



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **13 juillet 2021**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame BAUMGARTEN Noémie**

Titre de la thèse : *Contrôle de l'auto-assemblage du polystyrène-bloc-maltoheptaose en films minces par modifications des propriétés interfaciales*

Résumé



Ces dernières années, les films minces de copolymères à blocs (BCPs) ont fait l'objet d'une attention considérable comme alternative aux techniques conventionnelles de lithographie, du fait de leur auto-assemblage en microdomaines périodiquement structurés et ordonnés à l'échelle nanométrique. Pour de nombreuses applications telles que par exemple les semi-conducteurs ou les membranes poreuses, l'orientation perpendiculaire des microdomaines par rapport au substrat est requise. Cependant, différents paramètres tels que l'épaisseur du film mince ou l'interaction préférentielle d'un bloc avec l'une des interfaces des films minces de BCP compromettent l'obtention de morphologies bien définies ou conduisent à une orientation parallèle des microdomaines lamellaires et cylindriques. Afin d'éviter l'interaction préférentielle d'un des blocs avec le substrat, plusieurs stratégies de « neutralisation » du substrat ont été élaborées pour permettre une orientation perpendiculaire des microdomaines. D'autre part, l'auto-assemblage de BCPs dits hautement incompatibles (high-X) résulte en des microdomaines de dimensions inférieures à 10 nm. Néanmoins pour ce type de BCPs, la différence d'énergie de surface accrue entre les blocs à l'interface supérieure résulte en l'orientation parallèle des microdomaines, malgré la neutralisation du substrat. De façon analogue, différentes techniques ont été développées pour modifier l'interface supérieure et donc induire une orientation perpendiculaire des microdomaines de BCPs high-X.

L'ambition des travaux de thèse est d'étudier l'influence de la neutralisation du substrat par des sous-couches réticulées de copolymères statistiques et de la modification de l'interface supérieure par l'emploi d'additifs fluorés sur l'auto-assemblage du copolymère à blocs high-X polystyrène-*bloc*-maltoheptaose en films minces (PS-*b*-MH).

Le **Chapitre 1** présente un état de l'art concis mais exhaustif des différentes approches mettant en œuvre des dérivés macromoléculaire afin de contrôler les interfaces substrat/BCP et BCP/air de films minces de BCPs pour engendrer des morphologies lamellaires ou cylindriques orientées de manière perpendiculaire au substrat, permettant ainsi de contextualiser les objectifs des travaux réalisés au cours de cette thèse.

Ensuite, le **Chapitre 2** introduit tout d'abord la nécessité de développer des BCPs high-X pour répondre aux enjeux technologiques actuels, ainsi que l'intérêt de contrôler l'organisation et l'orientation à longue distance de films minces de PS-*b*-MH. Ce chapitre détaille ensuite le travail expérimental consacré au développement de copolymères statistiques réticulables à base de monomères saccharidiques pour la réalisation de sous-couches réticulées pour la modification du substrat. Le développement d'un copolymère à blocs PS-*b*-MH partiellement fluoré (PS-*b*-MHF) comme additif fluoré pour le contrôle de l'interface supérieure est également présenté. Les synthèses, la mise en forme des sous-couches et leur réticulation, ainsi que les caractérisations sont détaillées.

Enfin, le **Chapitre 3** s'articule autour de l'application des sous-couches et des additifs fluorés décrits au chapitre précédent et présente l'influence de la modification du substrat et de l'interface supérieure sur l'auto-assemblage de PS-*b*-MH en films minces. Dans un premier temps, l'utilisation de l'AFM et du GISAXS pour caractériser l'auto-assemblage est introduit. Ensuite, l'effet de la composition des sous-couches réticulées, l'influence de la quantité d'additif fluoré, et l'effet combiné de de la composition des sous-couches réticulées et de la quantité d'additif fluoré sur l'auto-assemblage de PS-*b*-MH en films minces sont détaillées.

Une conclusion générale reprend les principaux résultats des travaux menés ; plusieurs perspectives concernant les enjeux demeurants sont également décrites.

