrats d'énergie de surface variable. Il a alors été possible d'obtenir, pour cette épaisseur, les gammes d'angles de contact avec l'eau (compris entre 40° et 78°) permettant de générer un mouillage asymétrique, donnant lieu à une orientation parallèle des nanodomains ainsi qu'un mouillage neutre, donnant lieu à une orientation perpendiculaire. Nous avons ainsi pu déterminer que le mouillage neutre intervient pour des angles de contact de 58° à 78° , des valeurs de composante basique des substrats de $7,3$ à $18,8$ mJ/m² et des taux de recouvrement supérieurs à 50%. A partir de ces deux études, il a été possible de montrer l'influence de chacun de ces paramètres expérimentaux sur la morphologie des films à l'échelle nanométrique et micrométrique. Afin de montrer que ces paramètres ont un effet conjoint sur la structuration et souhaitant définir toutes les zones de mouillage (asymétrique, neutre, symétrique et démouillage), nous avons réalisé une étude complémentaire. Nous avons généré des films d'épaisseurs $1,08L_0$ sur différents substrats de silicium présentant des angles de contact allant de 35° à 95° . Nous avons alors pu observer la zone de mouillage asymétrique pour des angles de contact de 35° à 48° , de mouillage neutre pour des angles de 50° à 77° , la zone de mouillage symétrique pour des angles allant de 82° à 86° et au delà de 87° un démouillage du film. En comparant ces valeurs avec celles obtenues pour les films d'épaisseur L_0 , on constate que la gamme d'angles de contact permettant de générer une orientation perpendiculaire (donc un mouillage neutre), dépend de l'épaisseur du film. En plus des angles de contact, les morphologies à l'échelle nanométrique et micrométrique diffèrent en fonction de l'épaisseur, et ce pour un mouillage identique. Ceci nous permet de démontrer que l'épaisseur influe sur la gamme d'angle de contact des

différents mouillages mais aussi sur les topographies de surface obtenues au sein d'un même mouillage. Ces deux paramètres, énergie de surface et épaisseur du film, sont donc intimement liés.

L'étude suivante a consisté à retrouver, pour une épaisseur de film égale à L_0 ces différentes zones de mouillage sur un seul échantillon présentant un gradient d'hydrophobie. Pour ce faire un échantillon à gradient comprenant la gamme d'angles de contact déterminée à partir des surfaces homogènes a été utilisé. Après dépôt du copolymère PS-b-PMMA, il a été possible d'obtenir les différentes zones de mouillage et dé mouillage et donc les différentes morphologies sur cet unique échantillon. Cette étude nous a aussi permis d'imager la transition entre la zone de surface neutre et la zone de mouillage asymétrique. Nous avons pu constater que cette transition semble franche et a lieu pour une zone d'angle de contact avec l'eau assez restreinte ($\theta_{\text{eau}} \approx 52^\circ$).

Une étude sur la structuration à partir de films de PS-b-PI a été menée en parallèle. Nous avons mis en place un procédé simple permettant de générer, sans fonctionnalisation du substrat, quelle que soit l'épaisseur et sans recuit thermique, une orientation perpendiculaire des cylindres de PI dans une matrice de PS. La structuration obtenue n'est toutefois pas à l'équilibre thermodynamique. Il semblerait que ce soit l'utilisation d'un solvant préférentiel du PS, la MEK, qui soit à l'origine de cette orientation. Concernant ces films de PS-b-PI, nous sommes parvenus à mettre en place un protocole de dégradation du PI par traitement UVO et avons pu déterminer un temps de traitement optimal évitant ainsi la réticulation du PS et donc la modification de la nanostructuration de surface (pour des films de 200nm d'épaisseur).

PARTIE E

Auto-assemblage de (nano)particules d'or sur les substrats de silicium préfonctionnalisés

Introduction	205
Chapitre I Présentation du protocole de dépôt des nanoparticules d'or : l'assemblage capillaire convectif dirigé.....	207
I. 1 Etat de l'art sur le dépôt de particules d'or	207
I. 2 Théorie de base sur l'assemblage capillaire dirigé.....	208
I. 2. 1 Capillarité	209
I. 2. 2 Les flux dans les systèmes colloïdaux.....	209
I. 3 Mécanisme de dépôt des NPs lors de l'assemblage capillaire	211
I. 4 Présentation du dispositif expérimental d'assemblage utilisé pour le dépôt des NPs d'or	212
Chapitre II Présentation des nanoparticules d'or et des différents substrats de silicium utilisés comme gabarits	214
II. 1 Les nanoparticules (NPs) d'or.....	214
II. 2 Les différents substrats de silicium utilisés en tant que gabarits pour le dépôt des NPs d'or.....	215
II. 2. 1 Présentation des substrats de silicium préfonctionnalisés de façon homogène	215
II. 2. 2 Présentation des substrats de silicium préfonctionnalisés de façon graduelle	217
2.2.1. Sélection et préparation des substrats à gradients mono et bi-composant .	217
2.2.2. Caractérisation des substrats avant dépôt des NPs d'or : mise en évidence des gradients.....	218
i Par mesure des propriétés de surface	218
ii Par spectrométrie de masse (TOF-SIMS)	221
iii Par microscopie à force atomique.....	224
Chapitre III Dépôt des NPs d'or par assemblage capillaire sur les différents substrats gabarits	227
III. 1 Présentation des paramètres expérimentaux liés du dépôt	227
III. 2 Dépôt des NPs d'or sur les substrats gabarits préfonctionnalisés de façon homogène	228
III. 3 Dépôt des NPs d'or sur les substrats gabarits préfonctionnalisés de façon graduelle.....	233
III. 3. 1 Dépôt sur les substrats à gradient mono-composant C18 et bi-composant C18/APTES	233
III. 3. 2 Dépôt des NPs d'or sur les substrats à gradient monocomposant C10 et bi-composant C10/APTES.....	237
Conclusion.....	241

Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'auto-assemblage de copolymères à blocs permet de générer des surfaces nanostructurées pouvant être utilisées comme masque de gravure après dégradation sélective d'un des deux blocs. Cette dégradation est nécessaire pour permettre d'obtenir un contraste de hauteur suffisant pour répliquer les motifs à partir de traitements plasma. Cependant cette dégradation n'est pas aisée à mettre en place. De plus, les films de copolymère présentent une tenue limitée aux traitements plasma. Pour palier cet inconvénient, l'assemblage dirigé de nanoparticules métalliques a été utilisé. Les nanoparticules étant suffisamment résistantes aux traitements plasma, la surface peut présenter, après assemblage dirigé des nanoparticules, un contraste entre des zones dures et des zones « molles » idéal pour une utilisation en tant que masque de gravure. Lorsque les nanoparticules sont en suspension dans une solution, leur comportement est gouverné par plusieurs forces notamment les forces de Van der Waals, les forces électrostatiques, les forces capillaires et les forces hydrodynamiques. De nombreuses stratégies ont été développées pour assembler ces nano-objets : assemblage par évaporation^{1,2}, par voie chimique^{3,4,5}, électrostatique^{6,7,8}, par guidage magnétique^{9,10,11} et électrique¹² ou encore par forces capillaires¹³. Même si la chimie des solutions permet d'atteindre un certain niveau d'organisation, ces méthodes présentent des limites. Afin de générer des structures nanométriques sur de grandes dimensions, l'utilisation de supports pour diriger l'assemblage est nécessaire.

Les techniques d'assemblage dirigé s'inspirent des méthodes d'auto-assemblage classiques citées précédemment. Ces nouveaux procédés sont dits « dirigés » car l'emplacement des zones d'assemblage sur la surface sont définies au préalable à travers

¹ N. D. Denkov, O. D. Veleev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yoshimura, K. Nagayama, *Nature*, **1993**, 361, 26

² P. Kralchevsky, K. Nagayama, *Langmuir*, **1994**, 10, 23

³ S. W. Chung, D. S. Ginger, M. W. Morales, Z. F. Zhang, V. Chandrasekhar, M. A. Ratner, C. A. Mirkin, *Small*, **2005**, 1, 64

⁴ S. Liu, R. Maoz, J. Sagiv, *NanoLett*, **2004**, 4, 845

⁵ J. Fendler, *Chem. Mater*, **2001**, 13, 3196

⁶ N. A. Kotov, I. Dekany, J. H. Fendler, *J. Phys. Chem*, **1995**, 99, 13065

⁷ F. Caruso, H. Mohwald, *Langmuir*, **1999**, 15, 8276

⁸ T. Sennerfors, G. Bogdanovic, F. Tilber, *Langmuir*, **2002**, 18, 6410

⁹ K. D. Hermanson, S. O. Lumsdon, J. P. Williams, E. W. Kaler, O. D. Veleev, *Science*, **2001**, 294, 1082

¹⁰ J. Sun, Z. Guo, C. Wang, N. Gu, *ChemPhysChem*, **2005**, 6, 2485

¹¹ N. Ranjan, H. Vinzelberg, M. Mertig, *Small*, **2006**, 2, 1490

¹² A. S. Dimitrov, K. Nagayama, *Langmuir*, **1996**, 12, 1303

¹³ B. G. Prevo, O. D. Veleev, *Langmuir*, **2004**, 20, 2099

l'utilisation de motifs chimiques, physiques ou organiques/inorganiques. Les structures chimiques que nous avons utilisées pour guider l'assemblage, peuvent être réalisées par contraste d'énergie de surface (hydrophile / hydrophobe). L'assemblage « capillaire convectif dirigé de nanoparticules d'or » utilisé ici fait appel à différents phénomènes. Il s'agit d'une combinaison d'une structuration particulière du substrat, de forces capillaires et de flux de convection. Ce procédé d'assemblage a été développé par le LAAS (Laboratoire d'Analyse et d'Architecture des Systèmes, Toulouse).

Nous établirons dans une première partie un état de l'art du dépôt de nanoparticules d'or (NPs d'or) sur des substrats de silicium principalement réalisé par trempage. Nous aborderons ensuite les bases théoriques, le mécanisme de dépôt ainsi que la présentation du dispositif expérimental de l'assemblage capillaire dirigé. Dans une seconde partie, nous traiterons des systèmes utilisés, avec une description des nanoparticules d'or et une caractérisation des substrats homogènes et à gradients mono et bi-composant servant de gabarits sur lesquels seront déposées les NPs d'or. Nous verrons ensuite, dans une troisième partie, les paramètres expérimentaux liés au procédé de dépôt ainsi que l'influence de la nature du gabarit (greffage de silane homogènes ou à gradient) sur le dépôt et l'assemblage des NPs.

Chapitre I Présentation du protocole de dépôt des nanoparticules d'or : l'assemblage capillaire convectif dirigé

I. 1 Etat de l'art sur le dépôt de particules d'or

Les NPs d'or présentant des charges négatives en surface peuvent former des liaisons électrostatiques avec des fonctions chargées positivement placées sur un substrat. Plusieurs auteurs ont utilisé cette méthode pour contrôler l'assemblage de ces NPs sur des substrats de silicium.

A partir de surfaces homogènes, c'est-à-dire des surfaces présentant une fonctionnalisation identique sur tout l'échantillon, Wang *et coll*¹⁴ parvinrent à engendrer une monocouche de NPs d'or de 12 nm de diamètre. Pour cela, ils générèrent une SAM d'APTES greffée par voie vapeur sur le substrat. Ils trempèrent ensuite ce dernier dans une solution colloïdale de nanoparticules durant 6h. Les NPs et le substrat furent respectivement fonctionnalisés par des fonctions citrate (COOH) et amine (NH₂). Le pKa du couple COOH/COO⁻ étant proche de 4, en se plaçant à pH > pKa+1 (= 5) la forme basique COO⁻ prédomine. Le pKa du couple (NH₃⁺/NH₂) étant voisin de 10, si l'on se place à pH < pKa-1 (= 9) la forme acide NH₃⁺ prédomine. L'ajustement du pH de la solution de dépôt entre 5 et 9 permet donc de former des espèces COO⁻ à la surface des particules et des espèces NH₃⁺ à la surface du substrat qui donnèrent lieu à des interactions électrostatiques. Gotesman *et coll*¹⁵ engendrèrent une SAM mixte de silane vinylique (OETS) et de silane aminé APTES sur un substrat de silicium. Après trempage de ce substrat dans une solution oxydante permettant de générer des groupements carboxyliques COOH à partir des fonctions vinyliques, ils réalisèrent le dépôt de NPs par un second trempage dans une solution colloïdale à pH = 4,5. De manière identique à l'étude précédente, ils formèrent ainsi des liaisons électrostatiques entre les nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate de diamètre de 7 nm et les groupements ionisés NH₃⁺. Ils parvinrent ainsi à moduler la densité de nanoparticules déposées en modifiant la quantité de silane APTES greffé.

Concernant l'utilisation de gradients d'énergie de surface sur un même substrat, les principaux travaux furent réalisés par le groupe de Genzer^{16,17,18,19} comme expliqué dans la

¹⁴ J. Wang, T. Zhu, J. Song, Z. Liu, *Thin solid films*, **1998**, 327 (29), 896

¹⁵ G. Gotesman, R. Naaman, *Langmuir*, **2008**, 24(12), 5981

¹⁶ R. R. Bhat, D. A. Fischer, J. Genzer, *Langmuir*, **2002**, 18, 5640

¹⁷ R. R. Bhat, J. Genzer, *Nanotechnology*, **2007**, 18, 025301

¹⁸ R. R. Bhat, J. Genzer, B. N. Chaney, H. W. Sugg, A. Liebmann-Vinson, *nanotechnology* **2003**, 14, 1145

¹⁹ R. R. Bhat, J. Genzer, *Surface Science*, **2005**, 596, 187

Partie A. Les auteurs parvinrent à générer un gradient de densité de greffage en silane APTES à partir de la méthode de greffage en voie vapeur développée par Whitesides et Chaudhury.²⁰ Pour réaliser le dépôt de nanoparticules d'or de 16-17 nm de diamètre, les auteurs immergèrent le substrat modifié par l'APTES dans une solution colloïdale durant 24h. Le substrat fut ensuite rincé avec de l'eau désionisée puis séché sous flux d'azote. Ils parvinrent donc à moduler la densité de nanoparticules en modifiant le gradient d'énergie de surface en silane APTES.

On peut constater à partir de ces études concernant le dépôt de nanoparticules d'or sur des substrats de silicium homogènes ou à gradient que la majorité des dépôts de NPs d'or sur des substrats plans sont réalisés par trempage, durant des temps compris entre 6 et 24h et pour des nanoparticules de diamètres proches de la dizaine de nm. De plus, les nanoparticules d'or étant fonctionnalisées citrate donc chargées négativement pour un $\text{pH} > 4$, il est nécessaire que des charges positives soient présentes sur le substrat afin de conduire à des interactions électrostatiques. Ces charges positives sont générées à partir du greffage de silane APTES présentant des fonctions amine qui à $\text{pH} < 9$, se protonent pour donner lieu à des groupements ammonium NH_3^+ . Il s'avère donc utile de générer des gabarits en silane APTES pour pouvoir contrôler l'assemblage des nanoparticules d'or. Nous verrons par la suite que nous nous sommes appuyés sur une démarche similaire, à savoir le contrôle de l'assemblage de NPs d'or en modulant la densité de greffage en silane APTES.

I. 2 Théorie de base sur l'assemblage capillaire dirigé

Contrairement à un assemblage par trempage, l'assemblage par forces de capillarité met en jeu des mécanismes physiques plus complexes. Il est principalement lié aux notions de tension superficielle, capillarité, mouillage, évaporation et convection. Ayant utilisé cette méthode d'assemblage durant ce travail de thèse, nous décrirons ici de façon succincte comment et dans quelles conditions les phénomènes capillaires et convectifs conduisent à l'assemblage dirigé de nano-objets au sein de motifs chimiques inscrits à la surface d'un substrat. Ces phénomènes ont fait l'objet d'études plus détaillées au sein du LAAS.^{21,22}

²⁰ M. K. Chaudhury, G. Whitesides, *Science*, **1992**, 1539

²¹ A. Cerf: *Assemblage dirigé de nano-objets*, Toulouse, Université Paul Sabatier, **2010**

²² M. Geneviève: *Assemblage dirigé d'objets à partir de solutions colloïdales*, Toulouse, Université Paul Sabatier, **2009**

I. 2. 1 Capillarité

La capillarité est l'étude des interfaces entre un liquide et l'air ou entre un liquide et une surface. La surface d'un liquide est lisse à l'échelle atomique, très peu déformable et se comporte donc comme une membrane tendue, caractérisée par une tension superficielle qui s'oppose aux déformations. Cette tension superficielle dépend de la nature du liquide et du gaz avec lequel il est en contact. Elle est proportionnelle à la force de cohésion intermoléculaire du liquide concerné et est inversement proportionnelle à la taille moléculaire. Ainsi plus les molécules ont une force de cohésion importante et plus le liquide est susceptible d'être transporté par capillarité. Cette tension de surface est à l'origine des phénomènes capillaires.^{23,24}

I. 2. 2 Les flux dans les systèmes colloïdaux

Lors de l'évaporation d'une goutte de solvant, des flux sont induits au sein du liquide. Dans un fluide au repos, des instabilités peuvent être induites par des phénomènes gravitationnels, capillaires, thermiques ... etc. Ces instabilités se manifestent souvent par des phénomènes convectifs.

Lors du séchage d'une goutte de soluté dans un solvant polaire déposée sur une surface hydrophobe, on assiste à une diminution concentrique de son volume au cours du temps (*Figure E.1*).

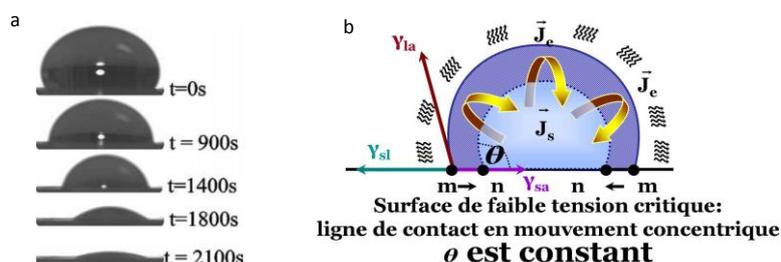


Figure E.1 (a) Images optiques de l'évolution de la goutte au cours du temps et (b) représentation des flux générés par le séchage d'une goutte sur une surface solide de basse énergie. [22]

La ligne triple (ligne à l'interface liquide/solide/air) se déplace du point m vers le point n : le ménisque n'est pas ancré à la surface. Le flux de solvant J_s va alors se répartir uniformément sur toute l'interface liquide/air pour compenser l'évaporation du solvant J_e .

²³ K. Salaita, Y. H. Wang, C. A. Mirkin, *Nat. Nanotechnol.*, **2007**, 2, 145

²⁴ Y. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 550

Cette ligne triple n'étant pas ancrée au substrat, le flux J_s va entraîner les nanoparticules vers toute l'interface liquide / air (*Figure E.2*)

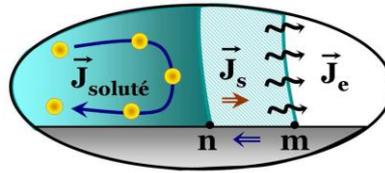


Figure E.2 Représentation des flux de solutés proches de la ligne triple d'une goutte en train de sécher sur une surface de basse tension surfacique critique. [22]

Se heurtant littéralement au mur vertical représenté par cette interface liquide / air, le flux de solutés $J_{soluté}$ (donc les nanoparticules) va repartir vers l'intérieur de la goutte n'entraînant ainsi aucun dépôt.

Lors du dépôt d'une goutte de soluté dans un solvant polaire sur une surface hydrophile, la goutte aura tendance à s'étaler continuellement sur le substrat au cours de son évaporation (*Figure E.3*).

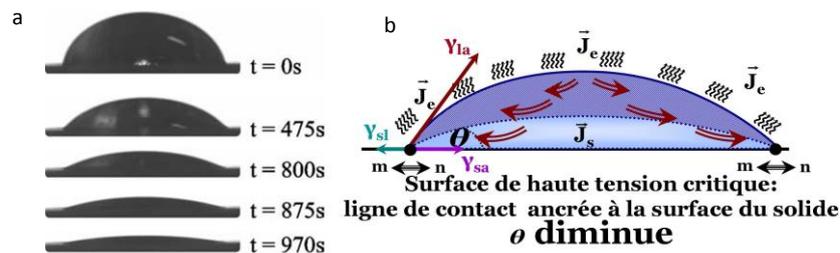


Figure E.3 (a) Images optiques de l'évolution de la goutte au cours du temps et (b) représentation des flux générés par le séchage d'une goutte sur une surface solide de haute énergie. [22]

La ligne de contact, contrairement au cas d'une surface hydrophobe, ne se déplace pas (les points m et n sont confondus) ce qui correspond à un ancrage de la ligne de contact. L'angle de contact conservant une valeur faible, il se crée un flux de solvant J_s en direction du front du ménisque.

La ligne triple restant ancrée au substrat hydrophile, le flux de solvant J_s entraîne une migration des nanoparticules $J_{soluté}$ vers le front du ménisque (*Figure E.4*).

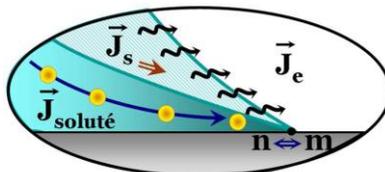


Figure E.4 Représentation des flux de solutés proches de la ligne triple d'une goutte en train de sécher sur une surface de haute tension surfacique critique [22]

Les particules se déplacent du sommet de la goutte vers la ligne de contact. Elles vont s'accumuler sur le bord de la goutte et les forces capillaires interviennent alors pour empêcher ces dernières de repartir vers le centre et leur permettre, une fois le solvant évaporé, de se déposer sur le substrat.

I. 3 Mécanisme de dépôt des NPs lors de l'assemblage capillaire

Dans le but de déclencher l'assemblage capillaire à un endroit précis, il est essentiel de contrôler le déplacement de la ligne triple. La technique employée par le LAAS est la suivante. Ils piègent une goutte de soluté entre deux plans : une lamelle de verre fixe qui constitue la partie supérieure et le substrat qui est en mouvement et qui supporte la goutte. Le substrat mobile entraîne la ligne triple et permet de la placer à un endroit défini au préalable. Cette ligne triple d'un ménisque en déplacement sur la surface d'un solide est accrochée puis déformée par des défauts chimiques. On parle alors de « pinning ». Des surfaces présentant un contraste chimique vont entraîner une variation locale de l'angle de contact et donc une modification des flux au sein de la goutte. La *Figure 5* décrit ces phénomènes que l'on peut décrire en quatre étapes.

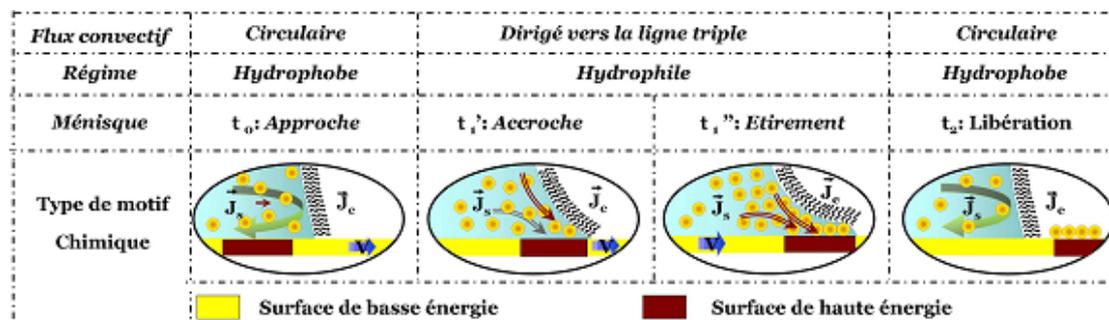


Figure E.5 Description schématique vue de profil des différentes étapes du dépôt sur un motif chimique. [22]

- Approche du ménisque vers une zone de haute énergie de surface

L'énergie de surface de l'échantillon étant globalement faible, le ménisque peut être déplacé sans risquer d'initier l'assemblage. Comme nous l'avons expliqué précédemment, sur des surfaces hydrophobes, le flux de solvant entraîne un flux de solutés circulaire vers l'interface liquide/air puis vers le centre de la goutte. Il n'y aura donc pas de dépôt (t_0 Figure E.5).

- Ancrage et déformation du ménisque : « pinning »

Lorsque la ligne triple rencontre une zone de haute énergie surfacique, celle-ci est retenue puis de plus en plus étirée au fur et à mesure que le substrat se déplace. Le flux de solvant entraîne alors le flux de solutés vers le front du ménisque (t_1' et t_1'' Figure E.5).

- Claquage et déformation du ménisque

Lorsque la ligne triple atteint sa limite d'élasticité, le ménisque est libéré. Cette ligne triple dissipe l'énergie accumulée et tend à redevenir droite. La valeur de l'angle de contact tend à revenir à sa valeur initiale et le flux de solvant ne permet plus d'alimenter la surface en nanoparticules (t_2 Figure E.5).

- Retour à l'état initial

A ce stade, la ligne triple redevient droite et perpendiculaire au substrat. L'angle de contact reprend sa valeur initiale et le flux de solutés redevient circulaire. Il n'y a plus de dépôt de nanoparticules.

Fort de ces constatations, nous avons voulu combiner les avantages de l'assemblage capillaire convectif dirigé avec les substrats à gradient bi-composant (présentant un contraste chimique) obtenus à partir de notre méthode de greffage.

I. 4 Présentation du dispositif expérimental d'assemblage utilisé pour le dépôt des NPs d'or

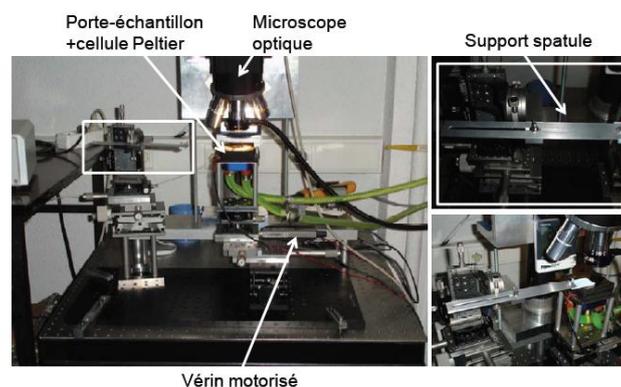


Figure E.6 Photographies du dispositif expérimental d'assemblage capillaire dirigé développé par le LAAS (à gauche le montage, et à droite des agrandissements sur le bras de soutien de la spatule fixe). [22]

Le principe du système d'assemblage dirigé d'objets par effet capillaire et convectif développé dans le cadre d'une thèse effectuée au LAAS²² est présenté Figure E.6. Le substrat

sur lequel on souhaite assembler les nanoparticules est placé sur un plan Peltier permettant de réguler le substrat en température entre 5 et 55°C ($\pm 0.002^\circ\text{C}$). Ce plan Peltier est lui-même placé sur une platine en translation selon l'axe x dont la vitesse est contrôlée par un vérin motorisé. Une goutte de solution colloïdale contenant les NPs d'or est déposée sur le substrat fonctionnalisé puis confinée à l'aide d'une spatule en verre située au dessus. C'est donc l'adhésion capillaire qui gardera la distance spatule/substrat constante. Le substrat fonctionnalisé étant en mouvement, le ménisque peut parcourir l'ensemble de l'échantillon. Cette technique permet donc de déposer les nano-objets sur les endroits prédéfinis au départ. Le tout est couplé à un système informatique permettant de détecter et de suivre en temps réel le front du ménisque, de contrôler les déplacements de l'échantillon et enfin d'enregistrer des paramètres environnementaux tels que la température ou l'humidité.

L'assemblage capillaire / convectif dirigé met en jeu différents phénomènes : les phénomènes de convection permettant de déplacer les nanoparticules au sein de la goutte de solution, des forces capillaires et des interactions électrostatiques qui rassemblent les nanoparticules et un contraste chimique de surface hydrophobe / hydrophile qui permet de les diriger.

Chapitre II Présentation des nanoparticules d'or et des différents substrats de silicium utilisés comme gabarits

Nous avons, dans le chapitre précédent, réalisé un état de l'art qui a montré la nécessité de fonctionnaliser le substrat avec un silane APTES pour contrôler l'assemblage de nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate et décrit les phénomènes à l'origine de l'assemblage capillaire. Nous allons dans ce chapitre, aborder la description des systèmes utilisés, à savoir, les caractéristiques des nanoparticules d'or, de la solution les contenant ainsi que la description et la caractérisation des substrats servant de gabarits pour l'assemblage.

II. 1 Les nanoparticules (NPs) d'or

Les nanoparticules d'or possèdent un diamètre moyen de 100 nm. De par le procédé de synthèse, elles sont enrobées de ligands citrate chargés négativement (COO^-) lorsque le pH est supérieur au pK_a de l'acide (COOH) (*Figure E.7*).

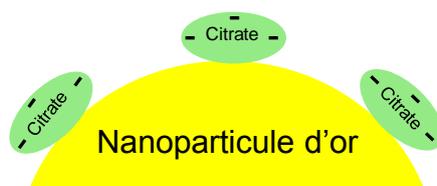


Figure E.7 Schéma d'une nanoparticule d'or fonctionnalisée citrate

Ces nanoparticules sont contenues dans une solution aqueuse dont le pH est proche de 6. La concentration est de $5,6 \cdot 10^9$ particules/mL. Le pH étant compris entre 5 et 9, cette solution sera utilisée, après dilution, directement comme solution de dépôt. Les nanoparticules d'or peuvent être utilisées dans des domaines tels que la photonique,^{25,26} la nanospectroscopie²⁷ (effet SERS) ou encore la nanobiotechnologie²¹ (biocapteurs, marquage moléculaire). Une autre application, celle qui a motivé notre choix pour l'emploi des nanoparticules d'or, est l'utilisation comme masque de gravure. Les méthodes d'assemblage localisé ont permis l'essor de la lithographie par nanosphère (NSL).^{28,29} Il s'agit d'une technique économique pour transférer par gravure ionique réactive des réseaux de motifs à l'échelle nanométrique grâce au dépôt de nanosphères utilisées comme masque de gravure.

²⁵ J. B. Pendry, *Science*, **1999**, 285, 1687

²⁶ S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel,; A. A. G. Requicha, *Nat. Mater*, **2003**, 2, 229

²⁷ S. M. Nie, S. R. Emory, *Science*, **1997**, 275, 1102

²⁸ T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 10549

²⁹ S. M. Yang, S. G. Jang, D. G. Choi, S. Kim, H. K. Yu, *Small*, **2006**, 2, 458

Ces nanoparticules étant liées par interactions électrostatiques au substrat, la nanostructuration n'est pas modifiée lors du traitement plasma.

II. 2 Les différents substrats de silicium utilisés en tant que gabarits pour le dépôt des NPs d'or

Afin d'étudier l'influence d'une SAM présentant un contraste chimique sur le dépôt de nanoparticules d'or, deux types de substrats ont été préparés pour mettre au point les contrastes chimiques optimaux permettant de guider et de contrôler spatialement le dépôt des NPs. Des surfaces homogènes présentant un contraste chimique identique sur toute la surface de l'échantillon et des surfaces à gradient en silane alkyle dont le contraste chimique est variable le long d'une direction ont été élaborées.

II. 2. 1 Présentation des substrats de silicium préfonctionnalisés de façon homogène

Concernant les surfaces greffées de façon homogène, trois types de substrats ont été préparés (*Figure E.8*) :

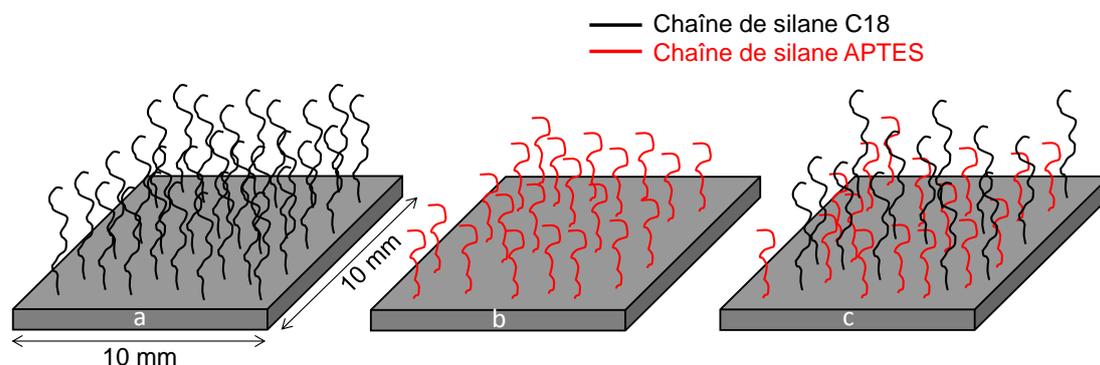


Figure E.8 Illustrations des échantillons homogènes composés d'une (a) SAM de silane C18, (b) SAM de silane APTES et (c) SAM mixte C18/APTES.

- un substrat présentant une SAM composée exclusivement de silane C18 avec une densité de greffage importante. Il a été généré, comme décrit dans la *Partie C*, par la méthode en voie vapeur développée durant ce travail de thèse. Ce greffage a été effectué durant 2h à 60°C. L'angle de contact avec l'eau est de 82° et le taux de recouvrement de la surface est de 78% (*Figure E.8 a*).

- un échantillon présentant une SAM composée exclusivement de silane APTES. Le protocole est détaillé dans la *partie B* et l'angle de contact avec l'eau est de 50° ce qui

correspond à un greffage maximal. Cette valeur est proche de celle mesurée pour des SAMs d'APTES générée par greffage par voie solvant^{30,31} ou par voie vapeur³² (*Figure E.8 b*).

- un échantillon présentant une SAM mixte, c'est-à-dire composée de silane C18 et de silane APTES. Pour cela, un premier greffage partiel a été réalisé à partir du silane C18, de façon comparable au premier substrat mais avec un temps de greffage plus faible de 40 minutes à 60°C, conduisant à un angle de contact de 58° et un taux de recouvrement de 48 %. Un deuxième greffage de silane APTES, cette fois en solution a alors été réalisé (*cf Partie B*). Cela a permis de faire réagir les fonctions silanol résiduelles. L'angle de contact avec l'eau après le greffage de ce second silane est de 70° (*Figure E.8 c*). L'angle de contact mesuré avant greffage de l'APTES est issu d'un mélange de silane C18/fonctions silanol tandis que celui obtenu après greffage de l'APTES correspond à un mélange silane C18/silane APTES. Etant donné que les fonctions amine du silane APTES sont moins hydrophiles que les fonctions silanol, il est normal que l'angle de contact augmente de 58 à 70°.

De plus, nous connaissons le taux de recouvrement représenté par le silane C18 ($f_1 = 0,48$), l'angle atteint pour un greffage maximal en silane C18 ($\theta_1 = 106,8^\circ$) et l'angle atteint pour un greffage maximal en silane APTES ($\theta_2 = 50^\circ$). A partir de ces valeurs, il est possible d'utiliser les équations de Cassie-Baxter modifiées, décrites dans la *Partie B*, pour déterminer l'angle de contact théorique de la surface (θ_{obs}) présentant un taux de recouvrement de 48 % en silane C18 et 52 % en silane APTES (*Equation E.1*).

$$\theta_{obs} = \text{Arc cos} \left(\sqrt{f_1 \left([1 + \cos(\theta_1)]^2 - [1 + \cos(\theta_2)]^2 \right) + [1 + \cos(\theta_2)]^2 - 1} \right) \quad \text{Équation E.1}$$

Il est cependant nécessaire d'émettre l'hypothèse que $f_1 + f_2 = 1$ (avec f_1 et f_2 taux de recouvrement respectifs des silanes C18 et APTES), c'est-à-dire que le taux de recouvrement total (silane C18 + silane APTES) est de 100%.

En utilisant l'*Equation E.1*, on obtient un angle de contact avec l'eau théorique de 73° pour une SAM présentant 48 % de taux de recouvrement en silane C18 et 52 % en silane APTES tandis que la valeur expérimentale est de 70°. L'écart entre les deux valeurs est faible, de l'ordre de 3°, et peut s'expliquer par le fait que l'APTES est un alcoxysilane trifonctionnel. Ces molécules peuvent former entre elles des liaisons siloxane à partir des fonctions Si-

³⁰ J. A. Howarter, J. P. Youngblood, *Langmuir*, **2006**, 22, 11142

³¹ X. Y. Ling, I. Y. Phang, G. J. Vancso, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Langmuir*, **2009**, 25, 3260

³² S. Fiorilli, P. Rivolo, E. Descrovi, C. Ricciardi, L. Pasquardini, L. Lunelli, L. Vanzetti, C. Pederzoli, B. Onida, E. Garrone, *J Colloid Interface Sci*, **2008**, 321(1), 235

OC_2H_5 qui n'ont pas réagi avec le substrat mais qui ont conduit à des réseaux, ce qui modifie le taux de recouvrement.

II. 2. 2 Présentation des substrats de silicium préfonctionnalisés de façon graduelle

2.2.1. Sélection et préparation des substrats à gradients mono et bi-composant

Concernant les échantillons à gradient, la nature du silane alkyle (C18 ou C10) ainsi que la dimension et l'amplitude des gradients ont été modulées. Pour cela, un échantillon à gradient mono-composant de silane C18 et un à gradient bi-composant de silanes C18/APTES, tous deux de 10 mm de long, ont été préparés. Deux échantillons de 30 mm de long ont également été préparés, un à gradient mono-composant en silane C10 et l'autre à gradient bi-composant de silanes C10/APTES. Ces différents échantillons sont schématisés *Figure E.9*.

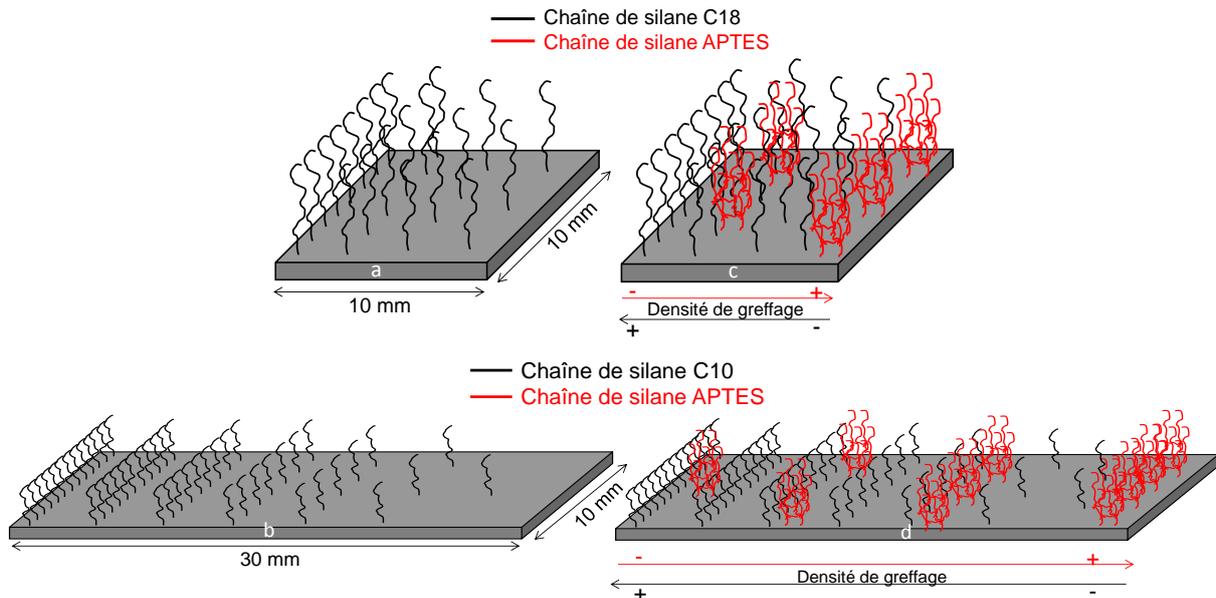


Figure E.9 Illustrations des échantillons à gradient (a) mono-composant en silane C18, (b) mono-composant en silane C10, (c) bi-composant en silanes C18 / APTES et (d) bi-composant en silanes C10 / APTES.

- un échantillon à gradient mono-composant sur 10 mm de longueur a été obtenu par greffage du silane C18 en voie vapeur (*Figure E.9 a*). Ce dernier a subi un greffage à 110°C durant 6 minutes et a été nettoyé 10 minutes aux ultra-sons dans du toluène.

- un échantillon à gradient mono-composant sur 30 mm de long a également été obtenu par voie vapeur à partir du silane C10 (*Figure E.9 b*). Celui-ci a été greffé à température ambiante durant 1 minute et 25 secondes puis nettoyé 10 minutes aux ultra-sons dans du toluène.

Ces protocoles de greffage nous ont permis de générer des échantillons à gradient mono-composant en silane alkyle. Afin de réaliser les échantillons à gradient bi-composant, deux substrats à gradient mono-composant, identiques à ceux présentés plus haut, ont dans un second temps été exposés au silane aminé APTES en utilisant le protocole par voie solvant décrit dans la *Partie B* de ce manuscrit (*Figure E.9 c et d*).

2.2.2. Caractérisation des substrats avant dépôt des NPs d'or : mise en évidence des gradients

La caractérisation de substrats à gradients mono-composant silane C18 et à gradients bi-composant silane C18/silane fluoré a été présentée dans la *Partie C* de ce manuscrit. Dans notre cas, le remplissage par le silane fluoré a été effectué par voie vapeur. Il a cependant été montré par Fiorilli *et coll*³² et Duchet *et coll*³³ que le procédé de greffage influençait la qualité de la mono-couche. En effet, dans le cas d'un greffage de silane alkyle par voie solvant, les molécules de silane atteignent le substrat collectivement et il y a une compétition entre ces molécules de silane et les molécules de solvant menant à des SAM moins denses et moins ordonnées que dans le cas d'un greffage par voie vapeur. Pour les échantillons présentés ici, le remplissage par le silane APTES a été réalisé par voie solvant et non par voie vapeur comme dans le cas du silane fluoré. Nous avons donc voulu vérifier, à travers l'étude des mesures des propriétés de mouillabilité, par analyse spectrométrique ToF-SIMS et par analyse topographique par AFM, que nous parvenions effectivement à engendrer ces gradients bi-composant.

i Par mesure des propriétés de surface

Afin d'étudier les propriétés de mouillabilité, la mesure de la variation de l'angle de contact avec l'eau à l'avancée et au retrait en fonction de la position sur le substrat a été

³³ J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gerard, J. M Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, *Langmuir*, **1997**, 13, 2271

reporté sur la *Figure E.10* pour un échantillon mono-composant en silane C18 et un échantillon bi-composant en silanes C18/APTES.

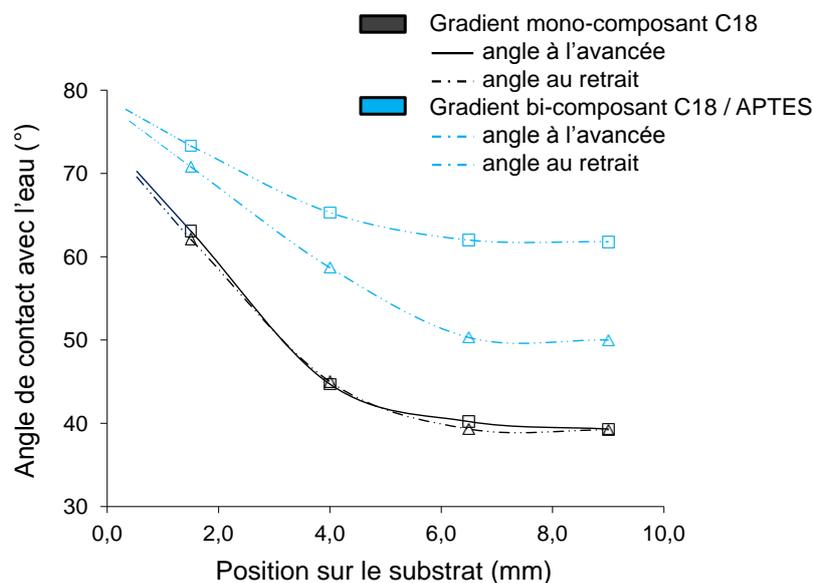


Figure E.10 Evolution des angles de contact avec l'eau à l'avancée et au retrait en fonction de la position sur le substrat pour un échantillon à gradient mono-composant en silane C18 et un échantillon à gradient bi-composant en silanes C18 / APTES.

Concernant la mesure de l'angle de contact avec l'eau à l'avancée de l'échantillon mono-composant (en noir), il est possible d'observer la présence du gradient de mouillabilité allant de 70° à 40°. Ceci correspond à des taux de recouvrement compris entre 63 % et 25 % sur une distance proche de 10 mm.

Après greffage de l'APTES, deux constatations peuvent être faites. La première est que l'angle de contact à l'avancée varie de 78° à 62° et donc augmente alors que l'APTES est une molécule plus hydrophile que le silane C18. Ceci rejoint les remarques émises précédemment pour les SAMs homogènes. Dans le cas d'un gradient mono-composant, la valeur de l'angle est due à une contribution conjointe silane C18/fonctions silanol. Dans le cas d'un gradient bi-composant, les fonctions silanol résiduelles ayant réagi avec les molécules d'APTES, l'angle de contact est dû à un mélange de silane C18/silane APTES : les molécules d'APTES étant moins hydrophiles que les fonctions silanol, l'angle de contact à l'avancée augmente. La deuxième constatation est que le gradient bi-composant évolue dans le même sens que le gradient mono-composant. Ceci s'explique par le fait que l'APTES présente des fonctions amine qui sont plus hydrophiles que les molécules de silane C18. Plus la densité de greffage en silane APTES augmente, plus le caractère hydrophile de la surface augmente. D'où la diminution de l'angle de 78° à 62° lorsqu'on se déplace vers les densités de greffage en silane APTES les plus importantes.

Jusqu'à présent, peu d'articles relatent la mesure de l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur le substrat pour des gradients d'APTES et aucun pour des gradients bi-composant en silanes C18/APTES. Shearer *et coll*³⁴ mesurèrent l'angle de contact avec l'eau en fonction de la position sur un substrat présentant un gradient de densité de greffage en APTES. Ils générèrent un gradient d'APTES en utilisant la méthode de greffage par voie vapeur développée par Whitesides et Chaudhury²⁰. Ils observèrent une augmentation de 15° jusqu'à 35° de l'angle de contact avec une augmentation de la densité de greffage en APTES. Le gradient d'énergie de surface qu'ils parvinrent à générer étant mono-composant en alcoxy silane APTES, les angles de contact sont plus faibles et l'augmentation de ces derniers, en fonction de la densité de greffage en silane APTES, est inversée par rapport à nos résultats. Il est donc difficile de comparer ces différentes évolutions.

Il est également possible de calculer les valeurs des angles de contact du gradient bi-composant obtenues en utilisant l'*Equation 1* décrite dans le *paragraphe II.1.1*. Les valeurs calculées et expérimentales ont été reportées dans le *Tableau E.1* en fonction de la position sur le substrat.

Position sur le substrat (en mm)	Taux de recouvrement du silane C18 (en %)	Angle de contact calculé (en °)	Angle de contact expérimental mesuré (en °)
0,5	63	81	78
1,5	54	77	73
4	31	65	65
6,5	25	62	62
9	24	62	62

Tableau E.1 Comparaison des angles de contact calculés et expérimentaux du gradient bi-composant silanes C18/APTES en fonction de la position sur le substrat et du taux de recouvrement en silane C18.

On peut remarquer que les valeurs d'angle théoriques et expérimentaux sont proches au niveau de la zone la plus greffée en silane C18 et identiques sur la zone la plus greffée en silane APTES. On pourrait penser, comme pour les surfaces homogènes, que l'écart observé pour les angles les plus élevés proviendrait de la trifonctionnalisation du silane APTES. Peu de fonctions silanol étant disponibles sur cette zone, les fonctions alcoxy silane (Si-OC₂H₅) auraient tendance à réagir entre elles plutôt qu'avec le substrat. Cela pourrait conduire à des

³⁴ C. J. Shearer, A. V. Ellis, J. G. Shapter, N. H. Voelcker, *Langmuir*, **2010**, 26, 18468

réseaux de molécules de silane APTES qui modifieraient le taux de recouvrement. Au niveau de la zone la moins greffée en silane C18, plus de fonctions silanol seraient disponibles et les fonctions alcoxy réagiraient donc principalement avec le substrat. Le taux de recouvrement pris en compte dans le calcul serait alors identique au taux de recouvrement expérimental.

Concernant la mesure de l'hystérèse de mouillage, qui correspond à la différence entre l'angle à l'avancé et l'angle au retrait, ce dernier est presque nul pour l'échantillon à gradient mono-composant. Sur l'échantillon bi-composant, il est plus marqué et augmente de 1° à 12° avec la densité de greffage en APTES. Deux principaux effets jouent sur cette hystérèse : le caractère hygroscopique des fonctions amine de l'APTES élevé et la rugosité de surface résultante des deux greffages successifs (silane C18 et APTES). Plus la densité de greffage en silane APTES augmente et plus la quantité d'eau retenue sur la surface est importante, ce qui induit une diminution de la valeur de l'angle au retrait et donc une augmentation de l'hystérèse. De plus, plus la rugosité augmente et plus l'hystérèse augmente également. Nous verrons par la suite que le greffage d'APTES augmente cette rugosité de surface. De ce fait, une augmentation de l'hystérèse rend compte d'une augmentation de la densité de greffage en silane APTES.

Cette méthode de caractérisation a permis de mettre en avant la présence d'un gradient bi-composant mais elle présente une résolution latérale de l'ordre du millimètre. Etant donné que les nanoparticules déposées ont un diamètre de 100 nm, nous avons voulu caractériser cet échantillon à une échelle plus petite, de l'ordre de la centaine de micromètres. Pour cela, nous avons réalisé une analyse ToF-SIMS du substrat à gradient bi-composant.

ii Par spectrométrie de masse (TOF-SIMS)

Comme cela a été abordé dans la partie expérimentale, le bombardement de la surface par un faisceau d'ions primaires (plusieurs keV) engendre l'émission de diverses particules secondaires. Le signal obtenu correspond à un spectre de masse d'ions positifs et négatifs issus de la défragmentation des molécules de silane présents en extrême surface du substrat. L'analyse spectrométrique a été effectuée sur 5 zones réparties le long du gradient (1, 3, 5, 7 et 9 mm du bord le plus greffé en silane C18) et 2 mesures par zones ont été réalisées pour effectuer une moyenne sur les mesures des intensités enregistrées. Les spectres de masse des zones 1, 3 et 5 ont été représentés *Figure E.11*.

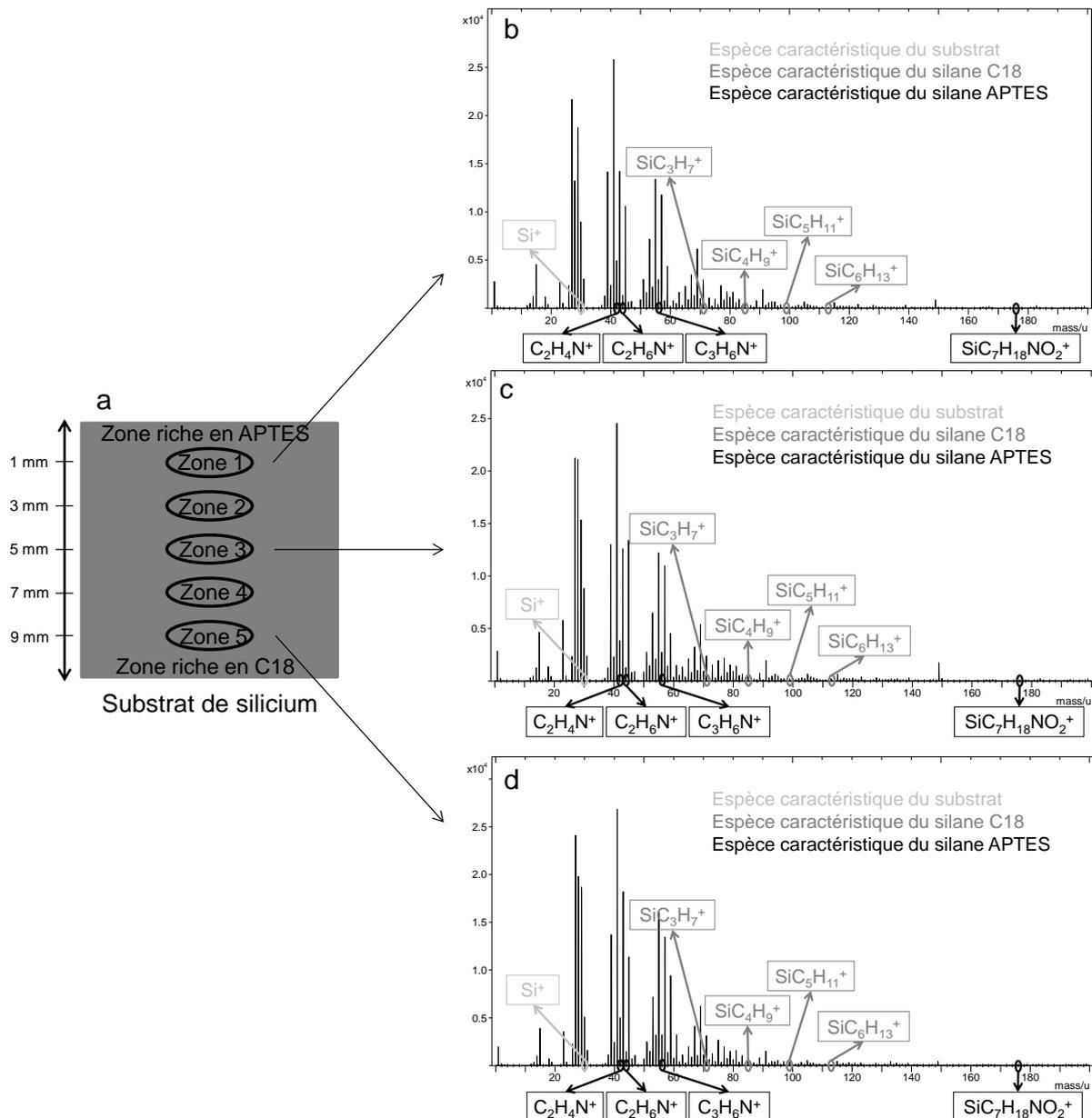


Figure E.11 Représentation (a) du substrat à gradient bi-composant en silanes C18/APTES avec les spectres de masse généraux des ions positifs obtenus par analyse ToF-SIMS des (b) zone 1, (c) zone 3 et (d) zone 5.

Lors de l'analyse du signal, aucun ion négatif issu de la défragmentation du silane C18 n'a pu être obtenu. Nous avons donc choisi de ne prendre en compte que les ions positifs caractéristiques des deux silanes :

- pour le silane C18 : SiC_3H_7^+ , SiC_4H_9^+ , $\text{SiC}_5\text{H}_{11}^+$, $\text{SiC}_6\text{H}_{13}^+$ et $\text{SiC}_{20}\text{H}_{43}^+$
- pour le silane APTES : $\text{SiC}_7\text{H}_{18}\text{NO}_2^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ et $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$

Cette méthode d'analyse n'étant pas directement quantitative, il a été nécessaire de normaliser les intensités de ces différentes espèces par rapport aux ions positifs caractéristiques du substrat de silicium, à savoir l'ion Si^+ . Pour cela, les intensités des ions positifs ont été

normalisées en fonction d'une valeur d'intensité de l'ion Si^+ identique pour chaque position sur le substrat (égale à 100 %). Les intensités relatives de l'ion $\text{SiC}_6\text{H}_{13}^+$ (caractéristique du silane C18) et $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ (caractéristique du silane APTES) sont représentées *Tableau E.2* en fonction de la position sur le substrat (zones d'analyse 1, 3 et 5).

Zone d'analyse	Intensité Si^+ (cps)	Intensité $\text{SiC}_6\text{H}_{13}^+$ (cps)	Intensité relative $\text{SiC}_6\text{H}_{13}^+$ (%)	Intensité $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ (cps)	Intensité relative $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ (%)
1	7292	0	0	22021,8	302
3	13410	896,9	12,3	12031,8	165
5	11870	1400,1	19,2	6679,5	91,6

Tableau E.2 Intensités des ions Si^+ , $\text{SiC}_6\text{H}_{13}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ enregistrées à partir de l'analyse ToF-SIMS et intensités relatives des ions $\text{SiC}_6\text{H}_{13}^+$ et $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}^+$ calculées en fonction de la position sur le substrat à gradient bi-composant.

Une fois ces intensités relatives obtenues, la somme des intensités des ions positifs caractéristiques du silane C18 et du silane APTES a été calculée. Nous avons donc pu déterminer les rapports des intensités relatives (silane C18/(silane C18 + APTES)) et (silane APTES/(silane C18 + APTES)) que nous avons représentés en fonction de la position sur le substrat sur la *Figure E.12*.

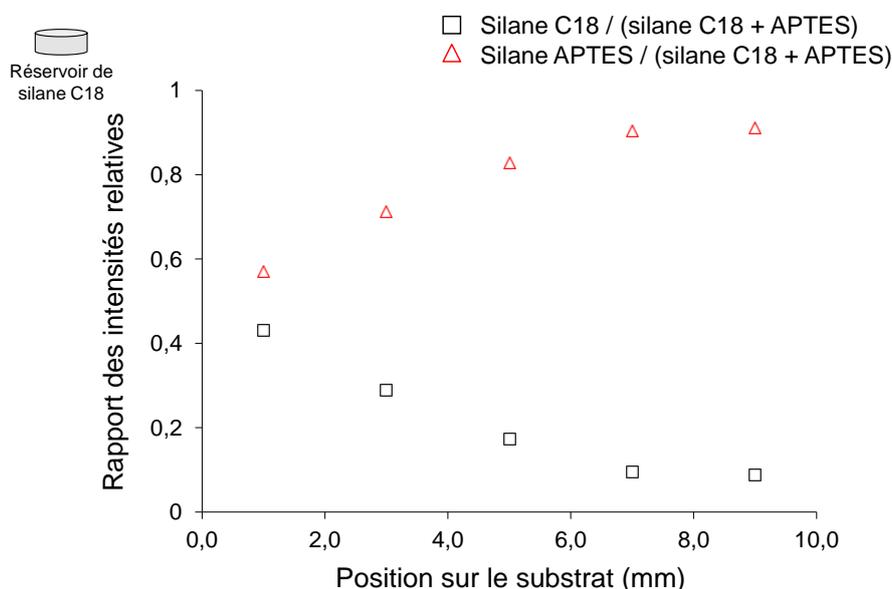


Figure E.12 Evolution des rapports des intensités relatives (silane C18 / (silane C18 + APTES)) et (silane APTES / (silane C18 + APTES)) en fonction de la position sur un substrat bi-composant en silanes C18 / APTES.

Lorsqu'on se déplace le long du gradient à partir du bord le plus greffé en silane C18, il est possible d'observer une diminution du rapport (silane C18 / (silane C18 + APTES)) qui s'accompagne d'une augmentation du rapport (silane APTES / (silane C18 + APTES)). Ceci démontre que la quantité de silane C18 présente sur le substrat diminue et que la quantité de silane APTES augmente en s'éloignant du réservoir contenant le silane C18 (*Figure E.9 a*).

iii Par microscopie à force atomique

Après avoir effectué des analyses physico-chimiques à différentes échelles (mesure de l'angle de contact et de l'hystérèse avec l'eau et analyse spectrométrique ToF-SIMS), nous avons complété cette étude par une analyse microscopique. L'AFM permettant d'observer des objets de dimension de l'ordre de la dizaine de nanomètres, cette technique est idéale pour caractériser la répartition des molécules de silane APTES.

Les images de hauteur enregistrées à différents endroits du substrat (2, 5 et 8 mm du bord le plus greffé en silane C18) avant et après greffage du silane APTES ainsi que les rugosités (RMS) correspondantes ont été reportées sur la *Figure E.13*.

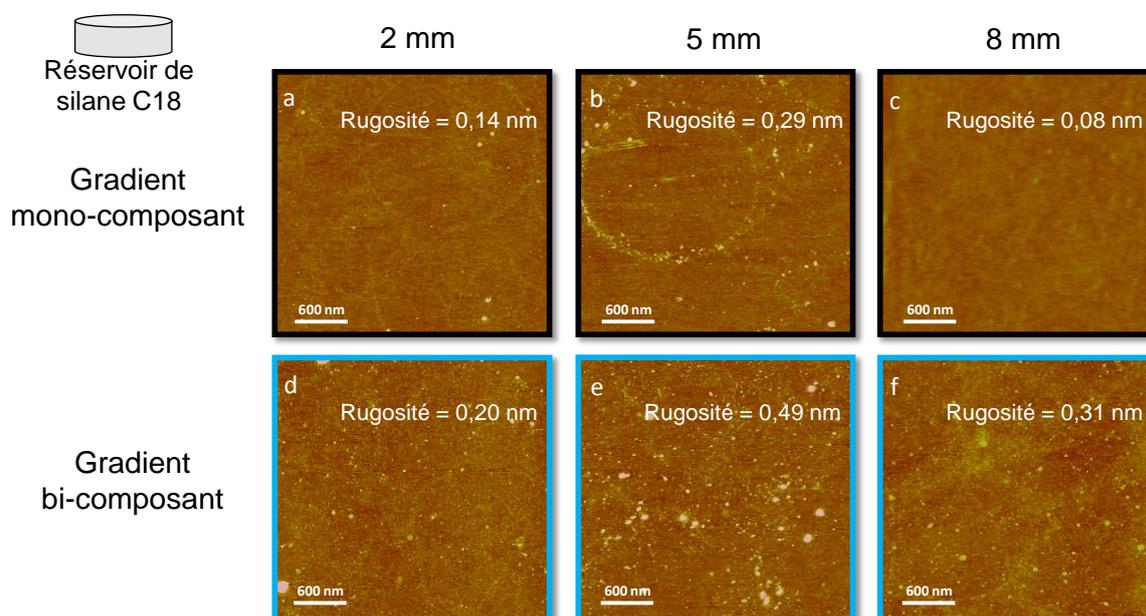


Figure E.13 Images AFM de hauteur ($z = 4$ nm) et rugosités correspondantes des échantillons (a-c) mono-composant en silane C18 et (d-f) bi-composant en silane C18/APTES à (a et d) 2 mm, (b et e) 5 mm et (c et f) 8 mm du bord le plus greffé en silane C18.

Les modifications de rugosité le long du gradient mono-composant en silane C18 ont été expliquées dans la *Partie C*. Nous avons alors mis en avant une transition de régime induite par une augmentation de la densité de greffage en silane. Ici, il est intéressant de

constater l'évolution de ce paramètre après post-remplissage par l'APTES (*Figure E.13 d-f*). On peut voir que pour des positions identiques au niveau du substrat, elle augmente de 0,06 nm après greffage de l'APTES (*Figure E.13 a et d*) lorsque l'on se situe du côté le plus greffé en silane C18, de 0,20 nm au centre du gradient (*Figure E.13 b et e*) et de 0,23 nm du côté le moins greffé en silane C18 (*Figure E.13 c et f*). De plus, on peut constater que très peu d'agrégats de plusieurs dizaines de nanomètres sont présents avant greffage de l'APTES (*Figure E.13 a-c*) mais que leur nombre augmente sensiblement après greffage de l'APTES. L'évolution de la rugosité et du nombre d'agrégats peuvent être expliqués par la nature du silane aminé. En effet, ce dernier est un silane trifonctionnel et les fonctions éthoxysilane qui n'ont pas réagi avec les fonctions silanol du substrat peuvent réagir entre elles pour former des « amas » de molécules comme expliqué dans la *Partie A*. Ainsi plus la densité de greffage de ce silane augmente, plus le nombre d'agrégats de molécules de silane APTES augmente. Ceci se traduit par une augmentation de la rugosité de surface.

Deux autres substrats de silicium de 30 x 10 mm² et présentant des gradients mono- et bi-composant générés à partir des silanes C10 et APTES, ont été utilisés comme gabarits pour l'assemblage capillaire convectif dirigé des nanoparticules d'or. Seule l'évolution de l'angle de contact à l'avancée du substrat à gradient mono-composant en silane C10 a été mesurée. Il présente une gamme de mouillabilité allant de 73° à 4° et un taux de recouvrement de surface de 70% à 0% (*Figure C.32*). De façon identique aux échantillons à gradients bi-composant en silanes C18/APTES, ce dernier a subi un post-remplissage par le silane APTES en voie vapeur afin de générer un gradient bi-composant en silane C10/APTES. Les protocoles de greffage sont identiques à ceux utilisés pour former les gradients bi-composant C18/APTES. Ayant montré par mesure de mouillabilité, analyse ToF-SIMS et analyse AFM que les méthodes de greffage mises en place permettaient effectivement de générer des gradients bi-composant, nous avons émis l'hypothèse que, dans le cas de l'utilisation de silanes C10 et APTES, nous parvenions également à former des gradients bi-composant.

Ce chapitre avait pour but de décrire et caractériser les différents systèmes utilisés pour cette partie sur l'assemblage capillaire convectif. Nous avons vu que les nanoparticules d'or employées présentaient une fonctionnalisation citrate, qui permet, en fonction du pH, d'engendrer des charges négatives et donc des interactions électrostatiques avec les charges positives des substrats. Ces dernières étant générées par les fonctions amine du silane APTES, nous avons décrit et caractérisé les substrats servant de gabarits pour cet assemblage. Des substrats homogènes et à gradient mono-composant en silane C18 et des surfaces homogènes et à gradients bi-composant en silanes C18/APTES ont été préparées. Les substrats homogènes ont été caractérisés par des mesures de mouillabilité. Concernant les surfaces à gradient, la mesure des propriétés de mouillabilité et des analyses ToF-SIMS et AFM ont permis de montrer que des surfaces à gradient bi-composant de silanes C18/APTES sur une longueur de 10 mm sont bien obtenues. Il semble donc que la méthode de greffage en voie vapeur de silane alkyle développée durant ce travail de thèse couplée à un greffage en voie solvant de l'APTES permettent de générer des surfaces à gradients bi-composant.

Chapitre III Dépôt des NPs d'or par assemblage capillaire sur les différents substrats gabarits

Après avoir décrit les nanoparticules d'or et caractérisé les échantillons homogènes et à gradient mono et bi-composant, nous avons utilisé ces différents substrats pour déposer par assemblage capillaire convectif dirigé les nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate. Les paramètres expérimentaux liés à la méthode d'assemblage sont décrits et l'utilisation des surfaces homogènes présentant des SAMs de silane C18, APTES et C18/APTES ainsi que des surfaces à gradients mono-composant de silane C18 et C10 et bi-composant de silanes C18/APTES et C10/APTES est détaillée dans la suite de ce chapitre.

III. 1 Présentation des paramètres expérimentaux liés au dépôt

La méthode d'assemblage capillaire / convectif dirigé développée par le LAAS présente de nombreux paramètres variables. Une première série d'échantillons a été préparée dans le but d'optimiser ces différents paramètres. Ils peuvent être séparés en deux groupes. Le premier groupe a consisté à optimiser la concentration en tensio-actif, la concentration en nanoparticules et le volume de la goutte. L'agent tensio-actif permet de modifier la tension superficielle de la solution, ici l'eau : plus la concentration est élevée, plus l'angle de contact entre la goutte de solution et le substrat sera faible. La valeur de cet angle de contact induira, en fonction de sa valeur, un dépôt des nanoparticules localisé sur les bords ou au centre de la goutte. La concentration en nanoparticules joue sur l'organisation finale du dépôt. Park *et coll*³⁵ ont montré que lors du dépôt de nanoparticules par jet d'encre, ils parvenaient à obtenir un tapis homogène de nanoparticules pour une concentration minimale de soluté de 4% volumique. Le dernier paramètre est le volume de la goutte déposée sur le substrat. Si ce dernier est trop faible, le dépôt ne pourra pas se faire sur toute la surface de l'échantillon, la goutte s'évaporant alors trop vite.

Les autres paramètres concernent la vitesse de déplacement et la température du substrat. Si la vitesse de déplacement est trop faible, la goutte déposée s'évapore avant de réaliser le dépôt sur toute la surface et si à contrario, elle est trop élevée, les nanoparticules n'ont pas le temps de s'assembler sur le substrat. La température du substrat joue quant à elle sur la vitesse d'évaporation de la goutte mais également sur l'angle de contact de celle-ci avec le substrat. En effet, la tension superficielle d'un liquide ou d'un solide est dépendante de la

³⁵ J. Park, J. Moon, *Langmuir*, **2006**, 22, 3506

température. Par exemple, l'eau présente une tension de surface de 72 mJ/m² à 20°C et de 52 mJ/m² à 100°C. Une température élevée sera favorable au mouillage de la solution sur le substrat et donc à une valeur d'angle de contact faible tandis qu'une température faible sera favorable à un angle de contact élevé. Comme nous l'avons vu précédemment, la valeur de l'angle de contact de la goutte de soluté sur le substrat joue un rôle important sur la répartition des nanoparticules donc la température influe sur l'organisation de ces nano-objets.

Après optimisation, les différents paramètres ont été fixés comme suit :

- concentration de tensio-actifs : nulle
- concentration de la solution : $5,6 \cdot 10^8$ particules / mL
- volume de goutte déposée : 30 μ L pour un dépôt sur 1 cm et 100 μ L pour un dépôt sur 3 cm
- vitesse de dépôt : 2 μ m / s
- T° substrat : 28°C

III. 2 Dépôt des NPs d'or sur les substrats gabarits préfonctionnalisés de façon homogène

Le dépôt de nanoparticules d'or chargées négativement sur trois substrats homogènes présentant une SAM de silane C18, une SAM de silane APTES et une SAM mixte de silanes C18/APTES (taux de recouvrement respectifs de 48 et 52%) a été effectué. L'objectif est de mettre en avant l'influence d'éventuelles interactions électrostatiques à travers la modulation de la densité de greffage en silane APTES qui est à l'origine des charges positives présentes sur le substrat.

Trois images de microscopie à champ sombre, chacune représentative d'un substrat, ont été reportées sur la *Figure E.14*.

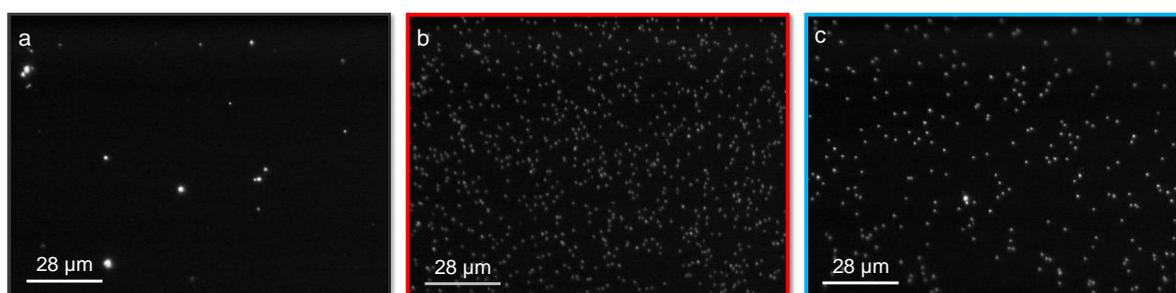


Figure E.14 Images de microscopie à champ sombre (objectif x50) représentatives du dépôt de nanoparticules sur les surfaces homogènes dont la SAM est composée (a) de silane C18, (b) de silane APTES et (c) d'un mélange C18/APTES.

A partir de ces images de microscopie, il est possible de constater que la densité de nanoparticules augmente avec la densité en silane APTES. Elle est faible pour le substrat dont la SAM est composée exclusivement de silane C18 (Figure E.14 a), intermédiaire pour la SAM mixte (Figure E.14 c) et maximale pour la SAM composée uniquement de silane APTES (Figure E.14 b). Il est intéressant de quantifier ces densités de nanoparticules comme expliqué dans la Partie B. Les résultats reportés Figure E.15 ont été calculés à partir d'une moyenne de 10 images par échantillon.

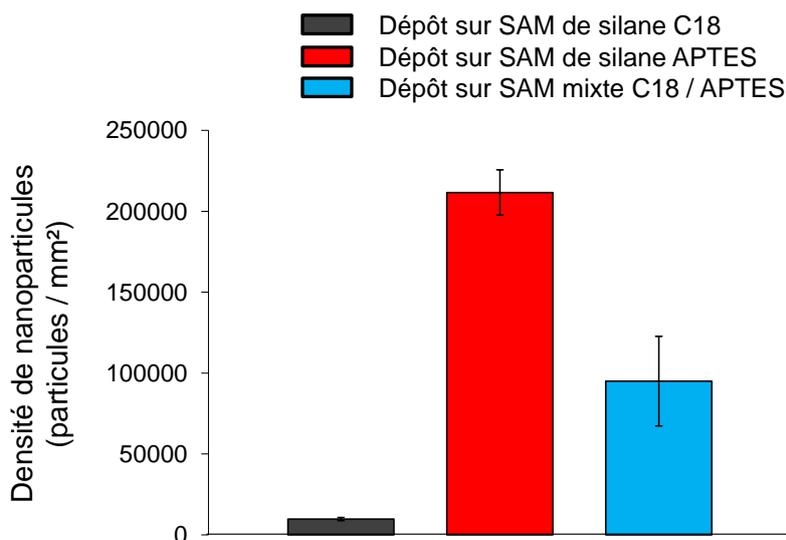


Figure E.15 Calcul de la densité de nanoparticules moyenne après dépôt sur les échantillons homogènes dont la SAM est composée de silane OTS, de silane APTES et d'un mélange C18 / APTES.

On peut alors constater que la densité de nanoparticules est fortement influencée par la quantité de silane APTES greffée sur la surface du substrat de silicium. Pour un échantillon ne possédant pas de silane aminé, la densité est très faible, de l'ordre de 10 000 particules par mm². Pour le substrat uniquement greffé avec du silane APTES, la densité de nanoparticules est supérieure à 210 000 nanoparticules par mm² et pour l'échantillon présentant une SAM mixte, celle-ci est de 95 000 particules par mm². On peut donc mettre en avant la dépendance de la densité de nanoparticules avec la densité de greffage en silane APTES. La densité de nanoparticules est deux fois plus importante lorsque la densité de greffage en silane APTES est doublée. Dans la littérature, certains auteurs calculèrent la densité de nanoparticules d'or. Genzer *et coll*^{16,17,18,19} parvinrent à atteindre des densités maximales de $5 \cdot 10^8$ particules d'or (16 nm de diamètre) par mm² sur des SAM d'APTES générées par voie vapeur mais les dépôts furent réalisés par trempage. Chen *et coll*³⁶ parvinrent à obtenir des densités de $14 \cdot 10^8$ nanoparticules par mm² mais ils employèrent une SAM de triméthoxysilane de 3-

³⁶ C. F. Chen, S. D. Tzeng, M. H. Lin, S. Gwo, *Langmuir*, **2006**, 22, 7819

aminopropyle (APTMS) greffée par voie solvant et des nanoparticules de 10 nm de diamètre déposées par trempage. D'autres auteurs tels que Song *et coll*³⁷ atteignirent des densités de $7,5 \cdot 10^6$ nanoparticules par mm^2 . Pour cela, ils utilisèrent des SAM mixtes de silane C18 et APTES engendrées par « microcontact printing » et des billes de polystyrène fonctionnalisées acide carboxylique de 100 nm de diamètre. Les auteurs réalisèrent également les dépôts par trempage.

Cependant, Cant *et coll*³⁸ montrèrent que la composition de la SAM (APTES ou APTMS), le procédé de greffage (par voie vapeur ou solvant) et le solvant utilisé pour le greffage en voie solvant (toluène ou méthanol) influençaient la densité de nanoparticules. Sachant que le procédé de dépôt (trempage ou assemblage capillaire dirigé) ou encore le diamètre des nano-objets jouent également un rôle sur la densité de nanoparticules déposées, il est difficile de comparer les résultats obtenus par ces différents auteurs avec les nôtres. En effet, nous avons généré des SAMs par voie solvant et/ou vapeur et nous avons utilisé des nanoparticules d'or de 100 nm de diamètre déposées par assemblage capillaire convectif dirigé.

De plus, nous avons réalisé des nettoyages aux ultra-sons qui sont plus drastiques que les lavages dynamiques ou statiques utilisés par les différents auteurs cités précédemment. Comme montré dans la *Partie B*, ces nettoyages conduisent à une élimination de plus de 80% des nanoparticules déposées. Cependant, ces lavages importants permettent de montrer que les nanoparticules prises en compte dans le calcul des densités, à savoir celles qui ont résisté à ces traitements de lavage, sont maintenues sur le substrat par des interactions fortes, à savoir des interactions iono-covalentes.

D'autre part, toujours à partir de ces images de microscopie, on peut observer la formation de particules de dimensions importantes sur l'échantillon ne présentant que le silane C18 (*Figure E.14 a*) et non sur les échantillons dont la SAM comporte le silane APTES (*Figure E.14 b et c*).

Le grossissement n'étant pas suffisant pour observer correctement ces particules, nous avons choisi de réaliser des images de microscopie électronique à balayage sur le substrat

³⁷ F. Song, Y. Cai, B. Z. Newby, *Applied Surface Science*, **2006**, 253, 2393

³⁸ N. E. Cant, K. Critchley, H. L. Zhang, S. D. Evans, *Thin Solid Films*, 2003, 426, 31

composé uniquement de silane C18 et sur l'échantillon présentant une SAM mixte de silanes C18 et APTES. Les images sont reportées *Figure E.16*.

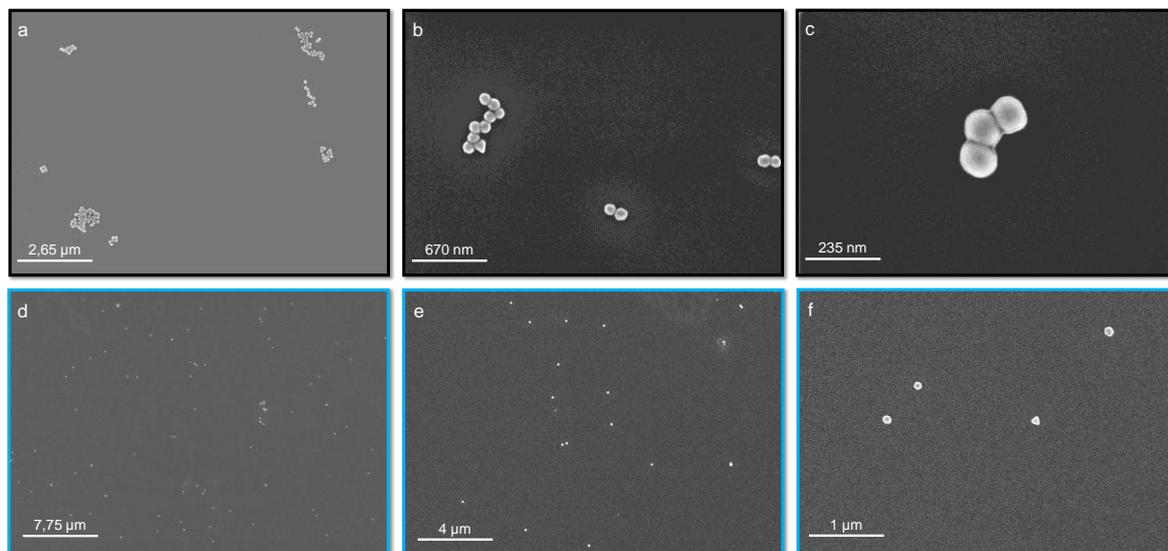


Figure E.16 Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoparticules d'or déposées sur un substrat homogène (a-c) en silane C18 et (d-f) mixte C18 / APTES.

La première série d'images correspond au substrat préfonctionnalisé uniquement par le silane C18 (*Figure E.16 a-c*) et l'autre série est faite à partir de l'échantillon composé d'une SAM mixte silanes C18/APTES (*Figure E.16 d-f*). Il est tout d'abord possible de confirmer le diamètre moyen des NPs autour de 100 nm. De plus, lorsque la SAM n'est composée que de silane C18, les nano-objets s'agrègent et forment des amas de taille variable (*Figure E.16 a-c*). En revanche, lorsque la SAM est composée en partie par de l'APTES, les nanoparticules sont bien réparties et ne forment pas d'agrégats (*Figure E.16 d-f*).

D'après les rappels présentés dans le *chapitre I* de cette partie, les nanoparticules n'auraient théoriquement pas dû se déposer sur un substrat greffé uniquement avec le silane C18. L'angle de contact entre la goutte de soluté et le substrat étant important, les flux de solvant auraient dû empêcher tout dépôt. Cependant, les images MEB montrent que certaines particules sont présentes à la surface sous la forme d'agrégats (*Figure E.16 a-c*). On pourrait mettre en avant plusieurs phénomènes qui peuvent intervenir durant le procédé d'assemblage capillaire dirigé, comme par exemple les forces hydrostatiques et les forces capillaires latérales. La pression hydrostatique étant plus élevée dans la phase gazeuse que dans la phase liquide, cette différence de pression aura tendance à pousser les NPs les unes vers les autres. Les forces capillaires latérales se décomposent en deux forces : les forces capillaires de flottaison et d'immersion. Les premières sont négligeables pour des particules de diamètres

inférieurs à 10 micromètres. En revanche, les forces d'immersion interviennent lorsque les NPs sont partiellement immergées dans un film mince de liquide à la surface d'un solide et ce même pour des diamètres de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ces forces sont responsables du dépôt sur le substrat mais également de phénomènes d'attraction entre les particules si elles présentent des tensions de surface identiques. Ces forces expliquent donc le dépôt et l'agrégation des nanoparticules car elles prédominent dans le cas d'une SAM composée de silane C18.

Concernant les nanoparticules déposées sur une SAM mixte, on peut constater que celles-ci sont bien réparties et ne forment pas d'agrégats. Ceci montre donc que les interactions électrostatiques intervenant entre les fonctions citrate et les groupements ammonium soient à l'origine de cette répartition. Elles prédominent sur les forces hydrostatiques et capillaires et permettent une répartition homogène des nanoparticules sur le substrat. Il est intéressant de noter que lors de l'analyse AFM effectuée dans le *paragraphe II.2.2*, nous avons pu mettre en avant une agrégation des molécules de silanes APTES. On pourrait alors penser que ces agrégats représentent des sondes d'accroche spécifiques pour les NPs.

A partir de ce travail sur le dépôt de nanoparticules sur différents substrats préfonctionnalisés de façon homogène, nous avons montré que la densité de greffage en silane APTES joue un rôle important sur la densité de nanoparticules mais aussi sur leur répartition sur le substrat. Une SAM composée de silane C18 entraîne une densité faible et une agrégation des nanoparticules tandis que des SAMs composées d'APTES (soit totalement, soit partiellement) conduisent à des densités importantes et une individualisation des nanoparticules d'or sur la surface. De plus, la densité de nanoparticules semble dépendre fortement de la densité de greffage initiale en silane APTES. Cette étude a permis de mettre en avant la présence et l'influence des interactions électrostatiques formées entre les nanoparticules fonctionnalisées citrate et les fonctions amine protonées du silane APTES. Ceci permet donc de générer des surfaces homogènes présentant différentes densités de nanoparticules et donc des nanostructurations variées.

III. 3 Dépôt des NPs d'or sur les substrats gabarits préfonctionnalisés de façon graduelle

Nous avons vu dans la partie théorique de l'assemblage capillaire convectif dirigé que la variation de l'angle de contact entre la goutte de soluté et le substrat jouait un rôle prépondérant sur la densité de NPs déposées. Les dépôts ont donc été réalisés sur un échantillon à gradient mono-composant en silane C18 de 10 mm de long présentant un contraste chimique hydrophobe/hydrophile (silane C18/fonctions silanol) ainsi que sur un échantillon bi-composant de silanes C18/APTES de 10 mm.

Deux autres dépôts ont également été effectués sur des substrats à gradients mono-composant de silane C10 et bi-composant de silanes C10/APTES de 30 mm de long.

Dans un premier temps, nous aborderons l'influence du contraste chimique hydrophobe/hydrophile et les influences conjointes de ce contraste et des interactions électrostatiques en comparant les densités de nanoparticules obtenues sur les échantillons à gradients mono- et bi-composant en silanes C18 et C18/APTES. Dans un second temps, l'étude du dépôt de nanoparticules sur les substrats à gradients préfonctionnalisés en silanes C10 et C10/APTES sera abordée. La dimension des échantillons, la nature du silane alkyle et l'amplitude du gradient d'hydrophobie étant différentes des échantillons réalisés à partir du silane C18, ceci nous permettra de mettre en exergue la flexibilité des méthodes de greffage et de dépôt utilisées durant ce travail.

III. 3. 1 Dépôt sur les substrats à gradient mono-composant C18 et bi-composant C18/APTES

Des images de microscopie à champ sombre des substrats mono-composant et bi-composant ont été effectuées le long des gradients (entre 8 et 13 par échantillon). Les images sur trois positions significatives (2, 5 et 8 mm du bord le plus greffé en silane C18) de chaque substrat sont exposées sur la *Figure E.17*.

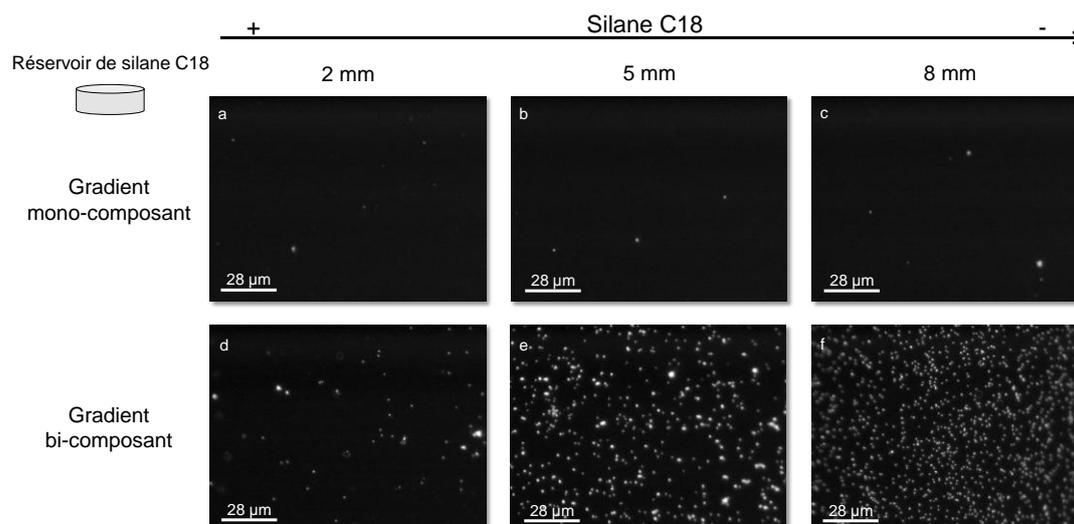


Figure E.17 Images de microscopie à champ sombre (objectif x50) représentatives du dépôt de nanoparticules sur un échantillon à gradient (a-c) mono-composant en silane C18 et (d-f) bi-composant en silanes C18 / APTES pour des positions à (a et d) 2 mm, (d et e) 5 mm et (c et f) 8 mm du bord le plus greffé en silane C18.

Les images *Figure E.17 a-c* montrent la densité de nanoparticules sur l'échantillon mono-composant à 3, 5 et 8 mm du bord le plus greffé en silane C18 et les images *Figure E.17 d-f*, la densité pour les mêmes positions sur l'échantillon bi-composant. Il est possible de constater que la densité de nanoparticules est faible et constante le long du gradient mono-composant mais variable le long de l'échantillon à gradient bi-composant. La densité semble donc augmenter avec la densité de greffage en silane APTES.

Les valeurs de densité de nanoparticules calculées à partir des images de microscopie sont reportées en fonction de la position sur le substrat sur la *Figure E.18*.

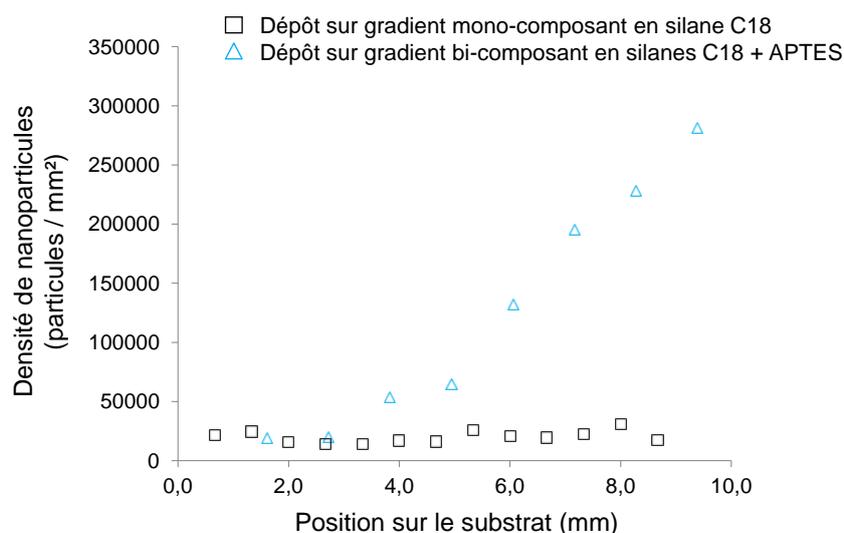


Figure E.18 Comparaison des densités de nanoparticules d'or déposées sur un substrat à gradient mono-composant en silane C18 et bi-composant en silanes C18/APTES en fonction de la position sur le substrat.

Concernant l'échantillon à gradient mono-composant, la densité ne varie pas lorsqu'on se déplace le long du gradient et elle oscille autour de 20000 nanoparticules par mm². En revanche, lorsque l'on dépose ces nanoparticules sur l'échantillon à gradient bi-composant, celle-ci évolue fortement en fonction de la position sur le substrat. La densité augmente de 20 000 nanoparticules par mm² du côté le moins greffé en silane APTES à près de 300 000 nanoparticules par mm² à 10 mm du réservoir, sur la zone la plus greffée en APTES.

Si l'on compare les valeurs des densités entre l'échantillon homogène en silane C18 et à gradient en silane C18, celles-ci sont respectivement de 10 000 et 20 000 particules par mm². Ces densités sont très faibles mais on peut tout de même mettre en avant une augmentation de la densité moyenne. Il semblerait donc que la variation de l'angle de contact ne permette pas d'obtenir de densité variable de nanoparticules le long du gradient mais joue tout de même un rôle sur le dépôt de ces nanoparticules d'or. Toutefois, lorsque l'on compare les densités obtenues sur les échantillons à gradient mono-composant en silane C18 et bi-composant en silane C18/APTES, une nette évolution est visible en se déplaçant le long du gradient.

Ces résultats corroborent ceux obtenus à partir des surfaces homogènes, à savoir que l'augmentation de la densité de greffage en silane aminé augmente la densité de nanoparticules déposées. Les interactions électrostatiques jouent donc un rôle primordial sur le dépôt des nanoparticules. Cependant ces résultats sont difficilement comparables aux travaux réalisés au préalable à partir de gradients moléculaires, reportés dans la littérature. Goheram *et coll*³⁹ générèrent un gradient de densité de nanoparticules d'or de 15 nm de diamètre dont la densité varie de 60 000 à 280 000 particules par mm² sur une distance de 12 millimètres. Pour cela, ils préparèrent un gradient de silane aminé par traitement plasma à travers un masque puis déposèrent les nanoparticules d'or fonctionnalisées acide carboxylique par trempage. Ils obtinrent des densités proches des nôtres mais contrairement à nous, ils utilisèrent une méthode de greffage de silane en voie vapeur, une méthode de dépôt par trempage et des nanoparticules d'or de 15 nm de diamètre. Genzer *et coll*^{17,18} générèrent des gradients de densité de nanoparticules allant de $4 \cdot 10^7$ à $4,5 \cdot 10^8$ particules par mm². Les SAMs à gradients furent réalisées à partir de la méthode de greffage de Whitesides et Chaudhury²⁰ et les nanoparticules d'or de 16 nm de diamètre furent déposées par trempage. Ils obtinrent des densités plus importantes que les nôtres, mais la encore, trop de différences concernant les conditions expérimentales apparaissent pour prendre ces valeurs comme référence.

³⁹ R. V. Goreham, R. D. Short, K. Vasilev, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 3429

Il est également intéressant de comparer la densité maximale atteinte par le substrat à gradient bi-composant C18/APTES, de l'ordre de 300 000 nanoparticules par mm², à la densité atteinte sur l'échantillon homogène en APTES, proche de 200 000 nanoparticules par mm². Deux paramètres pourraient être considérés, la structure de la SAM et la variation de l'angle de contact due au gradient. L'échantillon homogène ne présente que des fonctions silanol après activation et avant greffage de l'APTES. L'APTES étant trifonctionnel, les fonctions éthoxysilane auraient tendance à réagir avec les fonctions du substrat et non entre elles ce qui limiterait la formation d'agrégats. Or nous avons constaté à partir de l'échantillon à gradient décrit dans le *paragraphe II.1.2*, que la formation d'agrégats de silane APTES serait favorable au dépôt des nanoparticules. Concernant la variation de l'angle de contact entre la goutte et le substrat, nous avons pu mettre en avant une influence positive sur la densité de nanoparticules à partir de la comparaison des substrats homogènes en silane C18 et à gradient de silane C18. Ces deux effets pourraient donc expliquer l'augmentation de la densité maximale constatée sur l'échantillon à gradient bi-composant C18/APTES par rapport à l'échantillon homogène en silane APTES.

Des essais de reproductibilité ont également été reportés dans la *Partie B*. Pour cela, deux échantillons à gradients bi-composant de silanes C18/APTES ont été utilisés comme gabarit de dépôt. Après mesure des densités de nanoparticules en fonction de la position sur le substrat, il est possible de constater que les allures ainsi que les valeurs minimales et maximales de ces densités sont très proches. Ceci permet de montrer que les méthodes de dépôt et de greffage sont robustes, fiables et reproductibles.

Cette étude concernant le dépôt de nanoparticules d'or par assemblage capillaire convectif dirigé sur des substrats à gradients mono- et bi-composant en silane C18 et C18/APTES permet de mettre en exergue le rôle de la variation de l'angle de contact entre la goutte de soluté et le substrat, de la densité en APTES ainsi que de la structure de la SAM sur la densité de nanoparticules d'or déposées.

Des dépôts sur deux échantillons bi-composant identiques montrent que la méthode de greffage en voie vapeur développée durant ce travail de thèse ainsi que les méthodes de greffage en voie solvant et méthode de dépôt de nanoparticules développées par le LAAS sont reproductibles.

De plus, l'utilisation de ces surfaces à gradients bi-composant comme gabarits de dépôt permet de générer des surfaces présentant une variation de la nanostructuration le long d'une direction et pouvant être utilisées comme masque de gravure.

III. 3. 2 Dépôt des NPs d'or sur les substrats à gradient monocomposant C10 et bi-composant C10/APTES

Après avoir mis en évidence le rôle joué par les interactions électrostatiques, la variation de l'angle de contact et la structure de la SAM sur la densité de nanoparticules et avoir montré que les méthodes de greffages et de dépôts étaient reproductibles, nous avons voulu mettre en avant la flexibilité de ces différentes procédés. A travers l'utilisation de gradients mono-composant en silane C10 et bi-composant en silanes C10 / APTES de 30 mm de long comme gabarit de dépôt, nous avons fait varier la structure chimique du silane alkyle, l'amplitude du gradient ainsi que la dimension de l'échantillon.

De façon identique aux échantillons à gradient issus du greffage en silane C18, des images de microscopies à champ sombre des substrats mono-composant et bi-composant C10 et C10/APTES de 30 mm ont été enregistrées le long des gradients (entre 20 et 30 par échantillon). Les images sur quatre positions significatives (3, 10, 20 et 27 mm du bord le plus greffé en silane C10) de chaque substrat sont exposées *Figure E.19*.

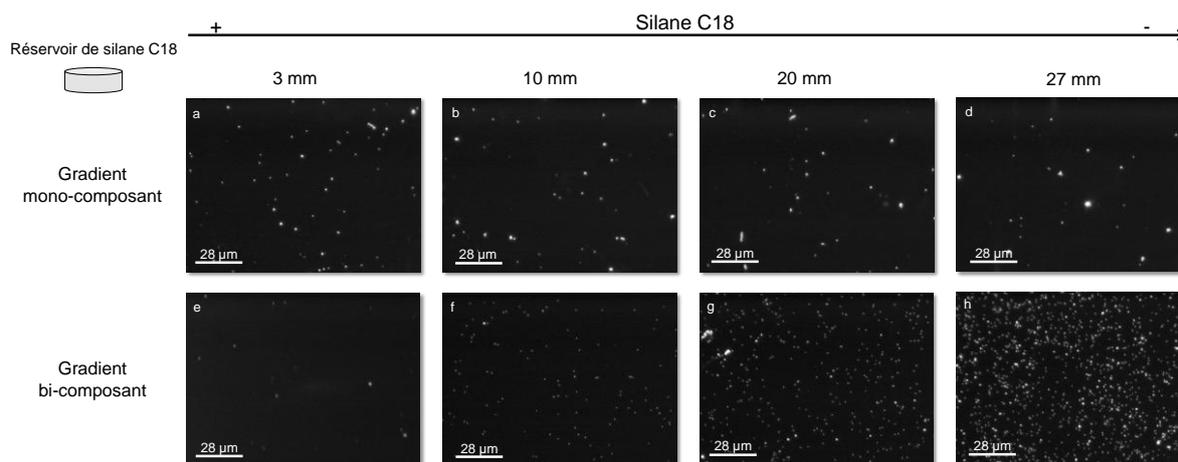


Figure E.19 Images de microscopie à champ sombre (objectif x50) représentatives du dépôt de nanoparticules sur un échantillon à gradient (a-d) mono-composant en silane C10 et (e-h) bi-composant en silanes C10/APTES sur des positions de (a et e) 3 mm, (b et f) 10 mm, (c et g) 20 mm et (d et h) 27 mm du bord le plus greffé en silane C10.

La première série concerne l'échantillon mono-composant (*Figure E.19 a-d*). Les images attestent de l'homogénéité de la densité en fonction de la position sur le substrat. En revanche, sur la deuxième série d'image, concernant l'échantillon bi-composant, l'évolution de la densité augmente quand la densité de greffage en silane APTES augmente (*Figure E.19 e-h*).

Les valeurs des densités de nanoparticules en fonction de la position sur le substrat, calculées à partir des images de microscopie, sont montrées sur la *Figure E.20* pour les deux échantillons.

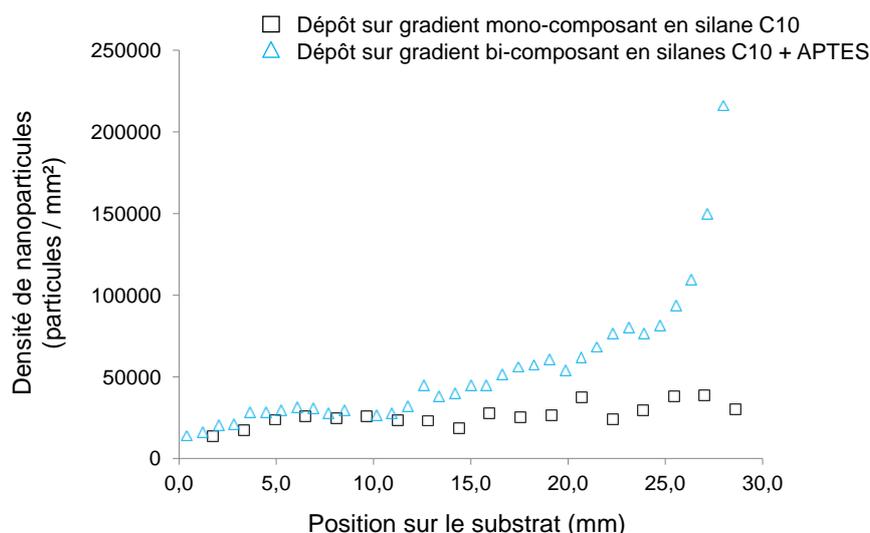


Figure E.20 Comparaison des densités de nanoparticules d'or déposées sur un substrat à gradient mono-composant en silane C10 et bi-composant en silanes C10/APTES en fonction de la position sur le substrat.

L'échantillon mono-composant présente une densité de nanoparticules légèrement supérieure sur le coté droit, c'est-à-dire le coté présentant la plus faible densité de greffage en silane C18 donc le plus hydrophile. On passe d'une densité proche de 10 000 à une densité de l'ordre de 35000 nanoparticules par mm^2 en se déplaçant du coté hydrophobe vers le coté hydrophile du substrat. Il est cependant difficile, au vu de l'évolution de la courbe, de parler de gradient de densité. La densité moyenne sur ce substrat est de 26 000 nanoparticules par mm^2 . Cependant, si l'on compare les échantillons à gradient mono-composant en silane C18 (*Figure E.18*) et silane C10 (*Figure E.20*), on peut observer une légère augmentation de la densité moyenne de nanoparticules, de 20 000 à plus de 26 000 nanoparticules par mm^2 . Ayant mesuré les angles de contact avec l'eau pour ces deux échantillons, il a été montré que l'amplitude d'hydrophobie du gradient mono-composant en silane C10 (de 70° à 4°) est plus importante que celle du gradient mono-composant en silane C18 (de 70° à 40°). Nous avons vu au début de ce chapitre qu'une surface hydrophile était plus propice au dépôt de nanoparticules qu'une surface hydrophobe. Ceci pourrait expliquer l'écart et l'augmentation de la densité moyenne de NPs d'or déposées entre ces deux échantillons.

L'échantillon bi-composant présente quant à lui une variation très nette de la densité de greffage. Lorsqu'on se déplace de la gauche vers la droite, c'est-à-dire du coté le moins greffé vers celui le plus greffé en APTES, la densité évolue de 10 000 à 230 000 nanoparticules par mm^2 . La comparaison entre ces deux échantillons permet de tirer des conclusions identiques aux échantillons précédents, à savoir que les interactions électrostatiques entre les molécules d'APTES et les nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate joue un rôle primordial sur le dépôt de ces nano-objets. Il est également intéressant de comparer les échantillons bi-composant en silane C18/APTES (*Figure E.18*) et C10/APTES (*Figure E.20*). On peut alors constater que les densités minimales sont identiques pour les deux substrats mais que les densités maximales diffèrent. Du coté le plus greffé en silane alkyle (C10 ou C18), les angles de contact avec l'eau avant greffage de l'APTES et les protocoles de remplissage par ce silane étant les mêmes pour les deux échantillons, les densités de greffage en silane APTES le sont également. Les interactions électrostatiques jouant un rôle essentiel sur le dépôt de ces nanoparticules, il semble logique que ces densités soient identiques. Concernant les densités de nanoparticules maximales, à savoir celles situées au niveau des densités de greffage en silane APTES les plus importantes, il s'avère que celle calculée pour l'échantillon bi-composant en silanes C18/APTES ($300\,000$ particules/ nm^2) est plus élevée que celle mesurée à partir de l'échantillon bi-composant C10/APTES ($230\,000$

particules/nm⁻²). La structure de la SAM pourrait la aussi être mise en cause. Comme nous l'avons vu précédemment, le gradient mono-composant en silane C10 présente une amplitude d'hydrophobie plus grande, allant de 70 à 4°. Du côté le plus hydrophile, les fonctions éthoxysilane de l'APTES ont la possibilité de réagir avec les fonctions silanol résiduelles du substrat. Ceci diminue les possibilités de former des agrégats ce qui semble défavorable au dépôt de nanoparticules d'or. D'ailleurs, si on compare la densité de nanoparticules de l'échantillon bi-composant en silane C10/APTES (*Figure E.20*) avec celle de l'échantillon homogène en APTES (*Figure E.15*), on peut constater que celles-ci sont identiques, à savoir 230 000 nanoparticules/mm².

Des essais de reproductibilité ont également été reportés dans la *Partie B* pour deux échantillons à gradients bi-composant en silanes C10 / APTES. Comme pour les échantillons à gradients bi-composant en silane C18/APTES, il est possible de constater que les allures ainsi que les valeurs minimales et maximales des densités sont similaires pour les deux substrats. Ces deux échantillons ont donc permis de montrer que nos méthodes de greffage et de dépôt sont robustes et fiables mais surtout flexibles. Elles peuvent aisément être appliquées à des silanes différents (C18 ou C10) et sur des substrats de dimensions variables (10x10 mm² et 30x10 mm²).

Cette étude concernant le dépôt de nanoparticules d'or sur des substrats à gradients mono- et bi-composant en silane C10 et C10/APTES permet de conforter les conclusions émises précédemment sur l'influence d'une variation de l'angle de contact la goutte de soluté et le substrat, de la densité en APTES ainsi que de la structure de la SAM sur la densité de nanoparticules. De plus, le silane alkyle étant différent (C10), les dimensions des substrats étant plus grandes (30x10 mm²) et une bonne reproductibilité ayant été montrée, les méthodes de greffage et de dépôt qui ont été utilisées durant ce travail de thèse semblent flexibles, robustes et fiables.

Ces différentes techniques semblent donc favorables à la formation de masques de gravure de dimension et nanostructuration variée.

Conclusion

Nous avons montré qu'il est possible de générer différentes nanostructurations sur des surfaces homogènes et à gradient de différentes dimensions. A travers l'étude de l'assemblage sur des surfaces fonctionnalisées de façon homogène avec le silane C18, l'APTES et un mélange des deux, nous avons mis en avant l'influence de la densité de greffage en silane APTES et donc des interactions électrostatiques développées entre les fonctions amine protonés du silane et les nanoparticules d'or fonctionnalisées en surface par des fonctions citrate sur la densité de NPs d'or déposées. De plus, nous avons pu constater après traitement des images de microscopie AFM, que les molécules d'APTES ne sont pas réparties individuellement sur le substrat mais forment des agrégats de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètre. Ces amas de molécules représentent des sites d'accroche sélectifs pour les nanoparticules d'or.

Par l'étude des dépôts de ces nanoparticules sur des surfaces à gradient mono-composant en silane C18 et bi-composant en silanes C18/APTES, nous avons mis en exergue l'influence d'une variation de l'angle de contact, de la densité en APTES ainsi que de la structure de la SAM sur la densité de nanoparticules déposées. La variation de l'angle de contact entre la goutte de soluté et le substrat, même si elle ne permet pas d'obtenir des densités élevées, engendre une augmentation de celle-ci comme on a pu le voir en comparant les échantillons homogènes ou à gradient mono-composant en silane C18. La comparaison des échantillons à gradient mono-composant en silane C18 et bi-composant en silanes C18 / APTES a mis en avant l'impact de l'augmentation de la densité de greffage en APTES sur la densité de nanoparticules et a permis de confirmer les conclusions émises à partir des surfaces homogènes.

La structure de la SAM a également été étudiée en confrontant les valeurs de densités de nanoparticules maximales obtenues pour les échantillons homogènes en APTES et à gradient bi-composant en silanes C18/APTES. Lorsque les fonctions éthoxysilane de l'APTES parviennent à réagir avec les fonctions silanol du substrat de silicium activé, la formation d'agrégats est amoindrie. Lorsque le nombre de fonctions silanol est trop faible, les fonctions éthoxysilane réagissent entre elles pour former un réseau, caractérisé par la formation d'agrégats favorables au dépôt de nanoparticules.

L'utilisation de substrats à gradient mono- et bi-composant en silanes C10 et C10/APTES, a ainsi permis de démontrer la flexibilité des méthodes de greffage et de dépôt. On peut, en combinant notre méthode de greffage en voie vapeur ainsi que la méthode de greffage en voie solvant et la méthode de dépôt développée par le LAAS, élaborer des surfaces de dimension variée présentant différentes nanostructurations.

Ces nanoparticules d'or, dont la densité et l'organisation varient sur un même échantillon, peuvent être, au même titre que les films de copolymères à blocs, utilisées comme masque de gravure.

**CONCLUSION
GENERALE**

L'objectif de ce travail de thèse était de réaliser des films nanostructurés pouvant être utilisés comme masque de gravure afin de répliquer sur un substrat dur cette nano-organisation par des traitements plasma sur des surfaces de moule pour la plasturgie. Pour former ces films, l'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules d'or est la stratégie retenue. Etant donné que les interactions à l'interface substrat / film jouant un rôle essentiel sur l'auto-assemblage de ces entités organiques et inorganiques, le greffage de silane a été privilégié. Cette étude est présentée sous forme de trois parties : la première concerne le développement d'un dispositif expérimental de greffage en voie vapeur permettant de préfonctionnaliser les substrats de silicium de façon homogène d'une part, puis graduelle le long d'une direction d'autre part. La deuxième partie se rapporte au contrôle de l'auto-assemblage de copolymères à blocs tandis que la troisième partie est dédiée à celui du dépôt de nanoparticules d'or par l'utilisation des substrats de silicium préfonctionnalisés.

Afin de contrôler les interactions aux interfaces substrat / film, une méthode ainsi qu'un dispositif expérimental simple de greffage de silane en voie vapeur a été développée. De par sa polyvalence, ce dispositif expérimental réalisé à partir de matériel de laboratoire a permis de générer des substrats présentant des propriétés de surfaces homogènes ou graduelles dans une direction donnée. A travers l'étude des propriétés de mouillabilité et l'analyse chimique de surface par XPS, le greffage de silane par liaison covalente a été démontré. La mesure de l'épaisseur de la SAM et l'analyse morphologique par AFM ont permis de démontrer le changement de conformation des molécules de silane en fonction de la densité de greffage.

Les phénomènes physico-chimiques à l'origine de la formation de ces différentes surfaces fonctionnalisées ont été mis en avant : i) la quantité de silane vaporisée, ii) la réactivité chimique à l'interface, iii) l'encombrement stérique des molécules greffées et iv) la diffusion des molécules vaporisées. En jouant sur ces phénomènes, il est possible de préparer un large panel de surfaces homogènes et à gradients d'énergie de surface.

Ces surfaces préfonctionnalisées ont ensuite été employées comme gabarits pour contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs en films minces. Il est connu que la morphologie et l'orientation des nanodomains dépendent i) du degré de ségrégation χ_N , ii) de la fraction volumique de l'un des blocs f , iii) des interactions à l'interface substrat / film et iv) de l'incommensurabilité. Afin d'utiliser ces films comme masque de gravure, l'obtention

d'auto-assemblages sous forme de cylindres orientés perpendiculairement au substrat s'est avéré nécessaire. Pour cela, un copolymère PS-b-PMMA asymétrique se structurant en cylindres de PMMA dans une matrice de PS a été choisi. Afin d'obtenir l'orientation désirée, l'influence de l'interdépendance entre l'épaisseur du film et le L_0 du copolymère, la commensurabilité, a été étudiée. Il a alors été confirmé par AFM que l'épaisseur optimale du film devait correspondre exactement à L_0 . L'influence des interactions à l'interface film/substrat a ensuite été mise en exergue par l'utilisation des surfaces de silicium préfonctionnalisées de façon homogène et graduelle. A partir des surfaces homogènes, il a été possible de déterminer une gamme d'énergie de surface pour laquelle l'orientation est perpendiculaire, surface qualifiée de neutre vis-à-vis des deux séquences du copolymère. Ensuite, un substrat à gradient comprenant cette gamme d'énergie de surface a ensuite été généré sur lequel un film de copolymère à bloc PS-b-PMMA d'épaisseur égale à L_0 a été formé : il a été possible d'accéder, avec cet échantillon, aux différentes zones de mouillage (asymétrique, neutre et symétrique) induisant différentes orientations et ainsi différentes nanostructurations sur un même échantillon.

Un second copolymère à blocs asymétrique, le PS-b-PI conduisant à une nanostructuration sous la forme de cylindres de PI dans une matrice de PS, a également été employé pour former des films nanostructurés.. La formation des films à partir du dépôt par spin-coating d'une solution de méthyl éthyl cétone a conduit à une orientation perpendiculaire des cylindres sans préfonctionnalisation du substrat, quelle que soit l'épaisseur de film et sans recuit thermique. Par exemple, la dégradation par ozonolyse du bloc minoritaire PI a permis d'aboutir à l'obtention de films nanoporeux d'épaisseur 200 nm pouvant être utilisés comme masque de gravure.

Les surfaces préfonctionnalisées ont également été employées comme gabarits pour contrôler l'assemblage de nanoparticules d'or. La méthode de dépôt, l'assemblage capillaire convectif dirigé développée par le laboratoire LAAS, nécessite l'utilisation de substrats présentant un contraste chimique hydrophobe / hydrophile. L'utilisation de silanes de nature différente a permis la formation de ce contraste. De plus, en utilisant un silane aminé (APTES) comme partie hydrophile, il a été possible de former des interactions électrostatiques entre les nanoparticules d'or fonctionnalisées citrate et les fonctions ammonium de l'APTES lorsque le pH de la solution de dépôt est adapté. Plusieurs phénomènes rentrent alors en compte dans le dépôt et le dépôt des particules métalliques sur le substrat de silicium : les phénomènes de convection permettant de déplacer les

nanoparticules au sein de la goutte de solution, un contraste chimique de surface hydrophobe / hydrophile qui permet de diriger les nanoparticules et des forces capillaires et des interactions électrostatiques qui favorisent l'assemblage.

L'utilisation de surfaces homogènes bi-composant (silane C18/APTES) et de surfaces à gradients bi-composant (silane C18/APTES et silane C10/APTES) a permis de d'accéder à des substrats de silicium présentant des densités de nanoparticules à l'image du type de substrats utilisés. Il a part ailleurs été montré que ces surfaces pouvaient ensuite être employées de façon efficace comme masque de gravure : les nanoparticules étant liées de façon iono-covalente au substrat, elles résistent aux traitements plasma permettant de répliquer la nanostructuration.

Cette étude a donc permis de mettre au point une méthode de greffage en voie vapeur permettant de générer des surfaces homogènes et à gradients d'énergie de surface pouvant être utilisées comme gabarit pour contrôler l'auto-assemblage de copolymères à blocs et de nanoparticules. De ce fait, des surfaces de silicium présentant des nanostructurations variées et donc des masques de gravure pouvant engendrer des texturations diverses ont été obtenues.

En termes de perspectives, trois différentes voies pourraient être envisagées :

-la première concerne la méthode de greffage en voie vapeur. Nous avons montré que nous parvenions à greffer des chlorosilanes mais il serait intéressant d'étendre cette méthode au greffage d'alcoxysilanes. Ceci permettrait de mettre à profit la très large gamme de silanes commerciaux permettant ainsi de conférer des propriétés de surface particulières aux substrats de silicium, notamment des propriétés de mouillabilité ou d'adhésion graduelles sur un même échantillon.

-la deuxième concerne le développement d'une méthode d'analyse combinatoire. Nous faisons actuellement varier l'énergie de surface en fonction de la position sur un substrat de silicium. En parvenant à faire varier un second paramètre dans une direction perpendiculaire à celle du gradient, des analyses combinatoires pourront alors être envisagées. Par exemple, en faisant varier l'énergie de surface du substrat dans une direction et l'épaisseur d'un film de copolymère à bloc dans une direction perpendiculaire, l'étude de l'influence de ces deux paramètres pourrait être réalisée sur un seul échantillon, représentant ainsi un gain de temps considérable.

-la dernière concerne la finalisation du projet NANOREP, à savoir le transfert des méthodes mises en place pour obtenir des films nanostructurés sur des substrats de silicium à

des substrats de carbure de silicium (SiC) puis l'utilisation de ces substrats de SiC comme masque de gravure par les différents partenaires.

FOLIO ADMINISTRATIF

THESE SOUTENUE DEVANT L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

NOM : **SOUHARCE**
(avec précision du nom de jeune fille, le cas échéant)

DATE de SOUTENANCE : **17 juillet 2012**

Prénoms : **Grégoire**

TITRE :

Génération de surfaces nanostructurées par le contrôle des interactions aux interfaces

NATURE : **Doctorat**

Numéro d'ordre : **2012ISAL0067**

Ecole doctorale : **Matériaux de Lyon**

Spécialité : **Matériaux polymères**

RESUME :

La réalisation de films minces présentant des nanostructurations de surface variées est l'objectif principal de ce travail. L'auto-assemblage de copolymères à bloc ou de nanoparticules d'or est privilégié et contrôlé par la modulation des interactions aux interfaces substrat / film.

Dans une première partie, un dispositif expérimental de greffage de silane alkyle en voie vapeur est décrit. Cette technique de greffage permet d'aboutir à l'obtention de surfaces fonctionnalisées de façon homogène et graduelle et ce, avec un (substrat mono-composant) ou deux silanes (substrat bi-composant). Afin de montrer la robustesse, la simplicité et la flexibilité de notre procédé, une caractérisation physico-chimique (mesure des propriétés de mouillabilité), chimique (spectroscopie de photoélectrons X) ainsi qu'une analyse topographique (microscopie à force atomique) ont été réalisées sur ces différentes surfaces.

Dans une deuxième partie, l'influence des interactions aux interfaces substrat / film sur l'auto-assemblage de copolymères à bloc PS-b-PMMA est caractérisé par AFM. Nous montrons à partir des substrats de silicium homogènes en énergie de surface qu'il est possible de moduler la nanostructuration sur différents échantillons et à partir des surfaces fonctionnalisées graduellement, que cette variation de nanostructuration peut être obtenue sur un même substrat. Par l'utilisation de copolymère à bloc PS-b-PI, nous montrons qu'il est possible de générer des films nanostructurés sans préfonctionnalisation du substrat, sans recuit et ce quelle que soit l'épaisseur du film.

Dans une troisième partie, l'influence des interactions aux interfaces substrat/film sur l'assemblage capillaire/convectif dirigé de nanoparticules d'or est caractérisé par microscopie à champ sombre. La nature et la densité de greffage des silanes alkyles ainsi que la dimension des échantillons sont modulées pour mettre en évidence le rôle de ces paramètres sur l'assemblage de ces particules. Cette étude permet de montrer que les interactions aux interfaces substrat/film contrôlent l'assemblage des entités chimiques organiques et inorganiques et donc la nanostructuration de surface

MOTS-CLES : **Nanostructuration de surface ; Copolymères à blocs ; Silanes ; Nanoparticules d'or ; Substrat de silicium ; AFM ; Mouillabilité ; Energie de surface ; XPS ; Densité de greffage ; Taux de recouvrement**

Laboratoire (s) de recherche :

**Ingénierie des Matériaux Polymères – IMP@INSA
UMR 5223**

Directeur de thèse:

J. DUCHET-RUMEAU

Président de jury :

M. SHANAHAN

Composition du jury :

**D. AUSSERRE, L. BILLON, A. CHARLOT, O. DELLEA,
J. DUCHET-RUMEAU, D. PORTINHA, M. SHANAHAN, C. VIEU**

