DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **20 septembre 2019**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **VAN STRAATEN Manon**

Titre de la thèse : « *Dépôt de films minces de poly(méthacrylates) par iCVD : des mécanismes de croissance à la Polymérisation Radicalaire Contrôlée* ».

Résumé

Les récentes avancées dans les micros et nanotechnologies ont nécessité le développement de nouvelles techniques de synthèse de films minces de nouveaux matériaux. Parmi eux, les polymères possèdent des propriétés intéressantes, notamment pour des domaines comme la microélectronique ou le biomédical. Pour pallier ce besoin, les techniques de dépôt chimique en phase vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) se sont multipliées. Ces travaux portent sur la synthèse de couches minces de poly(méthacrylates) par une nouvelle méthode de dépôt chimique en phase vapeur par une polymérisation amorcée *in-situ* ou initiated Chemical Vapor Deposition (iCVD). Cette technique possède de nombreux avantages parmi lesquels des conditions opératoires douces (absence de solvant, emploi de faibles températures), sa versatilité et sa conformité. Afin de mieux comprendre le procédé de synthèse des films minces de polymères par iCVD, une partie de ces travaux de thèse concerne l'étude de la cinétique de croissance des poly(méthacrylates). Une cinétique en deux régimes a été identifiée pour les deux polymères étudiés. Les analyses microscopiques et macroscopiques de couches minces issues des deux régimes ont permis la proposition d'un modèle de croissance. Le premier régime, au début de la croissance, est caractérisé par une faible vitesse de dépôt et des polymères de faibles masses molaires. Lorsque le second régime est atteint, la vitesse de dépôt est plus importante et devient constante. Les chaînes synthétisées possèdent des masses molaires plus élevées. Ce changement a pu être expliqué en mettant en avant la capacité du film en formation à se gorger de monomères, ce qui augmente la concentration locale de monomères. La cinétique de croissance des poly(méthacrylates) a aussi été étudiée sur des sous-couches de polymères et d'organosiliciés poreux. L'iCVD s'est révélée être une méthode capable de remplir de manière quasiment instantanée les pores nanométriques d'une couche mince. De plus, pour obtenir un meilleur contrôle de l'architecture macromoléculaire des polymères synthétisés par iCVD, la mise en place d'une technique de polymérisation radicalaire contrôlée est discutée. La dernière partie de cette thèse concerne l'application du procédé de polymérisation RAFT (polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation) en iCVD à l'aide de coupons de silicium fonctionnalisés au préalable avec des agents RAFT.

Mots-clés : iCVD, polymère, couche mince, poly(méthacrylate), cinétique de croissance, organosilicié, RAFT