



Thèse présentée pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Strasbourg

Discipline : Chimie – Chimie Physique
Ecole doctorale : Physique et Chimie – Physique

Présentée par :

Esma ISMAILOVA

Procédés lithographiques pour les technologies des semi-conducteurs inférieures à 90nm : de la synthèse à l'étude des mécanismes physico-chimiques induisant la rugosité des motifs

Directeur de thèse	G. HADZIIOANNOU	Professeur, Université Bordeaux 1
Rapporteur interne	T. HEISER	Professeur, UDS Strasbourg
Rapporteur externe	J. BOUSSEY	Chargée de recherche, CNRS, LTM Grenoble
Rapporteur externe	I. ILIOPOULOS	Directeur de recherche, CNRS, ESPCI Paris
Examineur	C. BROCHON	Maître de conférences, UDS Strasbourg
Examineur	R. TIRON	Docteur, CEA-LETI Grenoble

*LIPHT, Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies, UMR 7165, Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, France

*STMicronics, 850, rue Jean Monnet, 38926 Crolles, France

A mes Grands parents

à Elfe et Medjit

Remerciements

Je voudrais tout d'abord souligner que cette thèse a pu être réalisée par l'intermédiaire d'une convention CIFRE avec la participation industrielle de STMicroelectronics et CEA-LETI au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT). De plus, le sujet de thèse faisait partie du projet de recherche ANR PNANO NANORUGO en collaboration, entre autres, avec Rohm and Haas Electronic Materials / Marlboro et le Département de Photochimie générale / UHA Mulhouse. Je remercie cordialement tous ces organismes pour leur participation dans ma formation.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur le Professeur Georges Hadziioannou pour m'avoir confié ce sujet multidisciplinaire et d'avoir assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et son soutien chaleureux tout au long de ce travail, pour son dynamisme et leadership qui m'ont montré un exemple à suivre.

Je tiens également à remercier Joumana Boussey et Thomas Heiser pour avoir participé à l'évaluation de mon travail ainsi que Ilias Iliopoulos pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je souhaite exprimer mes remerciements à Bénédicte Mortini pour m'avoir introduite dans le monde industriel tel que STMicroelectronics. Je remercie également le groupe de photolithographie de CEA/LETI pour m'avoir accueillie et permis d'évaluer mes nouvelles résines. Plus particulièrement, j'adresse mes remerciements cordiaux à Raluca Tiron pour l'expérience qu'elle a partagée avec moi en lithographie. Merci pour ton énorme potentiel et ta générosité, tes encouragements et ton soutien. Merci à Claire pour son aide en Salle Blanche et sa bonne humeur pendant mes courts séjours à Grenoble, à Philippe Bandelier pour son aide sur l'interféromètre 193nm, à Johann et Pascal, les meilleurs AFMistes 3D.

Mes remerciements s'adressent aussi à Christoph Brault, à Amandine et à Damien de RHEM pour une collaboration fructueuse en formulation des résines photosensibles, à Olivier Soppera et Hassan de DPG pour les dernières manipulations urgentes de litho.

Je tiens à exprimer mes plus chaleureux remerciements à Cyril Brochon qui n'a cessé de me guider lors des différentes synthèses des polymères originaux ainsi que Nico et Christos pour avoir partagé avec moi leur savoir faire indispensable en chimie organique. Je tiens également à remercier Christophe Serra pour l'initiation en procédé de polymérisation et Guy Schlatter pour la compréhension des données de l'analyse de diffusion de neutrons aux petits angles.

J'exprime un grand merci à Alain Rameau, Catherine Foussat et Joseph Selb de l'ICS pour leur aide en caractérisation chromatographique des polymères branchés et à Alain Lapp pour les mesures sur le spectromètre des neutrons au LLB/Saclay.

Pour leurs rôles indispensables tout au long de cette thèse, je remercie chaleureusement ma chère Catherine et l'irremplaçable Chheng pour leurs présence et soutien, Christophe Melart et Christophe Sutter, les PROS de tous les appareils au LIPHT. Mille mercis à Sabine pour la gentillesse dont elle m'a entourée pendant mes synthèses de polymères de grade microélectronique et à Thierry.

Merci à toutes les personnes que j'ai eu la chance de connaître au LIPHT pour la bonne ambiance générale et les soirées ensemble. J'adresse mes remerciements infinis à Florence Bally pour sa présence pendant la rédaction de thèse, pour ses corrections fidèles pendant ses longs trajets en train, pour sa gentillesse et ses qualités humaines extraordinaires. Je remercie également Marie, Alain, Maria Clara, Alice et Hale ainsi que Brice et Alfonso pour leur appui dans l'organisation du pot de thèse. Merci à mes collègues de bureau Christophe et Laurent pour leur support amical notamment lors de la phase de rédaction. Merci à mes amis de DEA Fred, Hanifa, Damien et Hassan pour leur amitié sincère.

Je tiens également à associer à ces remerciements les Professeurs Yves Galerne et Hugues Dreyssé pour leur support et leurs conseils lors de mon arrivée en France.

Les plus chaleureux remerciements que je pourrais exprimer vont à ma chère Madame Bouet, mon ange gardienne, à Catherine et Yan pour leur amour, leurs générosité et soutien familial.

La grande reconnaissance que je porte dans mon cœur, je voudrais l'exprimer à Elvira Ismailova qui m'a offert la vie sans contrainte pour que je puisse la découvrir pleinement, et Usein Ismailov qui est mon point d'appui loyal.

Chapitre 1 : Introduction à la photolithographie 193nm	11
1 Introduction	12
2 Photolithographie	13
2.1 Principe	13
2.2 Techniques utilisées en photolithographie	14
2.3 Résolution du procédé lithographique	16
2.4 Interférométrie 193nm	20
2.5 Sources d'irradiation	21
3. Résines photosensibles pour la photolithographie	23
3.1 Composition d'une résine	24
3.2 Historique des résines	25
3.3 Tonalité des résines	26
3.4 Photosensibilité d'une résine	27
3.5 Contraste	27
4. Résines à amplification chimique	28
4.1 Principe réactionnel d'amplification chimique	29
4.2 Formulation des résines à amplification chimique 193nm	31
4.2.1 Polymères utilisés en résines positives 193nm	32
4.2.2 Photogénérateurs d'acide	34
4.2.3 Quencheurs ou Bases	36
5. Procédé lithographique appliqué aux résines à amplification chimique	37
5.1 Préparation du substrat	37
5.2 Dépôt du film de résine par centrifugation (Spin Coating)	38
5.3 Recuit après dépôt (Soft Bake)	38
5.4 Exposition	39
5.5 Recuit après exposition (Post Exposure Bake)	40
5.6 Développement de la résine	41
6. Profil des motifs et rugosité des lignes	42
7. Conclusion	47
8. Références	48
Chapitre 2 : Synthèse de polymères modèles	53
1 Introduction	54
2 Rappels bibliographiques	55
2.1 Polymérisation Radicalaire Classique	55
2.2 Copolymérisation Radicalaire Classique	59
3. Synthèse et caractérisation des homopolymères	61
3.1 Introduction	61
3.2 Synthèse des homopolymères	62
3.2.1 Synthèse du poly α -gamma butyrolactone méthacrylate - p(GBLMA)	62
3.2.2 Synthèse du poly 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate - p(MAMA)	62
3.2.3 Synthèse du poly 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate - p(HAMA)	63
3.3 Analyse thermique des homopolymères	64
3.3.1 Etude du comportement thermique par analyse enthalpique différentielle (DSC)	64
3.3.2 Etude du comportement thermique par analyse thermogravimétrique (ATG)	65
3.4 Conclusion	68

4. Synthèse et caractérisation des copolymères et terpolymères modèles	69
4.1 Introduction	69
4.2 Etude de la réactivité des monomères modèles en copolymérisation	70
4.3 Synthèse des terpolymères modèles	72
4.3.1 <i>Influence des différents paramètres de synthèse</i>	73
a. <i>Nature et concentration de l'amorceur</i>	73
b. <i>Effet de la dilution</i>	75
c. <i>Utilisation d'un agent de transfert</i>	76
d. <i>Synthèse de terpolymères d'indices de polymolécularité élevés</i>	79
4.3.2 <i>Influence du procédé expérimental sur la composition du terpolymère</i>	81
a. <i>Mise en évidence de la dérive en composition</i>	82
b. <i>Influence du procédé de polymérisation</i>	83
4.3.3 <i>Criblage ou «Screening» des conditions de polymérisation</i>	85
4.4 Conclusion	87
5. Conclusion	89
6. Annexes	90
7. Références	100
Chapitre 3 : Synthèse contrôlée des polymères modèles : Design de l'architecture	103
<hr/>	
1. Introduction	104
2. Rappels bibliographiques	105
2.1 Polymérisation Radicalaire Contrôlée	105
2.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par RAFT	110
2.3 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par ATRP	114
2.4 Utilisation de l'ATRP dans le contrôle de l'architecture	118
3. Synthèse et utilisation des agents de transfert pour l'obtention de polymères modèles par RAFT	123
3.1 Introduction	123
3.2 Les agents de transfert RAFT	124
3.2.1 <i>Synthèse de l'acide 2-[(2-phényle-1-thio)thio]propanoïque - CTA 1</i>	124
3.2.2 <i>Synthèse de l'acide 2-phényle-2-[(phenylcarbonothioyl)thio]acétique - CTA2</i>	125
3.3 Utilisation des agents CTA1 et CTA2 en polymérisation RAFT	126
3.3.1 <i>Polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle en utilisant CTA1 et CTA2</i>	126
3.3.2 <i>Comparaison de l'efficacité des deux agents CTA</i>	128
3.4 Synthèse des polymères modèles par RAFT	130
3.4.1 <i>Homopolymérisation des monomères GBLMA, HAMA et MAMA</i>	130
3.4.2 <i>Terpolymérisation des monomères modèles en présence de CTA2</i>	130
3.5 Synthèse des polymères branchés par RAFT	132
3.5.1 <i>Synthèse de dithioesters de type «Monomère-CTA»</i>	132
3.5.2 <i>Synthèse des terpolymères branchés par multi-étapes</i>	134
3.6 Conclusion	135
4. Synthèse de polymères branchés par ATRP	136
4.1 Introduction	136
4.2 Validation des conditions de polymérisation par ATRP	137
4.3 Synthèse des polymères branchés en présence d'inimère	139
4.3.1 <i>Synthèse de l'inimère-HEMA</i>	139
4.3.2 <i>Synthèse de l'inimère-HAMA</i>	140
4.3.3 <i>Validation des conditions de polymérisation en présence d'inimère</i>	141
4.4 Synthèse de polymères branchés à base des monomères modèles	144

4.4.1 Synthèse de co- et ter- polymères linéaires	144
4.4.2 Synthèse de co- et ter- polymères branchés	148
4.5 Caractérisation des structures branchées	152
4.5.1 Analyse par spectroscopie RMN	153
4.5.2 Analyse par chromatographie d'exclusion stérique « multidétection »	155
4.5.3 Analyse par diffusion de neutrons aux petits angles	161
4.6 Conclusion	170
5. Conclusion	171
6. Annexes	173
7. Références	183

Chapitre 4 : Evaluation des performances lithographiques des polymères synthétisés 189

1. Introduction	190
2. Rappels bibliographiques	191
Polymères modèles pour les résines positives 193nm	191
3. Effet de la structure moléculaire des polymères sur la performance lithographique des résines 193nm (publication dans Microelectronic Engineering)	194
3.1 Abstract	194
3.2 Introduction	195
3.3 Experimental part	195
3.3.1 Synthesis of model polymers	195
3.3.2 Characterization of model polymers	196
3.3.3 Resist formulation and lithographic performance	196
3.4 Results and discussion	196
3.4.1 Photoresist characteristics	196
3.4.2 Lithographic performances	198
3.5 Conclusion	200
References	201
4. Polymères hyperbranchés pour une application photolithographique – compréhension de la relation entre la structure chimique des résines et les performances lithographiques (publication dans Advanced Materials)	202
4.1 Abstract	202
4.2 Introduction	203
4.3 Chemical structure of polymer resists	204
4.4 Physico-chemical characteristics of polymers	206
4.5 Lithographic performances of formulated resists	208
4.6 Conclusion	209
4.7 Experimental section	210
Cross-section SEM and CD-AFM	210
4.8 Supporting information	211
References	216
5. Etude complémentaire	218
5.1 Comportement thermique des terpolymères linéaires par DSC	218
5.2 Comportement thermique des polymères branchés par DSC et ATG	220
5.3 Conclusion	222
6. Conclusion	223
7. Références	224
CONCLUSION GENERALE	227

Présentation du sujet et des objectifs

Afin d'accroître les performances des circuits intégrés, l'industrie microélectronique travaille constamment sur l'augmentation de la densité d'intégration de ces dispositifs ainsi que sur la réduction de leurs dimensions. Dans cette optique, la lithographie aux UV $_{\lambda=193\text{nm}}$ a permis l'impression de motifs de très petites dimensions (moins de 100 nm) mais a également fait apparaître un nouveau problème à résoudre : la rugosité de ligne des motifs, représentée par la LER (pour "Line Edge Roughness") ou la LWR (pour "Line Width Roughness"). Cette rugosité de ligne est transférée au substrat lors du procédé de gravure (Figure 1). L'incertitude sur les dimensions des motifs, en particulier la grille du transistor, engendre alors des variations de caractéristiques électriques telles que le courant de fuite. Finalement, des problèmes de performances et de fiabilité du circuit tout entier apparaissent.

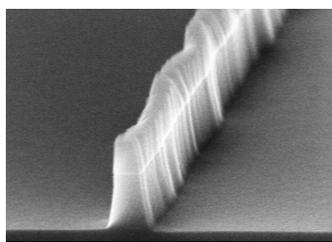


Figure 1 : *Ligne de 140nm isolée, obtenue après l'étape de gravure.*

La feuille de route technologique proposée par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semi-conductors) est présentée dans le tableau 1. L'industrie microélectronique espère pouvoir atteindre des largeurs de grilles des transistors de l'ordre de 20 nm d'ici à 2013 et une rugosité des motifs lithographiés de l'ordre de 1 à 2 nm.

Year	2004	2007	2010	2013
<i>Technology</i>	90 nm	65 nm	45 nm	32 nm
<i>Critical Dimensions of Dense Lines</i> <i>(1/2 step of the DRAM lattice)</i>	90 nm	65 nm	45 nm	32 nm
<i>Wave length of exposure</i>	248 nm	193 nm	193 nm	193 nm
<i>Gate CD control 3σ(nm)</i>	4	2,6	1,9	1,3

Tableau 1 : Evolution de la technologie lithographique selon l'ITRS 2007. Les solutions pour les prévisions en rouge sont encore inconnues.

La recherche s'oriente donc aujourd'hui sur la compréhension des mécanismes induisant cette rugosité de ligne, afin de pouvoir ensuite les minimiser. Différents paramètres agissant sur la rugosité de ligne ont été identifiés : le contraste de l'image projetée dans la résine, la distribution des composés (polymères, solvants, additifs) dans le film de résine, le poids moléculaire du polymère et de la polymolécularité, le type de composé photogénérateur d'acide, ses caractéristiques de diffusion au sein du film de résine, les mécanismes de dissolution du matériau polymère exposé dans le développeur ou encore les conditions du procédé lithographique telles que l'énergie d'irradiation et les conditions de recuits (temps et température).

Le but de ce travail de thèse est de comprendre les mécanismes aboutissant à la formation de la rugosité des flancs des motifs en identifiant le rôle de chacun des composés chimiques de la résine, cela afin de mettre au point un procédé robuste pour la production de circuits microélectroniques sub-100nm.

La démarche que nous avons envisagée se scinde en deux grandes parties :

1. Synthèses et caractérisations physico-chimiques de résines modèles.
2. Lithographie des résines modèles : compréhensions des propriétés et des interactions matériaux-procédés.

Dans un premier temps, il s'agissait de travailler sur des résines modèles pour lesquelles il fallait parfaitement contrôler la structure chimique. Nous avons cherché à optimiser les conditions opératoires afin de maîtriser les caractéristiques des polymères : masse moléculaire, indice de polymolécularité, composition et répartition des monomères. La

résine photosensible doit pouvoir répondre à un cahier des charges précis dont les points principaux sont les suivants :

- Transparence aux UV profonds de longueur d'onde 193nm.
- Propriétés mécaniques permettant la tenue du film sur le silicium.
- Solubilité en milieu aqueux basique après déprotection.
- Résistance à la gravure plasma.
- Amplification chimique : génération d'un catalyseur acide.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons étudié en parallèle les résines positives commerciales et celles formulées à partir des nouveaux polymères synthétisés, présentant différentes compositions chimiques, masses moléculaires, polymolécularités et architectures. Nous avons ainsi utilisé différentes voies de synthèse telles que la polymérisation radicalaire classique et les polymérisations radicalaires contrôlées de type ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) afin d'accéder à des structures macromoléculaires contrôlées et variées (linéaires et branchées). De plus, nous avons essayé d'obtenir des architectures branchées originales capables de se cliver lors du procédé lithographique. Cette approche innovante a été proposée comme solution pour réduire la rugosité des motifs en diminuant la taille des agrégats, à l'origine de cette rugosité. Ce travail de synthèse ainsi que la caractérisation physico-chimique des polymères ont été développés au LIPHT.

Les diverses techniques de caractérisation, telles que la RMN, la FTIR, la Chromatographie d'Exclusion Stérique (détecteurs à indice de réfraction, de diffusion de la lumière et viscosimétrique) et même la diffusion de neutrons, nous ont permis de remonter à la structure chimique des polymères synthétisés (composition, longueur des chaînes, indice de polymolécularité et architecture). Les analyses thermiques par DSC et ATG nous ont aussi permis de déterminer les profils thermiques des résines utiles pour le procédé lithographique (température de recuit).

Puis, les performances lithographiques des polymères modèles ont pu être évaluées à l'aide d'outils disponibles dans la salle blanche du CEA-LETI. La formulation des résines 193 nm a été faite par addition du générateur d'acide (PAG) sensible aux irradiations 193 nm, de Quencheur (base) et de solvant. Après couchage, les résines formulées ont subi une exposition à l'aide de l'interféromètre 193 nm. Suite au développement de ces résines, les zones

exposées laissent place aux motifs sur le substrat. L'analyse de ces motifs a été réalisée selon deux techniques : la microscopie électronique à basse tension (SEM cross-section) et la microscopie à force atomique 3D (AFM3D), cette dernière permettant une mesure directe de rugosité LER/LWR.

Cette thèse a pu être réalisée grâce à une convention CIFRE avec la participation industrielle de la société STMicroelectronics, du CEA-LETI et du LIPHT. Le sujet de thèse a fait partie du projet de recherche ANR PNANO NANORUGO en collaboration avec le CEA-LETI de Grenoble, STMicroelectronics à Crolles, Rohm and Haas Electronic Materials à Marlboro et le Département de photochimie générale de UHA de Mulhouse. Les compétences du LIPHT en matière de synthèse des polymères ainsi que celles des partenaires du projet dans la mise en œuvre et la caractérisation du procédé lithographique se sont complétées pour traiter ce sujet multidisciplinaire.

Chapitre 1

Introduction à la photolithographie 193nm

1 Introduction

La lithographie (du grec «λιθος» lithos et «γραφειν» graphein signifiant "écriture sur pierre") est une technique clé dans la fabrication des circuits intégrés. Elle est entrée dans l'ère des nanotechnologies en 2003 lorsque la taille des motifs des dispositifs électroniques a atteint quelques centaines de nanomètres. Il faut reconnaître que tout a commencé avec le développement de la microélectronique. Les circuits électroniques sont constitués de transistors, pouvant assurer diverses fonctions, reliés par des fils conducteurs. En 1947, les premiers transistors avaient des dimensions millimétriques, les circuits électroniques étaient donc volumineux. Peu à peu, des assemblages de plus en plus complexes de transistors et de conducteurs ont été directement réalisés sur des plaquettes de silicium. Poussés par le désir d'en mettre de plus en plus sur un morceau de substrat afin d'améliorer la performance et le prix des dispositifs, les dimensions des transistors ont été progressivement réduites pour atteindre quelques microns à la fin des années 1990. En un demi-siècle d'évolution, la microélectronique, sortie du néant, est devenue l'industrie de la complexité, de la miniaturisation et des investissements gigantesques. De plus, la miniaturisation des transistors et la maîtrise des techniques d'interconnexion ont permis d'augmenter la vitesse de fonctionnement des microprocesseurs. Depuis 30 ans, la fabrication des composants microélectroniques est de plus en plus performante : tous les 18 mois, le nombre de transistors sur la surface d'une puce double et les dimensions des grilles de transistors diminuent d'un facteur 1,3. Cette tendance est connue sous le nom de loi de Moore, du nom de son auteur, Gordon Moore, co-fondateur de la société Intel. Ainsi, aujourd'hui, on fabrique des microprocesseurs d'un centimètre carré de surface et contenant 50 millions de transistors ; la surface moyenne d'un transistor est actuellement d'un micromètre carré et la finesse des motifs réalisés par photolithographie devient inférieure à 100nm. Un tel progrès est devenu possible grâce au développement des techniques de lithographie. Cependant, la diminution des dimensions des dispositifs s'accompagne de contraintes technologiques de plus en plus complexes à satisfaire. Des limites liées à la miniaturisation remettent en question la résolution des nouveaux nœuds technologiques.

2 Photolithographie

2.1 Principe

Un circuit intégré est un dispositif complexe qui nécessite plusieurs étapes de fabrication, dont une est la photolithographie. La photolithographie (Figure 1.1) peut être comparée au procédé de développement des clichés photographiques. Cette étape permet de définir la dimension des dispositifs élémentaires gravés sur le silicium pendant la fabrication des circuits intégrés.

Le principe de la photolithographie consiste à irradier un film de matériau photosensible, appelé résine ou resist (en anglais), au travers d'un masque où est définie l'image du circuit. Une partie de l'intensité lumineuse est absorbée par la couche, engendrant des modifications physico-chimiques de la résine. Selon la tonalité de la résine, les zones exposées deviendront solubles, dans le cas des résines positives, ou insolubles, quand il s'agit de résines négatives. Après une étape de développement, les motifs de la résine apparaissent, créant à leur tour un masque sur le substrat. Ce masque permet ensuite de délimiter les régions du substrat de silicium qui subiront un traitement (gravure, implantation).

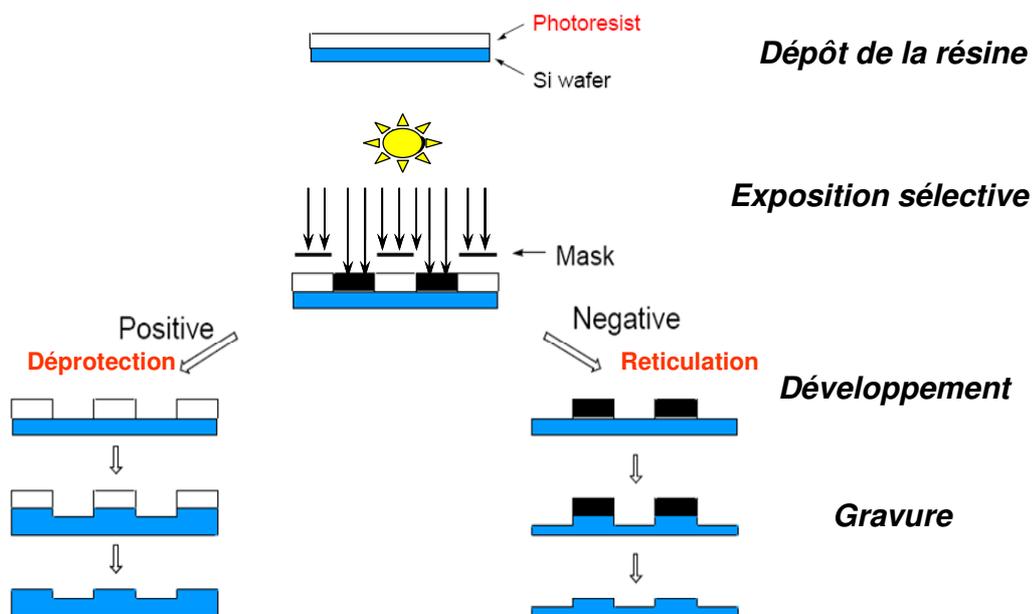


Figure 1.1 : Principales étapes du procédé lithographique.

Selon la source d'irradiation, plusieurs techniques permettent de transférer l'image du masque à la résine. Il peut s'agir de la lithographie par rayons X, par faisceaux d'électrons ou d'ions et la photolithographie.

La photolithographie est une technique d'exposition optique. Elle utilise les radiations ultraviolettes (comprises entre 200nm et 400nm) et permet d'atteindre des dimensions sub-microniques. Même si le développement technologique propose de nouvelles techniques capables de réduire significativement la dimension des motifs imprimés, la photolithographie reste la plus employée en industrie car elle permet des cadences de production élevées.

2.2 Techniques utilisées en photolithographie

Les premières techniques d'exposition optique ont été la lithographie par contact et par proximité. Dans le cadre de la lithographie par contact [1], le masque est directement appliqué sur la résine. Cette technique a été remplacée par la lithographie de proximité, pour laquelle le masque se situe à distance du substrat, afin de réduire le nombre de nettoyages des masques ou même leur remplacement dû au contact avec la résine. La technique de proximité a également été abandonnée à cause de la diffraction de type Fresnel limitant la résolution des motifs lorsque l'espace entre le masque et le substrat devient trop important.

La lithographie par projection a alors été développée dans les années 90 [2]. Par cette technique, le masque se trouve séparé du substrat par plusieurs centimètres et on utilise un système optique de lentilles pour focaliser l'image du masque sur la résine, comme décrit sur la Figure 1.2.

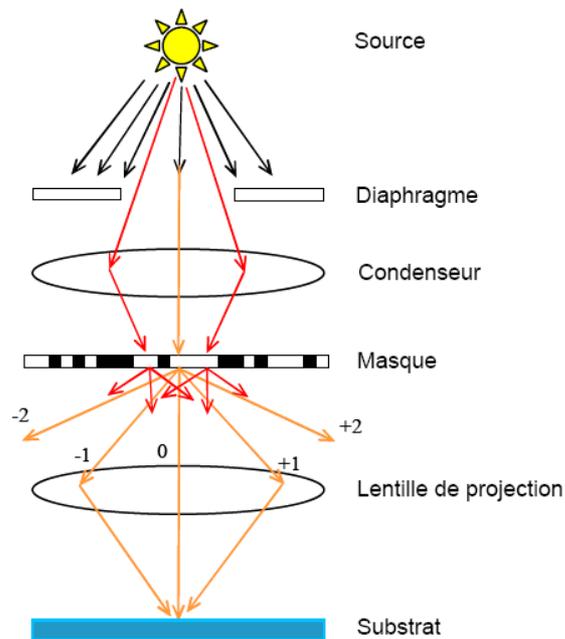


Figure 1.2 : Représentation schématique de la lithographie par projection [3].

Tout d'abord, la lumière, issue de l'outil d'exposition, passe dans le « système d'irradiation » qui est constitué d'un diaphragme et d'un condenseur permettant de mettre en forme le flux incident sur le masque. Ainsi, à la sortie de ce système, le flux peut être de forme annulaire ou ponctuel (monopole, dipôle, quasar...). Les rayons lumineux traversent ensuite un masque contenant les informations à transférer au substrat. Comme les dimensions des motifs présents sur le masque sont faibles par rapport à la longueur d'onde d'irradiation, les rayons lumineux sont diffractés. C'est pourquoi, il est nécessaire de placer à la sortie du masque un système optique dit « de projection » constitué de nombreuses lentilles qui permettent de collecter les ordres de diffraction, et de focaliser le flux lumineux sur le substrat couvert de résine photosensible. Du fait de la présence d'une lentille de réduction dans le système optique, l'image est projetée avec un facteur de réduction quatre à cinq fois plus petit, ce qui assure un meilleur contrôle des dimensions des motifs sur le masque.

L'augmentation du diamètre des plaques de silicium (200 et 300mm), liée à l'envie de multiplier la fabrication des circuits, a accru la difficulté d'avoir un éclairage cohérent sur toute la plaquette. Par conséquent, l'exposition de la totalité d'un substrat s'effectue par expositions successives des différentes parties de ce substrat grâce au balayage d'une cellule élémentaire (répétition ou répétition et balayage) [4]. Les appareils utilisés dans l'industrie portent donc le nom de photo-répéteurs (ou scanners en anglais).

2.3 Résolution du procédé lithographique

La résolution est la capacité à résoudre le motif de plus petite dimension dans un film de résine. Elle peut être influencée par deux composants principaux du procédé lithographique :

- l’outil d’exposition : purement optique, dépendant de la longueur d’onde, de la cohérence partielle du système et de son ouverture numérique.
- la résine : liée à sa formulation (transparence à la longueur d’onde, dimension des molécules), ainsi qu’aux paramètres thermiques du procédé (température, temps de recuit...).

La longueur d’onde d’irradiation et l’ouverture numérique (NA pour Numerical Aperture en anglais) de la lentille de projection sont les paramètres les plus importants du système optique. Pour obtenir une image correcte du masque sur le substrat, la lentille doit au moins collecter l’ordre 0 (qui correspond à la lumière non diffractée) et un des ordres supérieurs (porteurs de l’information des motifs du masque), illustrés sur la Figure 1.2. Le plus petit motif imprimable peut être obtenu dans le cas où l’ordre 0 est situé au centre de la lentille et où les ordres ± 1 sont situés exactement en bord de lentille. La résolution d’un système optique par projection est donnée par l’équation (1) de Rayleigh, développée pour l’optique focalisante, et correspond à la distance minimale séparant deux trous au niveau du masque pour laquelle les images de ces trous sont distinctes :

$$R = k \frac{\lambda}{NA} \quad (1)$$

où R est la résolution, λ est la longueur d’onde d’irradiation, NA est l’ouverture numérique du système et k est une constante comprise entre 0,6 et 0,8, liée aux caractéristiques du système et du procédé lithographique (résine, développement, recuits,...).

L’ouverture numérique dépend du diamètre de la lentille de projection et est déterminée pour une distance donnée entre le masque et la lentille, de telle sorte qu’un maximum de rayons incidents diffractés soient collectés. Ainsi, l’équation (2) définit l’ouverture numérique :

$$NA = n \sin(\alpha) \quad (2)$$

où α est l'angle maximum d'ouverture de l'objectif et n est l'indice de réfraction du milieu où se trouve le système optique.

Selon la relation (1), la résolution peut donc être améliorée en diminuant la longueur d'onde d'exposition ou en utilisant des systèmes optiques à forte ouverture numérique. Le développement de nouveaux outils d'exposition fonctionnant à des plus petites longueurs d'onde et utilisant des lentilles plus larges affecte toutefois la profondeur de champ.

La *profondeur de champ* (Depth of Focus, DOF en anglais) en photolithographie est la distance autour du plan focal image où l'image du masque transférée à la résine reste correctement définie. Elle peut être représentée en fonction de la longueur d'onde λ et de l'ouverture numérique NA :

$$DOF = k \frac{\lambda}{NA^2} \quad (3)$$

Cette relation est utilisée pour évaluer le domaine de position du substrat pour lequel le procédé lithographique donne des dimensions de motifs imprimés comparables, $\pm 10\%$ d'erreur, à la dimension des motifs sur le masque. Le profil des motifs obtenus expérimentalement (Figure 1.3) permettra d'ajuster ce domaine de position du substrat.

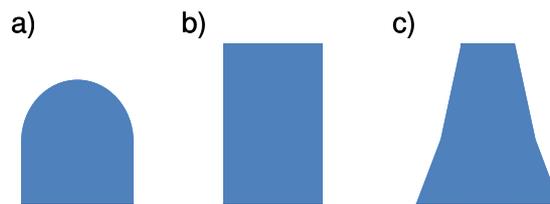


Figure 1.3 : Profils des motifs illustrant l'effet de défocalisation : a) plan focal en-dessous de la couche de résine ; b) plan focal dans la couche de résine ; c) plan focal au-dessus de la couche de résine [5].

Pour pouvoir augmenter l'intégration des circuits, les outils d'exposition doivent permettre la réalisation d'un procédé menant à une résolution minimale et pouvant opérer à une profondeur de champ maximale. Le fait d'avoir une profondeur de champ élevée permet de limiter l'influence de certaines instabilités liées au système d'irradiation ou de défauts comme la planéité de la plaque, la topographie présente sur la plaque, ou encore les variations

locales d'épaisseur des différentes couches. Cependant, la diminution de la résolution et l'augmentation de la profondeur de champ sont deux objectifs contradictoires. Selon l'équation (1), pour améliorer la résolution, il faut soit augmenter l'ouverture numérique soit diminuer la longueur d'onde d'irradiation. Dans ces conditions, selon la relation (3), on diminue la profondeur de champ. Toutefois, la profondeur de champ est plus sensible à la variation d'ouverture numérique qu'à la variation de la longueur d'onde. Ainsi, pour améliorer la résolution, la solution adoptée en lithographie est de diminuer la longueur d'onde employée.

Les équations présentées ci-dessus ne permettent toutefois pas de déterminer la résolution finale des motifs pour un procédé donné, mais aident à évaluer l'influence des paramètres des outils d'exposition. Ces formules ne concernent en effet que la qualité de l'image aérienne projetée sur le substrat.

L'image aérienne d'un outil d'exposition est la répartition spatiale de l'intensité lumineuse correspondant à l'image du masque (motifs en deux dimensions) projetée sur la résine photosensible. Dans le cas des motifs périodiques (réseau de lignes et d'espaces) de dimension de l'ordre de la longueur d'onde d'irradiation, le profil de l'intensité lumineuse obtenu dans le plan perpendiculaire aux motifs est une sinusoïde.

De plus, la lumière traversant le masque est diffractée selon plusieurs directions (Figure 1.2). L'intensité lumineuse présente donc une série de maxima et de minima à des angles parfaitement définis. La diminution de la période du réseau, donc de la dimension des motifs, s'accompagne de l'augmentation des angles de diffraction. Ainsi, l'image aérienne au niveau du substrat est formée par interférence des ordres de diffraction collectés et transmis par la lentille de projection (Figure 1.4). L'image formée est idéale (identique à celle du masque) si tous les ordres de diffraction participent à la formation de l'image.

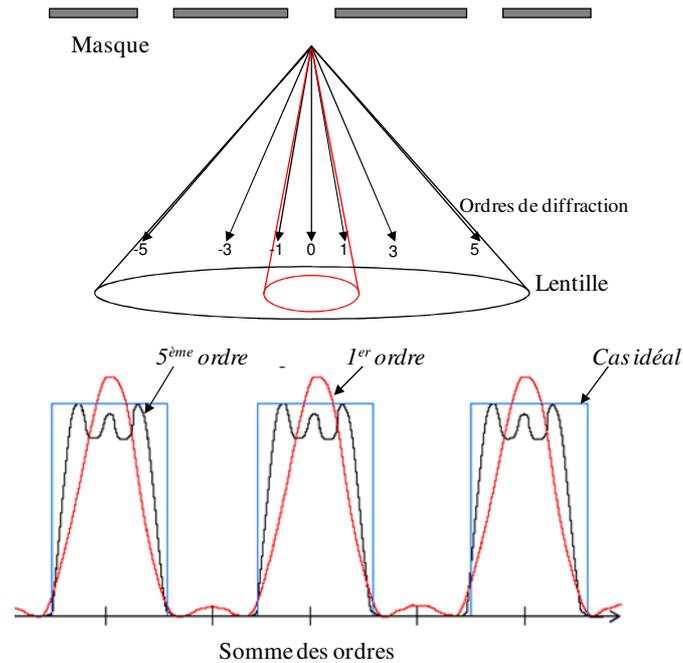


Figure 1.4 : Représentation de l'image aérienne en fonction des ordres collectés par la lentille de projection.

Par ailleurs, la dimension finie des lentilles de projection et donc l'ouverture numérique entraînent la perte d'une partie de l'information. L'image du masque au travers du système de projection présente alors une intensité dégradée par rapport au cas idéal. Toutefois, l'essentiel de l'information créant l'image est contenu dans les premiers ordres de diffraction (périodicité, densité). Les performances d'un outil d'exposition dépendent ainsi de sa capacité à collecter au moins deux ordres de diffraction interférant dans le plan image.

En conclusion, la solution choisie par les lithographes pour augmenter la résolution d'un procédé était de diminuer sa longueur d'onde plutôt que d'augmenter son ouverture numérique afin de préserver sa profondeur de champ. Ce raisonnement a été à l'origine des évolutions successives de la lithographie, qui est passée de 365nm, à 248nm puis à 193nm. Les générations de systèmes optiques fonctionnant avec 157nm ont posé de trop nombreux problèmes, ce qui a mené à revenir à l'utilisation des photo-répéteurs 193nm. Une des solutions les plus prometteuses aujourd'hui pour succéder aux photo-répéteurs 193nm est la lithographie 193nm "par immersion". En restant, cette fois-ci, à longueur d'onde constante et en ajoutant un liquide d'indice de réfraction supérieur à celui de l'air (par exemple l'eau) entre la dernière lentille de projection et le substrat, cette technique permet d'atteindre des ouvertures numériques supérieures à 1 et donc, d'améliorer encore la résolution.

2.4 Interférométrie 193nm

L'utilisation d'un interféromètre présente de nombreux avantages pour l'étude des résines photolithographiques. Un tel outil d'exposition est disponible au CEA LETI et permet d'effectuer des travaux au stade de développement, sans avoir de contraintes liées aux risques de contamination comme c'est le cas sur l'appareillage, coûteux, utilisé dans l'industrie. L'interférométrie permet d'obtenir une importante densité de motifs sur de grands champs d'exposition. Grâce à un large espace dans lequel les franges d'interférences sont obtenues, la profondeur de champ est très grande. Le montage d'interféromètre à réseaux est inspiré du montage, réalisé par A. Yen, ayant deux réseaux infinis (Figure 1.5).

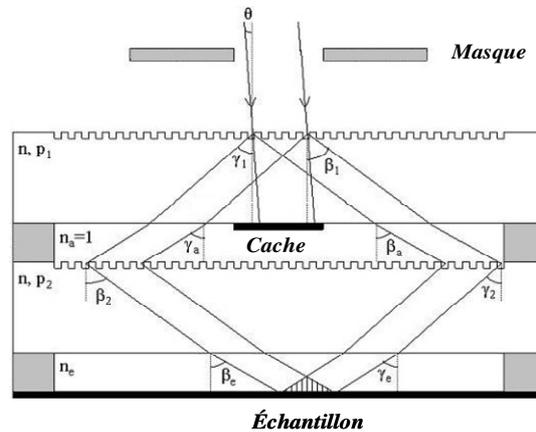


Figure 1.5 : Schéma de l'interféromètre à deux réseaux [6].

Il utilise une surface absorbante en tant que cache au centre de la face située sous le premier niveau de réseau pour atténuer l'ordre 0 de diffraction.

L'interféromètre du CEA LETI comporte trois réseaux de taille réduite (de l'ordre du millimètre), interchangeables pour pouvoir imprimer différentes tailles de motifs. Le pas théorique (P) des motifs obtenus est donné alors par :

$$P = \frac{1}{2} \left(\frac{2}{P_2} - \frac{1}{P_1} \right)^{-1} \quad (4)$$

où P_1 et P_2 sont les pas respectifs du premier et du second réseau.

Dans ce cas, la dimension de la ligne imprimée CD (Critical Dimension en anglais) est :

$$CD = \frac{P}{2} \quad (5)$$

Cependant, étant donnée la construction expérimentale de l'appareil, certaines faiblesses résident dans le montage : les réseaux ainsi que le chemin optique nécessitent un réglage fin. La source laser, en terme d'uniformité du faisceau et de stabilité en puissance, est à l'origine de résultats lithographiques variables. Néanmoins, l'interférométrie permet d'étudier la résolution ultime des résines.

2.5 Sources d'irradiation

Aujourd'hui, les lasers fournissent, dans l'ultraviolet, une longueur d'onde de 193nm qui permet de graver des motifs d'environ 100nm et même des motifs qui sont bien en dessous de longueur d'onde utilisée à l'aide de techniques d'amélioration de la résolution.

En général, il existe deux catégories de sources d'irradiation selon leur longueur d'onde :

- ultraviolets moyens et proches ($\lambda > 300\text{nm}$)
- ultraviolets profonds ou DUV (de l'anglais "Deep UV") ($\lambda < 300\text{nm}$)

Les UV moyens sont fournis par des lampes à vapeur de mercure qui émettent un spectre caractéristique après décharge d'un arc électrique. Dans la gamme des longueurs d'ondes 350-450nm, trois raies d'émission sont particulièrement intenses : la raie I (365nm), la raie H (405nm) et la raie G (436nm). Après sélection par un filtre, ces raies sont utilisées comme rayonnement monochromatique des photo-répéteurs.

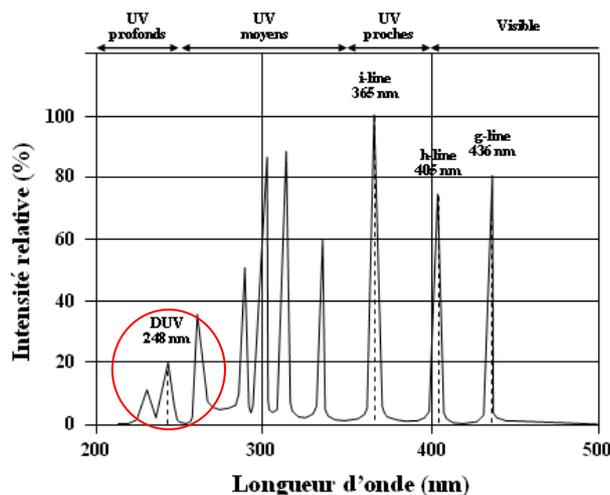


Figure 1.6 : Spectre d'émission d'une lampe à vapeur de mercure.

Les UV profonds sont à base de lasers à excimère. Ce passage à l'utilisation des lasers est dû à la faible puissance lumineuse des lampes à vapeur (Figure 1.6). Les excimères sont des molécules de type RX où R est un atome de gaz rare : Ar, Kr, Xe et X est un atome d'halogène : F, Br, Cl. De telles molécules ont la particularité d'avoir des états excités relativement stables comparés à leur état fondamental [7]. Si le passage au niveau excité se réalise plus vite que la durée de vie de l'excimère, le retour à l'état non excité peut s'accompagner d'une émission laser. Les longueurs d'onde les plus utilisées sont celles des lasers de type Krypton-Fluor (KrF) qui émettent à 248nm et les lasers de type Argon-Fluor (ArF) qui émettent à 193nm.

Sur la Figure 1.7 nous pouvons observer l'évolution de la longueur d'onde utilisée pour la lithographie optique, ainsi que les nœuds technologiques successifs. Le changement de longueur d'onde utilisée dans la lithographie a permis une réduction d'environ 20 % de la résolution.

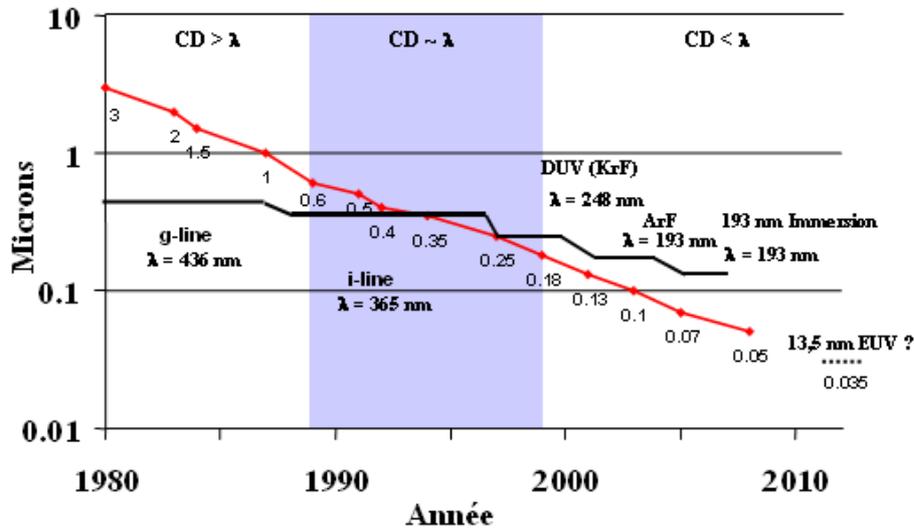


Figure 1.7 : Evolution de la longueur d'onde et des nœuds technologiques au fil des années.

La diminution de la longueur d'onde utilisée a entraîné une augmentation de l'énergie des photons émis par les sources lumineuses utilisées. Depuis le passage de $\lambda = 365$ à 248 nm, l'énergie d'un photon émis a dépassé l'énergie de liaison d'une liaison carbone-carbone ($3,6\text{eV}$). De plus, pour une même dose d'exposition, exprimée généralement en J/cm^2 , on a divisé le nombre de photons par 2 en passant d'un rayonnement en UV proches aux UV profonds. Ceci a eu une influence sur la nature des résines utilisées en lithographie. La réduction de la longueur d'onde s'accompagne souvent d'une réduction de la transparence de la matière. De ce fait, les matériaux à partir desquels sont fabriqués les lentilles ont dû être changés lors du passage de la longueur d'onde de l'i-line à celle de l'ArF. Le matériau de type CaF_2 a été remplacé par le quartz. De plus, en-dessous de 193 nm, l'air, qui est le milieu de propagation de la lumière, devient à son tour absorbant. Les contraintes liées au changement de longueur d'onde sont repoussées au maximum dans le temps afin d'éviter le changement complet des composants lithographiques participant à la fabrication microélectronique (les sources lumineuses, les masques, les systèmes optiques et les résines pour la lithographie).

3. Résines photosensibles pour la photolithographie

Les résines photosensibles jouent un rôle important en photolithographie. Une résine performante doit être capable de générer le transfert des motifs dessinés sur le masque vers le film de résine et, par la suite, de protéger les zones du substrat qu'elle recouvre. Le terme

anglais "photoresist" souligne bien le double rôle des résines utilisées en lithographie : elles doivent non seulement être photosensibles à la longueur d'exposition mais également résistantes à la gravure.

3.1 Composition d'une résine

Une résine photosensible est constituée de plusieurs composés. La formulation générale contient alors :

- Un solvant qui est choisi en fonction de sa capacité à dissoudre tous les composants de la résine. Il donne à la solution les propriétés filmogènes nécessaires pour une répartition homogène de la résine sur le substrat. Après dépôt de la résine, il est éliminé par évaporation pendant le recuit (d'où l'importance de sa température d'ébullition) et n'intervient donc plus par la suite dans le procédé lithographique. Le solvant représente environ 90% du poids total de la solution initiale de résine.
- Un polymère (ou matrice polymère) qui constitue le squelette de la résine. Il est présent à plus de 90% de la fraction solide de la solution de résine. Le polymère doit présenter des qualités pour les étapes post-lithographiques telles que la transparence, la résistance à la gravure et la stabilité thermique.
- Un composé photosensible à la longueur d'onde d'exposition. Sa photo-transformation va induire une transformation de la matrice polymère dans les zones exposées, modifiant la solubilité de la matrice polymère dans le développeur. Le composé est présent en faible quantité (environ 2 à 6% de la fraction solide de la solution).
- Divers additifs. Les résines photosensibles commerciales possèdent de nombreux additifs présents en très faibles quantités, permettant d'améliorer les propriétés filmogènes de la résine, l'adhérence du film de résine sur le substrat, ou de modifier les propriétés optiques de la résine (colorants).

3.2 Historique des résines

Le développement des résines photosensibles est lié à l'invention de la photographie au 19^{ème} siècle [8]. Dans les années 1826, Nicéphore Niepce réalise ses photographies à partir de Bitume de Judée, un hydrocarbure qui réticule lors de son exposition à la lumière. Les zones non exposées sont ensuite dissoutes et le transfert de l'image sur de la pierre, du cuivre ou de l'étain est effectué par traitement avec un acide. Cette technique est une analogie exacte du procédé utilisé dans la fabrication des dispositifs microélectroniques d'aujourd'hui.

Depuis, les matériaux photosensibles ont beaucoup été développés afin d'améliorer leur sensibilité. Les gélatines bichromatées ont été utilisées au milieu du 19^{ème} siècle et les premières ont été industrialisées au début du 20^{ème} siècle pour la fabrication de circuits intégrés. Ces matériaux n'avaient pas la résistance nécessaire à la gravure chimique post-lithographique et il a fallu trouver de nouveaux matériaux capables de répondre à toutes les exigences du procédé de fabrication. Par la suite, les gélatines bichromatées ont été remplacées par les caoutchoucs synthétiques. Des produits photo-actifs (diazotures), mélangés aux caoutchoucs synthétiques de faibles masses, ont permis la réticulation des résines suite à l'exposition à la lumière. La résine KTRF ("Kodak Thin Film Resist") a été la première à être utilisée, de 1950 à 1970, pour la production de circuits intégrés. Un diazoture absorbant à 365 nm permettait la réticulation radicalaire photo-induite du poly(cis-isoprène) cyclisé comportant des doubles liaisons. Ces matériaux photosensibles avaient une limite de résolution de motifs inférieure à 2 microns. Le développement s'effectuait dans un solvant organique, ce qui provoquait le gonflement des motifs de petites tailles.

Ainsi, le concept d'utilisation d'un mélange de deux composants, une matrice et un produit photo-actif, a permis le développement des résines « Novolac » (littéralement "nouvelle résine"). En s'inspirant de la technologie des colorants azoïques, Oscar Süß combine une résine phénolique synthétique avec de la Diazonaphtoquinone (DNQ) (Figure 1.8). Avant exposition, la DNQ empêche la dissolution du poly(phénol) mais dès l'irradiation dans l'ultraviolet, la DNQ se réarrange et réagit avec l'eau, produisant de l'acide carboxylique qui solubilise le poly(phénol) dans le développeur aqueux basique.

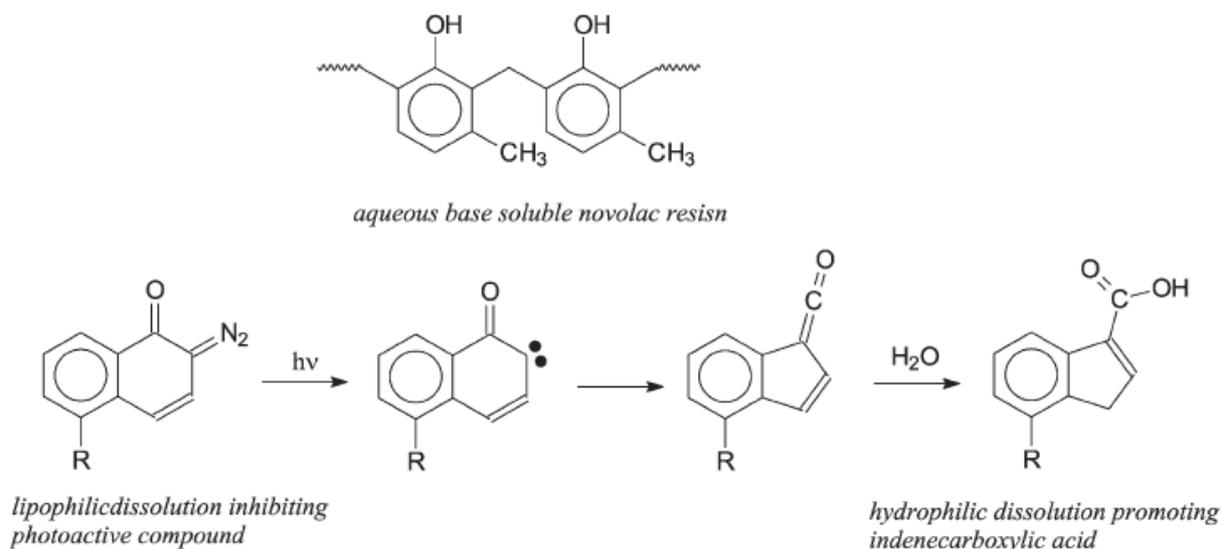


Figure 1.8 : Formule chimique de la résine Novolac et de l'inhibiteur de dissolution, la DNQ [9].

En utilisant l'isomère 1-oxo-2-diazonaphtoquinon-4-arylsulfonate à la place du 1-oxo-2-diazonaphtoquinon-6-arylsulfonate, l'absorbance du composé photo-actif a été améliorée et sa photolyse permet d'aboutir à un acide sulfonique plus soluble dans l'eau que la DNQ. De plus, la résistance à la gravure de la résine Novolac est attribuée à la présence de cycles phénoliques, riches en atomes de carbone et en insaturations. Les résines à base de ce type de matériaux ont eu un succès colossal, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs [10].

3.3 Tonalité des résines

D'après le paragraphe précédent, on distingue deux types de phénomènes provoqués par l'interaction des matériaux photosensibles avec la lumière. Il s'agit de réactions de modifications photo-induites qui peuvent rendre la résine soluble ou insoluble. C'est pourquoi les résines sont classées en deux catégories :

- les résines positives, dont les zones exposées deviennent solubles dans le développeur. Dans ce cas, nous avons une reproduction identique des structures dessinées sur le masque,
- les résines négatives, dont les zones exposées sont rendues insolubles dans le développeur. L'image transférée à la résine est alors inversée par rapport au dessin du masque (Figure 1.1).

Le choix de la tonalité d'une résine pour un procédé lithographique dépend de la géométrie des structures à transférer en raison des contraintes optiques du masque. Les résines positives sont les plus utilisées en microélectronique (environ 90%).

3.4 Photosensibilité d'une résine

La photosensibilité (ou sensibilité) d'une résine est l'énergie par unité de surface (ou dose D) qu'il faut fournir pour obtenir, après développement, un transfert de l'image du masque vers la résine (relation (6)). Plus la résine est photosensible, moins il y a besoin d'apporter d'énergie pour obtenir une image.

$$D = \frac{\text{Energie incidente}(mJ)}{\text{Surface exposée}(cm^2)} \quad (6)$$

La dose d'exposition dépend de la taille et de la géométrie des motifs (la dimension) ainsi que de l'image globale du masque (motifs isolés ou réseaux denses). Pour estimer la photosensibilité, on se réfère à la dose nécessaire pour développer entièrement la couche de résine. Cette valeur de D_0 permet alors de comparer la photosensibilité des différentes résines. La dose d'exposition optimale correspond à la dose nécessaire pour imprimer les motifs du masque à la taille prévue.

3.5 Contraste

Le profil de l'intensité lumineuse qui atteint la résine définit l'image aérienne. Pour récupérer la perte d'information due aux ordres de diffraction non collectés par la lentille de projection (Figure 1.2), les résines doivent avoir un comportement à seuil, c'est-à-dire les réactions chimiques doivent s'amorcer à partir d'une énergie incidente précise. La sensibilité de la résine, dans le cas des résines positives, est définie par la quantité d'énergie grâce à laquelle la résine peut se développer jusqu'au substrat avec une perte d'épaisseur minimale dans les zones non exposées. L'épaisseur exposée de la résine, qui pourra par la suite être développée, peut être représentée en fonction de l'énergie d'exposition (en échelle

logarithmique). Le contraste (γ) de la résine est alors défini comme la pente de la courbe (Figure 1.9).

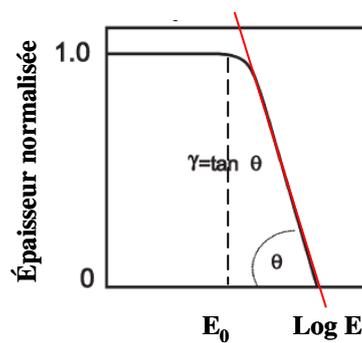


Figure 1.9 : *Courbe de contraste.*

Pour des raisons de procédé, les motifs que l'on désire réaliser doivent être les plus verticaux possibles pour permettre la définition nette des zones destinées aux étapes post-lithographiques, comme la gravure ou l'implantation d'ions, et celle qui doivent être protégées par la résine. Afin d'obtenir une meilleure reproduction des motifs du masque dans le film, il faut que les résines photosensibles exposées aient le meilleur contraste possible (valeur de contraste élevée) donc que la pente de la courbe de contraste soit la plus droite possible. La valeur du contraste dépend également des conditions thermiques appliquées au cours du procédé lithographique.

4. Résines à amplification chimique

Le concept d'amplification chimique a été proposé par Ito, Willson et Fréchet en 1982 [11, 12, 13] pour surmonter les limites, en terme de sensibilité de résines, liées à l'utilisation de longueurs d'onde de plus en plus petites. En effet, pour des doses d'exposition constantes, la quantité de photons disponibles pour induire des modifications chimiques diminue avec la longueur d'onde et la photosensibilité des résines devient insuffisante. A partir de la lithographie 248 nm, la plupart des résines utilisées par l'industrie microélectronique ont été à amplification chimique de tonalité positive.

Typiquement, les résines à base de DNQ, évoqué dans le paragraphe 3.2, ont besoin de plusieurs photons (trois ou cinq) pour amorcer la transformation chimique de la résine. Dans

les résines à amplification chimique (“Chemically Amplified Resists” ou CAR), un catalyseur est généré lors de l’étape d’irradiation et va ensuite déclencher une cascade de réactions chimiques rendant la résine soluble dans le développeur. Ce concept repose sur le fait qu’un photon peut engendrer plusieurs évènements chimiques, ce qui permet d’améliorer la sensibilité de la résine.

Les résines à amplification chimique utilisées en lithographie 193nm se composent, en plus du polymère de base, d’un photogénérateur d’acide PAG (Photoacid generator en anglais) qui libère un acide sous exposition UV et permet la transformation chimique de la résine.

Dans le cadre de cette étude nous nous sommes particulièrement intéressés aux résines de tonalité positive, indiquées pour les dimensions critiques. Les paragraphes suivants décriront la composition et les propriétés des résines photosensibles dites « à amplification chimique » de tonalité positive utilisées en lithographie 193nm.

4.1 Principe réactionnel d’amplification chimique

Lorsque la résine a été exposée, le photogénérateur d’acide (PAG) est activé et libère un acide fort dans les zones exposées, créant une image latente du masque dans la résine (Figure 1.10, a)). Cependant, aucun changement en terme de dissolution de la résine n’a lieu. La matrice polymère d’une résine à amplification chimique positive est composée de molécules possédant des groupements inhibiteurs de dissolution, appelés groupements protecteurs (hydrophobes).

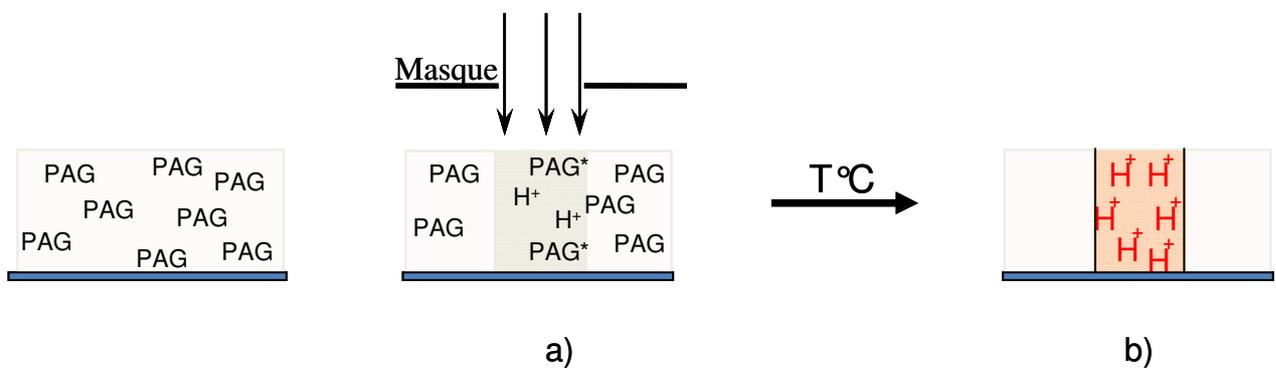


Figure 1.10 : a) Formation de l’image latente dans une résine à amplification chimique, b) déprotection de la résine suite à l’amplification d’acide.

C'est au cours d'une seconde étape d'activation thermique que l'acide va réagir avec les groupements inhibiteurs de dissolution pour cliver les groupements protecteurs. Cette réaction produit un polymère contenant des groupements OH (hydrophiles), une molécule d'acide (H^+) et un sous-produit. En résultat, on peut dire que la matrice polymère est déprotégée et la résine dans les zones exposées devient soluble dans un développeur aqueux basique (Figure 1.10, b)).

La réaction de déprotection de la matrice polymère est une réaction catalytique. En effet, les groupements protecteurs réagissent chimiquement avec l'acide et une nouvelle molécule d'acide est régénérée en fin de réaction de déprotection. Ainsi, un nouvel acide est capable de générer une nouvelle déprotection après sa diffusion dans la résine. Ce mécanisme est appelé amplification chimique, bien que la concentration d'acide soit constante au cours de la réaction car une molécule déprotégée consomme et régénère une molécule d'acide simultanément (Figure 1.11).

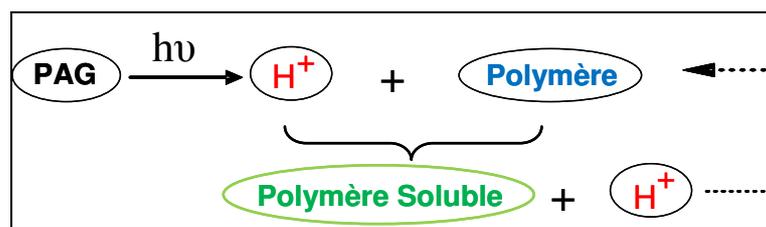


Figure 1.11 : Représentation schématique de l'amplification chimique.

Ainsi, les résines à amplification chimique sont une solution remarquable pour les technologies actuelles grâce à leur sensibilité améliorée. L'utilisation de ces résines nécessite un compromis entre résolution et sensibilité car la diffusion de l'acide photogénéré au cours de la réaction de déprotection est aléatoire. La probabilité de diffusion de l'acide des zones exposées vers les zones non exposées défavorise le contraste et nécessite d'opérer dans des conditions particulières.

4.2 Formulation des résines à amplification chimique 193nm

Dans ce paragraphe, nous allons détailler les différents constituants des résines à amplification chimique de tonalité positive utilisées en lithographie 193 nm afin d'obtenir une résine à haute performance.

De la même manière que l'évolution des résines Novolac vers un polymère phénolique, la chimie des résines a également dû être modifiée lors du passage à la lithographie 193 nm. En effet, le poly(hydroxystyrène), couramment utilisé comme polymère de base dans la lithographie 248nm, est opaque à un rayonnement à 193 nm (Figure 1.12) ce qui empêche son utilisation en lithographie ArF.

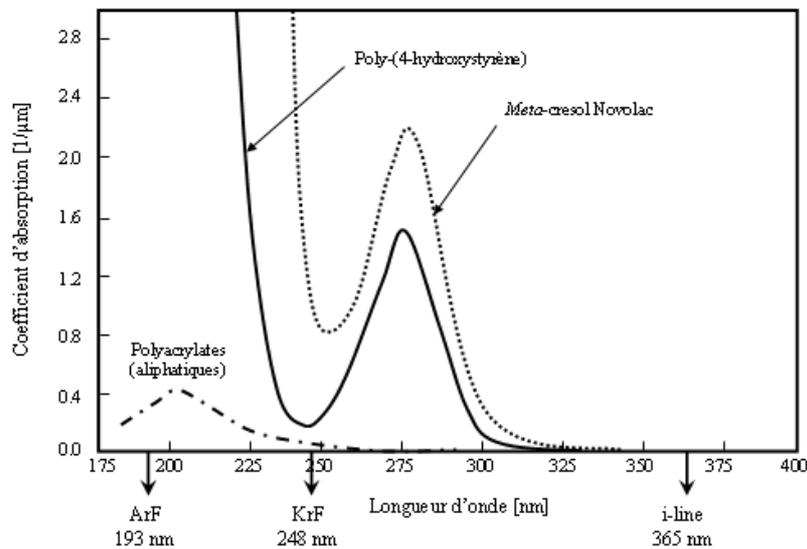


Figure 1.12 : Spectre d'absorbance de la résine Novolac, du poly(hydroxystyrène) et des poly(acrylates) à 193, 248 et 365 nm.

Néanmoins, le principe de déprotection catalysée par un acide photogénéré reste applicable pour la nouvelle génération de résines. Le PAG ainsi que le polymère doivent être conçus sur mesure pour correspondre aux normes fixées par la génération précédente : une couche unique résistante à la gravure plasma, développable dans un développeur aqueux basique et avec de bonnes propriétés lithographiques (résolution, sensibilité, adhésion au substrat, transparence, résistance à la gravure). Pour satisfaire simultanément tous ces critères,

la seule possibilité est d'utiliser des matrices polymères à base des co- ou ter-polymères (voir tétra-polymères), où chaque bloc répond à une fonction recherchée.

4.2.1 Polymères utilisés en résines positives 193 nm

Les polymères acryliques ont été les plus étudiés pour entrer dans la composition des nouvelles résines. Grâce à leur transparence à 193 nm, ils constituaient déjà certaines résines 248nm. La facilité de synthèse et l'accessibilité de large gamme de monomères offre un choix important dans les propriétés que l'on souhaite donner au polymère et, par conséquent, dans la formulation des résines 193 nm. La polymérisation de monomères de nature chimiques différentes permet alors de réunir toutes les caractéristiques requises, comme la déprotection catalysée par un ester d'acide méthacrylique permettant le développement dans un développeur aqueux basique [14], la résistance à la gravure et la transparence des polymères acryliques grâce aux groupements alicycliques [15, 16].

Les travaux de R. Kunz en 1993 [17] d'IBM ont abouti à la première résine 193 nm de type méthacrylate (Figure 1.13). Cette résine comporte trois monomères différents. Chaque monomère remplit une fonction précise : tenue mécanique, adhérence de la résine au substrat et solubilité du PAG dans la matrice pour le MMA, déprotection catalysée pour le tBuMA et contrôle de la dissolution dans le développeur pour le MAA.

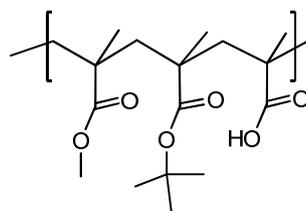


Figure 1.13 : Résine à base de méthacrylate de méthyle, de méthacrylate de tertiobutyle et d'acide méthacrylique (terpolymère MMA/tBuMA/MAA).

Le point manquant de cette résine est la résistance à la gravure nécessaire pour des chimies de plasma agressives. Ainsi, en collaboration avec Fujitsu, IBM a ensuite intégré le méthacrylate d'isobornyle (IBMA), qui peut réagir lors de la réaction d'amplification chimique et aussi apporter de la résistance à la gravure (Figure 1.14).

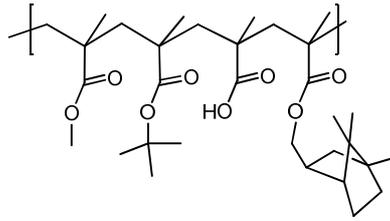


Figure 1.14 : Résine à base de tétrapolymères MMA/tBuMA/MAA/IBMA.

L'équipe de Kaimoto chez Fujitsu [16] a mis en évidence que l'on pouvait utiliser des esters alicycliques de méthacrylates pour augmenter la résistance à la gravure des résines 193 nm. Il propose alors une résine à base de méthacrylate d'adamantyle (pour augmenter la résistance à la gravure) et de méthacrylate portant un groupement lactone pour contrôler la solubilité de la résine. Un exemple d'un tel polymère est présenté sur la Figure 1.15.

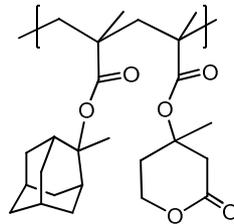


Figure 1.15: Résine à base de copolymère MAMA/MvLMA.

Il s'agit d'une résine AZ/Clariant dont le polymère est un copolymère de méthacrylate de 2-méthyl-2-adamantyle (MAMA) et de méthacrylate de mévalolactone (MvLMA). Pour cette résine, les deux esters peuvent réagir avec l'acide généré par le PAG. La réaction d'amplification chimique avec cette résine est présentée sur la Figure 1.16 :

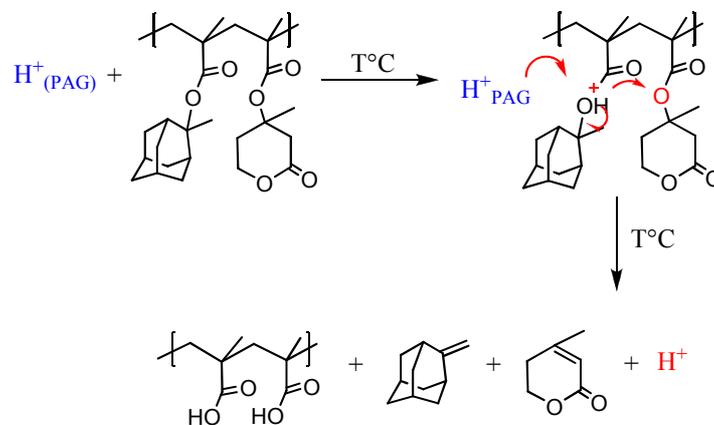


Figure 1.16 : Réaction d'amplification chimique pour la résine 193nm.

Ainsi, de manière générale, une résine 193 nm doit contenir une matrice de polymère de type acrylique ou méthacrylique afin d'être transparente au rayonnement d'irradiation et doit aussi comporter différents groupements (Figure 1.17) :

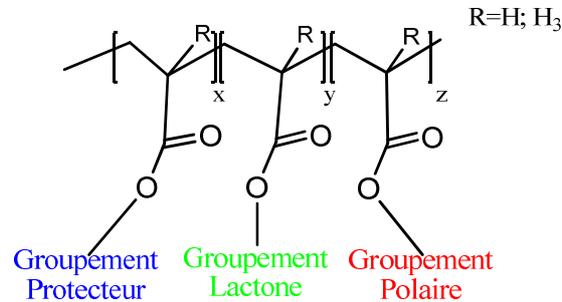


Figure 1.17 : Structure générale d'une résine 193 nm.

- le groupement protecteur qui sert à augmenter la résistance à la gravure et qui est capable de participer à la réaction d'amplification chimique en présence du PAG. Il détermine en même temps la température de recuit après exposition en fonction de l'énergie d'activation de la réaction de déprotection ;
- le groupement lactone sert à augmenter la solubilité de la résine dans le développeur aqueux basique et aide à contrôler la température de transition vitreuse ;
- le groupement polaire permet de contrôler l'adhésion de la résine sur le substrat, la polarité et donc la solubilité du PAG dans le polymère. Il peut aussi améliorer la solubilité de la résine dans le développeur.

4.2.2 Photogénérateurs d'acide

Comme nous l'avons vu ci-dessus, le composé photogénérateur d'acide (PAG) joue un rôle décisif dans le fonctionnement des résines à amplification chimique. La génération d'une seule molécule d'acide permet de déprotéger de l'ordre d'un millier de groupements protecteurs. Les doses d'exposition restent donc raisonnables. Il doit aussi répondre à plusieurs critères :

- Une absorption à la longueur d'onde d'exposition suffisamment élevée pour permettre la photosensibilisation de la résine. Généralement, le PAG est présent en très faible quantité (inférieure à 5%) dans le film de résine car il absorbe la lumière. Si la résine

est trop chargée en PAG, elle va devenir opaque et le profil vertical des motifs se dégradera progressivement.

- Un rendement quantique important lors de la réaction de photogénération d'acide.
- Une grande réactivité avec les groupements protecteurs de la matrice polymère pour augmenter la sensibilité globale de la résine et réduire les doses d'exposition nécessaires.
- Une taille ainsi qu'une longueur de diffusion adaptée, pour un meilleur contrôle de sa migration et de ses propriétés de solubilité dans la matrice polymère.

Les principaux générateurs d'acide peuvent se diviser en deux types : ioniques et non ioniques. Parmi ceux-ci, on trouve en lithographie 193nm les sels d'oniums [18, 19]. Les PAG de type ioniques tels que le triphényl sulfonium ($X=HSbF_6$) et le triphényl sulfonium triflate ($X=CF_3SO_2OH$) sont connus pour leur capacité à générer un acide fort avec un bon rendement quantique. Le mécanisme de génération d'acide est représenté sur la Figure 1.18 :

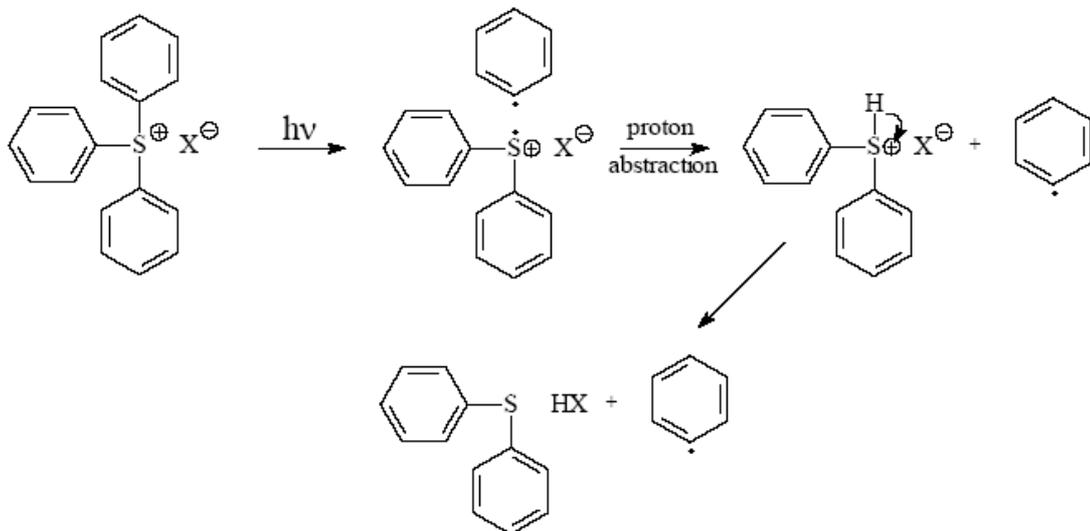


Figure 1.18 : Mécanisme de photolyse des PAG à base de sels de triphényl sulfonium (TPS) [9].

Les PAG, grâce à leurs cycles aromatiques, vont absorber le rayonnement UV auquel ils sont soumis et se dissocier pour donner un acide.

4.2.3 Quencheurs ou Bases

Pendant la réaction d'amplification chimique, l'acide généré peut diffuser plus ou moins loin. Si l'acide a une longueur de diffusion élevée, il pénètre dans la zone non exposée et affecte le contrôle de la résolution du procédé lithographique. Ainsi la dimension et le profil des motifs deviennent incontrôlables. Ceci peut, de plus, créer des volumes de déprotection de taille variable selon la nature de la résine. Ces volumes, possédant des propriétés de dissolution différentes, provoquent des hétérogénéités lors du développement. Une des possibilités pour corriger la migration excessive d'acide est la présence de quencheurs molécules de bases. Quelques exemples rencontrés dans les formulations de résines 193 nm sont donnés sur la Figure 1.19 :

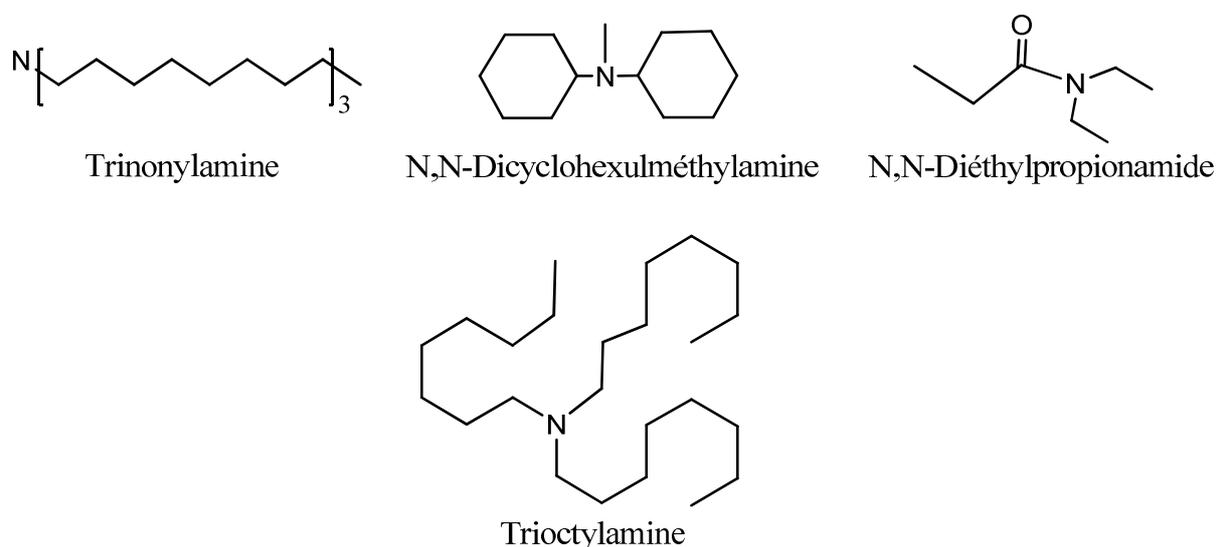


Figure 1.19 : Exemples de bases utilisées dans les formulations de résines 193 nm.

La principale propriété de ces molécules est de réduire la longueur de diffusion de l'acide dans la couche de résine. La quantité de quencheurs d'acide introduite dans la résine influence sa sensibilité. Des doses d'exposition plus importantes sont alors nécessaires pour déprotéger la résine. Pour ne pas avoir d'effet d'inhibition totale du PAG par la présence de quencheurs, de nouvelles molécules, qui perdent leur capacité à capter un proton lorsqu'elles sont irradiées, voir qui produisent un acide, ont été développées [20].

5. Procédé lithographique appliqué aux résines à amplification chimique

Le procédé lithographique correspond à une succession d'étapes élémentaires. Il débute par le conditionnement du substrat et se termine par la révélation de l'image du masque sur le substrat. La chronologie de ces étapes est résumée sur la Figure 1.20 :

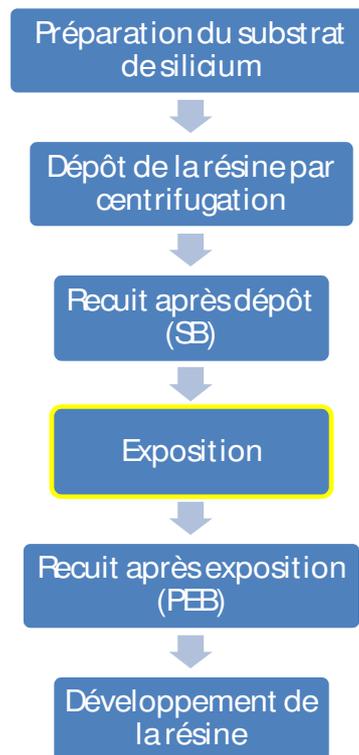


Figure 1.20 : Principales étapes du procédé lithographique.

5.1 Préparation du substrat

Le substrat de silicium ne permet pas une bonne adhésion de la résine organique. La couche d'oxyde natif sur le silicium provoque une adsorption des molécules d'eau qui, après dépôt du film de résine, entraîne une diminution de l'adhérence du polymère. Ainsi, pour améliorer cette propriété, la surface de silicium doit être traitée chimiquement et thermiquement avant de déposer la résine.

La préparation du substrat de silicium se passe en deux temps : une première phase d'étuvage et une seconde correspondant au passage dans une atmosphère contenant des vapeurs à base silane tel que l'hexamethyldisilazane (HMDS) [21] à des températures comprises entre 100°C et 160°C, de manière à augmenter l'hydrophobicité de la surface du substrat.

5.2 Dépôt du film de résine par centrifugation (*Spin Coating*)

Il est possible d'obtenir le film de la résine photosensible grâce au dépôt de quelques millilitres de la solution de résine au centre du substrat, ce dernier étant maintenu par aspiration sur un support. Une couche uniforme est obtenue suite à la rotation de la plaque de substrat. L'épaisseur du film formé (l en nm) dépend de la viscosité de la solution et de la vitesse de rotation du substrat (v en rotations par minute (rpm)) comme le montre l'équation (7) :

$$l = \frac{A}{\sqrt{v}} \quad (7)$$

où A est une constante indépendante de la vitesse de rotation (nm.rpm^{-1}).

La viscosité des résines peut être ajustée grâce à la quantité de solvant pour que la vitesse de rotation se situe dans une gamme de 3000-4000rpm. Le film de résine résultant de ce dépôt est très instable physiquement. Au cours de l'étalement, le solvant présent dans la résine s'évapore en laissant dans le film jusqu'à 20% de volume libre.

5.3 Recuit après dépôt (*Soft Bake*)

Le recuit après dépôt (Soft Bake SB, ou encore dit Post Applied Bake PAB en anglais) a pour but de stabiliser physiquement et de densifier le film de résine en réduisant le volume libre créé lors de l'étape de dépôt ainsi qu'en évaporant le solvant résiduel. Ce recuit

s'effectue sur une plaque chauffante de température bien contrôlée ($\pm 2^\circ\text{C}$) afin d'assurer une uniformité du recuit sur toute la surface du substrat.

Pendant l'étape de couchage par centrifugation, les chaînes de polymère de la résine subissent des contraintes qui provoquent leur orientation et leur étirement de façon radiale sous l'effet de la rotation à grande vitesse. Il est possible de supprimer l'effet de ces contraintes par un recuit thermique à une température proche ou supérieure à la température de transition vitreuse (T_g), température au-dessus de laquelle les chaînes de polymère possèdent une certaine mobilité et peuvent se relaxer. Si une telle stabilisation des chaînes de polymère n'est pas effectuée avant la suite des étapes du procédé lithographique, on risque d'avoir une relaxation des contraintes de manière non contrôlée, ce qui peut engendrer des déformations des motifs de résine après leur génération.

L'évaporation du solvant et la relaxation thermique des chaînes permet de compacter le film de résine, ce qui a une grande influence sur les performances lithographiques d'une résine à amplification chimique. En effet, la diffusion du photo-acide généré dans le film de résine est d'autant plus favorisée que le volume libre est important. Ainsi, la connaissance des températures caractéristiques des polymères (température de transition vitreuse, température de déprotection thermique) permettent d'optimiser les conditions de ce recuit.

5.4 Exposition

Le film de résine est ensuite exposé afin de générer l'image du masque dans la résine. Dans le cas des lithographies 193 nm, comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe 4.1, le PAG réagit avec des photons dans les zones exposées et génère des molécules d'acide [22]. Lors de cette étape d'irradiation, il y a création d'une image latente du masque dans la résine, ou autrement dit, des zones où la résine sera déprotégée. En fonction du type de résine, il est possible de déclencher la déprotection suite à cette étape : il s'agit des résines à faible énergie d'activation.

L'étape d'exposition est une étape mettant en jeu certains phénomènes optiques comme l'apparition *des ondes stationnaires*. Ces ondes peuvent être générées dans le film de résine suite aux interférences résultant d'une interaction entre la lumière incidente et la

lumière réfléchi par le substrat. Les ondes stationnaires induites correspondent à une distribution périodique de l'intensité lumineuse dans l'épaisseur du film de résine (Figure 1.21, a)).

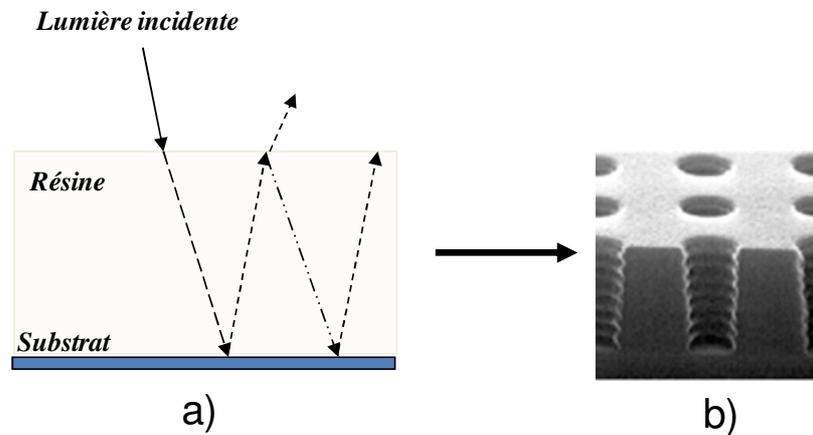


Figure 1.21 : Illustration des ondes stationnaires obtenues lors d'une étape lithographique.

Après développement, le profil des motifs peut avoir une pente de type sinusoidale (Figure 1.21b)). Si la période des ondes incidentes est de λ/n (où λ est la longueur d'onde d'exposition et n est l'indice du milieu), la période des ondes stationnaires sera de $\lambda/2n$.

Ce phénomène peut être corrigé par la présence de couches complémentaires au sommet de la résine, couche désignée sous le terme TARC (pour Top Antireflective Coating), ou entre le substrat et la résine, couche appelée BARC (pour Bottom Antireflective Coating). L'utilisation d'une BARC est la plus fréquente et permet de limiter la réflectivité et les interférences induites dans la résine. La lumière incidente pénètre sans aucune limite dans la résine et est absorbée, à la fin, par le BARC.

5.5 Recuit après exposition (*Post Exposure Bake*)

Le recuit après exposition (Post Exposure Bake PEB en anglais) est une étape essentielle pour les résines à amplification chimique. Suite à la création d'image latente, le recuit de la plaque permet d'activer les espèces catalytiques générées par le PAG et d'amorcer la réaction de déprotection de la matrice polymère, qui permettra le changement de la solubilité de la résine. Ce recuit est également nécessaire pour permettre la diffusion des

molécules acides, ce qui améliore leur réactivité et, par conséquent, l'efficacité de la déprotection dans toute épaisseur de la résine de la zone sélectionnée. Une température adaptée de recuit permet le contrôle de la diffusion latérale de l'acide dans les zones non exposées et donc la sensibilité de la résine. Le choix de cette température dépend des résultats des mesures de la dimension des motifs, leur "critical dimension" (CD), en fonction de la température de recuit après exposition.

De plus, la réaction de déprotection génère un excès de volume libre dans le film de résine, ce qui modifie les conditions de diffusion des molécules au fur et à mesure que la réaction progresse. C'est pourquoi les paramètres de ce recuit doivent être adaptés pour contrôler à la fois les mécanismes de diffusion dans le film et sa densification, en fonction de l'avancement de la réaction chimique.

Le recuit après exposition doit être effectué rapidement après irradiation pour limiter les problèmes de contamination et éviter que l'acide du PAG ne diffuse au delà des zones exposées, ce qui provoquerait un élargissement des tranchées imprimées [23]. A la fin du recuit, la réaction de déprotection est arrêtée par mise en contact de la plaque avec une surface froide. Ainsi, la température et le temps de recuit sont des paramètres clés dans le contrôle des dimensions des motifs imprimés.

5.6 Développement de la résine

L'étape de développement consiste à enlever la résine déprotégée dans les zones irradiées afin de révéler l'image du masque dans la résine. La résine exposée suite à la réaction chimique avec l'acide du PAG contient des groupements OH favorisant sa solubilité dans une solution aqueuse basique (solution du TMAH (Tetramethyl Ammonium Hydroxyde) à 0,05N). Cette solution est versée sur toute la surface du substrat et forme un ménisque uniforme. Le temps de pose du développeur varie de quelques secondes à quelques minutes en fonction de la sélectivité de la résine. Une fois les zones exposées dissoutes, le développeur est éliminé par un rinçage à l'eau ultra pure. Il est possible de renouveler cette procédure afin d'obtenir un meilleur transfert de l'image du masque. Ce procédé est en particulier utilisé si la concentration du développeur est insuffisante. A la fin de cette étape, le substrat est ensuite séché par centrifugation.

6 Profil des motifs et rugosité des lignes

Après le procédé photolithographique, l'image du masque est transférée dans la résine qui sert à son tour de masque de protection pour les étapes post-lithographiques. La résistance à la gravure est un paramètre important des résines pour leur application en microélectronique. La résine doit résister à une attaque plasma suffisamment longtemps pour permettre le transfert des motifs dans le silicium ou dans le masque dur. L'épaisseur de résine ne peut toutefois être trop importante car :

- elle fait augmenter le facteur de forme (rapport hauteur/largeur), ce qui peut provoquer un effondrement ou arrachement des motifs lors du développement à cause des forces capillaires ou des défaillances d'adhésion des motifs ;

- elle fait diminuer la profondeur de champ, qui ne sera peut être plus suffisante pour éviter une distorsion des motifs.

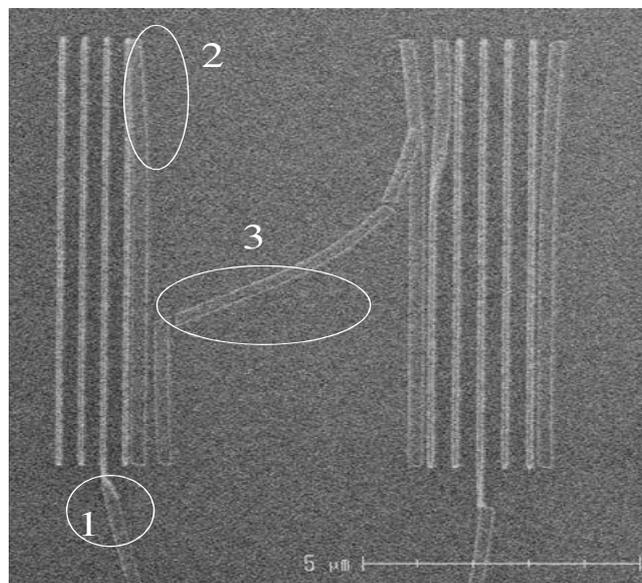


Figure 1.22 : Différentes possibilités de défauts des motifs provoqués par le facteur de forme :
1- motif tombant (pattern collaps) ; 2- motif effondré à l'intérieur du réseau ; 3- motif cassé et décroché.

La Figure 1.22 représente différents défauts apparus lorsque la largeur des motifs est plus fine que leur épaisseur. Les motifs ont alors tendance à s'effondrer. Différents paramètres

du procédé lithographique sont également à l'origine de ce phénomène comme, par exemple, une dose d'exposition trop importante ou une température de recuit après exposition élevée.

Le deuxième point important pour le transfert des motifs dans le substrat pendant la gravure est leur forme. Or, la forme des motifs peut être altérée dans les résines à amplification chimique à cause d'une contamination de la résine par des éléments chimiques, provenant du BARC ou de l'air ambiant, qui neutralisent le catalyseur. Cela peut avoir lieu soit à l'interface entre le silicium et la résine (à cause du BARC), soit à l'interface air/résine (à cause de molécules contaminantes présentes dans l'air ambiant "airborne contamination"). Ce dernier type de contamination provoque une forme en "T" ("T topping") très particulière des motifs pour les résines positives (Figure 1.23).

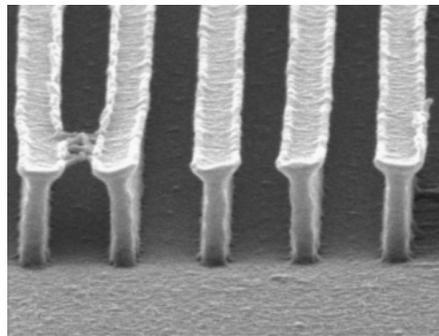


Figure 1.23: Effet de la contamination de la surface de la résine sur la forme des motifs.

Ainsi, les performances lithographiques optimales de résines à amplification chimique dépendent des conditions du procédé lithographique et, plus particulièrement, de leurs capacités à générer des motifs ayant des profils idéaux (Figure 1.24) : des parallélépipèdes de dimensions de plus en plus petites (CD).

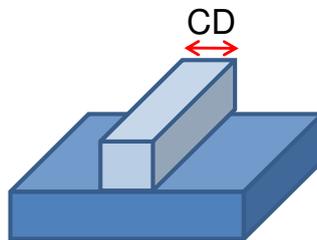


Figure 1.24 : Profil idéal d'un motif.

En effet, pour des raisons de procédé, les motifs que l'on désire réaliser doivent être les plus verticaux possibles. Ceci est particulièrement vrai car la verticalité des flancs permet

d'avoir une coupure nette entre les zones déprotégées pour l'implantation ionique ou la gravure, et les zones intactes protégées par la résine.

L'édition 2001 de la feuille de route de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), qui établit les prévisions sur les spécifications et les objectifs à atteindre pour les nouvelles générations de composants pour l'industrie microélectronique, prend désormais en compte un critère supplémentaire de rugosité des lignes motifs des semi-conducteurs. Actuellement, les meilleures résines photosensibles permettent d'obtenir des motifs dont la rugosité des flancs est de l'ordre de 5 à 7 nm. Cette rugosité génère, entre autres, des problèmes de contrôle de la longueur de grille du transistor, qui peut, par conséquent, induire plusieurs contraintes : l'augmentation de ses courants de fuite, les pertes énergétiques, l'échauffement des dispositifs fabriqués, etc [24-27].

En microélectronique, les rugosités sont souvent évaluées en termes de rugosité de ligne, la LER (Line Edge Roughness) et de variation de la largeur d'une ligne, la LWR (Line Width Roughness). La LER permet de quantifier la déviation classique d'un bord de motif par rapport à la position moyenne de celui-ci, alors que la LWR quantifie les variations de largeur du motif (Figure 1.25).

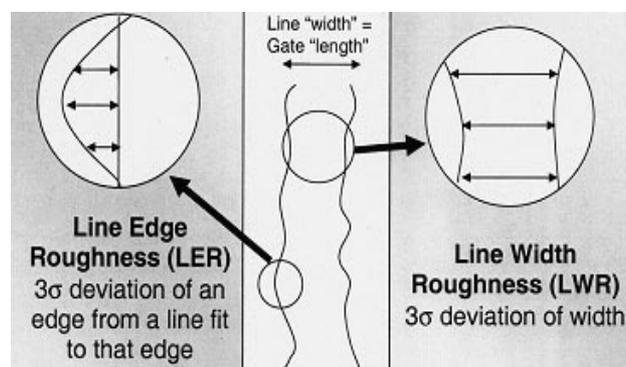


Figure 1.25 : Représentation de la LER et de la LWR. [28].

Selon les prévisions de l'ITRS, les dimensions des motifs deviennent critiques et approchent l'échelle moléculaire. Le contrôle de la rugosité devient donc de plus en plus compliqué et la contribution de chaque étape du procédé sur la valeur finale de LER est d'autant plus difficile à mettre en évidence. La prévision annoncée en termes de LER (3σ) pour 2007 était la valeur de 3nm bien qu'elle ne soit toujours pas atteinte aujourd'hui pour le procédé photolithographique 193nm (Taleau 1, p. 6).

Pour subvenir aux exigences technologiques, il faudra comprendre les mécanismes gouvernant la formation de la LER et déterminer les facteurs pouvant les influencer. Récemment plusieurs groupes de recherche ont étudié l'influence des systèmes d'imagerie et d'exposition, comme la variation de la dose d'exposition [29] et du contraste de l'image aérienne [30-32] sur la valeur de la LER. Egalement, des études orientés matériaux montrent que, la rugosité provient directement de la formulation de la résine et de la présence d'agrégats de polymère [33, 34], de la qualité de diffusion de l'acide [35], de la quantité de quencheur/base [36, 37], sans oublier de l'interaction de la résine avec le développeur [38-40]. Les conditions du procédé lithographique, comme la température et le temps de recuit après exposition, ont été également étudiés [41,42]. En conclusion, aussi bien le procédé lithographique (exposition ou encore recuit) que le résine en soit ont un impacte non négligeable sur la rugosité. Il est donc nécessaire d'étudier chaque facteur séparément afin d'atteindre des valeurs de LER les plus faible possible.

Concernant plus particulièrement les agrégats de polymère, Yoshimura [43] fut le premier à montré que la taille des agrégats et la structure des polymères présents dans la matrice de la résine photosensible influençaient la valeur de la LER. En 1998, Namatsu propose un mécanisme d'apparition de la LER [44] principalement réposé sur la présence des agrégats de polymères dans la résine (Figure 1.27, b)). Ces agrégats seraient extraits de la zone non exposée pendant l'étape de développement. Ainsi, on observe une fluctuation de la ligne du flanc des motifs, directement liée à la taille des agrégats de polymère. Un an plus tard, Yamaguchi complète ce modèle par une simulation du mécanisme d'extraction des agrégats pour les faibles valeurs de LER [33].

La présence des agrégats de polymère est d'autant plus problématique que la longueur de diffusion de l'acide est bien contrôlée [45]. En effet, cette rugosité est liée à la dissolution des parties partiellement exposées en bord de lignes. D'après Yoshizawa, l'importante longueur de diffusion de l'acide élargit aussi la région de transition (Figure 1.27, a)), ce qui diminue la valeur de la LER dans le cas d'une ligne de motif isolée (100nm) et l'accroît quand il s'agit d'un réseau de lignes de motifs (100nm L/S).

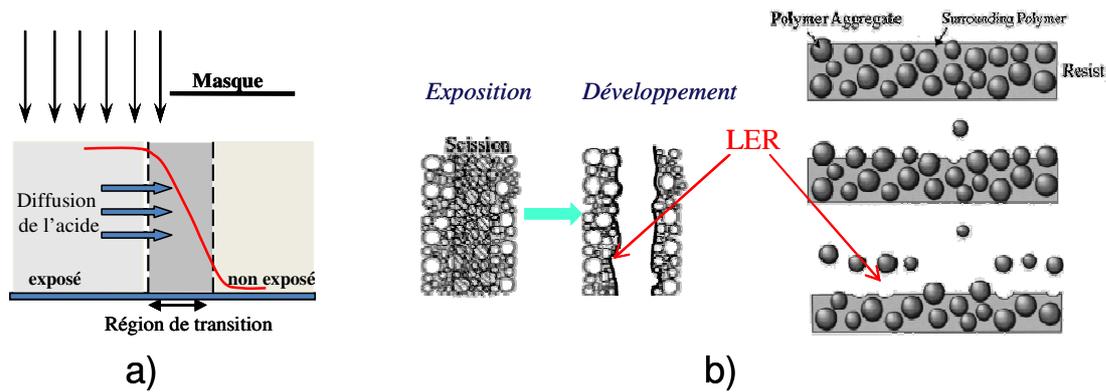


Figure 1.27 : Représentation schématique des possibilités d'apparition de la LER : a) diffusion d'acide non contrôlée, b) mécanisme d'extraction des agrégats.

Ainsi, la taille des polymères utilisés en formulation des résines photosensibles joue probablement un rôle dans la formation de la LER car le rayon de giration des polymères et la rugosité des motifs sont du même ordre de grandeur. Le rayon de giration d'une macromolécule est effectivement un paramètre lié à la longueur des chaînes, typiquement de 2 à 10nm. Ceci peut avoir une influence sur la résolution des résines pour les dimensions des motifs (CD) de quelques dizaines de nanomètre. Dans ce cas, un motif peut donc contenir seulement quelques molécules de polymère. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un bon contrôle de la masse et de la polydispersité des chaînes pour maîtriser la valeur de la LER. Les recherches actuelles montrent que l'utilisation de polymères ayant de faibles masses molaires permet d'améliorer la résolution des motifs et donc la LER. Des nouveaux types de résines appelées « Molecular Glass » ont été développés à base de macromolécules de la taille d'un oligomère [46].

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le procédé de lithographie dans son ensemble, ce qui nous a aussi permis d'insister sur l'importance des résines utilisées lors des différentes étapes du procédé. Les propriétés requises pour les résines destinées à la lithographie optique 193 nm ainsi que leur composition chimique ont été brièvement décrites. Nous avons notamment abordé la nature chimique des polymères, du photogénérateur d'acide et des possibles additifs (quencheurs/base). Nous avons également évoqué l'importance de bien contrôler le profil des motifs imprimés ainsi que leur rugosité apparaissant lors du procédé lithographique. Le but des chapitres suivants (Chapitre 2 et 3) est de synthétiser des polymères modèles, utilisables en tant que matrice de résine photosensible, présentant différentes caractéristiques. Cela permettra de mettre en évidence le rôle de chacune de ces caractéristiques sur les performances lithographiques (CD, profil et LER) des motifs générés (présenté dans le Chapitre 4).

Références

- [1] D.J. Elliott, Integrated circuit fabrication technology. *McGraw-Hill Book Company*, **1982**, 188-189.
- [2] L.F. Thompson, Introduction to Microlithography, *ACS Symposium*, Series 219, **1983**.
- [3] A. Jouve, Limitations des Résines à Amplification Chimique Destinées à la Réalisation du Noeud Technologique 32 nm, Thèse de doctorat, Institut national Polytechnique de Grenoble, **2006**.
- [4] L.F. Thompson, C. Grant Wilson, M.J. Bowden, Introduction to Microlithography, Second Edition, *ACS*, **1994**.
- [5] B.Mortini, Etude des résines photolithographiques positives 193nm à amplification chimique et mise au point de leurs conditions de procédé, Thèse, Université Joseph Fourier-Grenoble 1, **2001**.
- [6] A. Yen, Fabrication of Large-Area 100 nm Period Gratings Using Achromatic Holographic Lithography, Thèse de doctorat, Massachusetts Institute of Technology, **1991**.
- [7] J.J Ewing, *Physics Today* **1978**, 35(5), 32-39.
- [8] C.G. Willson, R.A. Dammel, A. Reiser. *Proc. SPIE* **1997**, 3051, 28.
- [9] H. Ito, Chemical Amplification resists for Microlithography. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 172:37-245.
- [10] A. Reiser, Photoreactive Polymers - The Science and Technology of Resists, *J.Wiley&Sons*, New York, **1989**.
- [11] H. Ito, C.G. Willson, J.M.J. Fréchet, Digest of Technical Papers of 1982 *Symposium on VLSI Technology* **1982**, 86.
- [12] H. Ito, C.G. Willson, *Technical Papers of SPE Regional Technical Conference on Photopolymers* **1982**, 331.
- [13] H. Ito, C.G. Willson. *Polymer Engineering Science* **1983**, 23:1012.
- [14] R. Allen. *Journal Vac. Sci. Tech. B* **1991**, 9 (6), 3357.
- [15] G. Smith et al., *U.S. patent* n° 3779778, **1973**.
- [16] Y. Kaimoto. *Proc. SPIE* **1992**, 1672, 66.
- [17] R. Kunz. *Proc. SPIE* 1993, 1925, 167.
- [18] J.V. Crivello, J.H. Lam. *Journal of Polymer Sci. : Polymer Chem. Ed.* **1979**, 17, 977.
- [19] J.V. Crivllo. *Journal of .Polymer Sci. A*, **1999**, 37, 4241.
- [20] O. Nalamasu *.Journal Vac. Sci. Technol B* **1998**, 16 (6), 3716.
- [21] R. Dammel. *SPIE Press*, **1993**.

- [22] J.L. Dektar, *J. Am. Chem. Soc* **1990**, 112, 6004-6015; J.L. Dektar, *J. Am. Chem. Soc* **1990**, 55,639-647.
- [23] H. Röschert, C. Eckes, H. Endo, Y. Kinoshita, *Proc. SPIE* **1993**, 1925, 14-30.
- [24] T. Chowdhury, H. Bamnolker, R.K.Ch-L. Yang, H-Ch. Lee, Y. Du et al. *Proc. SPIE* **2003**, 5039, 240.
- [25] C.H. Diaz, H.-J. Tao, Y.-C. Ku, A. Yen, K. Young. *IEEE Electron Device Letters*, **2001**, 22, 6. 287–289.
- [26] H.-W. Kim, J.-Y. Lee, J. Shin, S.-G. Woo, H.-K. Cho, J.-T. Moon, *IEEE Transactions on Electron Devices* **2004**, 51, 12, 1984–1988.
- [27] H. Fukutome, Y. Momiyama, T. Kubo, Y. Tagawa, T. Aoyama, H. Arimoto. *IEEE Transactions on Electron Devices* **2006**, 53, 11, 2755–2763; A. Asenov, A.R. Brown, J.H. Davies, S. Kaya, G. Slavcheva, *IEEE Transactions on Electron Devices* **2003**, 50, 5, 1254–1260.
- [28] B. J. Rice et al., ‘‘Effects of processing parameters on line width roughness’’, *Proc. SPIE* **2003**, 5039, 384-392.
- [29] N. Rau, F. Stratton, C. Fiels, T. Ogawa, A. Neureuther, R. Kubena, G. Willson. *Journal Vac. Sci. Technologie B* **1998**, 16, 3784.
- [30] G.M. Schmid, M.D. Stewart, V.K. Singh, C.G. Willson. *Journal Vac. Sci. Tech. B* **2002**, 20, 185
- [31] M.I. Sanchez, W.D. Hinsberg, F.A. Houle, J.A. Hoffnagle, H. Ito, C. Nguyen, *Proc. SPIE*, **1999**, 3678, 160.
- [32] J. Shin, G. Han, Y. Ma, K. Moloni, F. Cerrina, *Journal Vac. Sci. Tech. B* **2001**, 19, 2890.
- [33] T. Yamaguchi, H. Namatsu, M. Nagase, K. Kurihara, Y. Kawai. *Proc. SPIE* **1999**, 3678, 617.
- [34] T. Yamaguchi, H. Namatsu, M. Nagase, K. Yamazaki, K. Kurihara. *Appl. Phys. Lett* **1997**, 71, 2388.
- [35] T. Yoshimura, Y. Nakayama, S. Okazaki, *Journal Vac. Sci. Technol. B* **1992**, 10, 185
- [36] T. Ushirogouchi, K. Asakawa, M. Nakase, A. Hongu. *Proc. SPIE* **1995**, 2438, 160.
- [37] E. Shiobara, D. Kawamura, T. Koibe, S. Mimotogi, T. Azuma, Y. Onishi. *Proc. SPIE* **1998**, 3333, 313.
- [38] L.W. Flanagan, V.K. Singh, C.G. Willson, *Journal Vac. Sci. Technol. B* **1999**, 17, 1371.
- [39] S.D. Burns, A.B. Gardiner, V.J. Krukonis, P.M. Wetmore, J. Lutkenhaus, G.M. Schmid, L.W. Flanagan, C.G. Willson. *Proc. SPIE* **2001**, 4345, 37.
- [40] G.W. Reynolds, J.W. Taylor. *Journal Vac. Sci. Technol.* , 991; 17, 334.
- [41] D. He, F. Cerrina. *Journal Vac Sci. Technol. B* **1998**; 16, 3748. ;.
- [42] H.P Koh, Q.Y. Lin, X. Hu, L. Chan. *Proc. SPIE* **2000**, 3999, 240.
- [43] H. Yoshimura, H. Shiraishi, J. Yamamoto, S. Okazaki, *Japan J ournal Appl. Phys. Part I* **1993**, 32, 6065.

- [44] H. Namatsu, M. Nagase, T. Yamaguchi, K. Kurihara. *Journal Vac. Sci. Technol.B* **1998**, 16(6) 3315.
- [45] M. Yoshizawa, S. Moriya. *Journal Vac.Sci.Tech.B* **2002**, 20(4), 1342.
- [46] G.P. Patsis, *Microelectronic Engineering* **2008**, 85, 949

Chapitre 2

Synthèse de polymères modèles

1 Introduction

Le choix des monomères constituant les polymères utilisés dans les résines photosensibles est fortement lié à l'application en microlithographie. Dans le cadre de cette thèse et du projet ANR NANORUGO, les monomères retenus ont été fournis par la compagnie Rohm and Haas Electronics Materials (RHEM). Les monomères utilisés sont de type méthacrylate, très largement utilisés dans les résines pour la lithographie à 193 nm. Le modèle de la résine photosensible retenu dans le cadre de cette thèse compose d'un polymère à base trois monomères. Chaque monomère a son rôle dans la formulation finale de la résine.

Nous avons donc débuté notre étude par la synthèse de polymères et copolymères modèles par polymérisation radicalaire classique. C'est une technique de polymérisation facile à mettre en œuvre et largement utilisée dans l'industrie de fabrication des résines photosensibles. Cette étude a été effectuée dans le but de comprendre le comportement de chaque type de monomère et d'améliorer la compréhension de la relation entre structure macromoléculaire (composition, masse molaire, indice de polymolécularité,...) et propriétés physico-chimiques des polymères responsables des performances en microlithographie.

Lors de cette première partie, nous avons synthétisé des homo- et co-polymères à base des monomères retenus. Les matériaux ont ensuite été caractérisés par des méthodes analytiques traditionnelles (Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)) et par des analyses thermiques afin de déterminer leurs principales propriétés.

Les résultats ainsi obtenus vont nous fournir des informations sur la réactivité et le comportement en polymérisation de chacun des monomères, informations nécessaires à la maîtrise de la synthèse des terpolymères possédant les caractéristiques physico-chimiques souhaitées (masse molaire, polydispersité des chaînes, composition).

2 Rappels bibliographiques

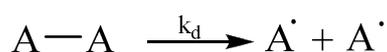
2.1 Polymérisation radicalaire classique

La polymérisation radicalaire [1] est une réaction en chaîne pour laquelle l'espèce active est un radical libre. Cette polymérisation est caractérisée par la présence de quatre étapes distinctes (amorçage, propagation, transfert et terminaison). De nouvelles chaînes apparaissent en permanence, croissent et donnent lieu à une terminaison ou à un transfert, pendant une période correspondant à la durée de vie du centre actif propageant. La vie de ce centre actif peut être très courte par rapport à la durée de la polymérisation (quelques millisecondes vs quelques heures). Un tel déroulement conduit à une grande inhomogénéité du degré de polymérisation des différentes chaînes constituant le milieu réactionnel.

Le mécanisme général de la polymérisation radicalaire classique se déroule selon quatre étapes concomitantes. Il est brièvement décrit ci-après.

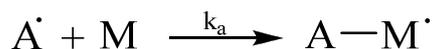
1. Réaction d'amorçage :

Cette réaction se fait par décomposition d'un amorceur radicalaire (constante de vitesse de décomposition k_d) pour donner des radicaux libres primaires (A^\bullet) par rupture homolytique d'une ou plusieurs liaisons covalentes :



Décomposition de l'amorceur radicalaire

Il existe plusieurs types d'amorceurs : les amorceurs thermiques, les amorceurs par oxydo-réduction, les amorceurs par radiations ionisantes. Le radical ainsi formé transfère son excitation à un monomère vinylique (constante de vitesse d'amorçage k_a) pour former le centre actif (M^\bullet) :



Réaction d'addition

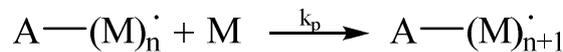
La vitesse de réaction d'amorçage (V_a) dépend de la nature de l'amorceur (k_d). Elle s'exprime par la relation (1) :

$$V_a = 2 f k_d [A^*] \quad (1)$$

où le facteur d'efficacité (f) traduit la probabilité d'amorçage d'un radical issu de la décomposition de l'amorceur. Ce facteur n'est jamais égal à l'unité car une partie des radicaux formés réagissent entre eux. La réaction d'amorçage combine deux étapes et, dans la plupart des polymérisations, la seconde étape (addition du radical primaire sur le monomère) est beaucoup plus rapide que la première.

2. Réaction de propagation :

Le centre actif ainsi formé s'additionne à un autre monomère (constante de vitesse de propagation k_p) ; cette réaction se répète plusieurs fois pour aboutir à une chaîne en croissance. On obtient une chaîne macroradicalaire : cette étape constitue la propagation



Réaction de propagation

L'expression de la vitesse de propagation (V_p), qui représente l'évolution de la concentration en monomère $[M]$ en fonction du temps, est donnée par la relation (2) :

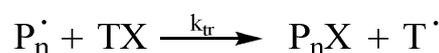
$$V_p = -d[M]/dt = k_p[M][P_n^{\bullet}] \quad (2)$$

Par simplification on notera P_n^{\bullet} les macroradicaux ($A(M)_n^{\bullet}$). D'où $[P_n^{\bullet}]$ représente la concentration de tous les macroradicaux en croissance. La constante de vitesse de propagation des radicaux diffère d'un monomère à l'autre et dépend de la température.

La *longueur de chaîne cinétique*, c'est-à-dire le nombre moyen (n) d'unité monomères par macroradical (P^{\bullet}), est déterminée par le rapport des vitesses de propagation et d'amorçage.

3. Réaction de transfert :

La croissance des macroradicaux P_n^{\bullet} peut être terminée par une réaction de transfert : le centre actif est transféré à une autre espèce TX présente dans le milieu réactionnel. On obtient alors une chaîne de polymère P_nX en arrêt de croissance et un nouveau radical T^{\bullet} qui peut lui réamorcer une chaîne :



Réaction de transfert

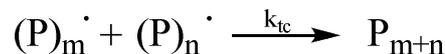
Les agents de transfert varient selon les monomères utilisés et la valeur de la constante de vitesse de transfert k_{tr} souhaitée. Les molécules présentes dans le milieu réactionnel (l'amorceur, les monomères, le polymère, le solvant, etc.) peuvent ainsi jouer le rôle d'agent de transfert. La vitesse de transfert est alors donnée par la relation (3) :

$$V_{tr} = k_{tr} [P_n^\bullet][TX] \quad (3)$$

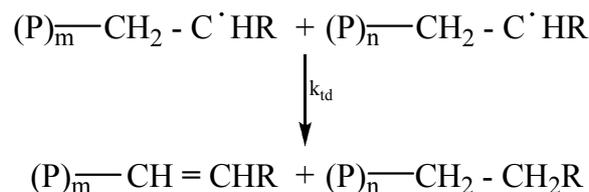
4. Réaction de terminaison :

La terminaison consiste en la disparition deux par deux des radicaux présents dans le milieu : les macroradicaux P_n^\bullet et les radicaux primaires A^\bullet et T^\bullet . Deux types de réaction de terminaison existent en polymérisation radicalaire en chaîne : la combinaison et la dismutation.

La terminaison par combinaison (ou couplage): les radicaux s'associent entre eux et forment une liaison covalente, quels que soient m et n :



La terminaison par dismutation : le radical libre d'une chaîne en croissance capture un atome d'hydrogène d'une autre chaîne en croissance. Ce type de terminaison conduit à une chaîne comportant une extrémité vinylique et à une chaîne saturée.



Les vitesses de ces deux réactions, du second ordre par rapport à la concentration des chaînes en croissance, s'expriment par la relation (4) :

$$V_t = 2k_t [P^\bullet]^2 \quad (4)$$

où k_t représente la constante de vitesse de la réaction de terminaison par combinaison ou par dismutation : $k_t = k_{id} + k_{tc}$.

Lors du processus de polymérisation radicalaire, la vitesse de polymérisation est déterminée par l'établissement d'un état stationnaire en radicaux en croissance (relation (5)). Cela résulte de l'égalité entre la vitesse de production des radicaux alkyles, issus de la décomposition d'un amorceur, et leur vitesse de disparition selon un mécanisme de terminaison irréversible. Dans ce cas l'équation (6) exprime leur concentration à l'état stationnaire $V_a = V_t$.

$$2 f k_d [A] = k_t [P^*]^2 \quad (5)$$

$$[P^*]_{\text{stat}} = (2 f k_d [A]/k_t)^{1/2} \quad (6)$$

Le *degré de polymérisation moyen en nombre* DP_n , défini comme le nombre moyen d'unités monomères appartenant à une molécule de polymère, est directement relié à la longueur de la chaîne cinétique. Dépendamment du type de réaction de terminaison, il est possible d'avoir une longueur de chaîne double du DP_n (cas de réaction de combinaison) ou égale au degré moyen de polymérisation DP_n (dismutation). On peut alors définir *la masse molaire moyenne en nombre* d'un polymère, comme la masse molaire du monomère M multipliée par le degré de polymérisation :

$$M_n = DP_n M_{\text{monomère}} \quad (7)$$

Cette technique de polymérisation présente divers avantages comme un taux d'impuretés relativement faible, la possibilité d'effectuer la polymérisation à température modérée d'une grande variété de monomères ou encore l'accessibilité à de multiples procédés de polymérisation, que ce soit en masse, en solution, en suspension ou en émulsion. Toutefois, d'après le mécanisme décrit précédemment, la polymérisation radicalaire engendre des réactions secondaires qui affectent l'homogénéité des polymères synthétisés, d'où une distribution des masses moléculaires souvent élevée. Cette distribution en taille est définie par l'indice de polymolécularité, $I_p \approx 2-5$, et est donnée par le rapport entre la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et la masse molaire moyenne en masse (M_w). La présence des réactions de terminaison irréversible a longtemps gêné l'utilisation de la polymérisation radicalaire pour la synthèse de polymères à l'architecture bien contrôlée.

2.2 Copolymérisation Radicalaire Classique

Les copolymérisations sont à la base de nombreux processus industriels. Elles permettent de modifier aisément les propriétés des matériaux synthétisés par le choix des constituants et/ou des conditions de polymérisation.

Un seul monomère peut suffire pour obtenir un polymère. Dans ce cas il s'agit d'un *homopolymère*. Cependant, il est possible de réaliser la polymérisation d'un mélange de plusieurs monomères. Ce type de polymérisation est appelé *copolymérisation* et le produit synthétisé *copolymère*. Il faut insister sur le fait que le copolymère n'est pas un alliage des différents homopolymères mais que chaque molécule de copolymère contient les différents types d'unités monomères. Dans la suite de ce manuscrit, nous parlerons d'homopolymère dans le cas de la polymérisation d'une seule unité monomère, de copolymère dans le cas de la polymérisation de deux unités monomères différentes et de *terpolymère* dans le cas de polymères constitués de trois unités monomères différentes.

L'étude de la réactivité des différentes unités monomère en homo- et copolymérisation devrait nous permettre d'obtenir une meilleure compréhension de leur comportement en terpolymérisation et ainsi remonter à la composition chimique des différents terpolymères synthétisés.

L'incorporation des différents monomères dans le polymère est déterminée par leurs concentrations et par leurs réactivités relatives. Par conséquent, il est possible d'accéder à différents types de copolymères comme les copolymères statistiques ou aléatoires, à tendance séquences longues, ou à tendance alternée. La nature de ces différentes structures peut être prédite par les rapports de réactivité des monomères. En effet, dans le cas de deux monomères A et B, la propagation est possible selon quatre voies :

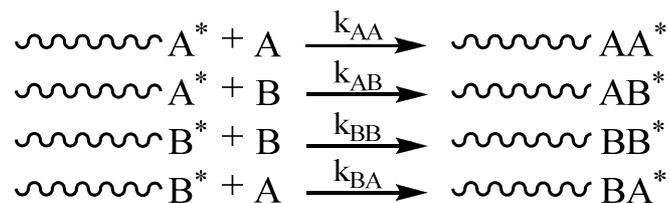


Figure 2.1 : Modèle de propagation des copolymères.

Ce modèle considère que la réactivité du centre actif ne dépend que de la nature du motif terminal (modèle terminal ou Markov premier ordre). *Les rapports de réactivité* r_A et r_B représentent les rapports des constantes des vitesses d'homopolymérisation (k_{AA} et k_{BB}) sur les constantes croisées (k_{AB} et k_{BA}) comme indiqué dans la relation (8) :

$$r_A = k_{AA}/k_{AB} \text{ et } r_B = k_{BB}/k_{BA} \quad (8)$$

Ces valeurs peuvent être trouvées dans la littérature pour des systèmes à base de comonomères conventionnels. Mais ce n'est pas le cas pour les monomères présentés dans cette thèse. Afin de déterminer ces valeurs, il faut polymériser un mélange de monomères dans les mêmes conditions (amorceur, solvant, température, temps...) que celles retenues pour la synthèse des homopolymères. De plus, la détermination des rapports de réactivité nécessite de travailler à faible taux de conversion (<5%) pour considérer la concentration en monomère constante et on balaye alors une large gamme de composition initiale en comonomères.

Les facteurs affectant les rapports de réactivité en copolymérisation radicalaire sont :

- le facteur stérique : certains monomères très encombrés ne s'homopolymérisent pas mais peuvent se copolymériser ($r \approx 0$).
- la stabilisation du radical par résonance : elle induit la diminution de sa réactivité et de sa capacité à attaquer une autre molécule de monomère.
- l'effet de la polarité de la double liaison : un monomère portant un substituant donneur d'électron s'additionnera de préférence à un radical dérivant d'un monomère portant un groupement électroattracteur et inversement.

Une différence de réactivité des monomères conduit généralement à une *dérive de composition*. En effet, en copolymérisation, la composition du mélange de monomères qui se polymérisent en un temps donné est généralement différente de la composition initiale du mélange de monomères dont le copolymère est issu. De plus, en polymérisation radicalaire, les chaînes de polymère sont formées successivement et la durée de vie de chacune est très courte. De ce fait, les chaînes formées à des conversions différentes auront des compositions différentes. Ceci conduit à une large *distribution de composition* : les chaînes apparaissant à faible conversion seront riches en comonomère le plus réactif alors que les chaînes formées à forte conversion seront riches en comonomère le moins réactif. En revanche, à 100% de

conversion, la composition moyenne du copolymère est nécessairement égale à la composition initiale du mélange de monomères de départ, d'où l'introduction d'un autre terme concernant la composition au niveau moléculaire. La microstructure d'un copolymère est définie comme étant *la distribution des séquences* de chacun des monomères quelle que soit la longueur des séquences.

3 Synthèse et caractérisation des homopolymères

3.1 Introduction

L'étude sur les homopolymères modèles apporte des informations nécessaires à l'utilisation ultérieure du monomère étudié dans la synthèse des copolymères et terpolymères. Nous avons commencé par la synthèse des homopolymères par polymérisation radicalaire. Les structures chimiques sont décrites sur la Figure 2.2. Les premiers résultats montrent que les trois monomères ne s'homopolymérisent pas facilement et qu'il est nécessaire d'adapter les conditions opératoires à chaque monomère.

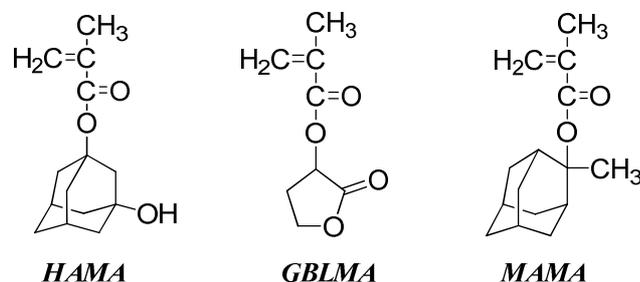


Figure 2.2 : Monomères modèles utilisés dans les résines pour la lithographie à 193nm.

Des analyses enthalpiques différentielles (DSC) et des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées afin de déterminer le comportement thermique des homopolymères. Le profil thermique des homopolymères devrait permettre d'accéder au comportement thermique intrinsèque de chaque monomère, nous aidant ainsi à comprendre le comportement thermique d'un copolymère plus complexe. Ainsi, cette étude sera utile dans la détermination de la température de recuit du film polymère durant le procédé lithographique (étapes : recuit après dépôt et recuit après exposition, Chapitre1, paragraphes 5,2 et 5,3).

3.2 Synthèse des homopolymères

3.2.1 Synthèse du poly α -gamma butyrolactone méthacrylate - p(GBLMA) :

Pour la synthèse de poly(GBLMA), il a fallu tout d'abord déterminer le solvant de polymérisation. Le monomère GBLMA présente une bonne solubilité dans divers solvants. En revanche, le produit de polymérisation, le poly(GBLMA), est insoluble dans la plupart de ces solvants et de ceux utilisés en microlithographie (cyclohexanone).

Des essais faisant varier la quantité d'amorceur (BPO, Peroxyde de Benzoyle) et la nature du solvant ont été effectués afin de déterminer les conditions de polymérisation les plus favorables. Ces dernières sont reportées dans le Tableau 2.1 :

Monomère	Amorceur (BPO)	Solvant	Température	Temps (h)
GBLMA	2% (molaire)	Dioxane 90%	70°C	4h

Tableau 2.1 : Conditions d'homopolymérisation du poly α -gamma butyrolactone méthacrylate présentant une masse molaire moyenne en nombre de 120kg/mol et un I_p de 2.

Ces conditions ont été choisies eu égard au rendement et à l'état final du polymère. Le polymère n'est pas très soluble ; une prise en masse ou gélification partielle est observée dans le réacteur au cours de la polymérisation. Ainsi, on voit apparaître une inhomogénéité de la solution de polymérisation par séparation du milieu réactionnel en deux phases : le gel insoluble et la partie liquide. Afin de résoudre ce problème, la polymérisation est arrêtée bien avant la gélification. On obtient ainsi une poudre homogène en précipitant le polymère dans l'éther de diéyle. La caractérisation du polymère obtenu par GPC et RMN est envisageable dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou le diméthylformamide (DMF).

3.2.2 Synthèse du poly 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate - p(MAMA) :

La même approche a été adoptée pour la synthèse du poly(MAMA). Le choix du solvant influence l'évolution et le rendement final de la réaction de polymérisation. Ici aussi, le polymère précipite partiellement dans le solvant pendant la réaction. Des essais faisant varier la quantité d'amorceur et la concentration massique en monomère ont été effectués. Les conditions d'homopolymérisation retenues sont présentées dans le Tableau 2.2 :

Monomère	Amorceur (BPO)	Solvant	Température	Temps (h)
MAMA	2% (molaire)	Chloroforme 90%	60°C	24h

Tableau 2.2 : Conditions d'homopolymérisation du poly 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate présentant une $M_n=16\text{kg/mol}$ et un $I_p=1,9$.

La précipitation du polymère synthétisé est effectuée dans l'éther de diéthylo. Le poly(MAMA) est partiellement soluble dans le THF, le chloroforme et le cyclohexanone. La caractérisation du poly 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate est donc réalisable dans le chloroforme ou le DMSO.

3.2.3 Synthèse du poly 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate - p(HAMA) :

Le monomère HAMA présente une bonne solubilité dans des solvants conventionnels, ce qui rend la synthèse aisée. L'homopolymérisation de ce monomère se déroule avec un bon rendement sans avoir recours à des conditions de polymérisation particulières, telles que de très faibles concentrations en monomère ou de longs temps de réaction. On peut constater qu'il est possible d'atteindre un rendement de 89% dans les conditions résumées dans le Tableau 2.3 :

Monomère	Amorceur (BPO)	Solvant	Température	Temps (h)
HAMA	2% (molaire)	THF 70%	60°C	6h

Tableau 2.3 : Conditions d'homopolymérisation du poly 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate présentant une $M_n=250\text{kg/mol}$ et un $I_p=2$.

Le méthanol et l'éther de diéthylo sont de bons solvants de précipitation de ce polymère. Les tests de solubilité montrent que le poly(HAMA) est soluble dans le THF, le cyclohexanone, le cyclohexane, le dioxane et le dichlorométhane, mais non dans le chloroforme et le PGMEA. Ainsi, la caractérisation de ce polymère peut se dérouler dans plusieurs solvants.

3.3. Analyse thermique des homopolymères

3.3.1 Etude du comportement thermique par analyse enthalpique différentielle (DSC)

La DSC nous permet d'étudier le comportement thermique des polymères synthétisés et de mettre en évidence toute transition accompagnée d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur (une fusion, une cristallisation, une transition vitreuse, un changement de structure cristalline, une modification de phase). L'analyse DSC permet de mesurer les chaleurs de transformations, comme par exemple celle dégagée à la température de transition vitreuse (T_g) lors de laquelle le polymère amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, phénomène qui s'accompagne habituellement d'une absorption de chaleur.

Les analyses ont été effectuées en mode modulé sur une plage de températures comprises entre 0°C et 300°C. Selon ces résultats, nous pouvons constater que les homopolymères analysés présentent un comportement purement amorphe sans aucun phénomène de cristallisation. Il est difficile de déterminer la température de transition vitreuse T_g pour certains polymères car elle se manifeste juste avant la dégradation du polymère.

Pour définir la température moyenne de la transition vitreuse des homopolymères, nous avons analysé des polymères de différentes masses moléculaires. Les résultats sont résumés dans le Tableau 2.4. On peut constater une température de transition vitreuse élevée pour les polymères comportant des groupements adamantane (180°C-200°C) et une T_g aux environs de 120°C pour le poly(GBLMA) qui augmente avec la masse molaire du polymère. Ces résultats sont comparables à ceux présentés dans la littérature [2, 3].

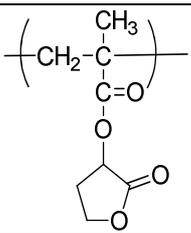
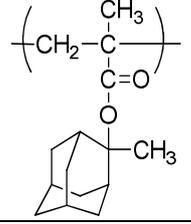
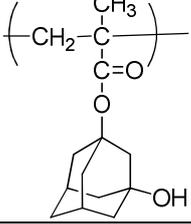
Polymère	Formule chimique	M _n (kg/mol)	T _g (°C)
Poly(GBLMA)		120	~118- 168
Poly(MAMA)		16	~183- 195
Poly(HAMA)		250	<200

Tableau 2.4 : Températures de transition vitreuse des homopolymères déterminées par DSC en mode modulé.

D'après les analyses effectuées, nous pouvons constater qu'il est difficile de déterminer la T_g des polymères ayant des groupements latéraux volumineux comme des adamantyles qui imposent des contraintes importantes sur la mobilité des chaînes. En effet, les groupements latéraux adamantyles augmentent la rigidité de la chaîne, ce qui affecte la mobilité des chaînes voisines. La chaîne principale de ce polymère devient si rigide qu'on peut dire qu'il n'a pas de transition vitreuse observable. Ceci laisse penser que ces polymères ne se comportent pas comme la plupart des thermoplastiques et qu'ils se dégradent avant que l'on puisse observer une transition thermique. Il est possible de fournir de la mobilité aux chaînes en augmentant le nombre de bouts de chaînes et, par conséquent, la part de volume libre dans le polymère. Les polyméthacrylates adamantanes ayant des masses moléculaires faibles sont connus pour présenter des T_g très élevées [4]. La seule possibilité de mettre en œuvre ce type de polymère est de rajouter des unités plus flexibles dans la chaîne principale.

3.3.2 Etude du comportement thermique par analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse ATG est un outil complémentaire à l'analyse enthalpique différentielle. Il

permet de connaître la stabilité thermique d'un polymère par une mesure de la perte de poids de l'échantillon en fonction de la température. Les résines subissent un recuit thermique pendant le procédé lithographique jusqu'à 120°C environ (procédé utilisé pour les résines Novolak). L'application d'un traitement thermique au-dessus de la température de dégradation et/ou de transition vitreuse du polymère peut annihiler la structuration des motifs de la résine et diminuer ses performances lithographiques. Il est donc nécessaire que nos polymères ne se dégradent pas à la température choisie dans le procédé lithographique. Les analyses thermogravimétriques des résines montrent que la première dégradation thermique est initiée à partir de 200°C. Cette bonne résistance thermique est un point important et une caractéristique favorable pour les applications lithographiques visées.

Les thermogrammes obtenus permettent de déterminer la température de début de dégradation T_{donset} de chacun des polymères. Les analyses thermogravimétriques des homopolymères sont présentées sur la Figure 2.3.

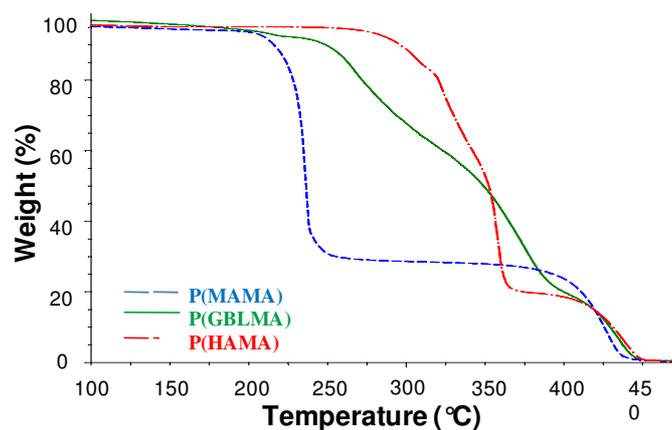


Figure 2.3 : *Thermogrammes ATG des homopolymères.*

Le profil thermique du poly(MAMA) est composé de deux paliers. Ceci permet de supposer que le poly(MAMA) se décompose selon un mécanisme de saponification (de la liaison ester) à 235°C en perdant 67% de sa masse initiale et qu'il se dégrade complètement à 420°C. Ces résultats peuvent être complétés par des données bibliographiques. Kang et Vogt [5] ont étudié la déprotection du poly(MAMA) par spectroscopie FTIR. Les auteurs ont observé la formation du méthylène adamantane (MA), produit volatil provenant de la saponification et du poly(acide méthacrylique) ou p(MAA).

Le même mécanisme pourrait être envisagé pour le poly(HAMA) mais ce n'est pas le cas. Avec l'augmentation de la température, nous observons une cascade de dégradations. La

première débutant à 304°C correspond à une perte de masse de 12%. Deux vagues de dégradation sont ensuite observées à 325°C (24% de perte de masse) et à 357°C (39% de perte de masse). La dégradation se termine aux environs de 440°C, ce qui correspond probablement à la dégradation du polymère restant, le p(MAA).

Le profil thermique du poly(GBLMA) est plus complexe. La première dégradation commence à 213°C (5% de perte de masse) suivi d'une seconde à 267°C (32% de perte de masse) et d'une troisième à 375°C (41% de perte de masse), qui ensuite donne lieu probablement à la formation du p(MMA) qui se dégrade de nouveau à 436°C.

T. Ogata et ses collaborateurs ont étudié la dégradation de ce type de polymères. En 2006, ils ont publié les analyses effectuées pour les systèmes de copolymères poly(GBLMA-MAMA) ainsi que l'explication de leurs mécanismes de déprotections [6]. Selon les études d'Ogata, la déprotection du GBLMA et du MAMA entraîne la formation de groupements volatils, respectivement γ -crotonolactone et méthylène adamantane. Ces résultats sont complétés par une analyse de spectroscopie de désorption thermique. Selon ces analyses, la dégradation thermique du copolymère commence à 230°C avec la perte du groupement méthylène adamantane et de l'eau. Ensuite, à 280°C, la décomposition du carbonyle et une déshydratation sont observées, suivies par la déprotection du groupement gamma butyrolactone au niveau de la liaison ester, qui se produit à 350°C.

Ainsi, selon les analyses ATG effectuées sur les homopolymères, nous pouvons classer les polymères étudiés par ordre croissant de température de dégradation thermique : le poly(MAMA) avec $T_{\text{donset}} = 235^\circ\text{C}$ est le premier à se dégrader suivi par le poly(GBLMA) avec $T_{\text{donset}} = 213^\circ\text{C}$ et enfin par le poly(HAMA) avec $T_{\text{donset}} = 304^\circ\text{C}$.

3.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons déterminé les conditions optimales d'homopolymérisation radicalaire des monomères modèles. Nous avons ainsi pu déterminer la solubilité respective des trois homopolymères dans la plupart des solvants organiques. Ces résultats nous permettront d'estimer la solubilité du terpolymère en fonction de sa composition.

Les propriétés thermiques des homopolymères ont été évaluées par deux techniques de caractérisation, la DSC et l'ATG. Les données de la T_g et de la T_{donset} des polymères apportent une information clé dans le choix des températures de recuit des résines pendant le procédé lithographique.

Par ailleurs, les profils thermiques démontrent une résistance thermique des polymères favorables ($T_{\text{donset}} > 200^\circ\text{C}$) aux applications lithographiques. De plus, par des analyses DSC approfondies, il a été possible de constater que tous les homopolymères ont un comportement amorphe.

4 Synthèse et caractérisation des copolymères et terpolymères modèles

4.1 Introduction

Un des objectifs de cette thèse est d'étudier les propriétés physico-chimiques des polymères constituant la matrice d'une résine photosensible. La synthèse des résines modèles ayant des structures chimiques bien définies fait l'objet de cette partie du manuscrit.

L'incorporation des différents monomères dans le polymère est déterminée par leurs concentrations et par leurs réactivités relatives. Nous avons donc débuté nos travaux par l'étude des réactivités relatives des monomères dans le cas de la copolymérisation. Ces résultats apportent des indices sur le comportement ultérieur des monomères dans le cas de la synthèse des terpolymères appliqués aux résines lithographiques.

Les propriétés finales de la résine à base de terpolymère sont directement reliées à la concentration et à la nature chimique de chaque monomère le composant. La taille des chaînes, l'indice de polymolécularité ou encore la composition et la distribution de la composition le long de la chaîne sont des paramètres caractérisant une matrice de polymère. Le contrôle de ces paramètres est obtenu en jouant sur les conditions de synthèse (température, concentration en amorceur, solvant, utilisation d'un agent de transfert, fraction molaire des monomères, ...).

Enfin, la synthèse et l'étude de polymères possédant des caractéristiques chimiques différentes et contrôlées devraient nous aider à mettre en relation ces caractéristiques et les propriétés physico-chimiques des résines qui déterminent les performances du procédé lithographique.

4.2 Etude de la réactivité des monomères modèles en copolymérisation

Dans l'objectif de comprendre et maîtriser les réactivités relatives des trois monomères au sein d'un même terpolymère, nous avons décidé de procéder par étapes. La première étape consiste à étudier les trois copolymères, chacun faisant intervenir deux des trois monomères.

Les études cinétiques de copolymérisation ont été réalisées par la compagnie RHEM. Les analyses ont été effectuées dans des tubes RMN in-situ. La polymérisation s'est déroulée dans le THF à 60°C. Sur la Figure 2.4, nous pouvons observer le suivi de la quantité de chacun des monomères dans le milieu réactionnel pendant la copolymérisation en fonction du temps de réaction. Les détails de ces expériences sont donnés en Annexe 2.1.

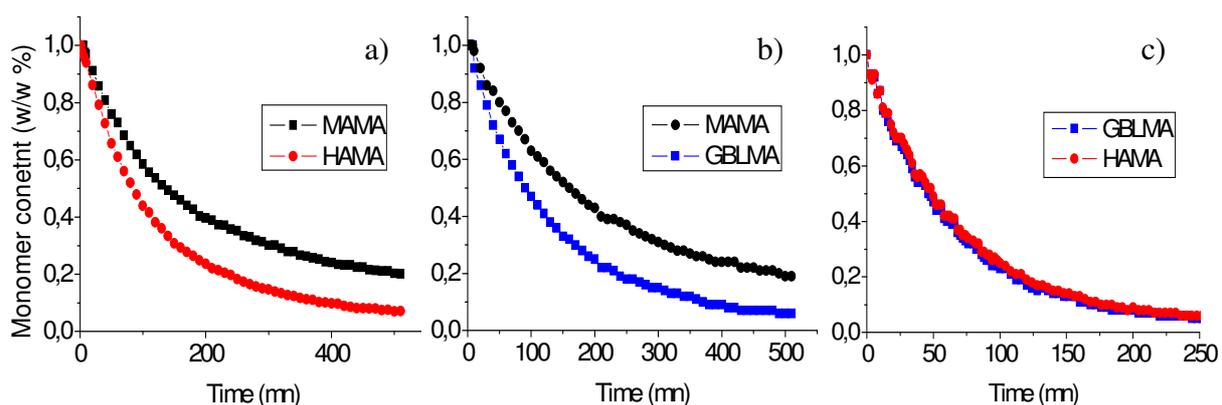


Figure 2.4 : Etude cinétique de copolymérisation des monomères a) MAMA et HAMA; b) MAMA et GBLMA; c) GBLMA et HAMA.

D'après cette étude, nous pouvons constater que le monomère MAMA a une réactivité relative inférieure à celle des deux autres monomères. On voit que la polymérisation en présence de monomère MAMA dure plus longtemps et que le MAMA se consomme moins vite que le GBLMA et le HAMA (cas a) et b)). Par conséquent, l'intégration de ces deux derniers monomères dans la chaîne se fait plus rapidement. Pendant la copolymérisation du GBLMA avec le HAMA, le cas c) sur la Figure 2.4, la vitesse d'incorporation des deux monomères est la même et, au bout de 270 min, une conversion proche de 100% est atteinte. On peut donc conclure que les réactivités des monomères GBLMA et HAMA sont identiques et plus élevées que celle du MAMA. Dès lors, on peut s'attendre à une dérive en composition

importante au cours de la polymérisation dans le cas de la copolymérisation du MAMA avec n'importe lequel des deux autres monomères.

Ces expériences soulèvent des interrogations quant à la répartition de ces monomères le long de la chaîne de polymère. La composition d'un copolymère est définie comme étant la distribution des séquences de chacun des monomères. La probabilité conditionnelle de former un enchaînement M_1-M_2 ou M_1-M_1 ou encore M_2-M_1 nous permet de déterminer s'il agit d'un copolymère statistique ou aléatoire, à tendance séquences longues, ou à tendance alternée.

Dans la partie 2.2, nous avons vu que le facteur de réactivité relative (r) des monomères permettait de décrire une copolymérisation. Dans notre cas, il est très difficile d'avoir accès aux facteurs de réactivité relative (r) des monomères étudiés car il est impossible d'avoir accès aux constantes de propagation d'homopolymérisation des trois monomères dans le même solvant. Or ceci est indispensable pour déterminer les facteurs de réactivité relative (r) des trois monomères.

Ainsi, l'étude sur la copolymérisation radicalaire (deux à deux) des monomères étudiés nous a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité de l'incorporation des unités monomères GBLMA, HAMA et MAMA dans la chaîne de polymère. Les études cinétiques présentées sur la Figure 2.4 et l'absence d'homopolymérisation des monomères GBLMA et MAMA dans les conditions réactionnelles de copolymérisation (le THF est un mauvais solvant pour ces monomères) nous laissent supposer que l'intégration des monomères se passe sans former de longues séquences. Cependant, il est difficile de prédire la répartition des monomères le long de la chaîne mais il est évident que la composition sera plus riche en monomère GBLMA et HAMA si on n'atteint pas 100% de conversion.

4.3 Synthèse des terpolymères modèles

La composition moyenne d'une résine photosensible a été proposée par RHEM. La résine modèle doit composée de 50% de GBLMA, 20% de HAMA et 30% de MAMA (Figure 2.2). Etant donné la différence de réactivité démontrée dans la partie 4.2, on peut s'attendre à une dérive en composition des chaînes au cours de la polymérisation.

L'étude a consisté à mettre en relation les différents paramètres caractérisant la structure macromoléculaire (DP_n , I_p , M_n ,...) aux conditions de synthèse à composition égale (ratio entre monomères présenté ci-dessus). En effet, ces paramètres représentent les principales caractéristiques de la structure macromoléculaire et sont directement liés aux performances de la résine photosensible. L'identification du rôle de chacun de ces paramètres permettra de comprendre leurs influences sur les performances lithographiques. La caractérisation de ces terpolymères a été effectuée à l'aide de différentes techniques afin de déterminer chacun de ces paramètres.

La polymérisation radicalaire classique se déroule en présence d'un amorceur, d'un solvant et éventuellement d'agents de transfert. Nous avons fait varier différents paramètres expérimentaux comme :

- la quantité et la nature de l'amorceur, l'AIBN (Azobisisobutyronitrile) ou le BPO (Peroxyde de benzoyle). La quantité est calculée en pourcentage molaire par rapport au monomère ;
- le temps de polymérisation. La réaction est stoppée par la dissolution dans le THF du milieu réactionnel qui est ensuite précipité dans un grand volume de méthanol ou d'éther de diéthyle ;
- le volume de solvant. Le THF ou le dioxane sont les solvants de polymérisation. La concentration massique est calculée par rapport au monomère ;
- la température de polymérisation ;
- la nature de l'agent de transfert. L'acide iodoacétique, le tétrabromure de carbone (CBr_4) ou encore la triphénylphosphine (PPh_3) sont additionnés en quantités calculées en pourcentage molaire par rapport au monomère.

Les détails expérimentaux sont présentés dans l'annexe 2.2.

La caractérisation des polymères synthétisés est effectuée par trois techniques conventionnelles : la CES (Chromatographie d'Exclusion Stérique), la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) et la FTIR (spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier), dont

les résultats sont présentés dans l'annexe 2.3. Grâce aux analyses CES, il est possible de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre M_n et en masse M_w des chaînes ainsi que leurs distributions via l'indice de polymolécularité (I_p). Les détails de cette technique sont exposés dans l'annexe 2.4. La détermination de la composition des polymères est réalisée par analyse RMN (les détails de la détermination de la composition du terpolymère sont décrits dans l'annexe 2.6). Les spectres des monomères GBLMA, HAMA et MAMA sont rassemblés dans l'annexe 2.5.

4.3.1 Influences des différents paramètres de synthèse

La Polymérisation Radicalaire Classique a été retenue pour la synthèse des polymères modèles présentant différentes masses moléculaires (M_n) et indices de polymolécularité (I_p). En modifiant les conditions de polymérisation comme la concentration en amorceur, le pourcentage de solvant, la température et la présence d'un agent de transfert, il est possible de synthétiser des polymères présentant des structures chimiques variées.

a) Nature et concentration de l'amorceur

Tout d'abord, nous avons étudié l'influence de la concentration et la nature de l'amorceur sur la polymérisation afin de viser des masses moléculaires variables. L'azobis(isobutyronitrile) (AIBN) est très utilisé en tant qu'amorceur. En effet, il se décompose facilement en diazote (gaz) et en deux radicaux stabilisés par le groupement nitrile. En ce qui concerne l'amorceur BPO (Peroxyde de benzoyle), il possède un temps de demi-vie supérieur à l'AIBN dans les mêmes conditions. Cela signifie, qu'à une même température, il génère moins de radicaux libres susceptibles d'amorcer une polymérisation.

L'influence de la nature de l'amorceur est résumée dans le Tableau 2.5 :

Réf.	Amorceur (%) [*]	Conversion (%)	M_n ¹ (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF450	BPO-4%	76	70	2	51/25/24
EF300	AIBN-4%	84	29	2,3	65/27/8

^{*}Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.5 : Influence de la nature des amorceurs AIBN et BPO dans le THF à 60°C après 6 heures de réaction.

Dans un premier temps, nous pouvons constater une différence d'efficacité en fonction du choix de l'amorceur. Le taux de conversion semble plafonner plus rapidement avec

l'amorceur AIBN et la M_n déterminée par CES est plus faible que celle obtenue avec le BPO. Selon des données de la littérature, la décomposition totale de AIBN est atteinte après 6 heures de réaction à 60°C. Il faut deux fois plus de temps pour avoir 100% de décomposition du BPO à cette température. La plus grande réactivité de l'AIBN donne lieu à une diminution de la masse molaire du polymère et à l'augmentation significative de l'indice de polymolécularité du fait d'une concentration en radicaux plus élevée. Ceci favorise les réactions de terminaison tout au long de la polymérisation, d'où l'obtention de faibles masses moléculaires.

Ce déroulement rapide de la polymérisation défavorise également l'intégration du monomère MAMA (seulement 8% avec l'AIBN). Selon les données de composition des polymères, on observe que les deux monomères les plus réactifs, GBLMA et HAMA, s'intègrent plus rapidement dans la chaîne de polymère par rapport au monomère MAMA. La composition du terpolymère synthétisé en présence de BPO correspond plus à la composition visée par le mélange initial de monomères. La masse molaire moyenne en nombre M_n , en présence de 4% de BPO, est égale à 70 kg/mol. Ainsi, nous avons décidé d'utiliser cet amorceur pour la synthèse des terpolymères modèles avec une composition moyenne visée de 50%-GBLMA, 20%- HAMA et 30%- MAMA.

Après avoir déterminé la nature de l'amorceur, nous avons poursuivi ces travaux par l'étude de l'influence de *la concentration en amorceur*. Les conditions de polymérisation choisies sont : 50% de solvant THF à une température de réaction de 60°C, pour un temps de 6 heures. Nous avons vu dans l'étude précédente que ces conditions permettent d'atteindre une conversion élevée.

Réf.	Amorceur (%) [*]	Conversion (%)	M_n ¹ (kg/mol)	Ip	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF150	1	18	117,5	1,9	56/23/21
EF250D	2	63	104	2,1	57/29/14
EF450	4	76	70	2,1	51/25/24

^{*}Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.6 : *Influence de la concentration en amorceur BPO dans le THF à 60°C après 6 heures de réaction.*

Dans le Tableau 2.6 présentant les résultats de polymérisation, nous pouvons observer l'augmentation du taux de conversion avec la concentration en amorceur. Dans la polymérisation radicalaire en chaîne, le degré de polymérisation DP_n varie selon le rapport

$[M]/[A]^{1/2}$. L'augmentation de la concentration des radicaux (augmentation de $[A]$) accélère la vitesse de polymérisation mais aussi la vitesse de disparition des radicaux en propagation par une terminaison irréversible. Les valeurs de M_n diminuent avec l'augmentation de $[A]$. Quelle que soit la concentration en amorceur, l'indice de polymolécularité varie peu et sa valeur se situe autour de 2.

Ainsi, par la suite, nous travaillerons avec l'amorceur BPO, en gardant à l'esprit qu'en augmentant sa concentration, nous observons à la fois une augmentation du taux de conversion en polymère et une diminution significative des masses moléculaires.

b) Effet de la dilution

Les polymérisations en masse ou en solution sont souvent des processus homogènes. Cette dénomination caractérise généralement la nature initiale du milieu réactionnel. Cependant, l'absence de solvant peut induire certaines difficultés de contrôle de la polymérisation radicalaire classique à cause de l'importante exothermie de la réaction, de l'énergie d'activation élevée ainsi que de la tendance à l'effet de prise en masse, qui rendent difficile la dissipation de la chaleur. Le rôle principal du solvant pendant la polymérisation est donc de diluer et de contribuer au transfert de chaleur en diminuant la viscosité du milieu.

Après avoir vu l'influence de la concentration en amorceur sur la masse molaire du polymère, nous avons pensé tester des systèmes plus dilués en monomères (50% de THF précédemment). En augmentant la quantité de solvant dans le milieu réactionnel, nous espérons obtenir un meilleur contrôle de la polymérisation du fait d'une plus grande homogénéité thermique.

Réf.	Solvant* (%)	Conversion (%)	M_n ¹ (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF250D	50	63	104	2,1	57/29/14
EF260	60	12	48	1,7	60/26/14
EF270	70	3	53	2,2	58/26/16

*Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.7 : Influence de la concentration de THF à 60°C après de 6 heures de réaction.

Pour ces expériences, nous avons choisi l'essai EF250D comme référence en terme de conditions de polymérisation. La quantité d'amorceur est de 2%, la température de la réaction est de 60°C, la durée de la réaction est de 6 heures. Lorsque le pourcentage de solvant

augmente, nous pouvons observer dans le Tableau 2.7 la décroissance du taux de conversion et de la masse molaire.

On observe ainsi que, dans le domaine dilué, la réaction de polymérisation est plus lente et que la valeur de M_n diminue de moitié. Ces résultats sont cohérents avec l'expression du degré de polymérisation DP_n car celui-ci est, comme nous l'avons vu, proportionnel au rapport $[M]/[A]$. En augmentant la dilution du milieu réactionnel, nous diminuons la concentration en monomères et, par conséquent, le degré de polymérisation. Cependant, la polymérisation est beaucoup plus lente car la vitesse de polymérisation est dépendante à l'ordre 1 de la concentration en M.

c) Utilisation d'un agent de transfert

Comme nous l'avons vu, il est délicat de faire varier sur une grande gamme les valeurs de M_n des polymères synthétisés et il est particulièrement difficile de viser des valeurs précises. Si l'on veut obtenir des M_n faibles sans faire varier de manière trop importante les concentrations $[M]$ et $[A]$ (ce qui affecte la vitesse de polymérisation), un des moyens les plus simples est d'utiliser un agent de transfert. La réaction de transfert de centre actif de chaîne en chaîne provoque l'arrêt de la croissance d'une chaîne en propagation et en démarre une nouvelle. Il a pour conséquence de diminuer la taille moyenne des molécules de polymère formées sans trop perturber la vitesse de polymérisation.

En présence de réactions de transfert générées par un agent de transfert de chaîne, le degré de polymérisation est alors essentiellement déterminé par la relation suivante :

$$\frac{1}{DP_n} = \left(\frac{1}{DP_{n,0}} + C_{tr} \frac{[S]}{[M]} \right) \quad (9)$$

La valeur de la *constante de transfert* (C_{tr}) dépend du choix judicieux des conditions de polymérisation ou de rapport entre les composants. L'emploi de concentrations faibles en amorceur permet de négliger la constante de transfert $C_{amorceur}$. Le degré moyen de polymérisation en nombre se résume alors à l'équation (9). Cette équation fait intervenir les valeurs de degré de polymérisation sans réaction de transfert $DP_{n,0}$ et de la polymérisation avec un agent de transfert représenté par un terme caractéristique $C_{tr}[S]/[M]$. Le terme S peut être soit le solvant, soit un agent de transfert. La valeur C_{tr} peut être déterminée à partir de la pente de la droite représentant le rapport des vitesses de consommation de l'agent de transfert

et des monomères, $d[S]/d[M]$, en fonction de $[S]/[M]$. Pour certains monomères, cette constante figure dans la littérature. La valeur de C_{tr} permet de calculer, à partir de l'équation (9), la concentration nécessaire en agent de transfert (ou en solvant dans le cas de transfert au solvant) pour obtenir la masse molaire du polymère désirée.

Nous avons alors introduit différents agents de transfert dans le milieu réactionnel dans le but d'étudier l'influence des réactions de transfert sur la masse molaire du terpolymère. Les premiers essais ont été effectués avec deux agents de transfert différents : l'acide iodoacétique et le tétrabromure de carbone (CBr_4). Leur concentration est fixée à 1% massique par rapport au monomère en utilisant les conditions de synthèse de la référence EF250D (BPO-2%, 60°C, THF-50%, 6 heures).

Réf.	Agent de transfert (%) [*]	Conversion (%)	M_n ¹ (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF250D	-	63	104	2,1	57/29/14
EF250E	ICH ₂ CO ₂ H- 1%	11	25	1,8	62/26/12
EF250F	CBr ₄ - 1%	20	15	1,7	55/29/16

^{*}Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.8 : Polymérisation en présence des agents de transfert.

Dans le Tableau 2.8, nous pouvons observer l'influence de la présence d'un agent de transfert sur les caractéristiques des polymères. Effectivement, la présence d'un agent de transfert réduit la masse molaire du polymère par rapport à la réf. EF250D. D'après les résultats, le tétrabromure de carbone permet de diminuer la M_n jusqu'à 15 kg/mol tout en diminuant également le pourcentage de conversion. L'acide iodoacétique (réf. EF250E) diminue les valeurs de M_n de façon significative mais le taux de conversion se situe alors à une valeur vraiment très basse. Ces faibles taux de conversion sont probablement dus à un phénomène de retard ou d'inhibition de la réaction en présence d'un agent de transfert.

Il est donc possible de contrôler la masse moléculaire des polymères en utilisant différents agents de transfert. Mais on peut également fixer la nature de l'agent de transfert et faire varier les conditions de polymérisation et, plus particulièrement, la concentration en agent de transfert et la température de réaction.

Ainsi, le Tableau 2.8 regroupe les résultats obtenus après modification des concentrations en solvant (40%) et en amorceur BPO (1% en masse). La température de la

réaction est fixée à 55°C et le temps de polymérisation est de 48 heures afin d'atteindre des rendements élevés.

Réf.	Agent de transfert (%) [*]	Conversion (%)	M _n ¹ (kg/mol)	Ip	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF250D	-	63	104	2,1	57/29/14
EF140E	ICH ₂ CO ₂ H 1%	-	monomère	-	-
EF140F	CBr ₄ 1%	80	4	2,3	50/30/20

^{*}Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.9 : Influence des conditions de polymérisation sur l'efficacité des agents de transfert.

En premier lieu, il est intéressant de noter que dans ces conditions de polymérisation, la réaction réalisée avec l'acide iodoacétique ne fonctionne pas, aucun polymère est obtenu à l'issue des deux jours de réaction. Par contre, dans le cas de l'utilisation de l'agent de transfert CBr₄, nous observons une augmentation du taux de conversion à 80%, mais en contre partie la masse molaire est très faible (4 kg/mol) et l'Ip plus important que précédemment. On peut souligner ici que ces conditions permettent de réduire un peu l'écart entre la composition du polymère visée (50/20/30) et la composition obtenue (50/30/20).

Nous avons donc réussi à obtenir des M_n faibles avec l'agent transfert CBr₄. Comme nous le développerons dans le paragraphe suivant, on souhaite aussi augmenter la distribution en taille des polymères (Ip). Nous devons donc provoquer une inhomogénéité du milieu réactionnel. Dans ce but, différents tests sont réalisés en faisant varier certains paramètres comme résumé dans le Tableau 2.10 :

Réf.	Agent (%) [*]	BPO (%) [*]	THF (%) [*]	T(°C)	M _n ¹ (kg/mol)	Ip	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF140c1	1,75	1	40	55	6	3	55/24/21
EF250c2	1	2	50	55	5	2,1	53/21/26
EF250c3	1,75	2	50	60	5	2,9	47/14/39

^{*}Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.10 : Influence des conditions de polymérisation en présence de l'agent de transfert CBr₄.

Dans cette série de manipulations, nous avons décidé de faire varier le pourcentage de l'agent transfert par rapport à la quantité de monomère. Les polymérisations ont duré 16 heures dans le but d'obtenir le maximum de conversion. A la fin de la réaction, l'augmentation de la viscosité est constatée jusqu'à une prise en masse du milieu réactionnel.

Par cette méthode, nous avons donc réussi à synthétiser des polymères avec les faibles masses molaires (5-6 kg/mol) et des indices de polymolécularité variant de 2 à 3. Les valeurs élevées de l' I_p témoignent d'une forte efficacité de l'agent CBr_4 (C_{tr} élevée). En effet, lorsque le rendement est important, on observe une forte polymolécularité car les petites chaînes se forment au début de la polymérisation et les chaînes ayant de grandes masses se créent à la fin. Ces conditions de polymérisation influencent également la composition des polymères. L'augmentation de la concentration de l'agent et l'augmentation de la température ouvre la possibilité d'intégrer davantage de monomère MAMA. En conclusion, le ralentissement de la vitesse de polymérisation favorise l'incorporation du MAMA dans la chaîne de polymère.

d) Synthèse de terpolymères d'indices de polymolécularité élevés

Les différentes conditions de polymérisation nous ont permis de contrôler les masses moléculaires des polymères synthétisés. Nous avons ainsi obtenu des polymères avec des M_n comprises dans une gamme de masse situées entre 4 et 120 kg/mol. Dans le même temps, nous avons observé une variation de l'indice de polymolécularité dont les valeurs sont situées entre 1,7 et 3.

Afin de mettre clairement en évidence l'influence de chacun des paramètres du polymère sur les performances des résines lithographiques, nous souhaitons maintenant faire varier plus largement la distribution en taille de ces polymères modèles.

Ainsi, pour synthétiser des polymères présentant des I_p supérieurs à 3, nous avons choisi les conditions de polymérisation suivantes : faibles concentration en amorceur et en solvant, température de 55°C. Le temps de polymérisation est de 48 heures afin d'atteindre des taux de conversion élevés.

Réf.	BPO (%) [*]	THF (%) [*]	T(°C)	M_n ¹ (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF0520	0,5	20	55	122	6,5	55/29/17
EF02520	0,25	20	55	128	6,8	54/27/19

^{*}Pourcentage molaire; ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA); ²Déterminée par RMN

Tableau 2.11 : Influence des conditions de polymérisation sur M_n et I_p .

On constate qu'à des concentrations en amorceur de 0,5% et 0,25%, dans un milieu relativement concentré, à 20% de solvant, et à température de polymérisation où la vitesse de décomposition de l'amorceur est longue (moyenne de 30 heures), nous obtenons des polymères ayant de très grandes masses moléculaires (130kg/mol) et des indices de polymolécularité élevés qui se situent entre 6,5 et 6,8.

Dans la littérature [1], il est considéré que lorsqu'une autoaccélération se manifeste au cours de la polymérisation, la distribution des masses devient plus grande. Par conséquent, l'effet de gel provoque la formation de polymères avec des masses beaucoup plus grandes et avec des I_p très élevés. Cette augmentation de la polydispersité est importante car le transfert au polymère est d'autant plus important que la masse molaire du polymère augmente. La polymérisation à basse température permet, sans doute, de minimiser le transfert au polymère mais augmente fortement l'influence de l'effet de gel en augmentant la viscosité du milieu.

Par la suite, nous avons visé la synthèse de polymères ayant de faibles masses moléculaires et de hautes valeurs d' I_p . Nous avons vu que l'utilisation des agents de transfert diminue la masse moléculaire du polymère. Lorsque la constante de vitesse de transfert k_{tr} est beaucoup plus élevée que la constante de propagation k_p , on obtient un polymère de taille très faible. C'est pourquoi, nous avons cherché à faire évoluer un nouveau paramètre, lié au procédé de polymérisation : l'agitation du milieu réactionnel. Cette agitation est responsable de l'homogénéité du milieu réactionnel et par conséquent de la distribution de chaleur dans le réacteur. Pour obtenir des polymères ayant de faibles masses moléculaires, nous avons utilisé un nouvel agent de transfert, la triphénylphosphine (PPh_3) pour lequel la constante de transfert (C_{tr}) est relativement élevée ($C_{tr}=16$ dans le cas de la synthèse de polymères de type p(MMA)). Grâce aux équations (8) et (9), nous avons pu déterminer le rapport approximatif des concentrations en agent de transfert et en monomère ($[S]=0,42\%[M]$) permettant d'obtenir un polymère de masse moléculaire de 3 kg/mol. Le détail des calculs est présenté en Annexe 2.7.

Plusieurs essais ont été effectués en faisant varier les concentrations en amorceur, en solvant et en agent de transfert, sans et avec agitation à différentes températures de polymérisation. Les résultats sont présentés dans le Tableau 2.12 :

Réf.	PPh_3 (%) [*]	BPO (%) [*]	THF (%) [*]	T(°C)	M_n^1 (kg/mol)	I_p	Agitation
EF250c13	0,5	2	50	70	65	3,3	-
EF250c14	0,5	2	50	70	82	3,2	+
EF250c18	10	2	50	70	monomère	-	+
EF250c21	5	2	80	70	monomère	-	-
EF250c24	1	1	40	55	monomère	-	-
EF250c25	0,5	1	40	55	45	3,2	-
EF250c26	0,5	1	40	55	140	5,3	+

^{*}Pourcentage molaire; ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA)

Tableau 2.12 : Influence de l'agitation pendant la polymérisation en présence de l'agent de transfert PPh_3 .

Nous observons clairement que lors de l'utilisation de l'agent de transfert PPh_3 en quantité trop importante (plus de 1%), une inhibition de la réaction est présente quelles que soient les conditions de polymérisation. Dans le cas des échantillons EF250c13 et EF250c14, le seul paramètre variant est l'effet d'agitation. La concentration de l'agent transfert pour ces échantillons est fixée à 0,5%. Dans ces conditions nous obtenons des polymères ayant des M_n légèrement différentes et des I_p très proches. En diminuant la concentration en amorceur, la quantité de solvant et la température de polymérisation (EF250c25 et EF250c26) on obtient des polymères présentant respectivement une $M_n=45\text{kg/mol}$ et un $I_p=3,2$ (sans agitation) et une $M_n=140\text{kg/mol}$ et un $I_p=5,3$ (avec agitation). Il est donc possible de déduire de ces résultats que l'absence d'agitation empêche une croissance rapide des chaînes de polymère. Finalement, les conditions de synthèse de l'échantillon EF250c26 autorisent la synthèse de polymères ayant de grandes masses molaires et une large distribution en taille, probablement due à une C_{tr} très élevée, comme dans le cas de CBr_4 (EF250c2 et EF250c3).

4.3.2 Influence du procédé expérimental sur la composition du terpolymère

Précédemment, nous nous sommes intéressés à la synthèse de terpolymères présentant différentes caractéristiques physico-chimiques (M_n , I_p). Nos recherches sont poursuivies par les investigations sur la nature chimique ou plus précisément, la composition des terpolymères. Les monomères composant la matrice d'une résine photosensible ont différentes utilités. La réussite de l'étape de déprotection durant le procédé lithographique dépend beaucoup de l'énergie d'activation de chaque monomère. Il s'agit donc de contrôler parfaitement la structure chimique des polymères synthétisés afin de maîtriser les performances lithographiques d'une résine photosensible.

L'incorporation des monomères dans le polymère est déterminée par leurs concentrations et par leurs réactivités relatives. L'étude sur la réactivité relative de chaque monomère utilisé a été présentée dans la partie 2.3. La répartition des unités monomères dans la chaîne dépend de la réactivité relative de chacun des monomères. Nous avons vu dans la partie 4.2 qu'en copolymérisation, la composition du mélange de monomère qui se polymérise pendant un court intervalle de temps est généralement différente de la composition du mélange initial de monomère. Ce phénomène est appelé dérive en composition. Dans le cas d'une réactivité différente entre deux monomères il est possible d'accéder à des

copolymères à gradient, à blocs ainsi qu'à des copolymères statistiques qui présentent au final une composition identique [7].

a) Mise en évidence de la dérive en composition

Dans un premier temps, nous avons étudié la variation de la composition du polymère avec le temps. La composition du mélange de monomères évolue continuellement puisque deux des monomères sont incorporés préférentiellement dans le terpolymère. Durant la polymérisation, le mélange réactionnel s'enrichit en monomère le moins réactif, faisant ainsi évoluer le ratio entre les différentes unités monomères. De ce fait, à fort taux de conversion, le monomère le moins réactif devient majoritaire dans le milieu réactionnel et s'intègre donc plus aisément à la chaîne de polymère en croissance. On observe alors une dérive en composition le long de la chaîne.

Dans le Tableau 2.13, on observe la progression du taux de conversion et l'évolution de la taille du polymère en fonction du temps de polymérisation dans les conditions suivantes : 50% de THF à 60°C avec une concentration en amorceur BPO de 2% (les conditions de la réf. EF250D ; la composition visée est de 50% de GBLMA, 20% de HAMA et 30% de MAMA).

Réf.	Temps (h)	Conversion (%)	M_n^1 (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF250A	1	-	-	-	-
EF250B	2	4	60	2,1	65/26/9
EF250C	3	16	97	1,8	66/26/8
EF250D	6	63	104	2,1	57/29/14

*Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.13 : *Suivi de l'évolution de la composition du polymère avec le temps.*

Expérimentalement, on constate bien le phénomène de dérive en composition dans le cas de la terpolymérisation de nos monomères. D'après les études effectuées dans la partie 4.2, les monomères GBLMA et HAMA sont plus réactifs que le MAMA, d'où une variation en composition dans le polymère. Après deux et trois heures de réaction, la composition du polymère est identique avec une proportion importante des deux monomères les plus réactifs. On observe comme attendu une moins bonne intégration du MAMA en début de réaction.

Les copolymères préparés doivent présenter des distributions en composition aussi étroites que possible, puisque les propriétés des copolymères dépendent fortement de leur

composition. Pour atteindre l'homogénéité en composition des polymères synthétisés, il est possible :

- d'utiliser des monomères dont les réactivités relatives sont similaires dans les conditions retenus. Ainsi les valeurs de composition en monomères du mélange initial et du polymère sont équivalentes ;
- de maintenir à peu près constante la composition du mélange de monomères, par addition continue (ou discontinue) du monomère le plus réactif.

b) Influence du procédé de polymérisation

La probabilité d'apparition d'une dérive en composition nous semble non négligeable dans notre système de terpolymérisation. Les études sur la réactivité des monomères et les nombreuses synthèses de terpolymères nous ont convaincus de l'existence de ce phénomène. Afin d'améliorer l'intégration du monomère le moins réactif (MAMA), nous nous sommes orientés vers des essais de polymérisation dans des conditions proches du procédé semi-continu, c'est-à-dire une polymérisation avec rajout progressif de monomères. Les études effectuées sur la synthèse des homopolymères nous ont également poussés à nous interroger sur le comportement des monomères en fonction du solvant de polymérisation. En effet, le changement de solvant peut modifier la vitesse de polymérisation. La différence de comportement dans les différents solvants est attribuée à la solvataion préférentielle des centres actifs. Dans la partie 2.3, nous avons défini le solvant d'homopolymérisation qui est spécifique à chaque monomère.

Ainsi, nous avons décidé d'étudier simultanément le procédé et le solvant de polymérisation afin de mettre en évidence leurs effets sur la composition du polymère synthétisé. Les concentrations de chaque composant du milieu réactionnel sont choisies selon les conditions de synthèse de la réf. EF250D. Le rapport initial de composition en monomères reste le même (50%-GBLMA, 20%-HAMA et 30%-MAMA), la concentration en amorceur est de 2% et la quantité de solvant est fixée à 50% en masse. La procédure de polymérisation retenue consiste en deux étapes. Dans un premier temps, le réacteur, chauffé à 70°C, est chargé avec le monomère MAMA, l'amorceur BPO et la moitié de la quantité de solvant. Ensuite, après 15 minutes de réaction, le mélange contenant les deux autres monomères, solubilisés et homogénéisés dans la quantité restante de solvant, est rajouté en une seule fraction.

Réf.	Solvant	Procédé	M_n^1 (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF250c5	Dioxane	MAMA+(GBLMA+HAMA) à 70°C	50	3	60/24/16
EF250c4	THF	MAMA+(GBLMA+HAMA) à 70°C	40	2,5	51/25/24

*Pourcentage molaire, ¹Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ²Déterminée par RMN

Tableau 2.14 : Evolution de la composition du polymère.

Dans le Tableau 2.14 nous avons présenté les résultats obtenus dans les solvants dioxane et THF selon la procédure décrite ci-dessus. La masse molaire moyenne en nombre dans ces deux cas varie faiblement. Par contre, l'indice de polymolécularité diminue de 3 à 2,5 lorsque l'on passe du dioxane au THF.

L'importance de la solvation diminue lorsque la température augmente. La température de réaction a été fixée à 70°C pour éviter la formation unique des blocs d'homopolymères qui peuvent apparaître selon le solvant choisi. Dans le cas du monomère GBLMA, le solvant d'homopolymérisation est le dioxane. L'utilisation de ce solvant dans la synthèse de l'échantillon EF250c5 influence favorablement l'intégration du monomère GBLMA dans la chaîne de polymère. La composition finale du copolymère fait apparaître une valeur de 60%, ce qui est supérieur au ratio initial (50%).

Selon la réf. EF250D, pour laquelle la polymérisation se déroule dans des conditions conventionnelles discontinues (batch) à 60°C dans le THF, la concentration du monomère MAMA dans la chaîne de polymère est de seulement 14%. La transition vers l'utilisation du procédé de polymérisation par étapes (réf. EF250c4) nous permet d'augmenter la composition du polymère en monomère MAMA à 24%. Ce procédé, qui consiste à débiter la copolymérisation par une étape d'homopolymérisation du monomère MAMA puis à rajouter les deux autres monomères, permet de compenser la faible réactivité du monomère MAMA.

Afin de compléter ce travail, nous avons réalisé une étude visant à évaluer l'intérêt d'un ajout continu du mélange des monomères GBLMA et HAMA. Pour cela, nous avons utilisé l'appareil de synthèses en parallèle (Image 1), décrit dans la partie suivante, qui permet d'automatiser l'ajout continu d'un mélange dans le temps. Les résultats de ces essais sont résumés en Annexe 2.8.

4.3.3 Criblage ou «Screening» des conditions de polymérisation

Dans le cadre du projet ANR «NANORUGO», nous avons eu la possibilité d'utiliser un appareil de synthèse robotisé, l'«Automatic parallel synthesizer» de Chemspeed (Image 1). Cet appareil est largement utilisé dans différentes thématiques de recherche comme un outil d'économie de temps permettant l'évaluation de l'effet des variations de différents paramètres sur le produit de synthèse. Les robots de ce type ont été fréquemment utilisés par le groupe d'Ulrich S. Schubert dans la synthèse organique et dans les copolymérisations par différentes techniques [8]. L'utilisation des automates de synthèse permet en outre d'effectuer aisément des études cinétiques rapides des différentes conditions de synthèse afin de les optimiser. Ainsi, ce type de robot ouvre la voie à la synthèse parallèle et automatique par la variation simultanée de plusieurs paramètres (screening ou formulation). On retrouve cet outil aussi bien dans le milieu industriel qu'académique [9].

Une des premières applications provient des recherches pharmaceutiques [10]. Le développement dans ce domaine a ouvert la voie à l'extension de cette méthode vers d'autres champs de recherche comme la synthèse de nouveaux matériaux (inorganiques [11], catalyseurs [12], polymères [13-15]), la formulation [16,17] et la caractérisation [18].

Appliqué à ce travail de thèse, cet appareil de synthèse parallèle doit nous permettre la fabrication de nombreuses résines photosensibles et d'identifier ainsi la formulation la plus adéquate. En effet, grâce aux 16 réacteurs de faible volume (13mL), il est possible de synthétiser en parallèle un très grand nombre de résines en faisant varier, par exemple, la composition finale du copolymère. Une fois les résines les plus prometteuses identifiées, une étude plus précise de leurs conditions de polymérisation en vue d'une production industrielle peut être effectuée à l'aide d'une autre partie de la station comportant 6 réacteurs de plus grand volume (100 mL).

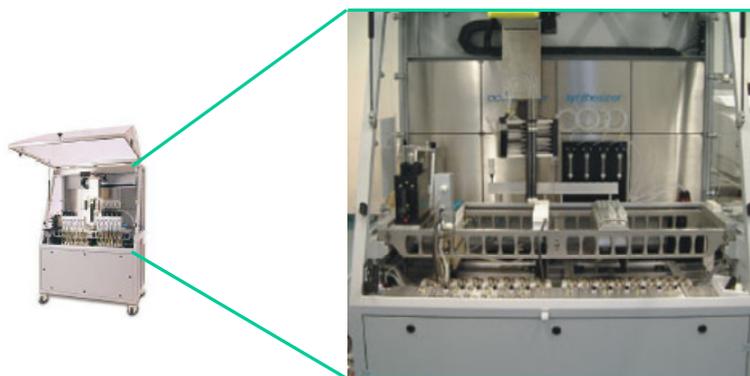


Image 1 : Station de synthèses en parallèle Chemspeed.

Les premiers essais consistant à optimiser les conditions de synthèse de la polymérisation radicalaire classique ont été effectués selon des conditions discontinues (batch). Nous avons préparé les solutions (dans le THF) contenant les trois monomères et l'amorceur dans le bloc de stockage des réactifs. Après la programmation du logiciel contrôlant le bras automatique de la station Chemspeed, les quantités fixées des réactifs ont été introduites dans les 16 réacteurs disponibles en ou, respectant les concentrations fixées. Dans un premier temps, nous avons pu tester l'influence de la concentration du solvant (30%, 50%, 60%, 70%) et de l'amorceur (1%, 2%, 4%, 6%) en parallèle. La variation de ces deux paramètres suivant les quatre valeurs fixées s'est faite dans l'ensemble des 16 réacteurs selon une répartition schématisée ci-dessous (Schéma 1).

De plus à l'aide du bras-robot, nous avons eu la possibilité d'effectuer des prélèvements en fonction du temps. Les résultats de ces manipulations sont résumés dans l'annexe 2.9.

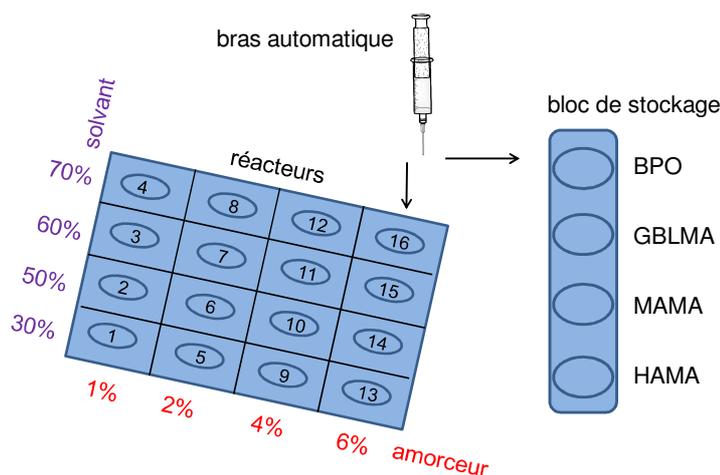


Schéma 1 : Répartition de l'amorceur et du solvant dans les réacteurs de la station Chemspeed.

L'étape suivante consisterait à utiliser cet appareil afin d'étudier la composition du copolymère et la répartition des différentes unités monomères le long de la chaîne en fonction du rapport initial en comonomères. Ces travaux ont été ralentis à cause de l'addition de blocs supplémentaires dans l'appareil dans le but de l'adapter aux besoins des conditions de synthèse en continu. De plus, la caractérisation des polymères étant un aspect clé de la maîtrise des résines photosensibles, un appareil de chromatographie à deux dimensions (HPLC couplée à une CES) permettant de déterminer la composition des copolymères synthétisés, a été acheté dans l'idée d'être ultérieurement couplée à la station de synthèse.

Les résultats obtenus dans le cadre ce travail ont permis de tester et d'approuver l'utilisation de l'appareil de synthèse en parallèle dans le cadre de nos polymérisations. Les études effectuées sur cet appareil Chemspeed sont depuis peu appliquées à diverses thématiques du laboratoire.

4.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré la différence de réactivité relative des monomères modèles durant leur copolymérisation. L'étude sur la copolymérisation radicalaire des monomères nous a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité d'intégration des monomères GBLMA, HAMA et MAMA dans la chaîne de polymère. La diminution du taux de monomère MAMA dans la composition finale du copolymère lors de l'augmentation de la vitesse de polymérisation a été observée et reliée à sa faible réactivité. L'absence d'homopolymérisation des monomères dans des conditions réactionnelles similaires nous laissent supposer que l'intégration des monomères se passe statistiquement sans tendance de type séquences longues. Cependant, il est difficile de prédire la répartition des monomères le long de la chaîne.

La variation des conditions de polymérisation nous permet d'accéder à la synthèse de polymères présentant différentes caractéristiques physico-chimiques. L'augmentation de la quantité d'amorceur et de solvant diminue la masse molaire des polymères synthétisés. L'utilisation d'un agent de transfert de chaîne a permis de synthétiser les polymères présentant de faibles masses molaires et des indices I_p variés. Nous avons également observé que des conditions spécifiques telles qu'une faible quantité en amorceur et en solvant augmentent la masse molaire et l'indice de polymolécularité. L'intégration favorable d'un des monomères a été observée lors de la terpolymérisation dans le solvant d'homopolymérisation du monomère correspondant. Par ailleurs, l'utilisation d'un procédé de polymérisation consistant à rajouter les deux comonomères les plus réactifs en cours de polymérisation nous a permis de corriger le phénomène de dérive en composition. Enfin, le criblage des différentes conditions de polymérisation à l'aide de la station de synthèses en parallèle a significativement diminué le temps nécessaire à l'évaluation de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques des copolymères.

Voici le tableau récapitulatif des polymères importants pour les études de l'influence des propriétés physico-chimiques des polymères sur la performance lithographique des résines photosensibles :

Réf..	M_n^1 (kg/mol)	I_p	Composition (%) ^{2*} GBLMA/HAMA/MAMA
EF14055	6,6	2	25/13/62
EF250C	25	2	62/26/12
EF260	48	2	60/26/14
EF250B	60	2	65/26/9
EF450	70	2	51/25/24
EF25060	85	2	57/25/18
EF250D	104	2	57/29/14
EF140c75	5	2,5	56/30/14
EF45070	30	2,5	56/26/18
EFcc4	40	2,5	51/25/24
EF250c14	82	2,4	n/a
EF250c3	5	3	47/14/39
EFcc5	50	3	60/24/16
EF250c13	65	3,3	n/a
EF250c26	140	5,3	n/a
EF0520	122	6,5	55/29/17
EF02520	128	6,8	54/27/19

Tableau 2.15 : *Caractéristiques physico-chimiques des polymères sélectionnés.*

5. Conclusion

Les principaux résultats développés dans ce chapitre démontrent qu'il est possible de synthétiser des terpolymères modèles pour l'application lithographique par polymérisation radicalaire. Ce type de polymérisation est très simple à mettre en œuvre et il ne nécessite pas de précautions particulières. Néanmoins, elle souffre de nombreux inconvénients, expliqués par la très grande réactivité des radicaux produits lors de la polymérisation. Cette grande réactivité rend propices les réactions de terminaison irréversible (terminaison par combinaison ou par dismutation). De plus, l'étape d'amorçage ayant lieu tout au long de la polymérisation, couplée aux réactions de terminaison, rend difficile la synthèse par polymérisation radicalaire de matériaux présentant une structure bien définie. Cet aspect entraîne par conséquent une inhomogénéité de la composition dans une même chaîne, et entre les chaînes, comportant trois monomères de réactivités différentes.

Néanmoins, la variation des conditions opératoires de polymérisation autorise la synthèse de polymères ayant différentes structures chimiques, détectées par des analyses CES et RMN. Durant nos études, nous avons réussi à synthétiser des polymères ayant des masses molaires variées, de 6 jusqu'à 120 kg/mol et des indices de polymolécularité, de 1,7 à 7. L'utilisation d'un agent de transfert de chaîne a permis de synthétiser des polymères présentant des indices I_p variés et de faibles masses moléculaires, qui sont plus adaptées pour l'application lithographique [19].

La composition du polymère peut également être influencée par les conditions choisies. Il faut souligner qu'aucun contrôle de la composition inter- et intra- chaîne du polymère n'est possible par polymérisation radicalaire. Selon les études sur la réactivité des monomères, il est difficile de prédire la répartition des monomères le long de la chaîne mais il est évident que la composition sera pauvre en monomères MAMA, à cause de sa faible réactivité. L'amélioration de l'insertion de ce monomère peut être apportée par l'ajout sélectif de monomères au cours de la réaction, ce qui permettrait de corriger l'effet de la différence de réactivités des monomères. Dans ce but, les différents tests de formulation de synthèse peuvent être facilités par l'utilisation d'un robot de synthèses en parallèle.

Annexes

Annexe 2.1 : Etude sur la réactivité des monomères GBLMA, HAMA et MAMA

Les études de la cinétique de copolymérisation entre deux monomères ont été réalisées par la compagnie RHEM. Les analyses ont été effectuées dans les tubes RMN in-situ pour les paires des monomères. La polymérisation s'est déroulée dans le solvant THF à 60°C.

Conditions réactionnelles :

Copolymérisation MAMA et GBLMA

0,115g – MAMA
0,084g - GBLMA
0,189g - V601 (amorceur)
0,7902g -THF

Copolymérisation GBLMA et HAMA

0,0836g - GBLMA
0,1169g – HAMA
0,0181g - V601 (amorceur)
0,7818g - THF

Copolymérisation MAMA et HAMA

0,0981g – MAMA
0,1003g – HAMA
0,0155g - V601 (amorceur)
0,7955g – THF

Annexe 2.2 : Partie expérimentale : Synthèse des polymères modèles

La polymérisation radicalaire classique se déroule en présence d'un amorceur, d'un solvant et éventuellement d'agents de transfert.

Toutes les polymérisations décrites ont été réalisées en solution et préparées dans des réacteurs de type «Schlenk» ou dans des tubes. La composition fixée en monomères a été fixée à 50%-GBLMA, 20%- HAMA et 30%- MAMA. Le contenu réactionnel a été purgé avec l'argon pendant un quart d'heure pour réduire les traces d'oxygène, probable inhibiteur de la polymérisation. Par la suite, les réacteurs sont plongés dans un bain chauffant pour déclencher la polymérisation. Différents essais de polymérisation ont été effectués afin d'apporter des modifications dans la nature physico-chimique des polymères synthétisés.

A la fin de la polymérisation, le polymère est récupéré par précipitation dans un grand volume de non solvant, filtré sur fritté de porosité 3 puis séché au dessiccateur chauffant (30°C) sous vide. Cette méthode nous permet d'isoler efficacement le polymère de la fraction de monomère qui n'a éventuellement pas réagi. La conversion est déterminée à partir de la masse de polymère obtenue, c'est-à-dire par gravimétrie.

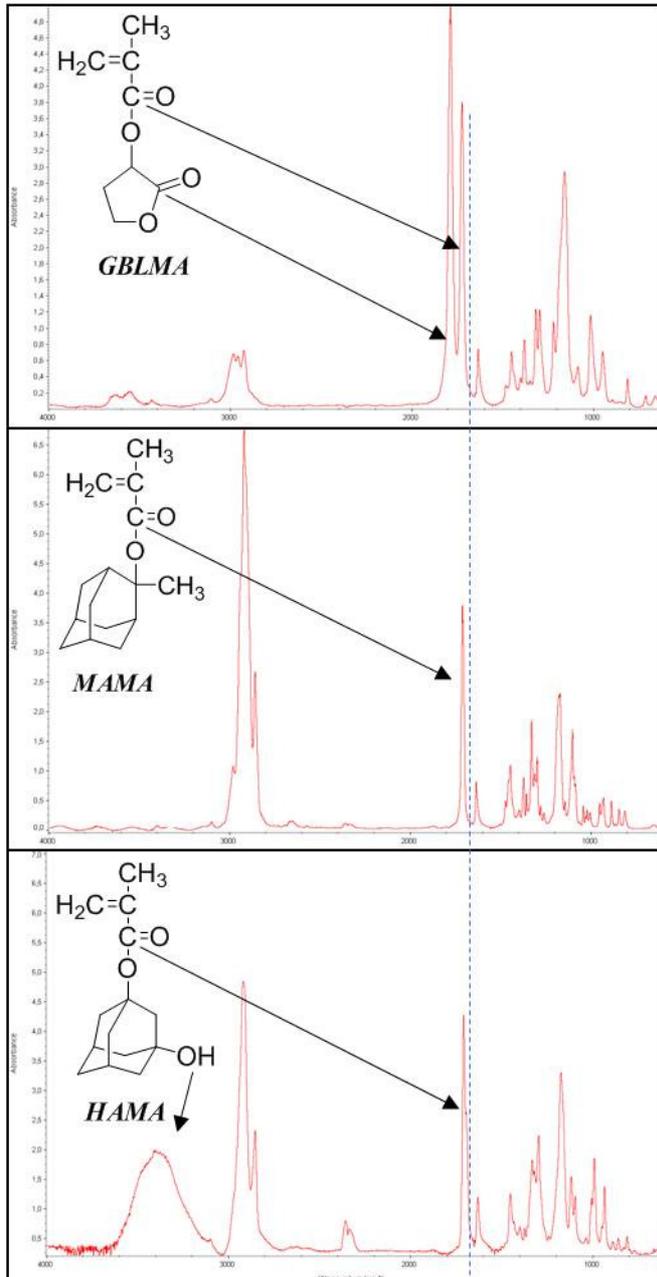
Annexe 2.3 : Analyse des monomères et des polymères modèles par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Cette technique est basée sur l'absorption par la matière d'un rayonnement électromagnétique. Le rayonnement IR peut générer des mouvements de rotation et de vibration des atomes ou des molécules. Dans la région de l'infrarouge (entre 400 et 4000cm⁻¹), deux types de vibration sont principalement observées : vibrations d'élongation (n) : - oscillations de deux

atomes liés, selon l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance - vibration de déformation (1) : - oscillations de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons. A chacun de ces deux modes de vibration sont associés des bandes d'absorption caractéristiques de groupements d'atomes particuliers. Tous les atomes d'une molécule sont susceptibles de participer à des mouvements de vibration de sorte que les spectres présentent souvent de nombreuses bandes d'absorption.

L'analyse des monomères se déroule en solution dans des cellules de NaCl. La concentration de la solution en monomères dans le THF est de 1.10^{-2} mol/L.

Spectres FTIR des monomères :



GBLMA

On observe deux pics caractéristiques :

- le pic de la liaison C=O du groupement aliphatique ester linéaire
- le pic de la liaison C=O de l'ester cyclique du groupement lactone

MAMA

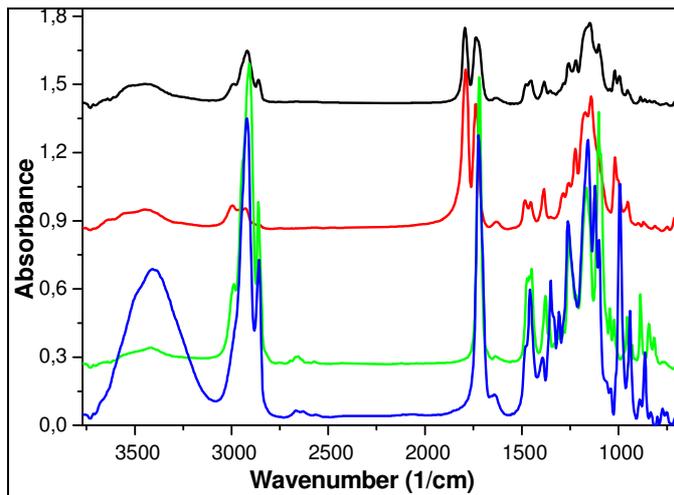
On distingue un seul pic caractéristique :

- le pic de la liaison C=O du groupement aliphatique ester linéaire

HAMA

On observe deux pics caractéristiques :

- le pic de la liaison C=O du groupement aliphatique ester linéaire
- le pic de la liaison O-H présente dans le groupement adamantane



Spectres FTIR des polymères :

Terpolymère :

$M_n=6\text{kg/mol}$, $I_p=3$,

Composition : G55/H24/M21

p(GBLMA)

p(MAMA)

p(HAMA)

Annexe 2.4 : Détermination de masses molaires des polymères

Nous avons effectué l'analyse des masses molaires de nos polymères afin de déterminer les masses moléculaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w et aussi la distribution des masses molaires des polymères encore nommée indice de polymolécularité ($I_p=M_n/M_w$). L'équipement est constitué d'un chromatographe d'exclusion stérique (détecteurs d'indice de réfraction (IR) et UV) couplé à un détecteur de diffusion de la lumière (DDL).

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est une technique qui permet de séparer les polymères en fonction de leur volume hydrodynamique. Comme toute méthode de chromatographie, elle requiert une calibration pour convertir les données expérimentales en données absolues. Un étalonnage préalable avec des échantillons de polymère de taille connue permet de relier le volume d'éluion au poids moléculaire. Cette méthode suppose que la structure des polymères injectés soit très similaire à celle de la référence utilisée pour la calibration (habituellement du poly(styrène) (p(S)) ou du polyméthacrylate de méthyle (p(MMA))). Dans notre cas, la masse molaire M , donnée uniquement par CES, sera une valeur imprécise, du fait d'une grande différence entre la structure chimique de nos polymères et ceux d'étalonnage.

La CES classique à simple détection de concentration (IR et UV) ne permet pas la détermination du poids moléculaire absolu. Il est donc primordial de disposer d'une autre méthode de détermination des masses molaires. La technique de diffusion de la lumière offre la possibilité de calculer la masse molaire moyenne en poids M_w d'un polymère de manière absolue, sans la nécessité de recourir à une calibration du volume d'éluion. Le détecteur DDL offre cette possibilité. Le principe de cette méthode est que l'intensité de la lumière diffusée (I_d) est proportionnelle à la masse du composé, mais aussi au paramètre dn/dc (variation de l'indice de réfraction avec la concentration), selon la formule :

$$I_d = K \times c \times (dn/dc)^2 \times M \quad (1)$$

où K est une constante d'appareillage et c la concentration en polymère.

Ainsi, si on connaît la valeur dn/dc du polymère, il est possible d'accéder à sa masse molaire. Comme dn/dc est fonction de la longueur d'onde, il est nécessaire de le déterminer à la même

longueur d'onde que celle utilisée par le détecteur DDL. Le détecteur DDL permet aussi de recalculer le dn/dc du polymère injecté, à partir de la concentration de la solution injectée, et avec l'hypothèse que tout le polymère injecté ressort bien de la colonne.

Par ces techniques, nous avons donc accès à deux valeurs de masses molaires :

- \overline{M}_n déterminé par CES (calibration p(S) et p(MMA))
- \overline{M}_n calculée à partir des données de deux techniques : $\overline{M}_n = \frac{\overline{M}_w(MALS)}{\overline{M}_w / \overline{M}_n(SEC)}$

Le degré de polymérisation \overline{DP}_n peut être calculé d'après la formule : $\overline{DP}_n = \frac{\overline{M}_n(MALS)}{M_0}$;

M_0 étant la masse molaire du monomère.

Deux types d'appareils ont été utilisés pendant nos études :

1. disponible au LIPHT pour évaluer les résultats du chapitre 2

Les analyses de Chromatographie par Exclusion Stérique sont réalisées dans le chloroforme ou le tétrahydrofurane (grade HPLC) comme éluant sur un appareil Shimadzu composé d'une pompe isocratique LC10-AD, d'un dégazeur en ligne DGU-14A, d'un injecteur automatique SIL-10AD et d'un four à colonnes thermostaté CTO-10A comprenant une pré-colonne 50mm PLGel Guard 5 μ , 2 colonnes 300mm PLGel MIXED-C 5 μ et une colonne 300mm PL 100 Å. L'appareil est équipé de trois détecteurs en série : un détecteur UV/Vis à barrettes de diodes Shimadzu SPD-M10A, un détecteur à diffusion de lumière statique 3 angles Wyatt Technologies MiniDAWN et un détecteur à différentiel d'indice de réfraction (IR) Shimadzu RID-10A.

Les calculs des masses moléculaires moyennes et des indices de polymolécularité en détection IR ou UV sont effectués suivant une courbe d'étalonnage avec des étalons de p(S) ou de p(MMA).

2. disponible à l'institut ICS pour évaluer les résultats du chapitre 3

Il s'agit d'analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique multidétection dans THF de qualité HPLC sur une ligne comprenant :

- une pompe Shimadzu LC20AD : débit = 1mL/mn
- un dégazeur en ligne Shimadzu
- un injecteur automatique WATERS 717+
- un détecteur réfractométrique Shimadzu RID10A
- un détecteur UV (deux longueurs d'onde en parallèle $\lambda = 254$ nm et $\lambda = 280$ nm) Shimadzu SPD 10Avp
- un détecteur Diffusion de Lumière Multi-Angles (DDL ou MALS) DAWN DSP de Wyatt Techn.
- cinq colonnes mixtes B (granulométrie = 10 μ m) PL Gel de longueur 30cm (diamètre interne = 7,5 mm) en série : domaine de séparation : 1 000 à 10 millions. Les colonnes PLgel de Polymer Laboratories ont un remplissage composé de billes en gel de PS-DVB réticulé.
- étalon de débit : toluène
- volume injecté : 100 μ L

De plus, les polymères branchés ont été caractérisés à l'aide d'un détecteur supplémentaire Viscotek permettant mesurer la viscosité intrinsèque des polymères :

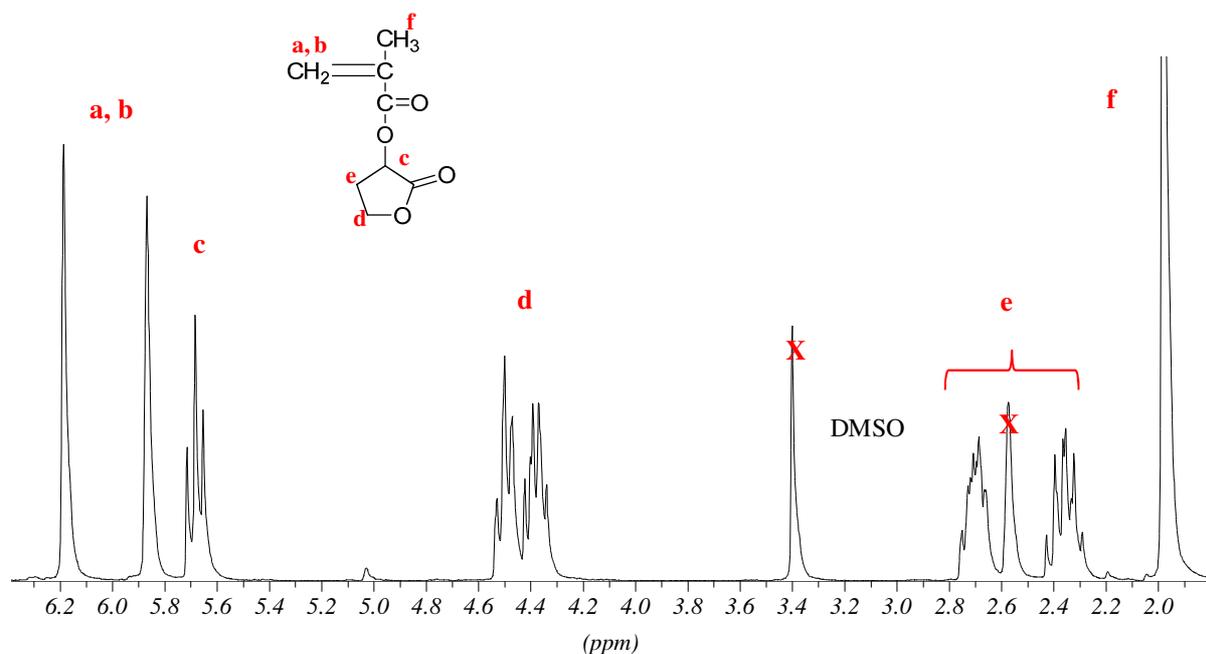
- pompe SHIMADZU LC-10AD (débit 1mL/min)
- injecteur manuel : boucle de 100 μ L
- colonnes : 3 colonnes PLGEL 10 μ m Mixed B
- 1 précolonne
- 1 dégazeur SHIMADZU en ligne DGU-20A3
- appareil triple détection VISCOTEK model 302 TDA detectors : réfractomètre, diffusion de lumière et viscosimètre
- solvant : THF stabilisé de qualité HPLC

Annexe 2.5 : Spectres RMN des monomères

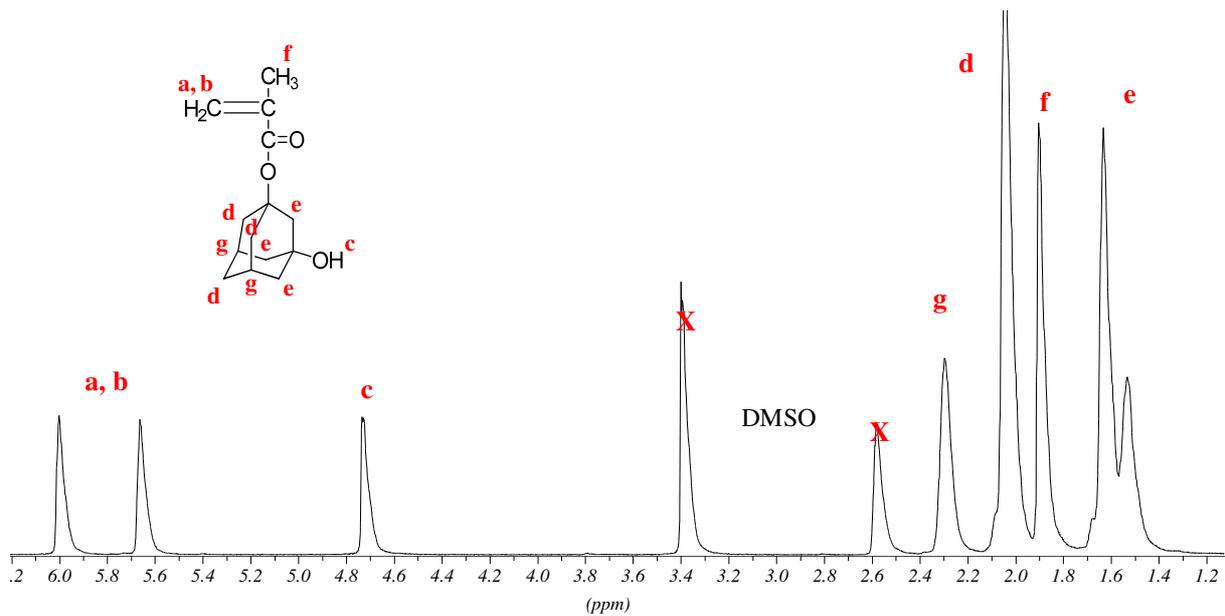
La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique qui permet d'obtenir des informations sur l'environnement local (symétrie, nature des voisins proches) des noyaux atomiques, dans les solides ou les liquides étudiés. Cette puissante méthode spectroscopique d'analyse a fait ses preuves dans la caractérisation de la structure des molécules organiques. Cette technique permet de mettre en évidence la composition des polymères en se basant sur les pics caractéristiques de chaque monomère composant le polymère. L'intégration de ces pics permet d'accéder à leur teneur dans le polymère.

Les spectres RMN ^1H ont été réalisés sur l'appareil Bruker 400 Ultrashield TM 400MHz. Les monomères ont été solubilisés dans le solvant deutéré DMSO- d_6 (10 mg du produit dans 1g de solvant) à température ambiante dans des tubes de 5 mm de diamètre.

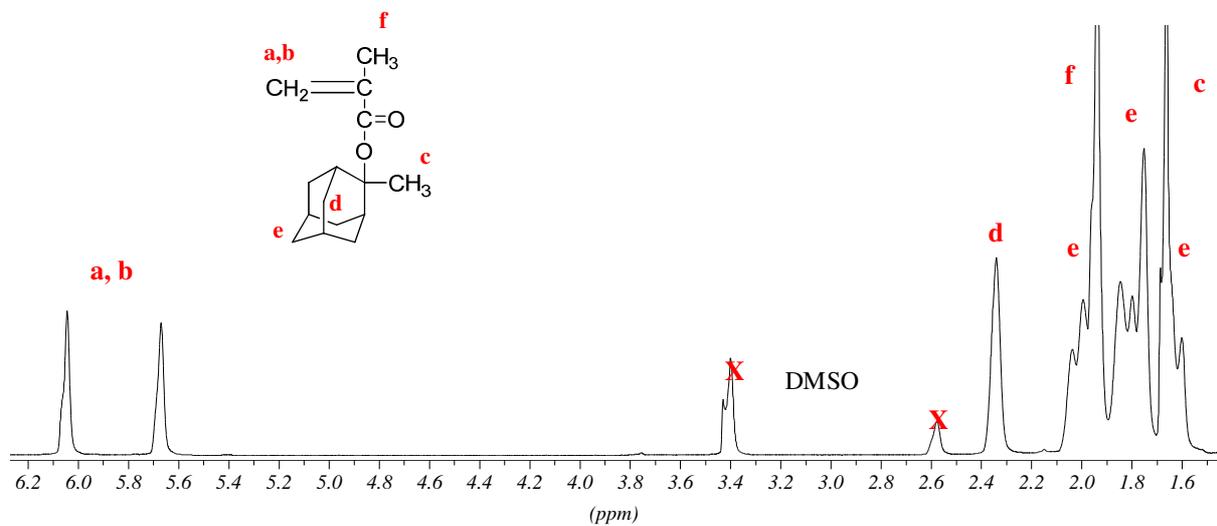
Monomère GBLMA : α -gamma butyrolactone méthacrylate



Monomère HAMA : 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate



Monomère MAMA : 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate

Annexe 2.6 : Détermination de la composition des terpolymères par RMN

La RMN ^1H permet principalement de comparer la structure chimique des monomères et des polymères. Les spectres des monomères GBLMA, HAMA et MAMA sont rassemblés dans l'annexe 2.5. Le spectre RMN ^1H du terpolymère réalisé dans le solvant deutéré DMSO- d_6 sur l'appareil Bruker 400 Ultrashield TM 400MHz est présenté sur la Figure 2.5.

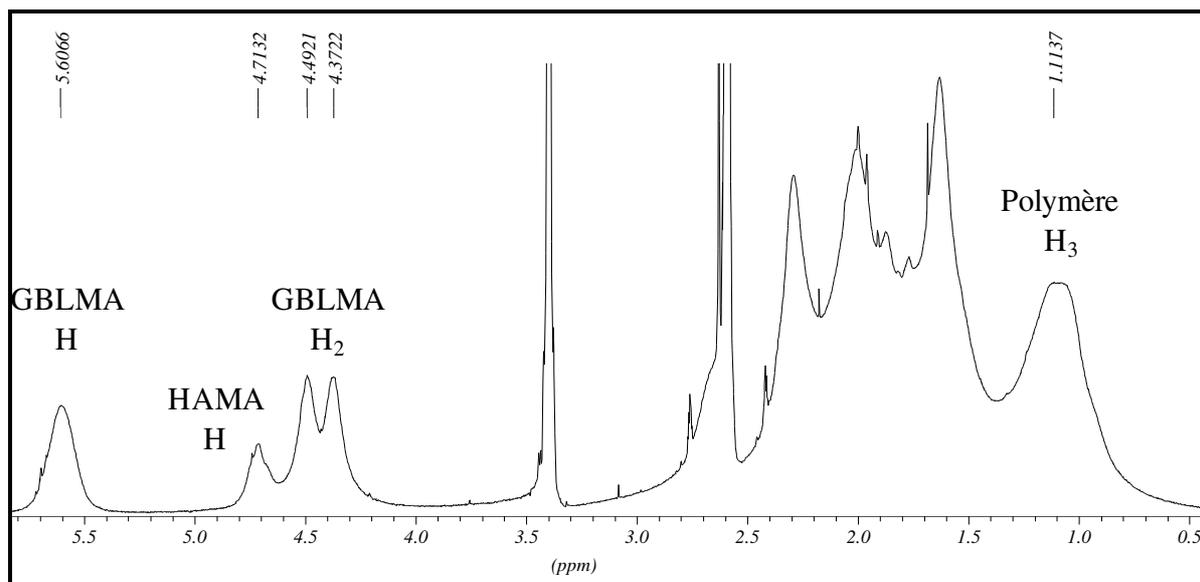


Figure 2.5 : Spectre RMN¹H du terpolymère réf. EF250D

Sur ce spectre RMN, on peut facilement observer les pics caractéristiques des protons du groupement lactone du GBLMA qui sont présents à 5,6 ppm, 4,4 et 4,3 ppm et aussi le proton de l'hydroxyle adamantane du HAMA à 4,7 ppm en référence avec les spectres des monomères et des homopolymères. Par contre, l'emplacement des protons du groupement méthyle adamantane du troisième monomère MAMA est moins bien défini et se trouve entre 1,5 et 2,5 ppm.

La composition du polymère est alors calculée par intégration des protons des deux monomères par rapport au pic des protons de la chaîne de polymère. Le pic à 1,1 ppm correspond aux groupements méthyles (CH₃) de la chaîne principale qui apparaissent pendant la polymérisation, avec la disparition des pics des doubles liaisons des monomères. Ces signaux sont absents sur le spectre RMN ¹H du polymère, ce qui confirme que ces groupes ont bien polymérisés et qu'il ne reste pas de monomère résiduel ou de groupement méthyle appartenant aux monomères dans le polymère analysé. Comme nous pouvions nous y attendre, le pic se trouve considérablement élargis après la polymérisation. Ce phénomène provient de la différence entre les paramètres de relaxation du monomère et du polymère.

Le pic à 5,6ppm du groupement lactone de GBLMA correspondant à ¹H sert de référence interne. Par rapport à ce pic, nous recalculons l'intégration relative du pic du groupement du HAMA et du groupement méthyle du polymère. Supposons que l'intégration du pic correspondant au polymère est la somme des trois monomères polymérisés et qu'elle est égale à 100% de la composition finale. Nous pouvons donc représenter le pourcentage de chaque monomère intégré dans le polymère.

$$X_{\text{GBLMA}} + Y_{\text{HAMA}} + Z_{\text{MAMA}} = 100\%,$$

ou $(X+Y+Z) = \int \text{du pic de polymère} / 3$, car ce pic correspond aux 3 H.

Donc, nous pouvons recalculer la teneur de chaque monomère dans le polymère :

$$X(\%) = 300 / \int \text{du pic de polymère};$$

$$Y(\%) = (300 * \int \text{du pic de HAMA}) / \int \text{du pic de polymère};$$

$$Z(\%) = 100 - X - Y$$

Ainsi, selon ces relations nous pouvons retrouver la composition des polymères synthétisés. La précision sur les valeurs X, Y, Z est relativement faible à cause des erreurs d'intégration. L'erreur de l'analyse RMN est de 5%. Pour améliorer l'exactitude de nos analyses, nous avons passé certains échantillons sur deux appareils de mesure fonctionnant à 300 MHz et l'autre 400 MHz.

Après comparaison des spectres RMN, nous avons choisi de continuer l'analyse des polymères à l'aide de spectromètre à 400MHz, à 512 avec un temps de la relaxation D1 de 2,5-3s. L'analyse dure environ 50 minutes. Les spectres sont mieux définis et la ligne de base est sans bruit. Ces conditions nous permettent d'avoir une meilleure résolution des pics et d'augmenter la précision sur les valeurs d'intégration ($\pm 2\%$ d'erreur).

Tableau récapitulatif de la variation des valeurs d'intégration des pics en fonction du nombre de scans.

Nombre de scans	\int du pic HAMA (^1H)	\int du pic GBLMA (^2H)	\int du pic polymère (^3H)
32	0,5124	1,9444	5,1912
128	0,4901	1,9306	5,3392
256	0,5059	1,8912	5,0993
512	0,4035	1,7766	4,9986

Annexe 2.7: Calcul des conditions de polymérisation en présence de triphénylphosphine (PPh₃):

La relation entre le degré de polymérisation et la constante de transfert C_{tr} est :

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{(DP_n)_0} + C_{tr} \frac{[S]}{[M]} \quad (9)$$

La constante de transfert au solvant C_{tr} de la triphénylphosphine (PPh₃) lors de la polymérisation du méthacrylate de méthyle à 60°C est égale à 16 selon le Handbook des polymères. Le transfert aux autres composants est négligeable.

Supposons que la valeur du degré de polymérisation sans agent de transfert est grande. L'équation (9) se réduit alors à :

$$\frac{1}{DP_n} = C_{tr} \frac{[S]}{[M]}$$

En visant une masse moléculaire du terpolymère de 3kg/mol et sachant que la masse molaire moyenne du monomère est de 202 g/mol, le degré de polymérisation doit être égal à 15.

On obtient alors :

$$\frac{1}{15} = 16 \frac{[S]}{[M]}$$

Ainsi, on obtient la relation: $[S]=0,42\% [M]$.

Annexe 2.8 : Différents procédés de polymérisation

a) Influence du solvant

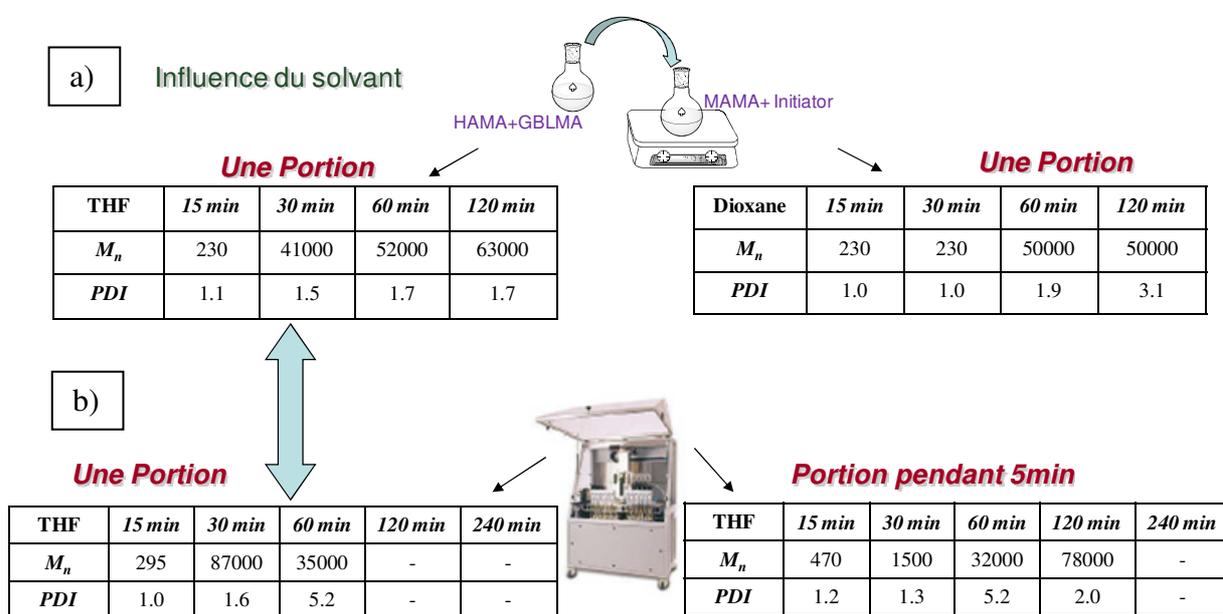
Mode opératoire :

La composition du mélange réactionnel est préparée selon la référence EF250D. La procédure de polymérisation retenue consiste en deux étapes. D'abord, le réacteur chauffé à 70°C est chargé avec du monomère MAMA, l'amorceur BPO et la moitié de la quantité de solvant. Après un quart d'heure de réaction, le mélange des deux autres monomères, solubilisés et homogénéisés dans la quantité restante de solvant, est ajouté en une seule fraction : **une portion**.

b) Influence du procédé

Mode opératoire :

La composition du mélange réactionnel est également préparée selon la référence EF250D. La procédure de polymérisation consiste en deux étapes. La polymérisation se déroule dans la station de synthèse parallèle Chemspeed (Partie 4.3.3, Image 1). D'abord, les réacteurs sont chauffés à 70°C et chargés avec du monomère MAMA, l'amorceur BPO et la moitié de la quantité de solvant. Après un quart d'heure de réaction, le mélange des deux autres monomères, solubilisés et homogénéisés dans la quantité restante de solvant, est ajouté en une fraction : **une portion** dans un cas et dans le deuxième cas l'ajout est effectué **pendant 5 minutes**.



Dans le cas a) et b) nous avons suivi l'évolution de la masse molaire (M_n) et de l'indice de polymolécularité (PDI) en fonction du temps.

Annexe 2.9 : Polymérisation radicalaire dans la station de synthèse automatique parallèle

Procédé de polymérisation : les réacteurs de l'appareil de synthèses en parallèle ont été chargés en composants réactionnels à l'aide d'un bras automatique.

Les solutions des trois monomères et de l'amorceur BPO sont préparées dans la partie comprenant le bloc de stockage des réactifs. Après programmation du logiciel contrôlant le bras automatique de la station Chemspeed, les quantités de réactifs ont été introduites dans les 16 réacteurs disponibles en respectant les conditions de concentrations visées.

Composition en termonomères (M) : 50%-GBLMA ; 20%-HAMA ; 30%-MAMA.

Concentration en solvant THF (s) : 30%, 50%, 60%, 70%

Concentration en amorceur (bpo) : 1%, 2%, 4%, 6%

Température de polymérisation (@) : 70°C

Résultats de la polymérisation :

Reacteur	Conditions de polymérisation	Mn(g/mol)	Ip
ChemSpeed	3h		
Ecs1	bpo1_THF30_@70°	40000	1,8
Ecs5	bpo2_THF30_@70°	44100	1,8
Ecs9	bpo4_THF30_@70°	55700	2,6
Ecs13	bpo6_THF30_@70 °	32500	2,1
Ecs2	bpo1_THF50_@70°	30700	1,5
Ecs6	bpo2_THF50_@70°	33100	2,2
Ecs10	bpo4_THF50_@70°	43000	1,9
Ecs14	bpo6_THF50_@70°	n/a	n/a
Ecs3	bpo1_THF60_@70°	n/a	n/a
Ecs7	bpo2_THF60_@70°	26200	1,5
Ecs11	bpo4_THF60_@70°	23500	1,7
Ecs15	bpo6_THF60_@70°	27200	1,6
Ecs4	bpo1_THF70_@70°	monomère	
Ecs8	bpo2_THF70_@70°	25500	1,7
Ecs12	bpo4_THF70_@70°	14100	1,7
Ecs16	bpo6_THF70_@70°	n/a	n/a

Références

- [1] G. Odian, La polymérisation "principes et applications". *Polytechnica*, Paris, **1994**.
- [2] A. Matsumoto, S. Tanaka, T. Otsu. *Macromolecules* **1991**, 24, 4017-4024.
- [3] T. Ogata, S. Matsumaru, H. Shimizu, K. Naotaka, H. Hada, M. Shirai. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2004**, 17, 483-488.
- [4] S. H. Kang, V. M. Prabhu, et al. *Polymer* **2006**, 47, 6293-6302.
- [5] B. D. Vogt, S. Kang, et al. *Macromolecules* **2006**, 39, 8311-8317.
- [6] T. Ogata, K. Kasai, S. Matsumaru, M. Takahashi, Kubota Naotaka, H. Hada, M. Shirai. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **2006**, 19, 705-708.
- [7] K. Matyjaszewski, M. J. Ziegler, S. V. Arehart, D. Greszta, T. Pakula. *J. Phys. Org. Chem.* 2000, 13, 775.
- [8] R. Hoogenboom, M.W.M. Fijten, U.S. Schubert. *Macromol. Rapid Commun* **2004**, 25, 339-343; C.R. Becer, R.M. Paulus, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, 44, 6202-6213; H. Zhang, M.A.R. Meier, U.S. Schubert, *Meas. Sci. Technol.* **2005**, 16, 203-211.
- [9] K.C. Nicolaou, R. Hanko, W. Hartwig. *Handbook of Combinatorial Chemistry* (Weinheim: Wiley-VCH) 2002.
- [10] B.A. Bunin, M.J. Plunkett, J.A. Ellman. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **1994**, 91, 4708–4712; B. Jandeleit, D.J. Schaefer, T.S. Powers, H.W. Turner, W.H. Weinberg, *Angew.Chem.* **1999**, 111, 2648; *Angew.Chem.Int.Ed.* **1999**, 38, 2494.
- [11] E. Danielson, J.H. Golden, E.W. McFarland, C.M. Reaves, W.H. Weinberg, X.D. Wu. *Nature* **1997**, 389, 944.
- [12] S.M. Senkan. *Nature* **1998**, 394, 350–353.
- [13] J.C. Meredith, A. Karim, E.J. Amis. *MRS Bull* **2002**, 27, 330–335.
- [14] R. Hoogenboom, M.A.R Meier, U.S. Schubert. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 15–32.
- [15] M.A.R. Meier, R. Hoogenboom, U.S. Schubert. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 21–33.
- [16] R. Iden, W. Schrof, J. Hadel, S. Lehmann. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 63–72.
- [17] S. Schmatloch, H. Bach, R.A.T.M. van Benthem, U.S. Schubert. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 95–107.
- [18] S. Schmatloch, M.A.R. Meier, U.S. Schubert. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, 24, 33–46.
- [19] K. Nozaki, E. Yano. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **1998**, 11, 493-498.

Chapitre 3

Synthèse contrôlée des polymères modèles : Design de l'architecture

1. Introduction

Dans ce chapitre est présentée la synthèse des terpolymères modèles par deux techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, la RAFT (Polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation) et l'ATRP (Polymérisation Radicalaire par transfert d'atome). Le passage à la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ouvre la possibilité de synthèse de polymères bien définis ayant des masses molaires contrôlées et des indices de polymolécularité faibles. De plus, pendant la PRC, les chaînes des polymères croissent simultanément et incorporent à tout instant les mêmes fractions de (co)monomères. Le nombre réduit de réactions de terminaison pendant l'étape de propagation permet de synthétiser des chaînes d'une faible dispersion en composition et d'homogénéité en taille. La PRC est également reconnue comme étant une méthode appropriée à la synthèse de polymères présentant des architectures macromoléculaires variées. Nous avons voulu alors étudier en plus l'influence de ce nouveau paramètre en application lithographique.

Nous avons donc débuté notre étude par la technique RAFT qui nécessite une synthèse préalable d'un agent de transfert adapté au système chimique de la polymérisation. Cette technique de polymérisation a récemment permis d'apporter une homogénéité dans la composition des polymères destinés à une application lithographique. Deux agents de transfert de type thiocarbonylthio ont été synthétisés pour permettre la polymérisation des monomères de type méthacrylates de façon contrôlée.

Puis, par ATRP, nous sommes parvenus à la synthèse de polymères présentant des architectures branchées statistiquement. L'idée d'utiliser un Inimère de type AB*, développé pour la polymérisation SCVP [1], et l'adaptation des conditions opératoires de polymérisation nous ont permis de synthétiser des architectures branchées en une seule étape. A ce propos, les différentes techniques de caractérisation ont été utilisées afin de mettre en évidence la nature branchée des nouveaux polymères. Les méthodes traditionnelles comme la RMN et la CES « multidétection » ont été appuyées par des analyses de diffusion de neutrons aux petits angles afin de déterminer les caractéristiques structurales des polymères branchés synthétisés.

2. Rappels bibliographiques

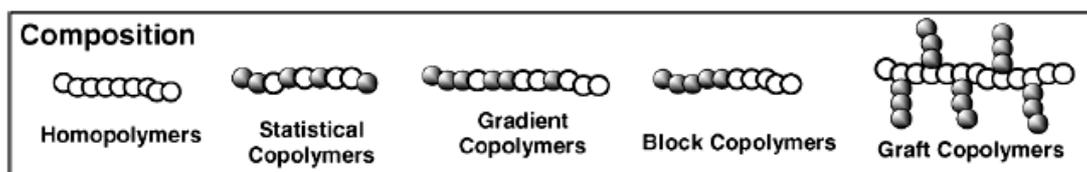
2.1 Polymérisation Radicalaire Contrôlée

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) a été développée afin d'apporter le contrôle à la polymérisation radicalaire classique et aussi de permettre l'élaboration, de façon simple, de polymères ayant des structures bien définies. Lorsqu'au cours de la polymérisation, le centre actif maintient sa réactivité suffisamment longtemps pour permettre une propagation continue sans réaction de terminaison ou de transfert, on peut considérer qu'il s'agit d'une polymérisation vivante. Ce concept a tout d'abord été développé pour la polymérisation anionique [2]. Combiner les avantages de la polymérisation anionique à la facilité de mise en œuvre de la polymérisation radicalaire a longtemps été un défi. La spécificité de la PRC est justement la minimisation des réactions de transfert et de terminaison. Leur suppression complète est impossible dans le cas d'une polymérisation de nature radicalaire. Pour cette raison, l'utilisation des terminologies « vivante » et « contrôlée » dans le cadre de la polymérisation radicalaire demande une réflexion particulière. Une discussion sur la définition de ces termes a été initiée par Darling et Coll [3] et a donné lieu à un numéro spécial dans *Journal of Polymer Science Part A*.

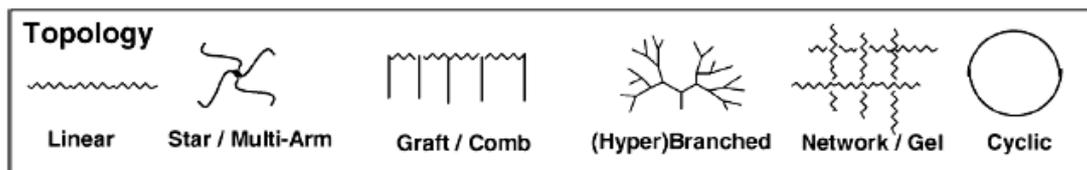
Au début des années quatre-vingts, Otsu [4] puis Solomon [5] ont essayé de diminuer le nombre de réactions de terminaison et de transfert grâce aux agents de contrôle des radicaux libres. Lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée, les chaînes de polymères croissent simultanément et incorporent à tout instant les mêmes fractions de comonomères. L'étape d'amorçage est courte par rapport à celle de propagation. Le nombre limité de réactions de terminaison pendant l'étape de propagation conduit à des chaînes de faible dispersion en composition et d'homogénéité en taille [6].

Le caractère contrôlé de la polymérisation permet également d'accéder à des architectures non accessibles par polymérisation radicalaire classique (Figure 3.1). En effet, il est possible d'obtenir des (co)polymères possédant des architectures variées de type linéaire, en peigne, ou encore en étoile, eux-mêmes ayant leurs unités monomères réparties différemment pour présenter des blocs, des gradients, des greffés, des alternés...

Composition



Architecture ou topologie



Fonctionnalisation

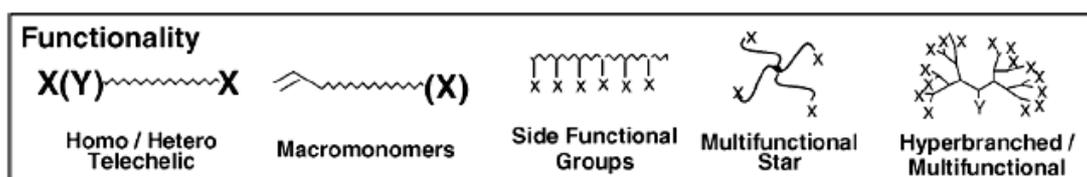


Figure 3.1 : Exemples de structures accessibles par PRC [7].

L'utilisation des agents de contrôle, encore nommés « iniferters » par Otsu, a ensuite ouvert la voie au développement d'autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée comme :

- la Polymérisation Radicalaire Contrôlée par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP),
- la Polymérisation Radicalaire Contrôlée par l'intermédiaire des radicaux stables (Stable Free-Radical Polymerization : SFRP),
- la Polymérisation Radicalaire Contrôlée par transfert dégénératif, notamment par transfert réversible par addition-fragmentation (Reversible Addition-Fragmentation Transfer : RAFT).

Les deux premières méthodes reposent sur une terminaison réversible du centre actif/radicalaire alors que la polymérisation RAFT est basée sur un transfert de chaînes (réversible) suivant un mécanisme d'addition / fragmentation.

Le concept de *contrôle* de ces trois techniques de PRC est fondé sur un mécanisme de désactivation réversible à l'origine de l'équilibre dynamique entre des espèces dormantes et des espèces actives. Les radicaux peuvent être désactivés de façon réversible pendant le procédé d'activation / désactivation (Schéma 1) selon les différents mécanismes évoqués précédemment.

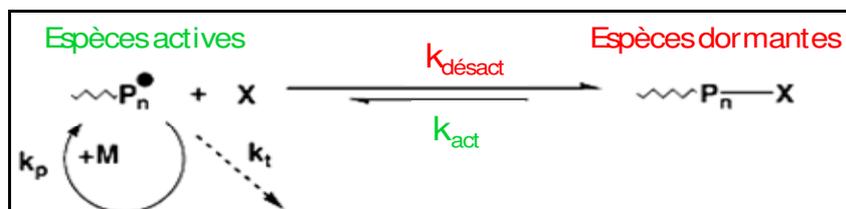


Schéma 3.1 : Mécanisme de désactivation réversible.

Au début, de la réaction les radicaux propageants P_n^\bullet sont rapidement désactivés (constante de désactivation $k_{\text{désact}}$) par les espèces persistantes X. Ces espèces peuvent être des métaux de transition [8] dans le cas de l'ATRP, des radicaux nitroxydes stables dans le cas de la polymérisation NMP, des iodures d'alkyles [9] pour le transfert dégénératif, des alkyles telluriques [10] en TERP (contrôle par les organo-tellurium) et des composés dithio pour la RAFT. Les espèces dormantes sont activées (constante d'activation k_{act}) par réaction de transfert ou avec un catalyseur (dans le cas de l'ATRP) pour reformer les centres en croissance. L'équilibre est fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes, ce qui diminue la concentration en radicaux libres dans le milieu réactionnel. Ce mécanisme permet la propagation des chaînes (k_p) mais peut aussi s'achever par une étape dite de terminaison (constante de terminaison k_t). Les espèces persistantes (X) ne peuvent que réagir (réversiblement) avec des espèces en croissance ($k_{\text{désact}}$). La possibilité de réaction entre deux radicaux, qui par conséquent provoque la terminaison (k_t), demeure. Pour cette raison, l'utilisation du terme «*polymérisation vivante*» n'est pas tout à fait adéquat, d'où le terme «*polymérisation contrôlée/vivante*» afin de souligner la contribution inévitable de la terminaison irréversible. Pour des masses molaires élevées, la polymérisation contrôlée/vivante atteint ses limites, car la terminaison ou les réactions de transfert deviennent non négligeables.

Une polymérisation est dite "contrôlée" lorsque celle-ci permet la synthèse de chaînes présentant une relative homogénéité en taille.

Les critères de contrôle d'une polymérisation ont été définis par Matyjaszewski et Davis [11] comme étant la conjugaison des 4 points suivants :

- La durée de l'amorçage doit être courte devant le temps de polymérisation, et la vitesse d'échange entre chaînes dormantes et chaînes en croissance doit être supérieure ou égale à la vitesse de propagation.

- L'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps doit être linéaire, ce qui indique que la concentration des chaînes en croissance est constante au cours du temps. Un écart par rapport à la linéarité traduit la présence de réactions de terminaison irréversible et/ou un amorçage lent :

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = k_p [P_n] t \quad (1)$$

où $[M]$ est la concentration massique en monomères à l'instant t et $[M]_0$ celle à $t=0$

- La masse molaire du polymère doit varier linéairement avec la conversion. L'absence de transfert implique que le nombre de chaînes reste constant au cours de la polymérisation. Nous avons alors :

$$M_n = \left(\frac{\text{Masse de monomère introduite}}{\text{Nombre de chaînes}} \right) \text{Conversion} \quad (2)$$

- L'indice de polymolécularité doit diminuer avec la conversion pour tendre vers une distribution de Poisson ($I_p = 1 + 1/DP_n$).

Les paramètres moléculaires d'une réaction contrôlée se résument alors à deux valeurs principales : l'indice de polymolécularité (I_p) et la masse moléculaire moyenne en nombre (M_n). Le nombre de chaînes est défini par le nombre de molécules d'amorceur. On peut donc prédire le degré moyen de polymérisation (DP_n) de la réaction en fonction également du taux de conversion du monomère (M) et des concentrations initiales en monomère $[M]_0$ et en amorceur $[A]_0$. Par rapport à la polymérisation radicalaire classique, l'amorceur (A) est monovalent dans la plupart des cas. Le DP_n s'exprime sous la forme :

$$DP_n = \frac{[M]_0}{[A]_0} \text{ Conversion} \quad \text{et donc} \quad M_n = DP_n M_{\text{monomère}} \quad (3)$$

La *Figure 3.2* illustre et conclut sur la notion de réaction contrôlée/vivante. Elle permet de situer ce type de polymérisation aux caractéristiques bien spécifiques par rapport à une polymérisation ni contrôlée ni vivante, uniquement contrôlée, uniquement vivante et une polymérisation vivante et contrôlée.

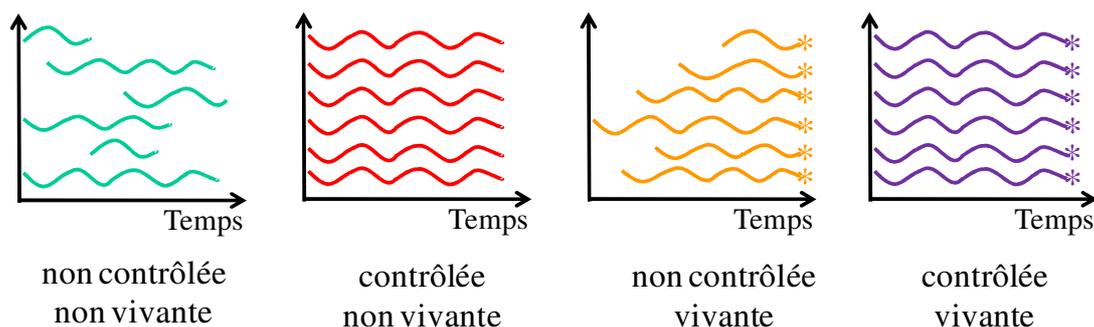


Figure 3.2 : Représentation des différents caractères vivant et contrôlé d'une polymérisation.

Pour qu'une polymérisation soit contrôlée/ vivante, il faut que :

- les chaînes présentent une homogénéité en taille,
- les centres actifs soient pérennes.

Chaque type de PRC évoquée dans ce paragraphe a ses avantages, mais aussi ses limites en terme de variété de monomères polymérisables, de conditions réactionnelles et de nature des additifs (catalyseurs, agents de contrôle...). Dans la littérature, les techniques les plus utilisées pour la polymérisation de polymères et de copolymères bien définis de type méthacrylates sont l'ATRP et la RAFT. Ces techniques ont détaillées dans les paragraphes suivants car elles ont particulièrement été utilisées au cours de ce travail de thèse.

2.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par RAFT

Cette méthode de contrôle de la polymérisation radicalaire est la plus récente. La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif, notamment par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) fut mise au point par l'équipe du CSIRO (Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), en collaboration avec la société Dupont [12]. Dans le même temps, la société Rhodia a développé le procédé MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates) [13] correspondant également à une forme de RAFT. Moad et Rizzardo ont, quant à eux, apporté une compréhension plus approfondie de cette technique [14].

Le principe de la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation repose sur un mécanisme de transfert dégénératif [15]. La cinétique de polymérisation est identique à celle de polymérisation radicalaire classique (Chapitre 2, partie 2.1) et nécessite l'utilisation d'un amorceur radicalaire conventionnel pour le déclenchement de la réaction.

Les réactions de transfert sont utilisées comme moyen de contrôle de la polymérisation radicalaire. En polymérisation classique, une réaction de transfert produit une chaîne "morte", terminée à l'une de ses extrémités par le fragment issu de l'agent de transfert. Dans le cas d'un transfert dégénératif, l'espèce formée après la réaction de transfert peut donner lieu à une nouvelle réaction de transfert. Il s'agit par conséquent de chaînes dormantes capables d'être réactivées (Schéma 3.2).

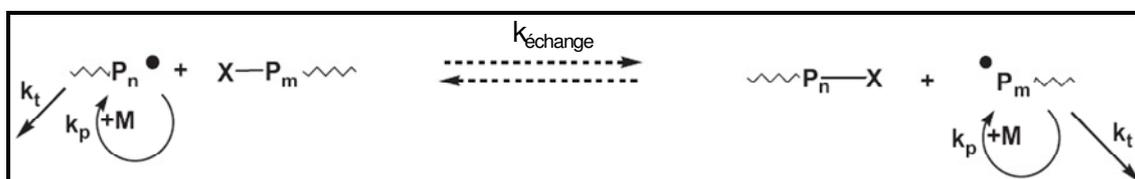
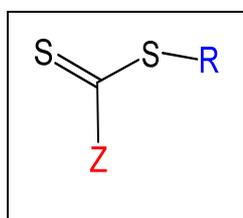


Schéma 3.2 : Transfert dégénératif en RAFT pendant l'étape de propagation.

Plusieurs systèmes sont fondés sur ce processus de transfert dégénératif. Un des premiers a été étudié par Gaynor et correspond à la présence d'un atome d'iode [16]. Les agents de transfert correspondants sont des iodures d'alkyle. L'échange lent des atomes d'iode

comparé aux étapes de propagation a pour conséquence une faible efficacité de ces agents. Dans la littérature, les agents de transfert RAFT les plus efficaces sont des composants contenant du soufre. Le Schéma 3.3 décrit les principales familles des agents de transfert de type dithio, selon les différents groupements R et Z.



- ✓ Dithioester : Z=Ph, CH₃, CH₂-Ph
- ✓ Dithiocarbamate : Z=NEt₂, pyrrolidone, pyrrole
- ✓ Dithiocarbonate ou Xanthate : Z=O-Ph, O-Et
- ✓ Trithiocarbonate : Z=S-R

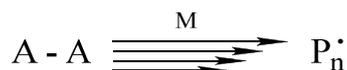
Schéma 3.3 : Familles des agents de type dithio.

L'efficacité des thiocarbonylthio R-S(C=S)-Z dépend du choix de ces groupements. En fonction du choix du groupement partant R (leaving-group), capable de réamorcer la polymérisation, et du groupement Z, responsable de l'activité de l'agent de transfert [14, 17-19], il est possible d'améliorer le contrôle de la polymérisation [20-22].

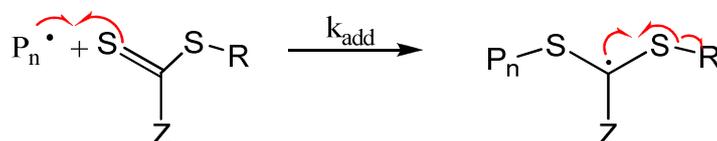
Sous certaines conditions, un bon contrôle de la polymérisation est atteint avec les groupements thiocarbonylthio (R-S(C=S)-Z) : évolution croissante et linéaire des masses molaires avec la conversion, distribution des masses étroite ($I_p \rightarrow 1$). Un bon contrôle peut être obtenu grâce à un échange rapide de l'agent par rapport à la propagation ($k_{\text{échange}} > k_p$). Le rapport $k_{\text{échange}}/k_p$ est directement relié à la constante de transfert, elle-même déterminée par la nature des groupements Z et R. Les agents de type dithioesters sont couramment utilisés dans la polymérisation des styrènes, méthacrylates et des acrylates [21, 23].

La polymérisation RAFT permet de synthétiser une large gamme de polymères présentant des architectures contrôlées et des faibles distributions de masse. Le *mécanisme réactionnel* est schématiquement décrit ci-dessous :

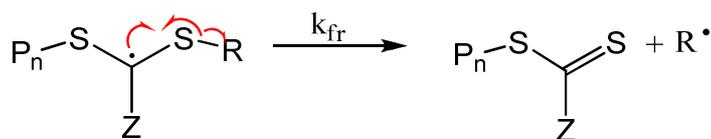
1. Amorçage :



2. Addition :



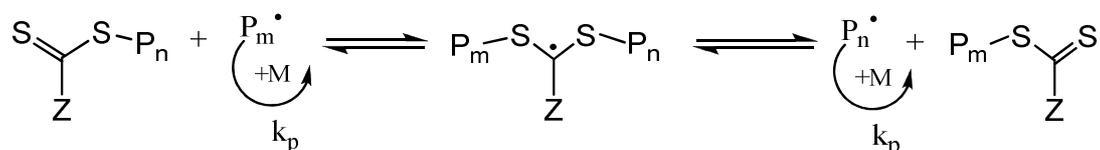
3. Fragmentation :



4. Réamorçage :



5. Etat d'équilibre : transfert réversible entre chaînes



6. Terminaison :



Ce mécanisme radicalaire fait intervenir des réactions d'addition-fragmentation réversibles par transfert de chaîne. Cela est envisageable grâce à l'introduction d'une quantité connue d'un composé dithiocarboné dans un mélange classique de polymérisation. Après décomposition de l'amorceur, le radical formé s'additionne avec des unités monomères pour former un oligoradical. La vitesse de réaction entre le radical de l'amorceur et le monomère est cinq fois plus importante que celle de propagation des chaînes k_p . Les chaînes formées sont donc courtes et leur longueur dépend de l'efficacité de la réaction de propagation. L'oligoradical $\text{P}_n\cdot$ s'additionne alors sur la double liaison $\text{C}=\text{S}$ de l'agent de transfert pour générer un intermédiaire radicalaire [24]. Selon la nature chimique des substituants R et Z , cet intermédiaire va soit redonner l'oligoradical, soit se fragmenter pour former un oligomère à terminaison dithio(ester) et un nouveau radical $\text{R}\cdot$ capable de réamorcer la polymérisation, formant un nouvel oligoradical $\text{P}_n\cdot$. Après intégration de l'agent de transfert, il s'établit un équilibre dynamique entre les chaînes actives et les chaînes dormantes. Cet équilibre peut être interrompu suite à la rencontre de deux macroradicaux libres engendrant une réaction de terminaison (formation de chaînes inactives/mortes).

Lorsque la proportion en amorceur est suffisamment faible ($[\text{RAFT}]_0 \gg [\text{A}]_0$), la majorité des chaînes portent le groupement dithiocarboné à l'une des extrémités. Le polymère peut donc être réactivé lors d'une future extension de chaîne (synthèse de polymères à blocs).

La présence du groupement dithiocarboné à l'extrémité des chaînes permet également de synthétiser des polymères à architecture branchée, évoquée à la fin de la partie bibliographique sur la polymérisation par ATRP.

Ainsi, le nombre total de chaînes par la technique RAFT est égal à la somme des chaînes issues de la décomposition de l'amorceur et des chaînes formées à partir de la première β -scission de l'agent $[RAFT]_0$. Par conséquent, si on néglige la proportion de chaînes créées par la décomposition de l'amorceur, la masse molaire moyenne théorique peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$M_n = M_{RAFT} + \frac{[M]_0 M_{\text{monomère}} X}{[RAFT]_0} \quad (4)$$

où M_{RAFT} est la masse molaire et $[RAFT]_0$ est la concentration initiale en agent de transfert ; $M_{\text{monomère}}$ est la masse molaire et $[M]_0$ est la concentration initiale en monomère ; X est le taux de conversion du monomère.

Un bon contrôle de la polymérisation repose sur des réactions de transfert (initiale ou entre chaînes de polymères) suffisamment rapides par rapport à la réaction de propagation ($C_{tr} = k_{tr}/k_p$ grande). La réussite d'une polymérisation dépend alors du choix de l'agent RAFT et donc de la nature des groupements R et Z [21, 22]. Son efficacité est déterminée par quelques paramètres : facteur stérique, stabilité du radical, polarité du groupe partant R, etc. En résumé, les meilleurs groupes partants sont les radicaux les plus stables, les plus électrophiles et/ou les plus encombrés stériquement. Cependant, ce ne sont pas forcément les meilleurs amorceurs. La nature du groupement partant R influence principalement l'étape de fragmentation du radical intermédiaire. Ce groupement doit être un meilleur groupement partant que le macroradical (P_m^\bullet) en croissance qui vient de s'ajouter. Cela permet de déplacer l'équilibre vers la libération du radical R^\bullet , qui va ensuite pouvoir amorcer la croissance d'une nouvelle chaîne. Il est à noter que ce groupement partant ne doit pas pour autant être trop stabilisé car il doit pouvoir additionner du monomère.

Il est à noter que dans les systèmes d'addition-fragmentation, le temps de vie des radicaux intermédiaires peut être assez long et provoquer *un effet de retard ou d'inhibition* de la polymérisation. Ces radicaux peuvent aussi participer à des réactions de piégeage de radicaux en croissance ou d'amorçage de nouvelles chaînes [25].

La RAFT est une technique de la polymérisation radicalaire contrôlée souple car il est possible de polymériser une large gamme de monomères et ce, selon des conditions opératoires compatibles entre les différents systèmes chimiques. Il faut aussi noter que la RAFT peut s'appliquer à de nombreux procédés de polymérisation (masse, solution, émulsion...). Cependant, il est important de trouver le meilleur système monomère/agent RAFT/procédé. Les agents de transfert utilisés sont des composés soufrés et non commercialisés, souvent colorés et mal odorants, parfois toxiques et pouvant entraîner une dégradation ultérieure du matériau. Aujourd'hui encore, la synthèse de l'agent de transfert est une étape incontournable avant la polymérisation elle-même.

2.3 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par ATRP

La technique de polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP s'appuie sur une succession de réactions de Kharash [26]. Elle a été mise au point par Matyjaszewski [27] pour les systèmes catalytiques à base de cuivre et par Sawamoto [28, 29] pour ceux à base de ruthénium. L'ATRP a été développée à partir de 1995 et a fait l'objet de sept publications cette année-là. Depuis, le nombre de publications sur ce sujet est doublé chaque année.

Le nom de cette technique de polymérisation provient de l'étape de *transfert d'atome* (*Atom Transfer Radical Polymerization*), responsable de la croissance uniforme des chaînes. L'ATRP fait appel à des complexes organométalliques capables de changer de degré d'oxydation de façon réversible en présence d'un radical.

Le principe général est basé sur une succession de réactions d'oxydo-réduction réversibles présentées sur le Schéma 3.4 :

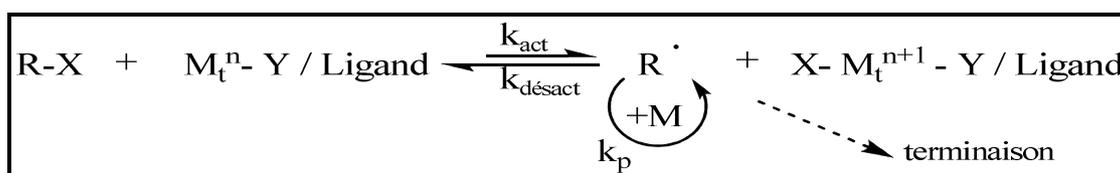
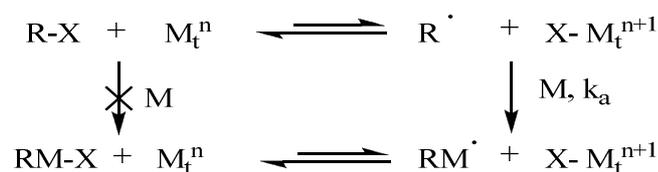


Schéma 3.4 : Réaction de l'étape de propagation en ATRP.

En présence d'un complexe métallique de transition (M_t^n -Y/Ligand, où Y peut être un autre ligand ou un contre-ion), le dérivé halogéné perd son atome d'halogène (X) pour former un radical carboné R^\bullet qui peut ensuite réagir avec quelques unités monomères (M). L'oligoradical généré récupère rapidement son atome d'halogène. Lors de cette étape, le métal du complexe métallique passe à un degré d'oxydation supérieur, puis revient à son degré d'oxydation initial lorsque le radical carboné récupère son atome d'halogène et forme l'espèce dormante. Ainsi, le contrôle de la croissance des chaînes est assuré par les cycles successifs d'activation-désactivation ($k_{act}/k_{désact}$).

D'une manière plus détaillée, le mécanisme de l'ATRP comprend quatre étapes essentielles décrites ci-dessous.

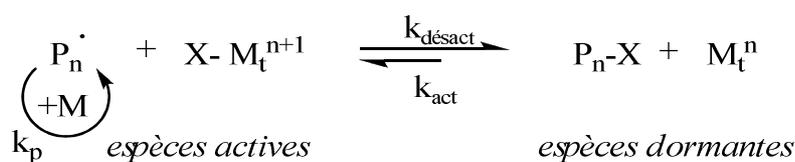
1. Amorçage :



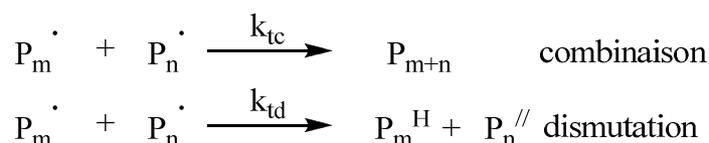
2. Propagation :



3. Equilibre :



4. Terminaison :



La réduction par clivage homolytique d'un composé ω -halogéné grâce à un complexe métallique donne lieu à la formation d'un radical et d'un nouveau complexe métallique oxydé et porteur de l'halogène. Cette réaction est réversible puisque le nouveau complexe métallique

peut céder l'halogène et reprendre son degré d'oxydation initial : c'est une réaction d'oxydo-réduction. L'équilibre dynamique entre les espèces actives (P_n^\bullet) en propagation et les espèces dormantes (P_n-X) permet ainsi le contrôle de la polymérisation.

L'étape la plus importante dans ce mécanisme est l'équilibre. L'échange rapide entre les deux types d'espèces permet d'obtenir des polymères de distribution étroite. La constante d'équilibre $K=k_{act}/k_{désact}$ est supérieure à 10^{-8} pour des monomères comme le styrène ou les acrylates [29].

L'ATRP met en jeu un système multicomposant, contenant le monomère, un amorceur capable de participer dans le transfert (pseudo-halogène) et un catalyseur composé d'un sel de métal de transition et d'un ligand adapté.

L'amorceur joue un rôle important en ATRP car il détermine le nombre de chaînes en croissance. En général, les alkyles halogénés (R-X), à base de α -carbone comme groupement actif, sont les plus utilisés. La structure du groupement alkyle R, en première approximation, doit être similaire à la structure de l'espèce dormante du polymère. Les groupements X (pseudo-halogénés) comme Br et Cl sont capables d'effectuer une migration rapide et sélective entre la chaîne en croissance et le complexe métallique de transition. Ce type d'halogène procure un meilleur contrôle de la masse molaire, déterminée par la concentration initiale en amorceur $[A]_0$.

Différents *catalyseurs* sont utilisés en ATRP. Ils déterminent l'équilibre entre les espèces actives et dormantes. Pour que le catalyseur soit efficace lors des processus d'oxydo-réduction, il est important :

- que le centre métallique ait au moins deux états d'oxydation séparés par un électron (n et n+1);
- que le centre métallique ait une affinité avec l'halogène X ;
- qu'il favorise le processus de transfert d'atome et donc, qu'il ait une bonne affinité avec les radicaux alkyles. Dans le cas inverse, il est possible d'avoir des réactions secondaires affectant le caractère contrôlé de la polymérisation;
- que le choix du ligand soit adapté à sa capacité de complexation avec le métal.

Les complexes métalliques à base de cuivre [30, 31] sont les plus versatiles, les moins chers et donnent les meilleurs résultats. L'utilisation de complexes à base de molybdène [32], de fer [33], de nickel [34], de rhodium [35] est également envisageable.

Les ligands sont des composants essentiels à la polymérisation par ATRP. Ils permettent de solubiliser le sel métallique dans le milieu organique ou aqueux et d'ajuster le potentiel redox du métal de transition par rapport au transfert d'atome. Généralement, les ligands les plus donneurs d'électrons stabilisent mieux l'état d'oxydation élevé du métal et accélèrent l'étape de propagation (Figure 3.3).

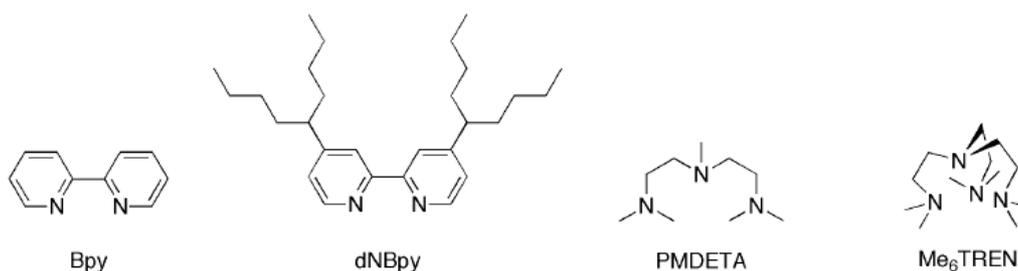


Figure 3.3 : Principaux ligands azotés.

En présence d'une proportion adaptée de monomère, d'amorceur et de complexe de cuivre(I), la polymérisation par ATRP présente une dépendance linéaire de la conversion avec le temps en coordonnées semilogarithmiques. Cela indique que la concentration en espèces actives est constante et que la cinétique est du premier ordre. Néanmoins, la terminaison peut avoir lieu constamment. La concentration des espèces cuivre(II) augmente alors, ce qui provoque une déviation par rapport au comportement linéaire.

La réussite de cette technique se base sur une association optimisée du complexe métallique et du ligand, en présence d'un amorceur adéquat. La plupart de ces composants sont commerciaux, ce qui facilite énormément leur utilisation. La polymérisation est possible pour une large gamme de monomères et peut être conduite en masse, en solution organique ou aqueuse, en émulsion, suspension ou en miniémulsion en fonction du monomère polymérisé et du catalyseur utilisé. Par ATRP, il est possible de synthétiser une grande variété de structures comme des linéaires, des peignes, des étoiles, des dendrimères ou des branchées ayant en même temps une faible dispersion en composition et une homogénéité en taille [7] (Figure 3.1). Les extrémités halogénées des chaînes issues de la polymérisation permettent

non seulement leur réactivation pour la synthèse de copolymères, mais également la fonctionnalisation des chaînes par réactions de couplage.

2.4. Utilisation de l'ATRP dans le contrôle de l'architecture

En 2001, dans *Progress in polymer science*, M. Jikei et M-A. Kakimoto [36] ont présenté les différentes possibilités de synthèse des polymères hyperbranchés à partir d'une large gamme de monomères. Ces architectures sont devenues une nouvelle classe de matériaux prometteurs possédant de nouvelles propriétés. Il faut dire qu'en 1952 déjà, Flory et d'autres spécialistes ont évoqué la synthèse de polymères dendritiques ou branchés [37]. Fréchet, en 1995, propose une nouvelle stratégie de synthèse de polymères hyperbranchés : la SCVP (self-condensing vinyl polymerization), utilisant un monomère-amorceur de type AB* [1]. Ensuite, en 1997, Matyjaszewski [38-40] a proposé la synthèse de poly(acrylate)s et poly(méthacrylate)s fortement ramifiés par ATRP. Ainsi, la synthèse d'architectures hyperbranchées est devenue possible grâce au procédé de polymérisation SCVP comportant seulement une étape, et à l'utilisation de monomères de type AB*, présentés sur la Figure 3.4, polymérisables par ATRP.

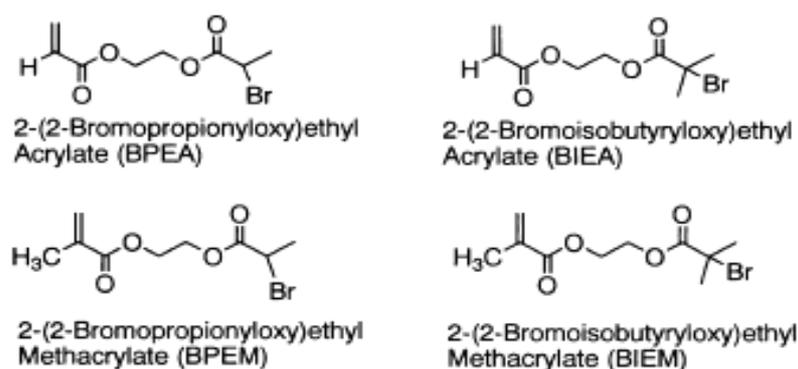


Figure 3.4 : Monomères AB* où A est le groupement vinyle polymérisable et B* est un atome d'halogène (Br) capable d'être activé pendant la polymérisation par ATRP.

Les monomères de type AB*, encore connus dans la littérature sous le nom d'Inimères, présentent souvent un problème de contrôle pendant la polymérisation causé par leur réactivité supérieure du fait de leur structure hybride, capable aussi d'amorcer. Müller [41] discute de la structure des polymères hyperbranchés synthétisés en utilisant des monomères AB* (Figure 3.5). La propagation des oligomères comportant deux centres actifs

A^* et B^* dépend de deux constantes de vitesse : k_A et k_B . Le rapport de ces dernières affecte fortement le degré de branchement et l'indice de polymolécularité des polymères synthétisés.

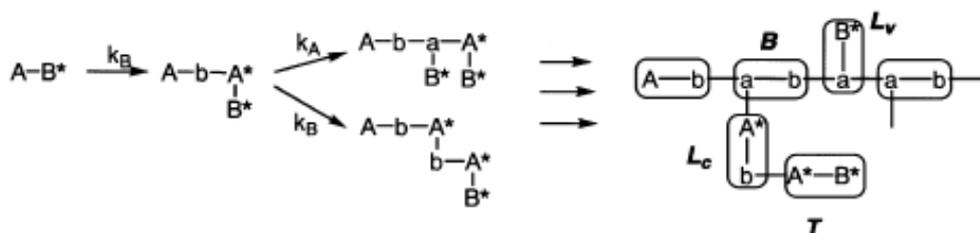


Figure 3.5 : Représentation schématique de la réaction de propagation et de la structure par SCVP. A , A^* et B^* sont respectivement une double liaison du monomère, un centre actif généré pendant la réaction et un centre actif contenu dans le monomère; a et b sont des fonctions inactives suite à la réaction entre A^* et A ou A et B^* [36].

Des polymères hyperbranchés de type méthacrylates ont été synthétisés ensuite par le groupe de Mori [42]. Le même concept de polymérisation (SCVP) a été utilisé pour la synthèse de polyélectrolytes hyperbranchés. L'utilisation d'un monomère de type AB^* , nommé par la suite *Inimère*, avec du acrylate de tertiobutyle (tBuA) permet d'obtenir des structures branchées statistiquement (Figure 3.6) [43]

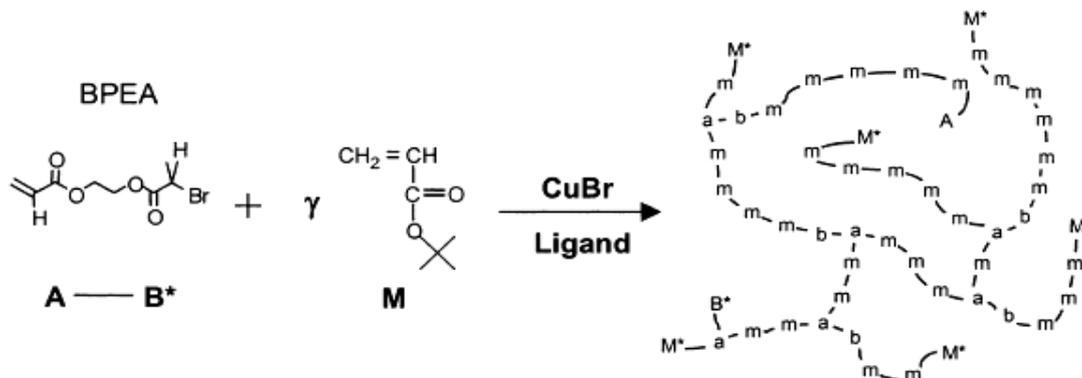


Figure 3.6 : Schéma réactionnel de synthèse d'un copolymère branché statistiquement en présence du poly(acrylate de tertiobutyle) et de l'*Inimère* BPEA [42].

Ces polymères fortement ramifiés peuvent présenter des propriétés différentes, et donc engendrer des applications très variées, selon leur taux de branchement. En effet, en faisant varier la quantité d'*inimère* BPEA, les blocs de p(tBuA) seront plus ou moins longs et la structure sera donc plus ou moins dense, c'est-à-dire plus ou moins proche d'une structure dendritique.

Afin de quantifier la «compacité» de l'architecture, on peut introduire la notion de *Degré de Branchement (DB)*. Yan [41] définit le DB comme le rapport des unités de branchement dans le polymère hyperbranché sur les unités de branchement qu'aurait une structure parfaitement dendritique synthétisée à partir d'un monomère de type AB*. Dans ses travaux, Yan se limite à l'étude d'une homopolymérisation d'inimère mais il aborde la notion de rapport de réactivité des sites actifs de l'inimère, qui est également un paramètre important pour la copolymérisation de l'inimère et du monomère (notre cas d'étude). Ce rapport de réactivité r , se définit comme :

$$r = \frac{k_a}{k_b} \quad (5)$$

avec k_a la réactivité du groupement vinylique de l'inimère et k_b la réactivité du groupement halogéné de l'inimère.

La valeur de r est primordiale pour la prévision de l'architecture du polymère :

- si r est proche de 1, le polymère est très branché (DB proche de 1) car l'inimère se polymérise correctement par A* (radical au niveau de liaison vinylique) et réamorce aussi une nouvelle branche presque à chaque unité additionnée (B* génère un radical au niveau du groupement halogéné),
- si r est très différent de 1, le polymère est quasi linéaire puisque l'inimère n'est pas un réel point de branchement ; il réagit toujours par le même centre actif.

Néanmoins, r est un paramètre presque imposé par le système chimique que l'on étudie car il est difficile de jouer sur ce rapport de réactivité d'un point de vue expérimental. Yan a travaillé avec Matyjaszewski [40] et Müller [41] sur ce sujet et leurs études ont aussi montré l'influence de la valeur de r sur la cinétique de polymérisation ainsi que sur la distribution des masses moléculaires.

Le rapport quantité de monomère/quantité d'inimère (γ) a été étudié dans plusieurs publications évoquées précédemment car il a une influence directe sur l'architecture du polymère et sur le degré de branchement par la même occasion. C'est un paramètre essentiel lors de la synthèse d'architectures hyperbranchées car plus on introduit d'inimère, à quantité

de monomère égale, plus le polymère synthétisé est branché et donc, plus la structure est compacte.

Ce rapport γ est défini par :

$$\gamma = \frac{[\text{Monomère}]_0}{[\text{Inimère}]_0} \quad (6)$$

Il ne conditionne toutefois pas à lui seul l'architecture finale du polymère hyperbranché. En effet, cela dépend aussi de la différence de réactivité entre l'inimère et le monomère.

La caractérisation des structures hyperbranchées est souvent plus complexe que celle de leurs homologues linéaires. Il est connu que la viscosité de polymères hyperbranchés est plus faible que celle des polymères linéaires en raison du faible enchevêtrement des macromolécules.

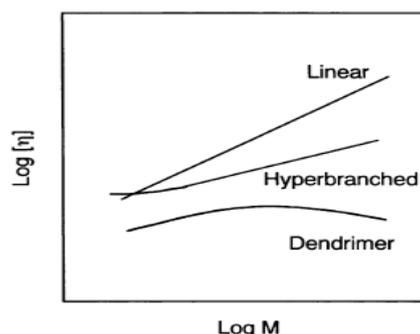


Figure 3.7 : Représentation schématique de la dépendance de $\log(\eta)$ en fonction de $\log(M)$ de macromolécules à architectures différentes.

La différence entre les courbes s'explique par la structure des macromolécules. Dans le cas des polymères linéaires et hyperbranchés, la viscosité intrinsèque augmente avec la masse moléculaire. Pour les polymères dendritiques, l'augmentation de la masse engendre la formation d'une structure sphérique de plus en plus compacte, d'où la décroissance de la viscosité sur la courbe de la Figure 3.7. Les polymères hyperbranchés, ayant un DB élevé, peuvent adopter le même comportement rhéologique quand la structure de ces polymères devient globulaire. Généralement, selon l'équation de Mark-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = kM^{\alpha} \quad (7)$$

déterminant la relation entre la viscosité intrinsèque et la masse molaire du polymère, une valeur α comprise entre 0,5 et 1 traduit une structure linéaire tandis que $\alpha < 0,5$ suggère une structure sphérique.

Le volume hydrodynamique d'un polymère hyperbranché est plus faible que celui d'un polymère linéaire de même M_n . Cette propriété peut être observée par analyse CES munie d'un détecteur à indice de réfraction. De plus, si on ajoute encore un détecteur de diffusion de lumière, on peut calculer l'incrément d'indice de réfraction dn/dc et le rayon de giration R_g du polymère. Comme le polymère hyperbranché est plus compact que son homologue linéaire, les rayons de giration des polymères doivent répondre à la relation $R_g(\text{hyperbranché}) < R_g(\text{linéaire})$.

Ainsi, les travaux présentés ci-dessus nous ont servi d'exemples pour la synthèse de polymères branchés à base des monomères modèles utilisés au cours de ce travail. L'inconvénient principal de l'ATRP est l'utilisation du couple sel métallique/ligand. L'élimination, après polymérisation, du système catalytique est indispensable pour l'utilisation du polymère dans de nombreuses applications. Il existe dans la littérature un grand nombre de méthodes qui permettent d'éliminer le catalyseur et le ligand en fin de polymérisation [44]. Ces méthodes vont de l'extraction pendant des cycles de précipitation dans une solution saturée de chlorure d'ammonium (NH_4Cl) [45] jusqu'à l'utilisation de résines échangeuses d'ions [46]. Ces méthodes se révèlent fastidieuses, pas toujours efficaces à 100% et difficilement applicables sur le plan industriel.

L'idée de synthèse des polymères à architectures variées en une seule étape par SCVP a beaucoup séduit les chercheurs. Ainsi, l'approche évoquée à la Figure 3.5 a été généralisée à d'autres types de polymérisations radicalaires comme la SFRP par un radical stable de type nitroxyle [47] et la RAFT [48]. Il a alors fallu imaginer des Inimères capables de réamorcer des chaînes et appropriés à chaque type de polymérisation. Par exemple, la synthèse de monomères comportant un dithioester et une double liaison a permis la polymérisation de polystyrène branché par transfert dégénératif [49]. Grâce à ce dithioester, la polymérisation a présenté un caractère contrôlé et a permis la création de points de branchement. Néanmoins, la présence d'un amorceur classique est nécessaire au début de la polymérisation car ces inimères RAFT sont incapables d'amorcer la polymérisation.

3. Synthèse et utilisation d'agents de transfert pour l'obtention de polymères modèles par RAFT

3.1 Introduction

Cette partie concerne la préparation et l'utilisation des agents de transfert de type thiocarbonylthio [S=C-(Ph)-S-R]. L'objectif est de synthétiser un CTA (agent de transfert de chaîne, ou «chain transfer agent») capable de répondre aux deux objectifs fixés. Tout d'abord, le choix de la structure de l'agent doit permettre de polymériser de façon contrôlée les monomères de type méthacrylates, faisant l'objet de nos études. Par ailleurs, ce CTA doit pouvoir mener à la synthèse de polymères branchés. La présence du groupement -OH dans la structure de l'agent permettra sa modification en Inimère ou en monomère de type AB* (Figure 3.5) pour la polymérisation RAFT.

Les différents agents de transfert ont été développés en considérant leurs groupements partants R et leurs groupements Z responsables de la réactivité et de l'efficacité de l'agent (Schéma 3.5). Les dithiobenzoates, où Z est un groupement phényle, sont des agents de la famille des dithioesters. Le rôle du groupement phényle est de stabiliser le radical intermédiaire après activation de l'agent et en conséquence, d'augmenter la réactivité de la liaison S=C vis-à-vis du radical. A l'aide de ce type d'agent, il est possible de polymériser de façon contrôlée les monomères comme le styrène, les acrylates, les méthacrylates et les acrylamides [50]. Leur mécanisme général de fonctionnement est décrit dans la partie bibliographique.

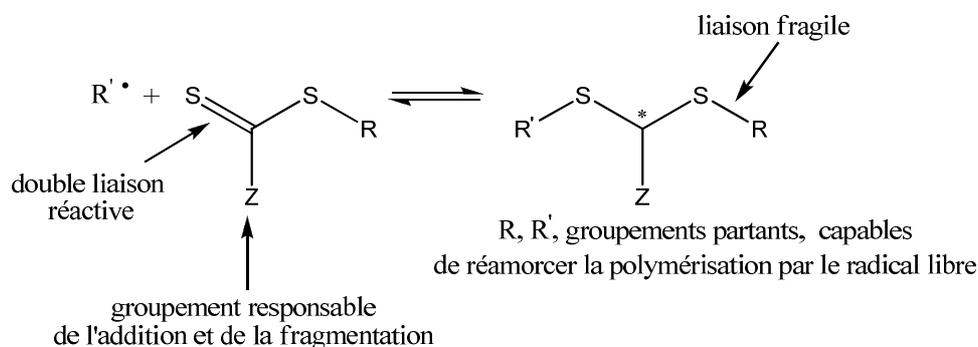


Schéma 3.5 : Structure d'un agent de transfert et rôle des groupements le composant [23, 51-53].

3.2 Les agents de transfert RAFT

La synthèse des agents de transfert est complexe et comporte plusieurs étapes. Aujourd'hui encore, ils ne sont pas commercialisés et leur synthèse reste une étape à franchir avant la polymérisation. Dans le cas de la polymérisation de monomères ayant une capacité de propagation élevée, le choix du groupement R est délicat (Schéma 3.5) [54]. Les groupements cumyle et cyano isopropyle sont les plus efficaces dans l'étape de réamorçage [21] et utilisés habituellement pour la polymérisation des monomères vinyliques. Néanmoins, un effet de retard ou période d'inhibition est observé pendant la polymérisation des méthacrylates et du styrène [21, 18].

La caractéristique clé dans le cas des agents RAFT de type thiocarbonylthio est la nature de la liaison simple S-R. Un transfert rapide de la chaîne en croissance vers l'espèce dormante assure un équilibre et engendre un faible indice de polymolécularité pendant la polymérisation. L'efficacité du thiocarbonylthio se base sur sa capacité à former un radical non seulement stable mais également capable d'être suffisamment réactif pour s'additionner sur la double liaison du monomère. [21, 54, 55, 56.] La fonctionnalité de l'atome de carbone (primaire, secondaire ou tertiaire) du groupement R, lié au $-S-C(Ph)=S$, génère des radicaux de stabilités différentes. Celles-ci mènent à la différence de contrôle de la polymérisation en fonction du monomère.

Pour atteindre les objectifs visés dans ce travail de thèse, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de deux agents de type thiocarbonylthio, ayant une stabilité différente de l'atome de carbone dans le groupement R. Les deux agents comportent un groupement carboxyle pour la transformation ultérieure en Monomère-CTA, servant de point de branchement à la synthèse de polymères ramifiés (branchés).

3.2.1 Synthèse de l'acide 2-[(2-phényle-1-thio)thio]propanoïque - CTA1

La synthèse du *premier agent de transfert*, l'acide 2-[(2-Phenyl-1-thio)thio]propanoïque (Schéma 3.6), nommé par la suite CTA1, répète les essais décrits par D'Agosto [57]. Les détails expérimentaux sont présentés en Annexe 3.1.

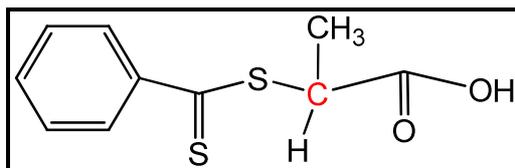


Schéma 3.6 : Acide 2-[(2-Phényle-1-thio)thio]propanoïque - CTA1.

Nous avons testé l'efficacité de cet agent pour la synthèse de p(S) et de p(MMA) afin d'évaluer sa capacité de contrôle. En outre, le groupement carboxyle permet l'éventuelle fonctionnalisation des extrémités de chaînes [19, 58] et la synthèse de polymères à architectures variées [59].

3.2.2 Synthèse de l'acide 2-phényle-2-[(phenylcarbonothioyl)thio] acétique - CTA2

Le second *agent de transfert* (Schéma 3.7) est l'acide 2-phényle-2-[(phenylcarbonothioyl)thio] acétique (CTA2). Il a été synthétisé dans le but de comparer son efficacité à celle de CTA1 et d'obtenir un bon agent de transfert pour la polymérisation des monomères utilisés dans cette thèse. La présence du deuxième groupement phényle lié à l'atome de carbone en position α du carbonyle permet de changer la stabilité de ce groupement R et donc, la réactivité de l'agent.

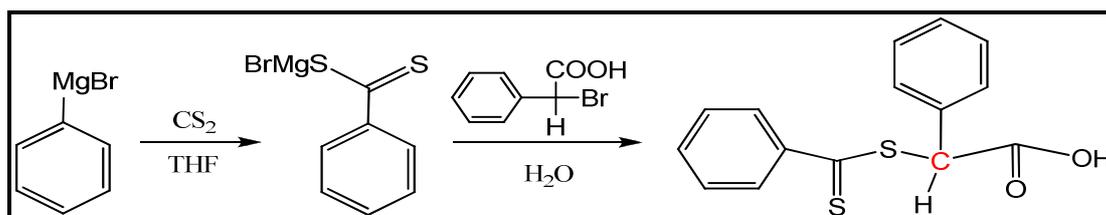


Schéma3.7 : Acide 2-phényle-2-[(phenylcarbonothioyl)thio] acétique– CTA2.

Après plusieurs essais de synthèse, les spectres RMN (300MHz) ^1H et ^{13}C et l'analyse élémentaire confirment l'obtention du produit souhaité (pour les détails expérimentaux, voir Annexe 3.2).

3.3 Utilisation des agents CTA1 et CTA2 en polymérisation RAFT

Suite à la synthèse des agents CTA1 et CTA2, nous avons voulu d'abord évaluer leur capacité de contrôle pendant la polymérisation de monomères conventionnels comme le styrène et le méthacrylate de méthyle. Ces études permettront de comparer l'efficacité de ces agents à celle des agents existants dans la littérature et de passer ensuite à la polymérisation de polymères modèles p(GBLMA-MAMA-HAMA).

3.3.1 Polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle en utilisant CTA1 et CTA2

Le styrène (S) et le méthacrylate de méthyle (MMA) sont des monomères ayant des réactivités différentes et utilisés souvent en qualité de référence. Les conditions détaillées de polymérisation sont rassemblées en Annexe 3.3. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et la distribution des masses molaires I_p des polymères sont obtenues, après précipitation du polymère formé, par analyse CES dans le THF avec un étalonnage au polystyrène ou au polyméthacrylate de méthyle (Chapitre 2, Annexe 2.4).

La masse molaire moyenne en nombre théorique ($M_{n,th}$) est calculée à partir de l'équation 8 tenant compte de la conversion, du rapport des concentrations initiales et des masses molaires du monomère et de CTA.

$$\overline{M}_{n,th} = \frac{[M]_0}{[CTA]_0} M_{monomère} Conversion + M_{CTA} \quad (8)$$

La polymérisation du styrène en présence de CTA1 se déroule à 70°C, en masse, et celle du méthacrylate de méthyle à 60°C, dans 50% (massique) de THF. Le rapport des concentrations molaires initiales de chaque constituant de la polymérisation est $[Monomère]/[CTA1]/[BPO]=100/1/0,5$.

Monomère	Temps (h)	X* (%)	Ln(1/(1-X))	$M_{n,th}^1$ (g/mol)	$M_{n,exp}^2$ (g/mol)	I_p
S	6	34	0,42	4000	11847	1,6
MMA	6	59	0,89	6200	44749	1,6

*Conversion, ¹Calculée selon l'équation 8, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(S) pour S et p(MMA) pour MMA.

Tableau 3.1 : Résultats des polymérisations du styrène p(S) et du méthacrylate de méthyle p(MMA) en présence du CTA1.

Ce premier test montre (Tableau 3.1) qu'au bout de six heures de réaction, la conversion (X) est plus grande pour le p(MMA) par rapport au p(S) malgré le fait que cette polymérisation ait lieu en milieu dilué. Les masses molaires moyennes en nombre, déterminées expérimentalement par analyse CES, sont plus élevées que les masses molaires théoriques $M_{n,th}$.

Ainsi, la cinétique $\ln[M]_0/[M]$ ou $\ln(1/(1-X))$ de polymérisation du p(MMA) est plus rapide que celle p(S). D'après les valeurs présentées dans le Tableau 3.1, la polymérisation semble se dérouler selon un mécanisme non contrôlé et en présence de réactions de terminaison qui provoquent l'augmentation de la M_n et de l' I_p .

Un suivi cinétique de la polymérisation du styrène à 70°C et du MMA à 60°C a été effectué en présence de l'agent CTA2. Ces deux polymérisations ont été effectuées dans 50% massique de toluène et selon le même rapport des concentrations molaires initiales de chaque constituant $[Monomère]/[CTA2]/[BPO]=100/1/0,5$.

Monomère	Temps (h)	X* (%)	$\ln(1/(1-X))$	$M_{n,th}^1$ (g/mol)	$M_{n,exp}^2$ (g/mol)	I_p
S	12	47	0,63	5183	13500/1400	1,3/1,9
	22	61	0,94	6641	3500	3,2
	48	73	1,31	7891	4068	3,3
MMA	1	8	0,08	1089	3929	1,9
	3	45	0,60	4793	9500	1,3
	7	76	1,43	7897	12624	1,3
	12	93	2,66	9599	14096	1,3

*Conversion, ¹ Calculée selon l'équation 8, ² Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(S) pour S ou p(MMA) pour MMA

Tableau 3.2 : Résultats des polymérisations du styrène p(S) et du méthacrylate de méthyle p(MMA) en présence du CTA2.

Dans le cas de la polymérisation du styrène (Tableau 3.2) en présence de l'agent CTA2, on observe qu'au bout de 12 heures de réaction la conversion n'atteint que 47%. De plus, la présence de deux générations de polymères ($M_n=13500$ et $M_n=1400g/mol$) sur la courbe d'analyse CES montre une faible efficacité de l'agent de transfert. A partir de 22 heures de réaction, la M_n diminue brusquement et la croissance des chaînes semble être contrôlée. Par contre, les valeurs d'indice de polymolécularité sont très élevées pour une polymérisation contrôlée et sont forcément influencées par une grande disparité des chaînes

au début de la polymérisation. L'évolution de la M_n et de l' I_p indique que la valeur C_{tr} de CTA2 pour la synthèse du p(S) est inférieure à 1, d'où un contrôle peu efficace.

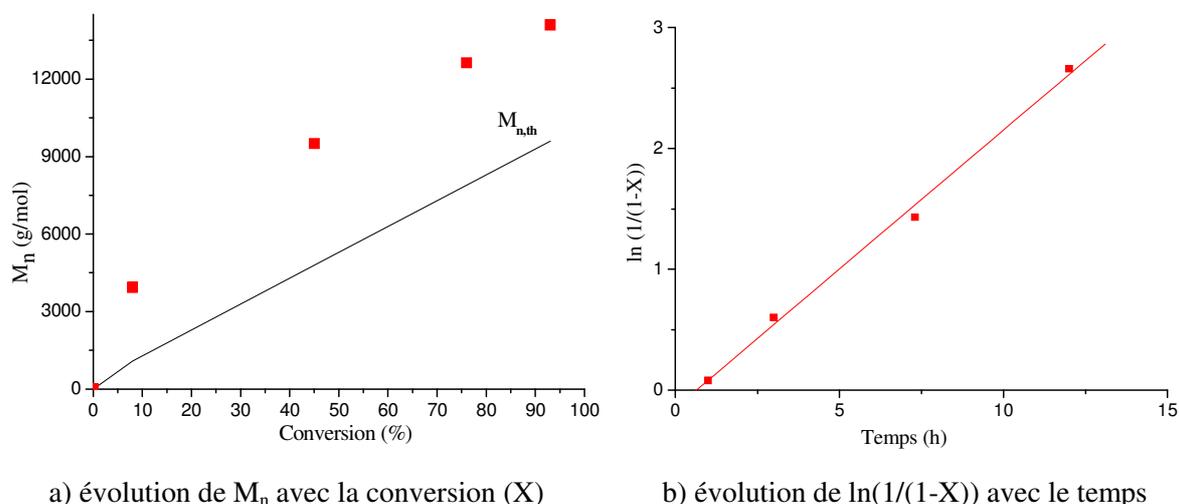


Figure 3.8 : Evolution de la masse molaire moyenne avec la conversion (a) et cinétique de pseudo premier ordre (b) de la polymérisation du p(MMA) en présence du CTA2.

La polymérisation du MMA en présence de CTA2 montre un caractère contrôlé (Figure 3.8). Les masses molaires moyennes en nombre augmentent linéairement avec la conversion bien qu'elles soient plus élevées que les masses molaires théoriques. Ceci est probablement dû à des impuretés dans l'agent RAFT de départ qui affectent la concentration initiale de $[CTA2]_0$ ou à une erreur de détermination de la conversion par gravimétrie. En effet, si nous avons $[CTA]_{0,exp} < [CTA]_{0,th}$, cela implique que $M_{n,exp} > M_{n,th}$. L'étude cinétique montre que $\ln(1/(1-X))$ croît linéairement avec le temps, ce qui signifie que la polymérisation ne subit pas d'effet de retard ou d'inhibition. La linéarité de $\ln 1/(1-X)$ est respectée même au bout de 12 heures de polymérisation. Ceci montre que l'on est bien dans un état quasi-stationnaire en radicaux propageants. Du point de vue de l'indice de polymolécularité, on voit qu'il diminue avec la conversion et qu'il se stabilise à 1,3. Ces deux observations nous indiquent que la polymérisation du MMA se déroule de façon contrôlée et CTA2 est mieux adapté à la synthèse de p(MMA).

3.3.2 Comparaison de l'efficacité des deux agents CTA

Deux agents de transfert ont été testés pour la polymérisation de monomères conventionnels : le styrène et le méthacrylate de méthyle. La seule différence entre les agents se situe dans la nature de l'atome de carbone dans la liaison S-R (Schéma 3.6, 3.7). Après la

rupture de cette liaison, l'atome de carbone devient un radical secondaire lié au groupement phényle dans le CTA2 ou au CH₃ dans le CTA1. Avec des agents dérivés de CTA1, il est possible de polymériser de façon contrôlée le styrène ou les acrylates mais pas les méthacrylates qui sont plus réactifs [54, 55]. Ainsi, nous pouvons espérer que l'unité phényle favorise l'augmentation de la stabilité du radical généré (R[•]) pendant la polymérisation avec CTA2.

Selon les résultats présentés précédemment, nous pouvons observer une différence d'efficacité entre l'agent CTA1 et CTA2. La variation entre la masse molaire moyenne en nombre expérimentale et celle théorique ainsi que les valeurs d'*I_p* élevées montre une faible efficacité de l'agent CTA1 pour la polymérisation du styrène et du MMA. En revanche, le seul changement de stabilité de l'atome de carbone du groupement R de CTA2 permet de déplacer l'équilibre de la réaction et d'améliorer le contrôle de la polymérisation. De plus, l'évolution de la conversion avec le temps de polymérisation permet de relever la présence d'une cinétique proche du premier ordre pour la synthèse de p(MMA) avec CTA2. Les résultats obtenus avec le CTA2 montrent que cet agent possède une constante de transfert élevée et offre un meilleur contrôle pour la polymérisation du MMA. La valeur élevée de *C_{tr}* procure un meilleur réamorçage pendant la polymérisation du MMA.

S. Perrier en 2004 a présenté un agent de transfert similaire au CTA2 mais avec un groupement méthoxy (-R-OCH₃) au lieu de carboxyle (-R-COOH) [60]. L'augmentation de la polarité du groupement fonctionnel dans notre cas élargit l'indice de polymolécularité et introduit une période d'inhibition pendant la polymérisation du styrène. Pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle, la réaction se déroule selon un mécanisme contrôlé pour les deux types d'agents de transfert, générant un radical secondaire lors de la fragmentation.

De plus, le groupe CSIRO a décrit l'utilisation d'un groupement R composé d'une unité phényle pour la synthèse de polymères multibranchés [59]. En 2002, Lebreton [56] a utilisé le même groupement dans la synthèse d'agents CTA fluorés qui ont permis d'obtenir des résultats prometteurs pour la polymérisation du styrène, du méthacrylate de méthyle, de l'acrylate d'éthyle et du 1,3-butadiène.

3.4 Synthèse des polymères modèles par RAFT

Les études précédentes ont montré que le CTA2 permettait d'atteindre un meilleur contrôle de la polymérisation du MMA que le CTA1. Par la suite, nous avons donc uniquement utilisé le CTA2 et nous sommes plus particulièrement intéressés à son efficacité sur la polymérisation des monomères modèles, à savoir le GBLMA, le MAMA et le HAMA. Ceci est d'autant plus innovant que la polymérisation RAFT n'a jamais été appliquée à ce type de monomères.

3.4.1 Homopolymérisation des monomères GBLMA, HAMA et MAMA

Nous pouvons remarquer qu'on obtient presque les mêmes masses molaires moyennes en nombre pour l'homopolymérisation en présence de l'agent CTA1 que pour la polymérisation radicalaire classique (Chapitre 2, partie 3.2). La présence de CTA2 permet de diminuer les valeurs de la masse molaire moyenne en nombre, mais la réaction ne se déroule pas de manière contrôlée car les monomères s'homopolymérisent difficilement. Les détails expérimentaux sont répertoriés en Annexe 3.4.

Résultats des homopolymérisations sans et avec CTA2 :

Monomère	M/CTA	Temps (h)	X* (%)	Ln(1/(1-X))	M _{n,th} ¹ (g/mol)	M _{n,exp} ² (g/mol)	Ip
MAMA	-	24	18	0,20	-	15929	1,9
	109	6	11	0,12	3108	300	-
GBLMA	-	4	40	0,51	-	130000	1,9
	151	6	45	0,60	11824	157977	2,5
HAMA	-	6	69	1,17	-	250000	1,9
	109	6	86	1,97	22339	33818	2,1

X =Conversion; M_{n,th} - Calculée selon l'équation 8 ; M_{n,exp} - Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA).

Tableau 3.3 : Résultats des homopolymérisations des monomères modèles en présence du CTA2 par rapport aux données obtenues pour la polymérisation radicalaire classique.

3.4.2 Terpolymérisation des monomères modèles en présence de CTA2

La polymérisation se déroule en présence des trois monomères GBLMA, HAMA et MAMA avec le rapport molaire de 50%/20%/30% respectivement fixé au début de ce

manuscrit. En plus des monomères, nous avons ajouté 2% d'amorceur BPO et 50% en masse de solvant THF par rapport à la quantité de monomères. L'agent RAFT a été introduit selon le rapport molaire moyen [Monomère]/[CTA] présenté dans le Tableau 3.4. La polymérisation se passe à 60°C (Annexe 3.5). La caractérisation des polymères synthétisés est effectuée par deux techniques conventionnelles. L'analyse CES permet de déterminer la masse molaire des polymères et l'analyse RMN donne une information sur la composition des polymères (Chapitre 2, Annexe 2.4, 2.6).

Agent	[M]/[CTA]	Temps (h)	X* (%)	Ln(1/(1-X))	M _{n,th} ¹ (g/mol)	M _{n,exp} ² (g/mol)	Ip	Composition (%) ^{3*} GBLMA/HAMA/MAMA
Réf.	-	6	63	0,99	-	90900	2,1	57/29/14
CTA2	25	6	85	1,90	4762	12293	7,1	50/28/22
	55	6	68	1,14	7709	7452	3,4	52/24/24
	124	6	73	1,31	18128	18336	5,3	49/27/24

*Conversion, ¹Calculée selon l'équation 8, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Déterminée par RMN

Tableau 3.4 : Résultats des polymérisations des terpolymères modèles en présence du CTA2 par rapport aux données obtenues pour la polymérisation radicalaire classique (Réf.).

Nous constatons une différence pour la polymérisation avec CTA2 par rapport à la référence synthétisée par polymérisation radicalaire classique. Les valeurs de masse molaire sont toujours plus basses que celle de la référence et se rapprochent de la valeur visée.

Lors de la terpolymérisation, quand le rapport de [M]/[CTA2]= 25, la masse molaire théorique maximale est égale à 5000 (pour 100% de conversion) alors que l'analyse CES la détermine aux environs de 12000g/mol et donne un indice de polymolécularité très élevé. Ce résultat laisse penser que la seule réaction de transfert ayant lieu est celle menant à la terminaison de chaînes car on observe une augmentation de l'inhomogénéité en taille des chaînes. En revanche, la diminution de la concentration en CTA2 montre une bonne cohérence entre M_n théorique et M_n expérimentale. Néanmoins, les valeurs de l'indice de polymolécularité restent toujours élevées, à cause de la présence des trois monomères. Dans le cas de la terpolymérisation, les bouts de chaînes ne sont pas de même nature. Ils présentent donc des réactivités différentes selon l'unité monomère. Ceci entraîne l'apparition de plusieurs possibilités de transfert entre les monomères.

L'analyse de la composition des polymères montre une évolution intéressante de la réactivité des monomères par rapport à la situation problématique évoquée dans le Chapitre 2, partie 4.2. La présence des agents de transfert dans le milieu réactionnel augmente la capacité

d'intégration du monomère MAMA qui, par polymérisation radicalaire classique, ne dépasse pas 14%. D'après les spectres obtenus par RMN du proton (^1H), les signaux des protons des cycles aromatiques de CTA2, intégré dans la chaîne, sont présents et situés dans la zone de 7-8 ppm. La composition des polymères synthétisés avec CTA2 reste semblable à la composition fixée en monomères, à savoir GBLMA=50%, HAMA=25% et MAMA=24%.

3.5 Synthèse des polymères branchés par RAFT

La synthèse de polymères branchés par RAFT en une étape repose sur la création d'un monomère, de type AB*, présenté dans la partie bibliographique Figure 3.4. La synthèse du monomère vinylique ayant un groupement dithioester permet la polymérisation d'une chaîne de polymère avec un point de branchement activé par transfert dégénératif.

3.5.1 Synthèse de dithioesters de type «Monomère-CTA»

Les travaux commencent par la synthèse des agents «Monomère-CTA» à partir de deux inimères de type HEMA (paragraphe 4.3.1) et HAMA (paragraphe 4.3.2). Ces inimères avaient déjà été synthétisés avec succès pour la synthèse des polymères modèles branchés par ATRP.

Pour la synthèse des «Monomère-CTA», nous nous sommes inspirés de la synthèse des agents RAFT en général. Dans plusieurs cas, leur synthèse commence par la réaction de Grignard entre le bromobenzène et le magnésium. Le composé issu de cette réaction, le bromure de phénylmagnésium, est traité par le disulfure de carbone (CS_2). A l'issue de cette réaction, nous obtenons l'acide dithiobenzoïque (DTBA) capable de réagir avec tous les composants bromés, donc en particulier avec les inimères.

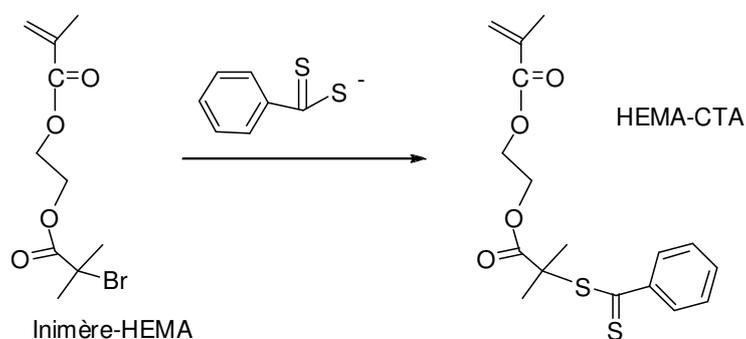


Figure 3.9 : Transformation de l'inimère en agent «Monomère-CTA».

Malgré plusieurs essais de synthèse, la transformation des Inimères -HEMA et -HAMA en agents «Monomère-CTA» selon le mécanisme décrit est impossible. La présence de réactions secondaires comme la transestérification empêche la synthèse d'agent HEMA-CTA présenté à la Figure 3.9.

Nous avons donc pensé à d'autres mécanismes de synthèse de ces agents. Il s'agissait d'effectuer une réaction d'estérification entre le monomère possédant le groupement hydroxyle et les CTA déjà synthétisés (Figure 3.10).

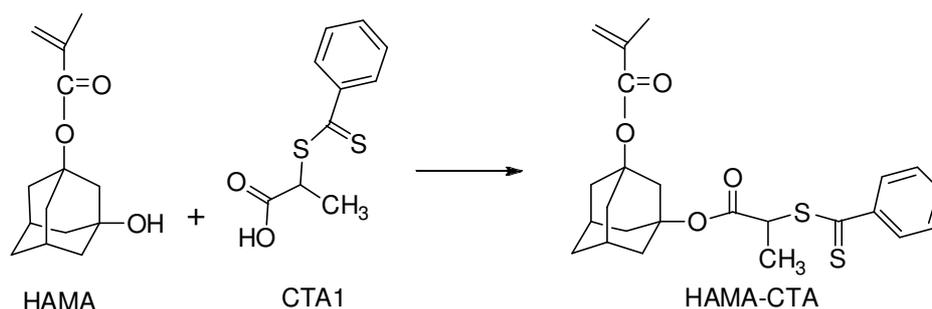


Figure 3.10 : Synthèse des agents «Monomère-CTA».

Lors de la synthèse selon ce mécanisme, le choix des conditions opératoires est à nouveau limité par la présence des groupements vinyles et esters. Ces deux groupements sont fragiles. L'augmentation de la température de la réaction peut provoquer l'ouverture des doubles liaisons du monomère, entraînant sa polymérisation. Les monomères méthacryliques sont connus pour leur hyper réactivité et leur capacité de se polymériser en absence d'amorceur. Les groupements esters sont également faciles à couper en milieu acide et les réactions de transestérification sont fréquentes.

Les premiers essais ont été effectués par estérification en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC-estérification). Le même protocole que celui servant à la modification du monomère HAMA en HAMA-Inimère (voir Annexe 3.8) a été utilisé ici. Les conditions de cette réaction ont permis d'effectuer le transfert sans endommager les liaisons fragiles du monomère. Malgré plusieurs tentatives, la réaction entre le monomère HAMA et le CTA1 se déroule difficilement. Nous n'avons pas réussi à obtenir le produit souhaité. Selon l'analyse RMN, le produit final contient tous les groupements initiaux, comme la double liaison et le groupement adamantane, excepté le groupement phényle de CTA1. L'apparition de nouveaux pics montre que la réaction ne se déroule pas selon le mécanisme espéré.

La réaction de Mitsunobu entre le monomère HAMA et CTA1 a été également réalisée en présence de DEAD (diethyl azodicarboxylate) et de triphénylphosphine. Selon l'analyse RMN et après purification sur colonne chromatographique, on constate la présence du produit espéré mais avec une grande fraction d'impuretés. Une très petite quantité de produit final, difficile à purifier, est obtenue.

De nouveaux essais de synthèse des agents «Monomère-CTA» sont effectués, en changeant les conditions opératoires, mais sans résultat. Par conséquent, un changement de stratégie de synthèse des polymères branchés a été envisagé.

3.5.2 Synthèse des terpolymères branchés par multi-étapes

En raison de la difficulté de synthèse des agents « Monomère-CTA », nous avons envisagé une autre possibilité de synthèse des polymères branchés, sans abandonner l'idée de double fonctionnalité. Il s'agit d'effectuer la réaction d'estérification non pas sur le monomère HAMA, mais sur le terpolymère issu de ce monomère. Dans ce cas, plusieurs possibilités de synthèse (par exemple, à température élevée) sont envisageables.

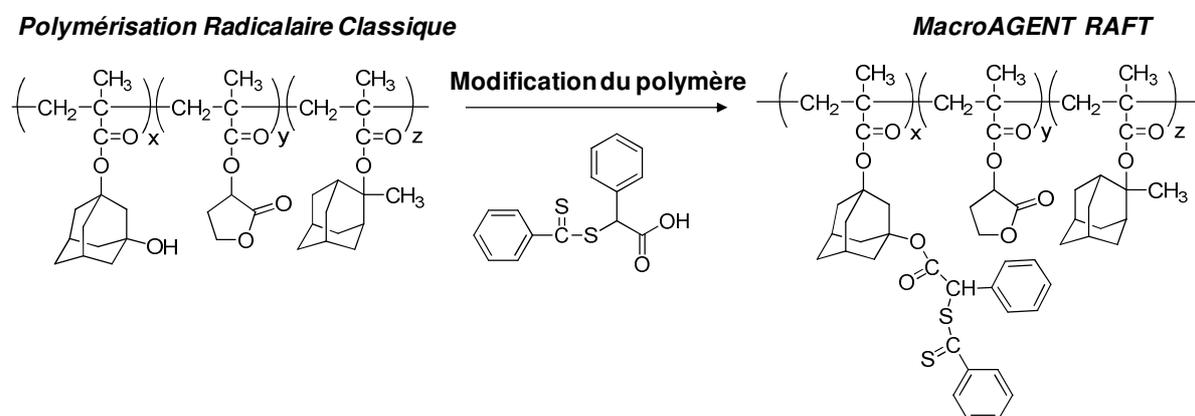


Figure 3.11 : Première étape de la synthèse de polymères branchés.

Nous avons donc effectué la réaction de Mitsunobu sur le terpolymère ayant une masse molaire moyenne en nombre de 6000 g/mol en présence de CTA2. Les analyses RMN confirment la présence des pics caractéristiques du groupement phényle appartenant au CTA2 dans le spectre du terpolymère. Nous pouvons donc constater que, suite à cette réaction, il est possible d'avoir une substitution partielle des groupements hydroxyles présents dans le terpolymère par des groupements carboxyles de l'agent. Nous pouvons alors envisager une polymérisation par RAFT de ce macroagent CTA (Figure 3.11) avec les trois monomères

HAMA, GBLMA et MAMA. Le polymère issu de cette polymérisation peut de nouveau subir une réaction de Mitsunobu dans le but d'accroître l'architecture branchée du polymère ainsi synthétisé. Cette approche nous semble être intéressante et pourra éventuellement faire l'objet de nouveaux travaux.

3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé puis testé deux agents de transfert, l'acide 2-[(2-Phenyl-1-thio)thio]propanoïque-CTA1 et l'acide 2-phenyl-2-[(phenylcarbonothioyl)thio] acétique-CTA2. Nous avons montré que l'efficacité d'un agent de transfert varie selon le monomère et la nature de l'atome de carbone (primaire ou secondaire) du groupement R. L'augmentation de la stabilité de l'atome de carbone secondaire dans le groupement partant de CTA2 permet de polymériser de façon contrôlée les monomères de type méthacrylates.

Pour la première fois, la polymérisation par RAFT a été appliquée aux monomères utilisés en microlithographie. Certains auteurs présentent ce type de polymérisation comme une voie de contrôle non seulement de la M_n mais aussi de la composition en monomères d'une résine photosensible en améliorant l'homogénéité de sa dissolution dans le développeur [61]. La composition des polymères synthétisés par RAFT montre une augmentation de la capacité d'intégration du monomère MAMA par rapport à la polymérisation radicalaire classique. Il est évident que la présence des agents de transfert RAFT corrige l'effet de la différence de réactivité des monomères évoqué dans le Chapitre 2, partie 4.2.

L'utilisation d'agents CTA possédant un groupement hydroxyle offre de nouvelles possibilités de fonctionnalisation pour la synthèse de nouvelles architectures. La synthèse des agents «Monomère-CTA» de type AB*, capables de créer les points de branchements par RAFT se révèle compliquée. Néanmoins, la synthèse d'architectures branchées peut être envisageable en réalisant une synthèse en plusieurs étapes à partir d'un macroagent CTA. La partie suivante développe une méthode plus simple pour obtenir des polymères branchés par la technique de l'ATRP.

4. Synthèse de polymères branchés par ATRP

4.1 Introduction

Si le contrôle de la RAFT est assuré par la présence d'agents CTA, préalablement synthétisés, celui de l'ATRP résulte de l'emploi d'un catalyseur à base d'un métal de transition. Avant de synthétiser les terpolymères modèles par cette technique, une étude préliminaire a été réalisée afin de définir les conditions expérimentales. Le choix du catalyseur, le ligand et les conditions de la réaction sont à la base d'un déroulement contrôlé de l'ATRP. Ces paramètres doivent en particulier être bien maîtrisés pour la synthèse de polymères fortement ramifiés, également nommés « hyperbranchés ».

Afin d'accéder à des architectures statistiquement branchées, nous avons développé l'idée de la polymérisation de type SCVP, présentée sur la Figure 3.5, partie 2.4. Il nous a alors fallu synthétiser un Inimère de type AB* et adapter les conditions opératoires de polymérisation. Pour cela, une étude de l'influence de la quantité de catalyseur en fonction du nombre de sites actifs du polymère (du taux d'inimère) a été réalisée. Les conditions de synthèse des polymères linéaires (polymérisés sans présence d'inimère) et des polymères branchés (avec l'inimère) ont été validées en s'appuyant sur des résultats de polymérisation d'un monomère conventionnel, le méthacrylate de tertiobutyle.

Suite à la validation des conditions de synthèse de polymères branchés conventionnels, nous nous sommes concentrés sur la synthèse des terpolymères modèles. Un nouvel inimère à base de méthacrylate d'hydroxy adamantane (HAMA) a également été synthétisé dans le but d'obtenir des polymères branchés pour une application en microlithographie. De plus, l'utilisation d'un inimère à base de HAMA doit permettre à la fois de déprotéger le polymère lors du procédé de développement lithographique mais aussi de cliver les branches du polymère lors de cette étape.

Une large gamme de co- et ter- polymères, linéaires et branchés, ont été synthétisés dans le but de comparer et de mettre en évidence les propriétés des polymères en fonction de leur architecture. Afin de confirmer l'architecture branchée des nouveaux polymères, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées.

4.2 Validation des conditions de polymérisation par ATRP

Dans le but d'optimiser les conditions opératoires par ATRP, les travaux ont débuté par la synthèse de polymères conventionnels à base de méthacrylate de tertiobutyle. Il faut noter qu'en ATRP, nous avons affaire à plusieurs composants qui participent et peuvent influencer le développement contrôlé de la réaction. Le métal de transition ou le catalyseur, composant principal de l'ATRP, engendre un équilibre entre une forme active, donc propageante, du polymère et une forme inactive/dormante du polymère. Les espèces dormantes étant les plus favorisées par cet équilibre, les réactions secondaires sont minimisées. En effet, en diminuant la concentration en radicaux dans le milieu réactionnel, il n'y a priori pas de réaction de terminaison et le contrôle de la réaction est atteint. Dans notre cas, nous avons utilisé le catalyseur CuBr car il est largement utilisé pour la polymérisation des monomères méthacryliques [62].

La polymérisation par ATRP nécessite la présence d'un catalyseur adapté au monomère (CuBr/méthacrylate, dans notre cas), d'un ligand et d'un amorceur pour lancer la polymérisation. Le degré de polymérisation à 100% de conversion est alors déterminé par la relation :

$$DP_n = [\text{Monomère}] / [\text{Amorceur}]$$

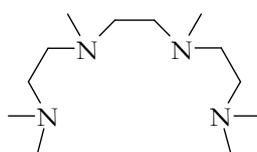
La quantité d'amorceur détermine la quantité de centres actifs pendant la polymérisation. On utilise habituellement 1 équivalent de catalyseur par équivalent de centre actif, d'où :

$$[\text{CuBr}] / [\text{Amorceur}] = 1$$

Dans notre cas, l'amorceur contient le même halogène Br que le catalyseur CuBr. L'utilisation du brome est la plus fréquente car il est plus réactif que le chlore et provoque moins facilement de rupture hétérolytique comme c'est le cas avec l'iode. Généralement, une structure chimique proche de celle du monomère est choisie. L'amorceur 2-bromométhylepropionate d'éthyle est très proche de la structure d'un méthacrylate en propagation. Selon Karanam [63], une amélioration de l'indice de polymolécularité est possible si le système amorceur/catalyseur est bien choisi. D'après des études effectuées sur le

méthacrylate de tertiobutyle et le méthacrylate de méthyle, lorsque la quantité d'amorceur et par conséquent de catalyseur augmente, la réaction perd en contrôle (polymolécularité plus élevée) et la conversion baisse légèrement. A forte concentration en catalyseur, trop d'espèces actives sont présentes dans le milieu ce qui favorise les réactions de terminaison.

Ci-dessous est présenté le ligand azoté classiquement utilisés avec du cuivre dans la synthèse des méthacrylates [64, 65]. L'ajout d'un ligand a surtout pour but de solubiliser le sel métallique dans le milieu organique. Il est généralement choisi en fonction de la configuration spatiale la plus facilement adoptée par le catalyseur [66, 67].



HMTETA

Hexamethyl-triethylenetetraamine

Figure 3.12 : Ligand utilisé en ATRP pour la polymérisation des méthacrylates avec le catalyseur CuBr.

Le HMTETA (Figure 3.12) sera le ligand utilisé pendant nos expériences car il permet d'atteindre les meilleures conversions. Il est indispensable de travailler avec un ligand capable de rendre le complexe catalytique fortement actif et qui peut aussi se séparer facilement du polymère [68]. La quantité de ligand et la nature du ligand jouent un rôle primordial en ATRP. La quantité de ligand doit être identique à celle de catalyseur ou légèrement supérieure :

$$[\text{CuBr}]/[\text{Ligand}] = 1/1 \text{ ou } 1/1,1.$$

La présence de solvant permet d'aider à la solubilisation du polymère dans le monomère et à la meilleure dispersion du catalyseur. Il réduit également la viscosité du milieu, notamment à conversion élevée. Toutefois, selon sa nature, le solvant peut provoquer des réactions secondaires avec le catalyseur et donc nuire à son efficacité. Ceci est souvent le cas avec des solvants trop polaires.

Les premiers essais de synthèse du polyméthacrylate de tertiobutyle p(tBuMA) ont été effectués en masse (sans solvant) en visant des degrés de polymérisation $DP_n=100$ et 200 , ce DP_n représentant le rapport $[\text{tBuMA}]/[\text{Amorceur}]$. Pour un $DP_n=100$, les proportions molaires classiques en réactifs sont : tBuMA/Amorceur/CuBr/HMTETA=100/1/1/1. Au bout de 30

minutes de réaction à 60°C, le milieu réactionnel devient visqueux et difficile à solubiliser. Afin d'éviter l'utilisation de solvant, le rajout de CuBr (II) est envisageable pour diminuer la réactivité de la réaction. La présence de catalyseur déjà dans son état oxydé (II) augmente la concentration des espèces dormantes et réduit en l'occurrence la concentration des radicaux en propagation. Par conséquent, le taux de réactions de terminaison irréversibles diminue également. Nous avons donc procédé à la polymérisation du tBuMA en présence de CuBr₂. Le protocole détaillé des réactions par ATRP est décrit en Annexe 3.6.

DP _n [*]	CuBr	CuBr ₂	HMTETA	M _{n,th} ¹ (g/mol)	M _{n,exp} ² (g/mol)	Ip
100	1	0,1	1	13900	13600	1,3
200	1	0,1	1	28155	26000	1,9

^{*}DP_n=[Monomère]₀/[Amorceur]₀, ¹Calculée selon l'équation 6, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA).

Tableau 3.5 : Résultats de polymérisations par ATRP du tBuMA à 60°C en masse.

Les polymères obtenus après deux heures de réaction ont été analysés par gravimétrie et présentent 98% de conversion. Selon les conditions résumées dans le Tableau 3.5, nous pouvons constater que les valeurs des masses molaires moyennes en nombre théoriques (M_{n,th}) et expérimentales (M_{n,exp}) sont proches. Cela confirme le déroulement contrôlé de la polymérisation. En effet, dans ce cas, la masse molaire moyenne en nombre du polymère déterminée par l'analyse CES doit correspondre à la valeur prédite d'après l'équation 3 et donc, M_n=DP_nM₀.

4.3 Synthèse des polymères branchés en présence d'inimère

Les synthèses de p(tBuMA) linéaires nous ont permis de déterminer les conditions opératoires de la polymérisation. Une fois la synthèse bien contrôlée, nous sommes ensuite passés aux polymères branchés en présence d'inimère.

4.3.1 Synthèse de l'Inimère-HEMA

Le protocole de la synthèse de l'Inimère-HEMA est décrit en détail en Annexe 3.7. Le méthacrylate d'hydroxyéthylène (HEMA) a été modifié par une réaction d'estérification avec le bromure de 2-bromoisobutyryle. Suite à cette réaction, nous avons réussi à synthétiser une

molécule de type AB* possédant une double liaison capable de participer à la polymérisation comme un monomère vinylique et aussi un groupement bromé (Figure 3.13) qui peut jouer le rôle d'un amorceur halogéné créant un point de branchement.

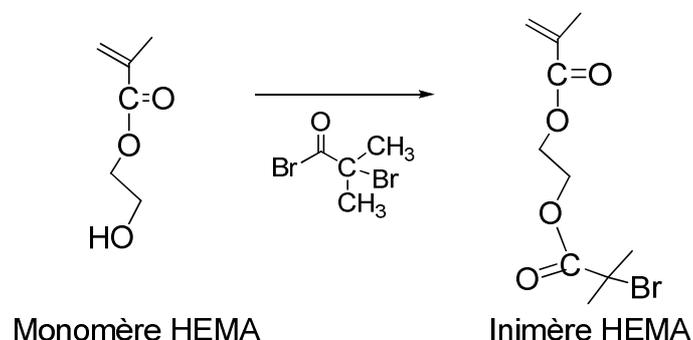


Figure 3.13 : *L’Inimère-HEMA.*

Cette double fonctionnalité de l’Inimère-HEMA ouvre la possibilité de synthèse de polymères possédant une architecture branchée statistiquement (Figure 3.14), et ce, en une seule étape de polymérisation par ATRP, comme cela est décrit dans la partie 2.4.

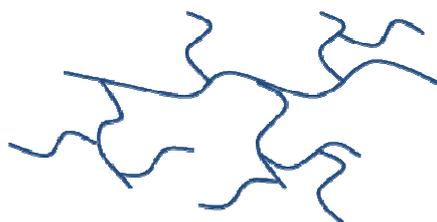


Figure 3.14 : *Modèle de polymère branché à base d’inimère.*

4.3.2 Synthèse de l’Inimère-HAMA

A sa double fonctionnalité (Monomère-Amorceur) nous avons voulu ajouter à l’inimère la possibilité de se cliver pendant le procédé lithographique. Pour cela, nous avons envisagé la modification du monomère HAMA en Inimère-HAMA (Figure 3.15). Les esters présents autour du groupement adamantane sont censés se cliver en présence d’acide généré (de PAG). Suite à ce clivage, le groupement adamantane comportera deux carbocations tertiaires stables. Les détails de la modification sont présentés en Annexe 3.8.

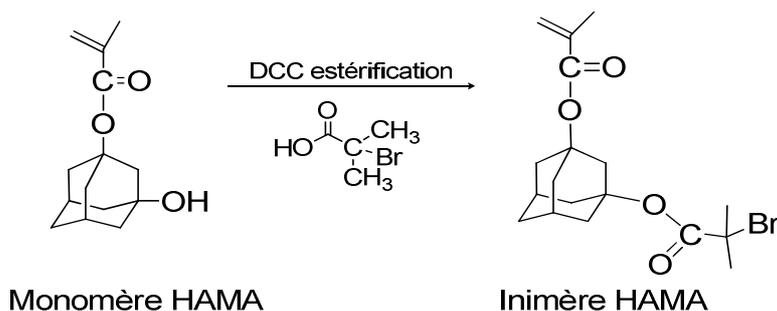


Figure 3.15 : *L’Inimère-HAMA.*

Ainsi, l’utilisation de l’Inimère-HAMA avec des monomères modèles (GBLMA, MAMA et HAMA) doit permettre la synthèse de polymères à architectures branchées, utilisés dans la formulation des résines photosensibles. Nous supposons que ces nouveaux polymères peuvent être déprotégés, mais aussi coupés en oligomères hydrosolubles au niveau des points de branchement pendant le procédé lithographique (Figure 3.16).

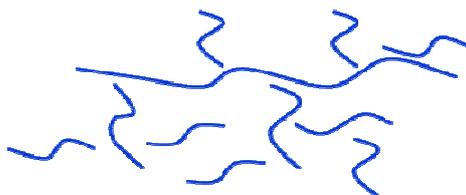


Figure 3.16 : *Modèle de polymère branché après la déprotection d’inimère pendant l’étape de développement.*

Cette idée a été proposée comme solution innovante pour réduire la rugosité des motifs en diminuant la taille des agrégats, à l’origine de cette rugosité. Ces agrégats sont en effet extraits de la couche de la résine pendant l’étape de développement du procédé lithographique.

4.3.3 Validation des conditions de polymérisation en présence d’inimère

Tout d’abord, il est nécessaire de déterminer le rapport quantité d’espèces actives sur quantité de catalyseur. La présence d’inimère dans le système implique également l’introduction de nouveaux sites actifs. La quantité de catalyseur doit donc a priori augmenter. Néanmoins, on peut se demander quelle quantité de catalyseur est nécessaire pour que la polymérisation ait lieu sans pour autant activer trop de chaînes simultanément. Cela aurait pour conséquence des risques de terminaison et donc une perte de contrôle de la réaction.

Selon les travaux de Matyjaszewski [39, 64], les conditions de polymérisation jouent un rôle essentiel dans l'architecture du polymère synthétisé, notamment la température, le solvant, la nature du ligand et la quantité de catalyseur utilisée. Par exemple, Bibiao [69] a montré qu'en augmentant la quantité de catalyseur, on pouvait accélérer la réaction et augmenter le degré de branchement ; mais de fortes quantités de catalyseur vont limiter la masse moléculaire du polymère à cause des réactions de couplage de radicaux. Les travaux de Gaynor [70] et Weimer [71] peuvent aussi être mentionnés sur ce sujet puisqu'ils ont tous les deux travaillé sur le même système chimique mais à des taux de catalyseur totalement différents. Gaynor a obtenu, avec une faible quantité de catalyseur, une structure quasi linéaire. A l'inverse, en augmentant la quantité de catalyseur, Weimer a amélioré la réactivité du site actif B* (dans notre cas le groupement bromé de l'inimère) et a donc augmenté le degré de branchement (DB).

Nous avons alors décidé de considérer l'inimère comme un site actif similaire à l'amorceur, d'où :

$$[\text{CuBr}]/[1(\text{amorceur}) + n(\text{inimère})] = [\text{CuBr}]/(1+n) = 1$$

et en même temps le considérer comme un monomère, d'où :

$$\text{DP}_n = [\text{Monomère} + \text{Inimère}]/[\text{Amorceur}].$$

Nous avons effectué la polymérisation de tBuMA en présence de l'Inimère-HEMA en reprenant les conditions opératoires de l'homopolymérisation de tBuMA linéaire décrites dans le paragraphe précédent. Nous avons étudié deux cas de DP_n , 100 et 200, où la proportion d'inimère était de 10%. Pour le cas du $\text{DP}_n=100$, les proportions molaires en réactifs sont $[\text{tBuMA}]/[\text{Inimère}]/[\text{Amorceur}]/[\text{CuBr}]/[\text{CuBr}_2]/[\text{HMTETA}] = 90/10/1/11/1,1/11,1$. Le protocole détaillé de ces réactions est décrit en Annexe 3.9. La réaction se déroule en masse à 60°C. Quel que soit le DP_n , la polymérisation se termine par la gélification du milieu réactionnel bloquant totalement l'agitation. Un gel apparaît au bout de 30 minutes pour le $\text{DP}_n=100$ et au bout de 2 heures dans le cas du $\text{DP}_n=200$. La non-solubilité du produit final rend impossible l'étape de purification et l'analyse CES.

Parallèlement, des essais de polymérisation avec des quantités différentes d'inimère ont été réalisés en restant dans les mêmes conditions.

$DP_n=100$ ou 200 , avec 10%, 20%, 25%, 30%, 50% d'inimère.

L'augmentation de la quantité d'inimère limite le contrôle de la réaction : si on dépasse 20% d'inimère, la réaction devient fortement exothermique et l'apparition du gel devient spontanée pendant l'introduction de l'inimère.

Dans le cas des polymères hyperbranchés [66], on utilise souvent plus d'équivalents de catalyseur que d'équivalents d'amorceur mais on n'introduit pas forcément autant de catalyseur que de centres actifs totaux (amorceur+inimère). Nous avons alors effectué plusieurs réactions de polymérisation en variant le nombre d'équivalents de catalyseur par rapport à la quantité amorceur+inimère. Pour diminuer la réactivité de la polymérisation, nous avons travaillé dans un milieu réactionnel dilué à 50%. Le THF a été préalablement distillé pour éliminer toute trace d'oxygène responsable de réactions secondaires par ATRP. La présence de $CuBr_2$ devient moins importante si la quantité de catalyseur $CuBr$ est bien choisie.

Selon nos études expérimentales, on peut constater que le contrôle de la réaction comportant 10% d'inimère s'observe en utilisant entre 2 et 5 équivalents de catalyseur (car l'indice de polymolécularité reste aux environs de 2, ce qui est une valeur correcte dans le cas d'un copolymère hyperbranché). On peut donc considérer approximativement :

- qu'un équivalent de catalyseur sert au centre actif apporté par l'amorceur (comme lorsqu'on synthétise un polymère linéaire) et
- que les un à quatre autres équivalents de catalyseur servent aux centres actifs apportés par l'inimère.

Afin d'aboutir au protocole final de synthèse des polymères branchés, quelques conditions opératoires doivent être respectées :

- les synthèses sont réalisées dans 50% (massique) de solvant pour éviter au maximum la prise en masse du produit final,
- les réactions sont effectuées à une température de 60°C. Ceci permet d'avoir une cinétique convenable, tout en gardant un bon contrôle de la polymérisation. De plus, cette température est suffisamment faible pour limiter les risques de gélification du produit,

- la réaction est, bien entendu, réalisée sous flux d'Argon pour éviter au maximum les traces d'oxygène, qui inhiberaient la réaction,
- l'ordre d'introduction des réactifs a été choisi afin de respecter le déclenchement contrôlé de la réaction : le monomère, le complexe catalytique (CuBr/Ligand) et le solvant, ensuite l'amorceur suivi de l'inimère.

4.4 Synthèse de polymères branchés à base des monomères modèles

Dans ce paragraphe, nous démontrons pour la première fois l'utilisation de l'ATRP pour la synthèse de polymères linéaires et branchés à base de monomères utilisés en lithographie. La présence d'inimère à base de HAMA augmente la proportion de ce monomère dans le polymère et affecte sa composition. La variation de la composition finale du polymère peut introduire une modification dans les propriétés lithographiques du polymère en général. Dans cette optique, différents copolymères (sans HAMA) et terpolymères (avec HAMA) linéaires et branchés ont été synthétisés afin de comparer leurs propriétés physico-chimiques. Les conditions de polymérisation ont été ajustées à chaque fois pour synthétiser des polymères présentant des masses moléculaires similaires, paramètre nécessaire pour cette comparaison.

4.4.1 Synthèse de co- et ter- polymères linéaires

La composition des terpolymères linéaires synthétisés par ATRP est identique à celle des polymères modèles. Ils contiennent respectivement 50%/30%/20% molaires des monomères GBLMA/MAMA/HAMA (Figure 3.17).

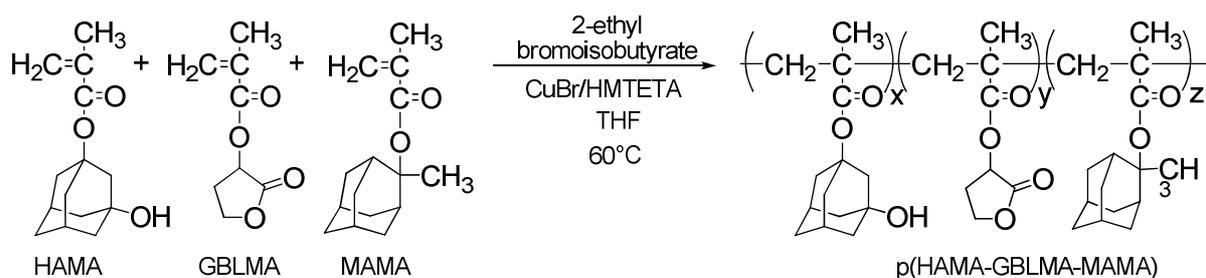


Figure 3.17 : Terpolymère modèle à base des monomères HAMA, GBLMA et MAMA par ATRP.

Les premiers essais de terpolymérisation ont été effectués pour les $DP_n=50, 100$ et 300 . Un équivalent de 2-bromométhylpropionate d'éthyle sert d'amorceur. Les proportions molaires en réactifs sont ainsi : $[Monomères]/[Amorceur]/[CuBr]/[HMTETA]=50(100 \text{ ou } 300)/1/1/1,1$. 25% de THF par rapport à la quantité totale de monomères sont ajoutés afin de solubiliser les monomères. La polymérisation se déroule à 60°C pendant 6h.

DP_n^*	CuBr	HMTETA	Conversion (%)	$M_{n,th}^1$ (g/mol)	$M_{n,exp}^2$ (g/mol)	Ip
50	1	1,1	69	6970	37000	3,3
100	1	1,1	74	14951	80000	3,7
300	1	1,1	65	39393	78000	3,8

* $DP_n=[Monomère]_0/[Amorceur]_0$, ¹Calculée selon l'équation 3, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA)

Tableau 3.6 : Terpolymérisation par ATRP des monomères modèles avec 1 équivalent de CuBr à 60°C dans 25% de THF.

Selon les résultats présentés dans le Tableau 3.6, nous pouvons constater que les conditions choisies ne permettent pas d'obtenir un déroulement contrôlé de la réaction. Les valeurs des $M_{n,exp}$ sont plus grandes que celles des $M_{n,th}$. Les indices de polymolécularité (Ip) des polymères dépassent les valeurs généralement associées au mot contrôlé et sont plutôt caractéristiques du mécanisme radicalaire classique/conventionnel.

Par la suite, nous avons donc augmenté le rapport THF/monomère et aussi la quantité de catalyseur. La diminution de la concentration en monomères permettra de mieux solubiliser ces monomères qui sont à l'état solide et d'améliorer ainsi l'homogénéité du milieu réactionnel. $[Monomères]/[Amorceur]/[CuBr]/[HMTETA]=100/1/2,5/2,6$ est le rapport molaire des composants. La polymérisation se passe à 60°C . Le protocole détaillé des réactions par ATRP est décrit dans le Chapitre 4, partie 4.8.

Réf.	Temps (h)	Solvant (%)	X^* (%)	$M_{n,th}^1$ (g/mol)	$M_{n,exp}^2$ (g/mol)	Ip^2	Composition (%) ^{3*} GBLMA/HAMA/MAMA
AT24	3	50	73	14782	n/a	n/a	n/a
AT25	4	50	77	15592	21417	3,7	49/28/23
AT26	1,5	50	81	16402	20300	4	42/36/22
AT7	6	70	40	8800	25500	1,7	50/24/26
AT14	7	70	55	11113	20000	1,5	57/24/19

*Conversion, ¹Calculée selon l'équation 3, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Déterminée par RMN.

Tableau 3.7 : Terpolymérisation par ATRP des monomères modèles avec 2,5 équivalents de CuBr à 60°C .

Les résultats dans le Tableau 3.7 montrent la possibilité d'amélioration de l'Ip en diluant le milieu réactionnel jusqu'à 70%. La présence de trois monomères, possédant des réactivités relatives différentes, ne permet pas de bien contrôler la polymérisation. D'après la composition déterminée par l'analyse RMN (Chapitre 2, Annexe 2.6) nous obtenons après 6 heures de réaction (AT7) des pourcentages molaires proches de la composition fixée.

La précision de la valeur $M_{n,th}$ repose sur la précision de la mesure gravimétrique de la conversion en polymère à la fin de la réaction. Selon l'équation 3, la masse molaire moyenne théorique du polymère est calculée en fonction de la conversion : $M_{n,th} = [GBLMA + MAMA + HAMA] / [Amorceur] \cdot M_{monomère} \cdot Conversion$. La solution réactionnelle est précipitée dans un grand volume d'éther de diéyle. Le polymère ainsi obtenu, après filtration, contient encore des traces de catalyseur et nécessite d'être encore purifié sur colonne d'alumine neutre. Durant ces étapes de purification, une certaine quantité de polymère est perdu d'où l'introduction d'une erreur sur la valeur de la conversion et par conséquent, la valeur de $M_{n,th}$ est sous-estimée.

Les copolymères linéaires synthétisés par ATRP comportent seulement les monomères GBLMA et MAMA, selon un rapport molaire de 50%/50% (Figure 3.18).

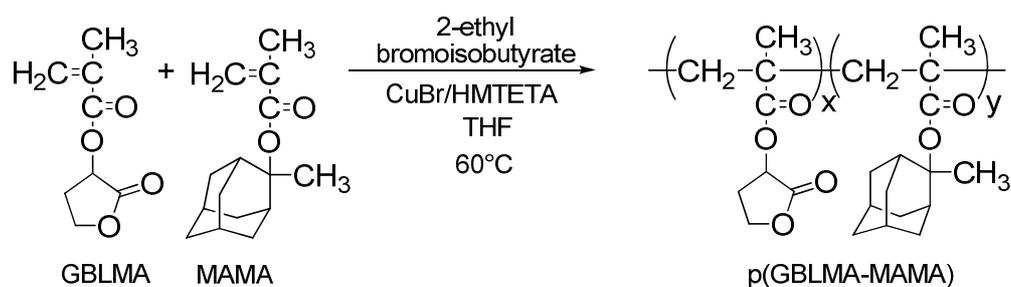


Figure 3.18 : Copolymère à base des monomères GBLMA et MAMA.

La polymérisation se déroule dans les mêmes conditions opératoires que celles de la terpolymérisation (70% de THF, 60°C). Les proportions molaires en réactifs sont $[\text{Monomères}]/[\text{Amorceur}]/[\text{CuBr}]/[\text{HMTETA}] = 100 (75)/1/2,5/2,6$.

Réf.	Temps (h)	Solvant (%)	X* (%)	M _{n,th} ¹ (g/mol)	M _{n,exp} ² (g/mol)	Ip ²	Composition (%) ^{3*} GBLMA /MAMA
AT10 ^α	6	70	15 ^a	3033	18000	1,3	61/39
AT15 ^α	6	70	31 ^b	6262	26200	1,5	55/45
AT21 ^β	6	70	27 ^b	4035	15800	1,7	57/43
AT22 ^α	3,5	40	59 ^b	11921	23010	4,9	74/26
AT23 ^β	3,5	40	58 ^b	8864	35000	6	76/24

^αDP_n=100, ^βDP_n=75, *Conversion, ^aConversion déterminée après purification, ^bConversion déterminée avant purification, ¹Calculée selon l'équation 3, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Déterminée par RMN.

Tableau 3.8 : Copolymérisation par ATRP des monomères modèles avec 2,5 équivalents de CuBr à 60°C dans 70% de THF.

Dans le cas de la copolymérisation, selon le Tableau 3.8, nous pouvons constater, à nouveau, que les conditions diluées permettent de diminuer les indices de polymolécularité. Afin de limiter l'imprécision dans le calcul de M_{n,th}, la conversion des échantillons AT15, AT21, AT22, AT23 a été déterminée avant l'étape de purification par colonne d'alumine (^b). Les échantillons AT10 et AT15 sont polymérisés dans les mêmes conditions avec un DP_n=100. En comparant les résultats de ces échantillons, nous pouvons remarquer que la procédure de la purification (AT10) permet d'enlever les grandes masses molaires et ainsi d'améliorer l'indice de polymolécularité. Nous pouvons aussi noter que la conversion du polymère mesurée avant la purification (AT15) est deux fois plus grande. Néanmoins, la masse moyenne théorique calculée avec cette conversion reste toujours plus faible que la masse mesurée par l'analyse CES. Pour expliquer cette différence, il faut également prendre en compte la manière dont la M_n est déterminée pendant l'analyse CES. Les différentes macromolécules constituant l'échantillon sont séparées en terme de volume hydrodynamique. Grâce au détecteur à Indice de Réfraction (IR), nous pouvons avoir un ordre de grandeur de la masse molaire moyenne M_n du polymère en se basant sur une calibration de l'appareil. La structure et le volume hydrodynamique des étalons utilisés, dans notre cas le p(MMA), sont différents de ceux de nos polymères. La présence de groupements volumineux comme les adamantanes dans les polymères analysés accroît leur volume hydrodynamique d'où une surestimation de la masse molaire moyenne mesurée (M_{n,exp}).

Nous pouvons également noter l'effet de la variation de la quantité de catalyseur par rapport à la quantité de monomère en comparant les résultats de polymérisations avec un DP_n=100 (^α) et un DP_n=75 (^β). Pour l'échantillon AT15, on a [Monomères]/[CuBr]=100/2,5, alors que pour l'échantillon AT21, on a [Monomères]/[CuBr]=75/2,5. Nous observons que

l' I_p augmente si le DP_n diminue. Cet effet devient plus important encore lorsque la polymérisation dure moins longtemps (échantillons AT22 et AT23) et que le mélange réactionnel est moins dilué (40% de THF). La concentration en catalyseur ne doit pas être trop élevée pour que la réaction garde son caractère contrôlé.

Du point de vue de la composition des copolymères synthétisés, le pourcentage molaire de GBLMA est plus élevé. Ce résultat montre de nouveau une plus faible réactivité du MAMA par rapport au GBLMA.

Ainsi, la synthèse de co- et ter- polymères linéaires à base des monomères modèles par ATRP se résume aux rapports en équivalents :

1. [Amorceur]/[CuBr]/[HMTETA]= 1/2,5/2,6 pour un $DP_n=100$
2. [Monomères]/[Solvant]=70% à 60°C

Les résultats montrent que la polymérisation par ATRP est faiblement contrôlée pour la synthèse des polymères linéaires à base de GBLMA, MAMA et HAMA. Dans le cas de la copolymérisation de GBLMA et MAMA, les valeurs de l' I_p peuvent descendre jusqu'à 1,3. En ajoutant le HAMA pour synthétiser les terpolymères, l' I_p minimum atteint 1,5. Ceci montre que la présence d'HAMA provoque probablement des perturbations en ATRP.

4.4.2 Synthèse de co- et ter- polymères branchés

En ce qui concerne la synthèse des polymères branchés, nous avons étudié deux pourcentages d'Inimère-HAMA : 5% et 10%, afin d'éviter la prise en masse du milieu réactionnel rencontrée dans le paragraphe 4.3.3. Des copolymères branchés, contenant du GBLMA, du MAMA et 5% ou 10% d'Inimère-HAMA (Figure 3.19), et des terpolymères branchés, contenant du GBLMA, du MAMA, du HAMA et 5% ou 10% d'Inimère-HAMA (Figure 3.20) ont été synthétisés au cours de nos études.

Pour la *synthèse de terpolymères branchés*, nous avons utilisé le même rapport entre les monomères que pour le terpolymère linéaire (rapport molaire de monomères GBLMA/MAMA/HAMA =50%/30%/20%).

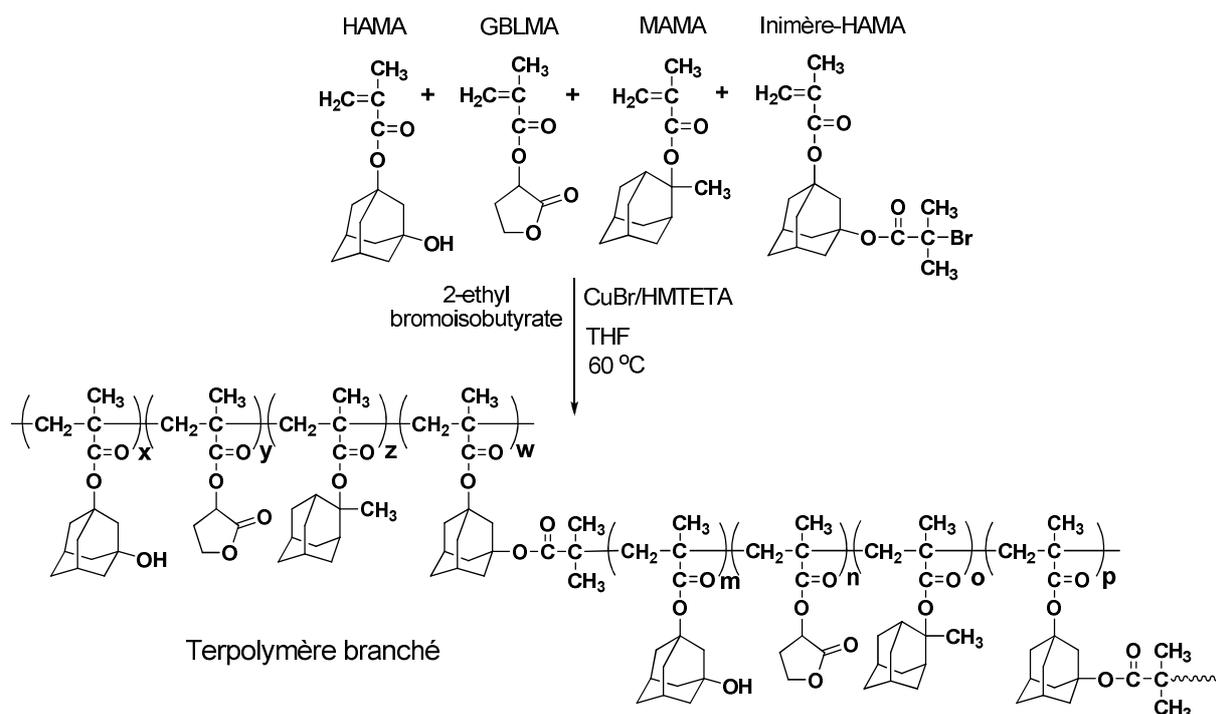


Figure 3.19 : Terpolymère à base de GBLMA, MAMA, HAMA et de l'Inimère-HAMA.

Nous souhaitons travailler constamment à la même composition en monomères (GBLMA, MAMA, HAMA), sans prendre en compte la quantité d'inimère dans le pourcentage de HAMA. Ainsi, pour synthétiser un terpolymère de $DP_n=100$ ($DP_n=[\text{Monomères}+\text{Inimère}]/[\text{Amorceur}]$), il convient de respecter les proportions molaires en réactifs suivantes :

- pour la synthèse de terpolymères contenant 5% d'Inimère-HAMA, la quantité de monomères est de 95% (GBLMA=47%, HAMA=19% et MAMA=29%),
- avec 10% d'Inimère-HAMA, la quantité de monomères est de 90% (GBLMA=45%, HAMA=18% et MAMA=27%).

La synthèse des structures présentées sur la Figure 3.19 se déroule en respectant les conditions opératoires présentées dans le paragraphe 4.3.3 et déterminées pour le système tBuMA et Inimère-HEMA. Quel que soit le pourcentage d'inimère, nous avons : $[\text{Monomères}+\text{Inimère}]/[\text{Amorceur}]/[\text{CuBr}]/[\text{HMTETA}]=100/1/5/5$. La polymérisation se fait à 60°C dans 70% de THF. Le protocole détaillé de la polymérisation est décrit dans le Chapitre 4, partie 4.8.

Réf.	Inimère (%)	Temps (h)	X* (%)	M _{n,th} ¹ (g/mol)	M _{n,exp} ² (g/mol)	M _w (IR) ² (g/mol)	M _w (DDL) ³ (g/mol)	Ip ²
AT9	5	6	54 ^a	10417	14000	32419	136600	2,3
AT20	5	6,5	69 ^b	13311	11430	25723	85180	2,2
AT12	5	5,5	56 ^a	10719	10500	18644	97520	1,8
AT8	10	6	64 ^a	12920	13200	32687	128100	2,5
AT19	10	6	73 ^b	14738	13017	29692	113400	2,3
AT13	10	5	56 ^a	11306	11800	19979	73940	1,7

*Conversion, ^aConversion déterminée après purification, ^bConversion déterminée avant purification ; ¹Calculée selon l'équation 3, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Analyse CES, détecteur DDL.

Tableau 3.9 : Synthèse de terpolymères branchés avec 5 équivalents de CuBr à 60°C dans 70% de THF.

Dans le Tableau 3.9, nous avons présenté les résultats des synthèses de terpolymères branchés contenant 5 et 10% d'inimère. Pour certains polymères, la conversion a été déterminée après l'étape de purification (^a) sur colonne d'alumine, pour d'autres avant l'étape de purification (^b). La variation de la conversion avant et après purification n'est pas aussi marquée dans le cas des polymères branchés que pour leurs homologues linéaires AT10 et AT15, présentés dans le Tableau 3.8. Les masses moyennes ont été mesurées par l'analyse CES utilisant deux types de détecteurs, IR et DDL (Détecteur de Diffusion de Lumière) qui permet de déterminer la masse molaire moyenne en masse M_w absolue du polymère (la discussion sur cette technique sera plus largement développée dans le paragraphe suivant). Nous pouvons observer une augmentation de l'indice de polymolécularité et de la masse molaire moyenne M_{n,exp}¹ avec le temps de réaction. Malgré la purification et les réactivités différentes des trois monomères, la réaction présente un caractère contrôlé d'après l'évolution de M_{n,th} et M_{n,exp}¹ par le détecteur IR.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, le détecteur IR se base sur le volume hydrodynamique du polymère, que l'on compare à des étalons. Or pour un polymère branché ou fortement ramifié, le volume hydrodynamique est inférieur à celui du polymère linéaire ayant la même M_n car nous attendons que la structure ramifiée soit plus compacte. Ainsi, si le polymère est branché, nous devons avoir M_w(IR) < M_w(DDL).

Ensuite, nous nous sommes concentrés sur la synthèse de copolymères branchés en présence de l'inimère-HAMA. Le rapport entre les comonomères GBLMA/MAMA=50%/50%, utilisé pour les copolymères linéaires, est conservé.

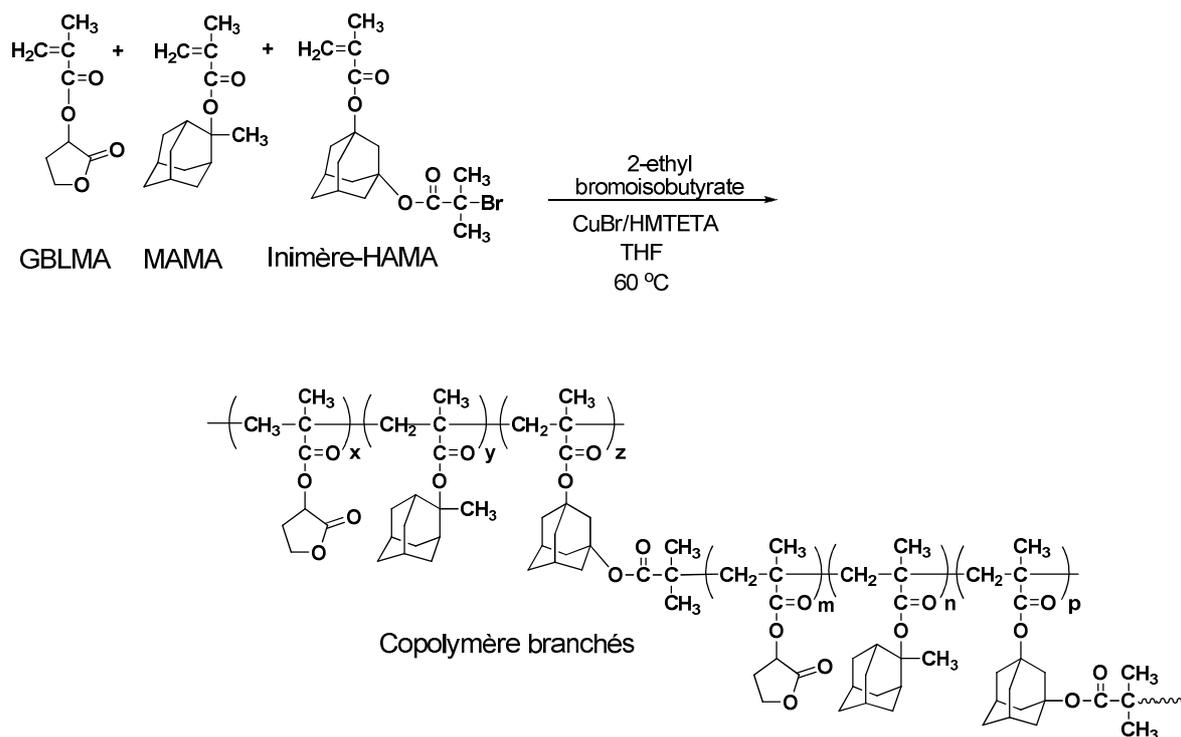


Figure 3.20 : Copolymère branché à base de GBLMA, de MAMA et de l'Inimère-HAMA.

Afin de toujours travailler à un $\text{DP}_n=100$ tout en prenant en compte le pourcentage d'inimère, les proportions en monomères se résument à :

- pour la synthèse de copolymères contenant 5% d'Inimère-HAMA, GBLMA=47,5%, et MAMA=47,5%,
- pour la synthèse de copolymères contenant 10% d'Inimère-HAMA, GBLMA=45%, et MAMA=45%.

Les structures présentées sur la Figure 3.20 sont synthétisées selon des conditions opératoires similaires à celles choisies pour la synthèse des terpolymères branchés. $[\text{Monomères}+\text{Inimère}]/[\text{Amorceur}]/[\text{CuBr}]/[\text{HMTETA}]=100/1/5/5$ sont les proportions molaires en réactifs. La polymérisation se déroule à 60°C dans 70% de THF. Le protocole détaillé de la polymérisation est décrit dans le Chapitre 4, partie 4.8.

Réf.	Inimère (%)	Temps (h)	X* (%)	$M_{n,\text{th}}^1$ (g/mol)	$M_{n,\text{exp}}^2$ (g/mol)	M_w (IR) ² (g/mol)	M_w (DDL) ³ (g/mol)	I_p^2
AT5	5	6	43 ^a	9084	13000	20236	78880	1,6
AT4	10	6	44 ^a	9692	10750	17228	90250	1,6
AT6	10	6	45 ^a	9911	10600	15362	86050	1,4

*Conversion, Conversion déterminée après purification, ¹Calculée selon l'équation 3, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Analyse CES, détecteur DDL.

Tableau 3.10 : Synthèse de copolymères branchés avec 5 équivalents de CuBr à 60°C.

Nous avons également réalisé la polymérisation à 50°C de manière à obtenir des masses molaires plus proches de celles des co- et ter- polymères linéaires. Cela permet ensuite d'effectuer une caractérisation comparative.

Réf.	Inimère (%)	Temps (h)	X* (%)	M _{n,th} ¹ (g/mol)	M _{n,exp} ² (g/mol)	M _w (IR) ² (g/mol)	M _w (DDL) ³ (g/mol)	Ip ²
AT2	5	6	13 ^a	2700	11700	16218	40690	1,4
AT17	5	3	66 ^b	13942	13416	20300	36530	1,7
AT1	10	6	30 ^a	6600	13500	18621	57270	1,4
AT16	10	6	80 ^b	17621	10960	20100	43360	2

*Conversion, Conversion déterminée après purification, ¹Calculée selon l'équation 3, ²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Analyse CES, détecteur DDL.

Tableau 3.11 : Synthèse de copolymères branchés avec 5 équivalents de CuBr à 50°C.

Parmi les résultats présentés dans le Tableau 3.11, nous pouvons observer que les masses théoriques déterminées avant l'étape de purification (^b) sont proches de celles mesurées par CES. Dans le cas de la copolymérisation, en présence de GBLMA et de MAMA, les indices de polymolécularité ne dépassent pas la valeur de 2. L'absence du troisième monomère (HAMA) pendant la copolymérisation permet de diminuer l'Ip des polymères branchés mais peut également avoir une influence sur l'intégration des monomères dans les chaînes de polymère. La composition exacte de polymères branchés n'a pas pu être déterminée par RMN. La valeur de l'Ip révèle la complexité du système chimique et en particulier, la présence de deux types de HAMA (monomère et inimère).

Selon les résultats des Tableaux 3.10 et 3.11, on peut de nouveau constater que la relation $M_w(\text{IR}) < M_w(\text{DDL})$ est respectée dans le cas des copolymères branchés.

4.5 Caractérisation des structures branchées

Les polymères présentant des architectures branchées ont des propriétés physico-chimiques différentes, en solution ou à l'état solide, par rapport à celles de leurs homologues linéaires de même masse molaire. La caractérisation de ces structures est délicate et fait intervenir différentes techniques d'analyse. L'osmométrie (à membrane) [72] et la diffusion statique de la lumière ou la chromatographie d'exclusion stérique couplée avec plusieurs techniques de détection (CES « multidétection ») [73] sont des méthodes très utilisées pour caractériser les propriétés physico-chimiques des polymères en solution. Les nombreux bouts

de chaîne des polymères branchés engendrent à l'état solide des propriétés détectables par analyse thermique, par microscopie à force atomique et par diffusion des rayons X aux petits angles par exemple [74].

Les paragraphes suivants présentent les résultats obtenus grâce aux analyses de ^1H RMN et de CES « multidétection » munie entre autres d'un détecteur de diffusion de lumière aux angles multiples et d'un détecteur viscosimétrique. De plus, des analyses de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) ont été envisagées afin d'accéder aux valeurs de dimension caractéristique, comme le rayon de giration R_g des chaînes de polymères branchés en solution diluée. Pour compléter la caractérisation des polymères branchés, nous avons évalué leurs propriétés à l'état solide par des analyses thermiques de DSC et d'ATG, présentées dans le chapitre suivant.

4.5.1 Analyse par spectroscopie RMN

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une méthode spectroscopique puissante dans l'analyse des polymères. Elle permet d'obtenir des informations sur leur composition (Chapitre 2, Annexe 2.6) et leur structure grâce au déplacement chimique des pics caractéristiques de la macromolécule.

La ^1H RMN permet, en intégrant les pics appropriés, de remonter au degré de branchement (DB) des polymères. En intégrant donc les signaux correspondant aux protons (H) des groupes terminaux et ceux correspondant aux H des groupes se trouvant au niveau des points de branchement, on peut remonter au DB du polymère et donc à son architecture. Cette architecture sera :

- plutôt linéaire si l'inimère ne réamorçait pas une nouvelle branche
- plutôt branchée si l'inimère réamorçait une nouvelle branche.

En effet, ce n'est pas parce que l'inimère est incorporé dans la chaîne de polymère qu'il génère forcément une nouvelle branche. Selon plusieurs travaux [42, 75], l'analyse RMN ^1H est la seule méthode qui permet de calculer numériquement le degré de branchement.

Nous avons donc procédé à l'analyse des polymères par ^1H RMN à 400MHz dans le DMSO- d_6 . Les spectres obtenus pour les co- et ter- polymères synthétisés sans Inimère (pour

les polymères linéaires) et les polymères contenant 5% et 10% d'inimère (pour les polymères branchés) ont été comparés.

Sur la Figure 3.21, nous pouvons observer les spectres de trois terpolymères synthétisés sans inimère (AT7, Tableau 3.7), avec 5% d'inimère (AT9, Tableau 3.9) et avec 10% d'inimère (AT8, Tableau 3.9), chaque polymère ayant par ailleurs la même composition en monomères. L'analyse a duré une heure pour atteindre une résolution des pics élevée.

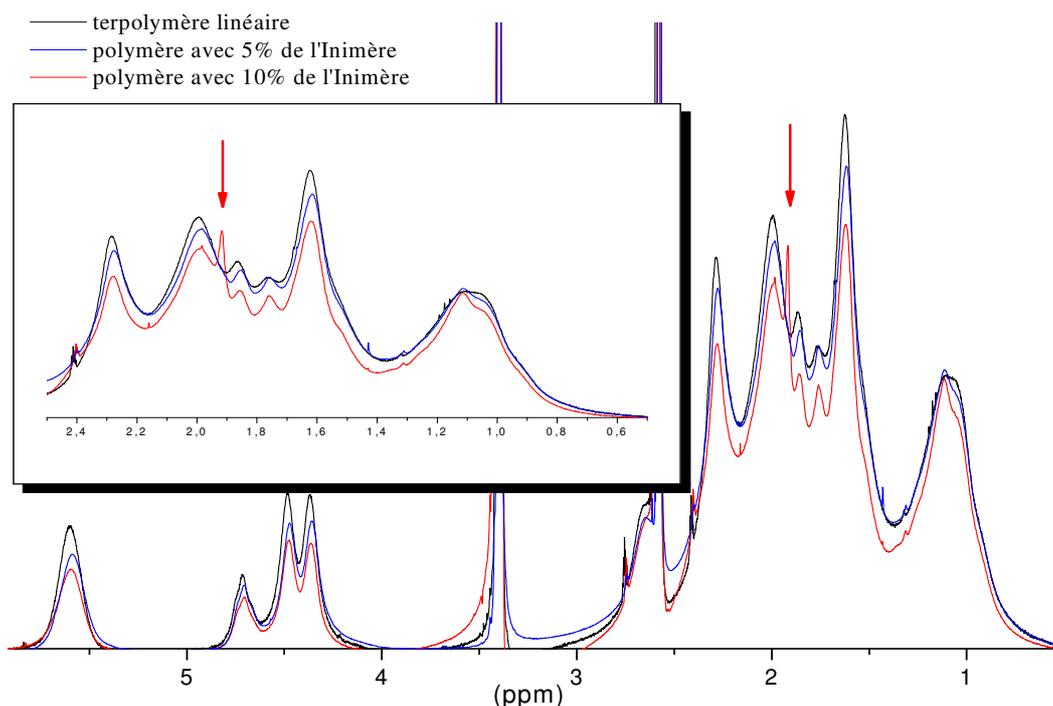


Figure 3.21 : Spectres 1H RMN de terpolymères linéaire et branchés.

La superposition des trois spectres nous permet de constater une similitude de composition des polymères. L'apparition d'un nouveau pic sur le spectre du terpolymère Figure 3.21 contenant 10% d'inimère à 1,92 ppm peut être attribuée aux protons des deux groupements méthyles adjacents du brome sur l'inimère.

La même analyse a été effectuée sur des copolymères. Nous pouvons également observer, sur la Figure 3.22, l'apparition d'un nouveau pic lorsqu'on compare les spectres de trois copolymères synthétisés en l'absence d'inimère (AT10, Tableau 3.8), avec 5% d'inimère (AT2, Tableau 3.11) et avec 10% d'inimère (AT1, Tableau 3.11), chaque polymère ayant par ailleurs la même composition en monomères.

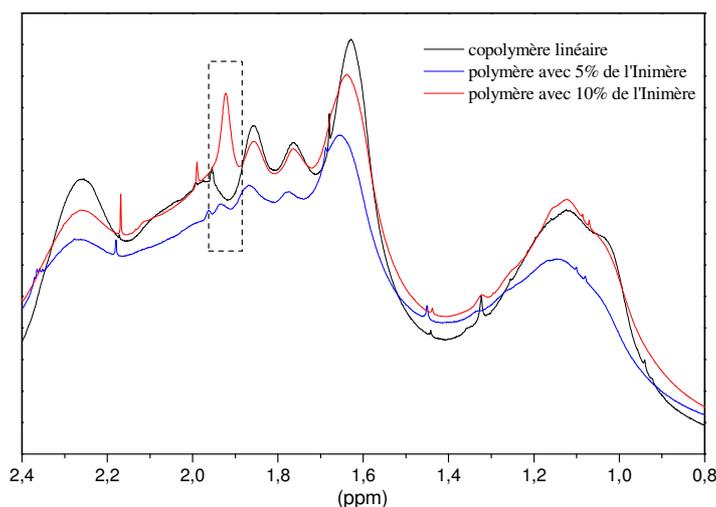


Figure 3.22 : Agrandissement de spectres ^1H RMN de copolymères linéaire et branchés.

Selon les spectres d' ^1H RMN, présentés sur les Figures 3.22, nous pouvons constater une incorporation efficace de l'inimère dans la chaîne de copolymère quand son pourcentage atteint la valeur de 10%. La présence d'un nouveau pic à 1,92ppm, que ce soit pour les copolymères ou les terpolymères, confirme un déroulement similaire de la polymérisation. Par contre, la détermination précise du degré de branchement est impossible car l'intégration de ce pic est gênée par sa proximité avec d'autres pics de forte intensité.

4.5.2 Analyse par chromatographie d'exclusion stérique « multidétection »

La masse molaire moyenne d'un polymère est un paramètre important de la caractérisation de chaînes macromoléculaires. En fonction de la structure du polymère, ses propriétés intrinsèques varient. L'utilisation de la chromatographie d'exclusion stérique couplée à plusieurs détecteurs permet de caractériser cette structure [76].

La CES reliée à un détecteur à Indice de Réfraction (IR) permet d'avoir un ordre de grandeur de la masse molaire moyenne M_n du polymère (grâce à un étalonnage) et de son indice de polymolécularité (I_p). Afin de mesurer la masse molaire réelle, quel que soit le type de polymère, nous avons la possibilité de réaliser un étalonnage universel (avec un viscosimètre) ou d'utiliser un détecteur de masse par diffusion de la lumière.

Comme dans le cas de l'analyse RMN, nous avons comparé trois terpolymères ayant les mêmes masses moléculaires théoriques, calculées grâce à la conversion ($M_{n,th}$). La

première comparaison a été effectuée par une méthode classique, en utilisant le détecteur de concentration (IR), un réfractomètre différentiel.

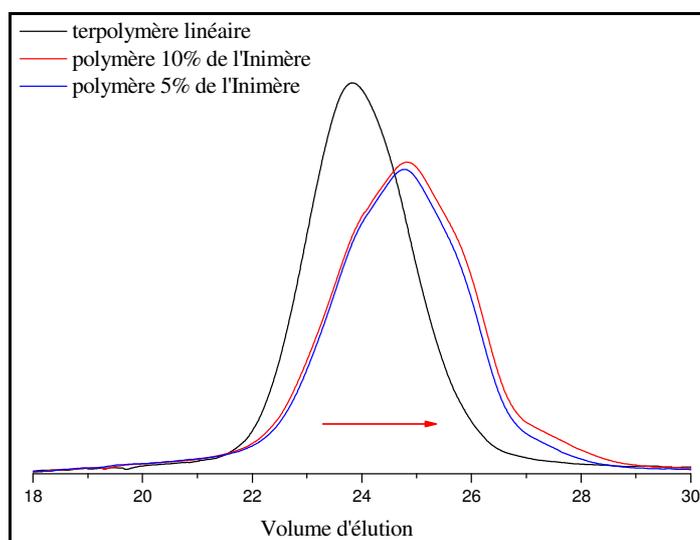


Figure 3.23 : Chromatogrammes de CES de terpolymères, détecteur IR.

Sur la Figure 3.23 nous pouvons observer une différence d'élué entre le polymère linéaire et les polymères synthétisés avec 5% et 10% d'inimère. Ces derniers ont tendance à être retenus par rapport au polymère linéaire. Pendant l'analyse CES, les espèces les plus grosses (avec les plus grandes M_n) sont éluées avant les espèces les plus petites (M_n petites). Nous pouvons donc supposer que la taille ou plus précisément le volume hydrodynamique des polymères contenant 5% ou 10% d'inimère est plus petit que celui du polymère linéaire. Ceci est possible si la structure des polymères est plus compacte, cette compacité provenant de l'inimère intégré en tant que point de branchement.

Ensuite, nous avons analysé nos polymères à l'aide du détecteur viscosimétrique. Cette technique permet de déterminer la viscosité intrinsèque $[\eta]$, qui caractérise le volume occupé par les chaînes macromoléculaires en solution. En fonction du type de molécules des interactions entre elles et de solvant utilisé, la mobilité des chaînes sera plus ou moins réduite. Cette résistance à l'écoulement des macromolécules a un effet important sur la viscosité de la solution.

La mesure se fait par détection de la modification de viscosité du solvant quand du polymère est élué ($\eta_{\text{spécifique}} = (\eta_{\text{solution}} - \eta_{\text{solvant}}) / \eta_{\text{solvant}}$) et elle permet de détermination de la viscosité réduite ($\eta_{\text{spécifique}} / \text{concentration}$) pour une concentration connue. Le couplage avec

un détecteur de concentration est alors nécessaire pour déterminer la concentration C_i pour chaque volume d'élution V_i et assimiler la viscosité réduite à la viscosité intrinsèque ($(\eta_{\text{spécifique}})_i/C_i=[\eta]_i$). Grâce à cette valeur de $[\eta]_i$ et à une courbe d'étalonnage $V_i=f([\eta]_i M_i)$, on peut donc déduire M_i pour chaque volume d'élution. La variation de $[\eta]$ avec M est décrite par la loi de viscosité (équation 7) :

$$[\eta] = kM^\alpha \quad (7)$$

Cette équation de Mark-Houwink-Sakurada permet de relier la viscosité intrinsèque $[\eta]$ à la masse moléculaire volumique M_v du polymère. Les deux constantes k et α dépendent du système polymère-solvant. La pente (α) de la courbe $[\eta]=f(M)$, tracée en échelle logarithmique, décrit la structure du polymère. Quand $0,5 < \alpha < 1$, il s'agit d'un polymère linéaire et quand $0 < \alpha < 0,5$, il s'agit d'une chaîne ramifiée.

Nous avons donc voulu comparer les viscosités intrinsèques des polymères ramifiés (synthétisés avec 5% et 10% d'inimère) et celles de leurs homologues linéaires.

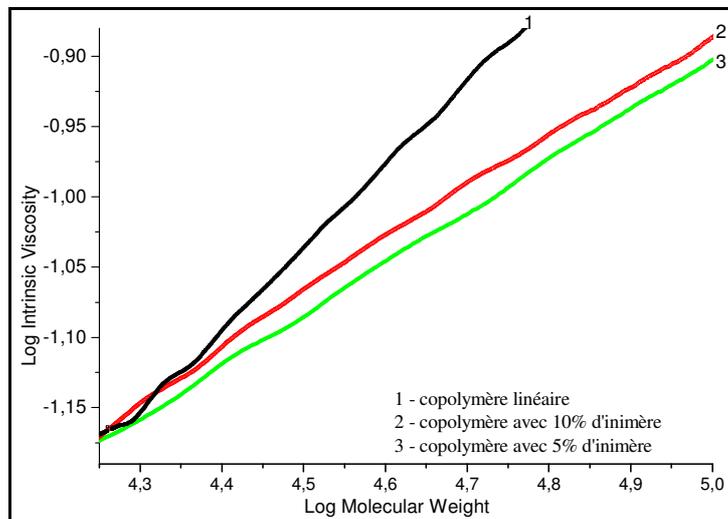


Figure 3.24 : Relation de Mark-Houwink-Sakurada pour un copolymère linéaire (AT10) et des copolymères branchés (AT16 et AT17).

Sur la Figure 3.24, nous pouvons observer la relation classique de Mark-Houwink-Sakurada pour le copolymère linéaire AT10 et des copolymères synthétisés avec 5% d'inimère (AT17) et 10% d'inimère (AT16), ces polymères présentant des M_n similaires par CES couplée avec le détecteur IR. Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ des polymères branchés AT16 ($[\eta]=0,07\text{dL/g}$) et AT17 ($[\eta]=0,08\text{dL/g}$) sont plus faibles que celle du polymère linéaire

AT10 ($[\eta]=0.11\text{dL/g}$). Une faible viscosité peut être expliquée par une plus petite taille des chaînes donc une plus grande mobilité. Les constantes α de Mark-Houwink-Sakurada sont aussi plus faibles pour AT16 ($\alpha=0.36$) et AT17 ($\alpha=0.36$) par rapport à AT10 ($\alpha=0.56$) et leurs valeurs sont bien inférieures à 0,5, il s'agit donc bien de chaînes ramifiées.

La CES multidétection la plus évoluée utilise les détecteurs de concentration et de masse absolue (DDL). La diffusion de lumière est une technique permettant, par mesure de l'intensité de lumière moyenne diffusée, d'accéder aux informations statistiques moyennes de l'objet diffusant comme, par exemple, sa masse, sa dimension (rayon de giration R_g) et sa forme sans aucun étalonnage. Nous pouvons donc connaître directement la masse molaire pour chaque fraction éluee quelle que soit la nature chimique du polymère en utilisant le signal de la concentration C_i pour chaque volume d'élution V_i .

Ainsi, nous avons caractérisé nos polymères AT10, AT16 et AT17 à l'aide de cette technique. Sur la Figure 3.25 nous pouvons comparer les chromatogrammes de ces échantillons. Les valeurs des masses par DDL pour toute la série d'échantillons synthétisés sont également présentées dans le paragraphe 4.4.2.

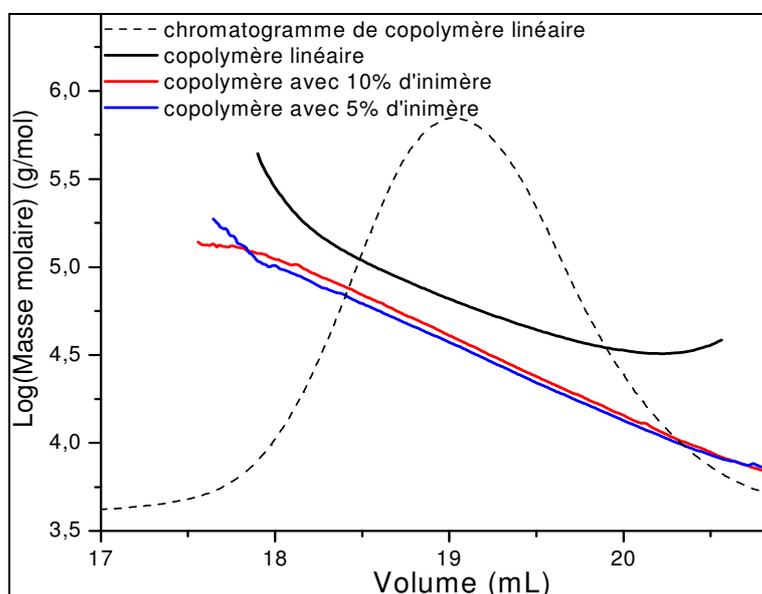


Figure 3.25 : Chromatogrammes DDL de copolymère linéaire AT10, copolymère branché AT16 (10% d'inimère) et copolymère branché AT17 (5% d'inimère).

Une fois encore, nous pouvons observer une différence entre les signaux des copolymères branchés AT16 et AT17 de celui du copolymère linéaire AT10. En détection DDL, les échantillons AT16 et AT17 ont une gamme de masses plus faibles que celle

d'AT10. Or, en détection IR, les masses moyennes sont quasi identiques pour les trois échantillons, c'est-à-dire qu'ils ont le même volume hydrodynamique. On peut donc conclure qu'AT16 et AT17 ont une conformation différente. Nous pouvons en outre estimer que les structures des polymères AT16 et AT17 sont plus rigides que celle du polymère AT10.

Si on compare les valeurs des M_w (Tableau 3.9, 3.10, 3.11) mesurées par les deux techniques de détection, DDL et IR, on peut également constater que le rapport entre les masses augmente avec le taux de branchement (Tableau 3.12). On trouve un rapport de 1,8 pour les copolymères linéaires, de 3,9 pour les copolymères branchés avec 5% d'inimère et de 5,7 pour les copolymères branchés avec 10% d'inimère. Nous pouvons conclure que le volume de la pelote de polymère diminue quand le degré de branchement augmente. Par conséquent, le rapport entre $M_w(\text{DDL})$ et $M_w(\text{IR})$ augmente pour les polymères fortement branchés. Ces résultats sont développés dans la publication d'Advanced Materials, présentée dans le Chapitre 4.

Réf.	Inimère (%)	Temps (h)	$M_w(\text{IR})^2$ (g/mol)	$M_w(\text{DDL})^3$ (g/mol)	$M_w(\text{DDL})/M_w(\text{IR})$
AT10	0	6	40000	73000	1,8
AT5	5	6	20240	79000	3,9
AT6	10	6	15360	86050	5,6
AT17	5	6	20300	36530	1,7
AT16	10	6	20100	43360	2,2

²Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA), ³Analyse CES, détecteur DDL.

Tableau 3.12 : Résultats récapitulatifs de la variation du rapport des masses M_w des copolymères branchés mesurées par deux types de détection (IR et DDL).

De plus, le profil de distribution des masses M_w des échantillons AT16 et AT17 décrit une ligne droite dans les deux cas. Cela nous permet de considérer que la composition de ces polymères est similaire à chaque volume d'élution. Nous pouvons déduire que l'incorporation de l'inimère dans le polymère se déroule de la même façon, que son taux dans le milieu réactionnel soit de 10% ou de 5%.

Une information sur la taille des macromolécules et par conséquent sur le rayon de giration (R_g) est également accessible en détection DDL. Pour chaque volume d'élution V_i , on mesure R_{gi} et M_i . Cette mesure permet de tracer (en échelle logarithmique) la courbe $R_g=f(M)$. Nous avons donc accès à la conformation des chaînes, à la qualité du solvant

(interaction polymère-solvant), à une éventuelle variation de structure (linéaire/ramifiée) ou bien à la présence d'agrégats. Comme le polymère branché est plus compact que son homologue linéaire, nous pouvons nous attendre à la relation $R_g(\text{branché}) < R_g(\text{linéaire})$. Le détecteur DDL présente toujours des limites pour l'analyse de polymères ayant de faibles masses et de variation d'indice de réfraction dn/dc faible. Dans notre cas, le R_g se trouve dans la limite de détection (<15nm) du détecteur. De plus, les valeurs de dn/dc ne sont pas exploitables de manière pertinente car nous avons souvent un problème entre la masse d'échantillon injectée et la masse mesurée en sortie de la colonne de CES. Des mesures manuelles de dn/dc de certains échantillons, grâce à un réfractomètre, ont confirmé ce problème puisque les valeurs mesurées manuellement étaient très différentes de celles obtenues par CES-DDL ($dn/dc=0,128$).

Ainsi, la triple détection permet de mettre facilement en évidence les valeurs caractéristiques des échantillons comme C_i , M_i , $[\eta]_i$ pour chaque volume d'élution. Du point de vue de la caractérisation des architectures ramifiées, nous avons besoin d'accéder aux valeurs spécifiant leur structure comme le nombre de points de branchement (N_{br}) ou le taux de branchement (DB). Dans notre cas, le rapport quantité de monomère sur quantité d'inimère γ déterminant le degré de branchement est directement relié au pourcentage d'inimère introduit (5% ou 10%) car nous ne parvenons pas à calculer des valeurs exactes de DB grâce à une méthode d'analyse quantitative. Il existe des théories, comme par exemple celle de Zimm-Stockmayer, permettant de mettre en relation le paramètre de structure g d'un polymère ramifié et le nombre de branchements tout en tenant compte de la fonctionnalité des points de branchement : tri-, tetra- ou multifonctionnels, de la distribution des ramifications : distribuées régulièrement ou au hasard et de l'éventuelle polymolécularité.

La relation théorique $g=f(N_{br})$ existe pour le « cas idéal » d'un « solvant θ » (pelote macromoléculaire aux dimensions non perturbées). Toutefois, dans la plupart des cas, nous ne sommes pas dans ces conditions ; d'où l'utilisation d'une relation empirique $g'=g^\alpha$ avec un coefficient α , mal défini, compris entre 0,5 et 1,5 selon la structure du polymère. Les valeurs de DB et N_{br} ainsi déterminées sont des valeurs dépendant du modèle choisi, qui peut être plus ou moins adapté.

Nous avons continué nos recherches afin d'avoir une idée sur la structure de nos polymères branchés,. Le facteur de contraction g' permet de quantifier la compacité des

structures branchées. Plus la macromolécule est ramifiée, plus elle est compacte [76]. Ainsi, pour les polymères ramifiés, ce paramètre de structure doit diminuer quand le degré de branchement croît.

$$g = \frac{(R_g)_{\text{ramifié}}}{(R_g)_{\text{linéaire}}} < 1 \quad \text{et} \quad g' = \frac{(\eta)_{\text{ramifié}}}{(\eta)_{\text{linéaire}}} < 1 \quad (9)$$

Si on compare les viscosités intrinsèques d'un polymère linéaire (AT10) et de branchés à 5% (AT17) et 10% (AT16), ayant les mêmes M_n par CES-IR, nous obtenons les valeurs de g' , 0,6 pour le polymère AT16 et 0,7 pour le polymère AT17. Nous pouvons constater en effet que g' est inférieur à 1 dans le cas de ces deux polymères branchés. Par la suite, nous avons également voulu déterminer la valeur de g pour ces polymères. La résolution des techniques utilisées précédemment ne permet pas d'accéder précisément aux R_g des polymères. Nous sommes donc tournés vers une technique plus complexe : la DNPA.

4.5.3 Analyse par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (*DNPA ou SANS en anglais*) peut être utilisée pour la caractérisation des polymères branchés. En effet, grâce à cette technique, on peut sonder la matière en déterminant les grandeurs moyennes qui caractérisent la taille et la forme des objets ainsi que leurs interactions. Elle permet de remonter à la structure macromoléculaire d'espèces de taille typiquement comprise entre 10 et 1000 Å.

L'expérience de DNPA consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence incidente, de longueur d'onde moyenne λ , sur l'échantillon à étudier et à mesurer, grâce à un détecteur, la variation d'intensité diffusée I en fonction de l'angle de diffusion θ (Schéma 3.8).

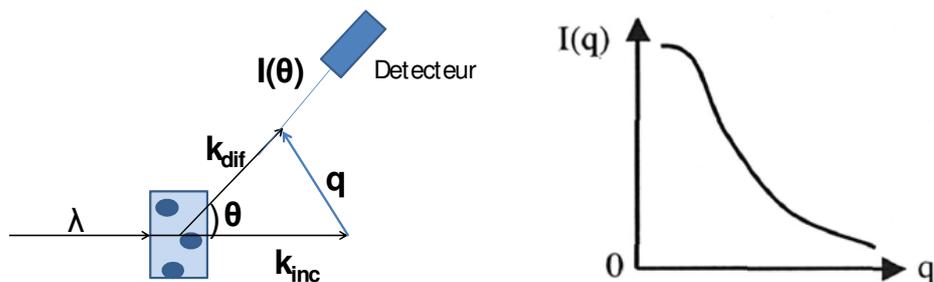


Schéma 3.8 : Principe d'une expérience de diffusion de neutrons et courbe-type obtenue.

En diffusion de neutrons aux petits angles, on considère qu'il n'y a pas d'échange d'énergie entre l'échantillon et les neutrons. Le paramètre physique est en fait le vecteur de diffusion dont le module est :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (10)$$

Ce paramètre permet le regroupement des données acquises pour des valeurs de θ et de λ différentes. Sa dimension est l'inverse d'une longueur (\AA^{-1}).

L'analyse consiste à déduire de la courbe de diffusion (Schéma 3.8) la forme et l'organisation des particules diffusantes. Elle n'est possible qu'à deux conditions :

1. le domaine de q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances à mesurer. Sachant que la longueur d'onde des neutrons est comprise entre 0,1 et 2 nm, les valeurs de q intéressantes correspondant à des tailles caractéristiques comprises entre 0,5 et 50 nm ne sont accessibles qu'à des angles de diffusion θ inférieurs à 5° ;

2. l'intensité diffusée par l'échantillon doit être mesurable, ce qui nécessite l'existence d'un contraste entre l'objet étudié et le milieu qui l'entoure.

L'obtention d'un bon contraste en DNPA est facilitée par la différence importante entre les longueurs de diffusion cohérente des atomes d'hydrogène et de deutérium ($-0,374 \cdot 10^{-12}$ cm pour l'atome H et $0,667 \cdot 10^{-12}$ cm pour l'atome D). C'est pourquoi, pour l'analyse de nos échantillons, nous avons choisi de préparer des solutions diluées de polymère dans un solvant deutéré : le DMSO_d . D'après les calculs de longueurs de contraste, (Annexe 3.10) nous pouvons constater que les valeurs des monomères constituant le copolymère étudié et celles du DMSO_d sont très différentes. Ceci procure un bon contraste pour l'analyse. De plus, nous constatons que les valeurs de longueur de contraste des monomères composant les polymères étudiés sont proches, ce qui nous permet de considérer la chaîne de polymère totalement homogène vis-à-vis des neutrons.

Ainsi, nous avons effectué les analyses DNPA pour des solutions de polymère linéaire AT10 et de polymère branché AT16 (10% d'inimère) à 1% (massique) dans le DMSO_d . La description des manipulations de DNPA réalisées au laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA de Saclay est présentée en Annexe 3.10.

Dans le cas d'une dispersion de particules identiques à faible concentration (régime dilué), l'intensité diffusée $I(q)$, corrigée des contributions dues au solvant et aux divers bruits de fond (diffusion incohérente, bruits de fond électronique et ambiant), est proportionnelle à un facteur de forme $P(q)$ défini pour une particule individuelle [77]. Cette relation de proportionnalité entre l'intensité diffusée et le facteur de forme dépend de différents paramètres propres au système étudié :

$$I(q) = K^2 c_e N_e P(q) = AP(q) \quad (11)$$

K : longueur de contraste (cm)

c_e : concentration en diffuseurs élémentaires (cm^{-3})

N_e : nombre de diffuseurs élémentaires par particule

L'intérêt de cette relation est la possibilité de découplage de l'analyse qui permet de remonter à la taille de la particule en normalisant le facteur de forme $P(q)$ tel que $P(0)=1$ et en extrapolant l'intensité diffusée pour $q=0$. La caractéristique importante de ce facteur est que, dans le cas de solutions diluées, il devient indépendant de la conformation et de la forme des molécules aux petits angles de diffusion. Les mesures dans le domaine de Guinier (domaine des petites valeurs de q , $qR_g < 1$) permettent d'obtenir une information sur la taille de la particule (R_g) en développant $P(q)$ sous la forme :

$$P(q) = 1 - q^2 \frac{R_g^2}{3}; \quad qR_g \ll 1 \quad (12)$$

Les analyses de DNPA se révèlent aussi particulièrement intéressantes dans le domaine fractal (Figure 3.26) puisqu'elles permettent d'accéder directement à la forme de la particule, ce qui n'est pas possible dans le domaine des petits q .

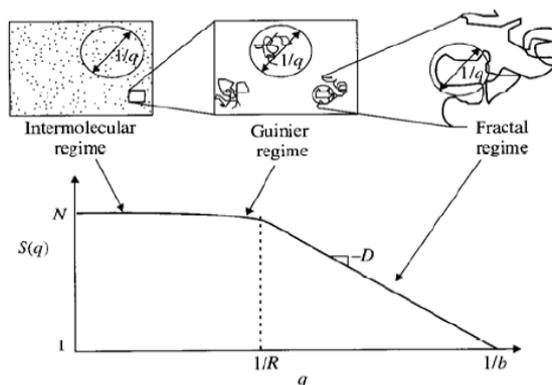


Figure 3.26 : Fonction de diffusion $S(q)$ de chaînes de polymères de taille R selon la taille du monomère b pour une solution diluée en échelle logarithmique où D est la dimension fractale [78].

Dans la pratique, l'obtention des caractéristiques de l'objet analysé s'obtient par ajustement de l'intensité diffusée $I(q)$ avec des modèles de facteurs de forme [79].

La chaîne gaussienne est la conformation de base pour un polymère « idéal ». Elle est décrite comme une marche au hasard de N pas de longueur l et son facteur de forme est la fonction de Debye :

$$P_{Debye}(q) = \frac{2}{X^2}(e^{-X} - 1 + X) + \text{Incohérent}; \quad X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{Nl^2}{6} \quad (13)$$

En DNPA, une chaîne gaussienne est caractérisée par une variation de $I(q)$ en q^{-2} dans le domaine fractal pour les polymères linéaires. Nous avons donc tracé une courbe selon le modèle gaussien ayant le facteur de forme de Debye. Après ajustement, nous observons (Figure 3.27) une superposition de la courbe expérimentale du copolymère linéaire (AT10) avec la courbe modèle utilisant P_{Debye} quand $R_g=46\text{\AA}$ et le préfacteur $A=1,3$ (eq 11 et 13).

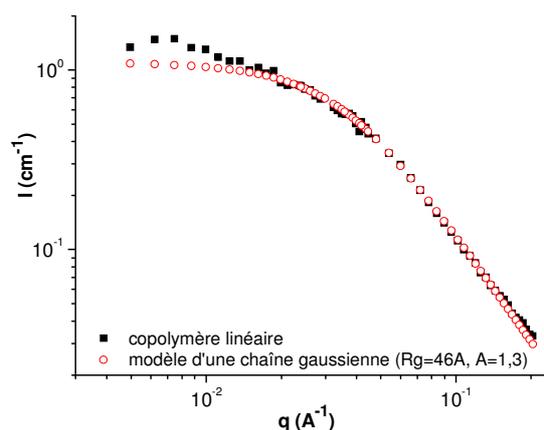


Figure 3.27 : Comparaison de la courbe expérimentale du copolymère linéaire avec un modèle de chaîne gaussienne ayant P_{Debye} ($R_g=46\text{\AA}$, $A=1,3$), d'après les résultats de DNPA.

Pour tenir compte des caractéristiques structurales d'un polymère branché, le modèle gaussien ne peut plus être appliqué. Higgins et Benoît [77, a] ont montré que le tracé de Kratky (Iq^2 versus q) permet de révéler la structure branché d'un polymère.

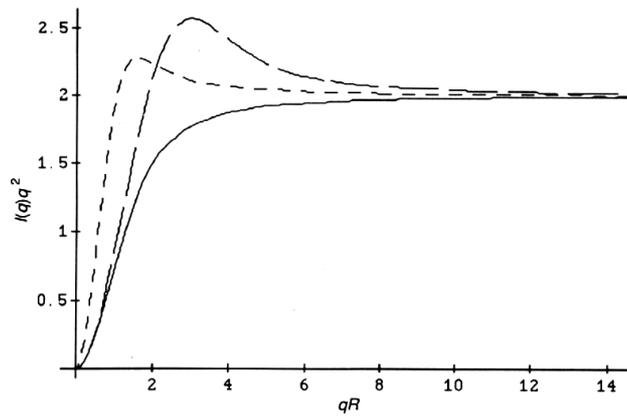


Figure 3.28: Tracés de Kratky pour une chaîne linéaire (—), pour un anneau (---), et une étoile à quatre branches (----).

Nous pouvons effectivement noter la présence d'une bosse caractéristique pour une chaîne de polymère en anneau ou en étoile à quatre branches sur la Figure 3.28. Ainsi, les courbes $q^2 I = f(q)$ pour nos données expérimentales sont les suivantes :

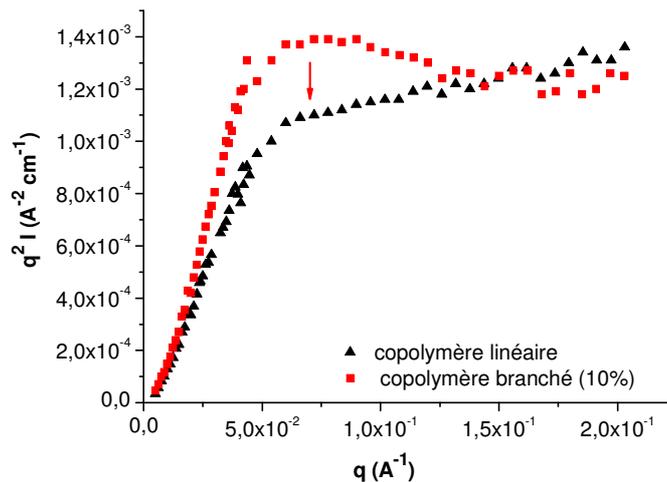


Figure 3.29 : Tracé de Kratky pour les copolymères linéaire et branché (10% d'inimère), d'après les résultats de DNPA.

Ainsi, sur le tracé de Kratky (Figure 3.29), nous pouvons observer l'apparition d'une bosse caractéristique dans le cas du polymère branché. L'augmentation brusque de l'intensité diffusée est à corrélérer avec une augmentation de la densité de la structure macromoléculaire.

Une fois la forme de l'objet identifiée, il convient donc d'ajuster les intensités diffusées avec des modèles de facteurs de forme décrivant bien les paramètres structuraux de l'objet. En particulier, Beaucage et Kulkarni [80] proposent un modèle phénoménologique permettant de remonter aux paramètres caractérisant une architecture branchée en utilisant la fonction de diffusion suivante :

$$\frac{I(q)}{G} = \frac{d_{\min}}{(qR_g)^{D_f}} \int_0^{(qR_g)^2} \left[1 - \frac{y^{d_{\min}/2}}{qR_g} \right] e^{-y} y^{((D_f/2)-1)} dy \quad (14)$$

D_f : dimension fractale
 d_{\min} : dimension fractale minimale
 G : préfacteur (même que A dans l'équation 11)

Ce modèle décrit une molécule de polymère de la taille R_2 (rayon de giration) ayant la taille d'une unité monomère R_1 avec une dimension fractale D_f et une dimension fractale massique d_{\min} de l'enchaînement minimal de p unités monomères (rond bleu clair) traversant la sphère de rayon R_2 (Figure 3.30).

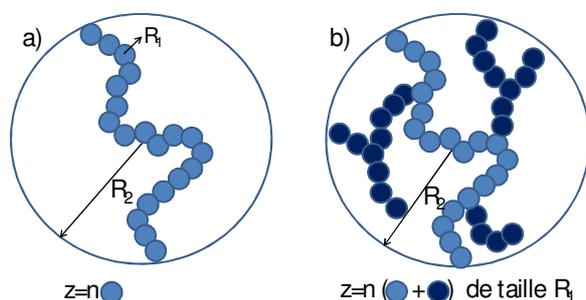


Figure 3.30: Représentation de chaînes ayant chacun un enchaînement minimal de p unités monomères pour traverser la sphère de rayon R_2 mais dont l'architecture varie : (a) polymère linéaire et (b) polymère branché de même p mais de z et D_f différents par rapport au polymère linéaire.

Aux plus grandes valeurs de q , dans le *domaine fractal* (Figure 3.26), le facteur de forme $P(q)$ varie en $q^{-\alpha}$, où α dépend de la forme de l'objet. Cet exposant α se mesure expérimentalement et correspond plus précisément à la dimension fractale D_f pour des objets diffusants isotropes et à la pente de la courbe expérimentale $I(q)$ sur ce domaine.

Le calcul de la relation de I (équation 14) aux grandes valeurs de q permet d'obtenir d_{\min} selon Beaucage [81] :

$$d_{\min} = \frac{B_f R_g^{D_f}}{\Gamma_{(D_f/2)} G} \quad (15)$$

$\Gamma_{(D_f/2)}$: fonction gamma pour la valeur $D_f/2$
 B_f : préfacteur de la loi de puissance.

La valeur de B_f peut être déterminée sur la courbe expérimentale pour les grandes valeurs de q grâce à la loi :

$$I(q) = B_f q^{-D_f} \quad (16)$$

A partir de l'équation 14, nous pouvons également calculer la valeur de $I_0 = \lim_{q \rightarrow 0} I(q)$:

$$I_0 = \frac{2Gd_{\min}^2}{D_f(d_{\min} - D_f)} \quad (17)$$

Ainsi, nous pouvons remonter aux valeurs de d_{\min} et G en fonction de R_g :

$$d_{\min} = \frac{I_0 D_f^2 \Gamma_{(D_f/2)}}{2B_f R_g^{D_f} - I_0 D_f^2 \Gamma_{(D_f/2)}} \text{ et } G = \frac{I_0 D_f (d_{\min} - D_f)}{2d_{\min}^2} \quad (18)$$

En ajustant correctement la valeur de R_g , nous arrivons à superposer le modèle de la fonction de diffusion et la courbe expérimentale. Les détails de la simulation sont présentés en Annexe 3.11.

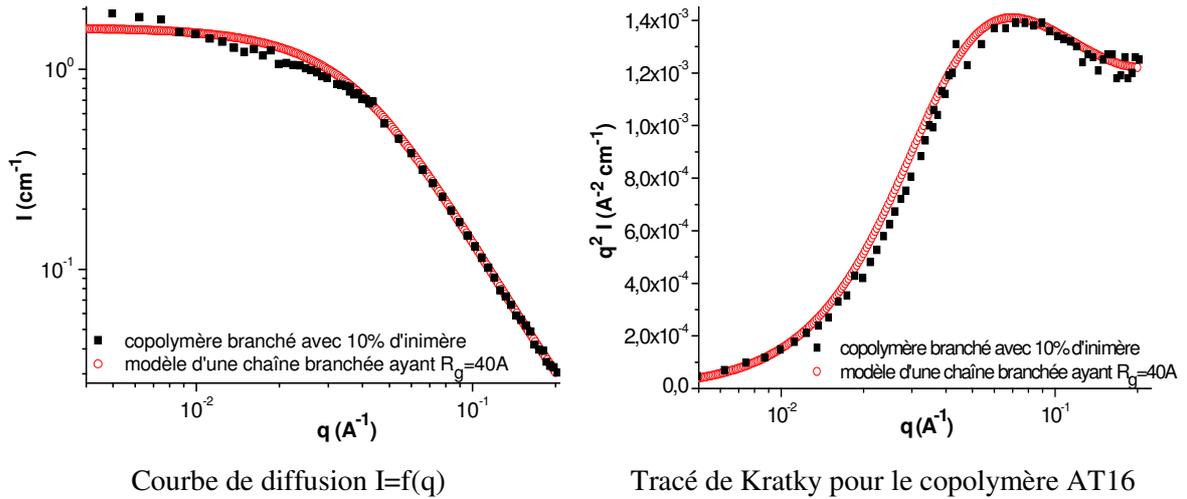


Figure 3.31 : Comparaison de la courbe expérimentale du copolymère branché (10% d'inimère) avec le modèle d'une chaîne branchée décrit par l'équation 14.

Grâce aux paramètres précédemment calculés, nous pouvons également déterminer la fraction molaire de branchements (ϕ_{br}) d'un polymère branché de taille R_2 contenant z unités monomères de taille R_1 :

$$\phi_{br} = \frac{z - p}{z} = 1 - z^{\frac{1}{c}-1} = 1 - \left(\frac{R_2}{R_1} \right)^{d_{\min} - D_f} \quad (19)$$

c : dimension de connectivité

Dans le cas général $p^c = z = (R_2/R_1)^{D_f}$ avec $c = D_f / d_{\min}$. Pour un polymère linéaire, on retrouve bien $p=z$ car $c=1$ [82].

Les résultats des modélisations des expériences de DNPA se résument au Tableau 3.13 :

	AT10	AT16
<i>Inimère (%)</i>	0	10
$M_w(DDL)$	72950	43360
G (unité arb.)	1,3	2,12
$R_g(\text{Å})$	46	40
B_f	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-4}$
D_f	2	2,4
d_{\min}	2	2
c	1	1,2
$z (M_w/M_m)$	342	203
Φ_{br}	0	0,59

Tableau 3.13 : Résultats d'analyse DNPA selon le modèle décrit par l'équation 14.

Selon cette étude, nous pouvons constater une diminution du rayon de giration R_g du copolymère branché AT16 par rapport à celui de son homologue linéaire. Par ailleurs, la dimension fractale du copolymère linéaire est inférieure à celle du copolymère branché. Ceci confirme une différence structurale entre les échantillons. De plus, nous trouvons bien une valeur de c égale à 1 pour le copolymère linéaire et supérieure à 1 pour le copolymère branché. En se basant sur ces valeurs dimensionnelles, nous pouvons aussi trouver la fraction de branchement $\Phi_{br} = f(c, z)$ de l'échantillon AT16. A priori, la fraction de branchement est une valeur indispensable pour définir le nombre de branches (NB) dans le polymère car c 'est un moyen de déterminer le volume occupé par celles-ci. NB peut être calculé par l'équation suivante :

$$NB = \phi_{br} \frac{z}{z_{br}} \quad (20)$$

z : nombre total de monomères

z_{br} : nombre de monomères constituant les branches

Cependant, la valeur moyenne absolue de z_{br} est difficile à prévoir car nous ne connaissons pas la longueur réelle des branches. Toutefois, en supposant que la polymérisation se déroule à 100% de conversion, nous pouvons avoir une idée du nombre

maximal de branches du polymère AT16 synthétisé en présence de 10% d'inimère. Si on estime que le nombre d'Inimères est égal à 0,1z et que le nombre de monomères est égal à 0,9z, nous pouvons considérer que $z_{br}=0,1z+2=22,3$ (une valeur moyenne). Ainsi le nombre de branches se résume alors à 5,4 branches par chaîne.

4.6 Conclusion

Cette seconde partie a été consacrée à la synthèse et à la caractérisation des polymères à architecture branchée. Les résultats de nos travaux systématiques ont abouti à la synthèse efficace des co- et ter- polymères modèles par ATRP à architectures branchées.

Pour cela, nous proposons la synthèse de deux types d'Inimères capables de créer les points de branchement et poursuivre la polymérisation en tant que monomère. Le protocole défini pour la polymérisation de polymères conventionnels branchés (tBuMA en présence de l'Inimère-HEMA) nous a permis de valider les conditions de synthèse des polymères modèles branchés. L'utilisation de l'Inimère-HAMA à base d'un des monomères modèles permet de conserver la nature chimique des polymères. Néanmoins, le fait d'avoir deux types de HAMA (monomère et inimère) peut introduire une modification des propriétés lithographiques du polymère en général à cause de la présence excessive de HAMA. Nous pouvons également constater que l'indice de polymolécularité (I_p) ne dépasse pas la valeur de 2 dans le cas de copolymères branchés (sans HAMA) et augmente dans le cas des terpolymères (avec HAMA).

Ainsi, toutes les techniques de caractérisation utilisées confirment le caractère branché des polymères synthétisés en présence de l'Inimère-HAMA. L'analyse par spectroscopie RMN révèle l'apparition d'un nouveau pic confirmant l'incorporation de l'inimère dans la chaîne de polymère mais ne permet pas de remonter au nombre de branches. L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique « multidétection » permet de déterminer les masses molaires moyennes des polymères synthétisés et leur distribution (I_p) grâce au détecteur à indice de réfraction. L'utilisation d'un détecteur de masse par diffusion de la lumière permet de mesurer la masse réelle des polymères branchés qui est plus grande que celle trouvée lorsqu'on se base sur le volume hydrodynamique des macromolécules : $M_w(DDL) > M_w(IR)$. Nous observons que le rapport entre les masses mesurées par ces deux techniques de détection augmente lorsque le taux de branchement augmente. Les résultats obtenus à l'aide du détecteur viscosimétrique confirment également le changement de

propriétés des polymères branchés. Nous constatons que la viscosité intrinsèque des polymères branchés est plus faible que celle du polymère linéaire et que les constantes α de la loi de viscosité de ces polymères sont inférieures à 0,5. Grâce à la triple détection, nous avons réussi à déterminer les valeurs caractéristiques de nos polymères. Les paramètres spécifiant la structure des polymères branchés g et g' permettent de quantifier la compacité des polymères branchés. La valeur de g' diminue effectivement quand le degré de branchement croît. L'analyse de diffusion de neutrons aux petits angles confirme la relation $R_g(\text{branché}) < R_g(\text{linéaire})$ et montre l'augmentation de la dimension fractale pour les polymères branchés. Nous pouvons alors constater que l'architecture des polymères branchés est plus compacte que celle des polymères linéaires ayant les mêmes masses moléculaires et peut contenir environ 5 branches par chaîne.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons développé pour la première fois l'application des techniques de polymérisation contrôlée pour la synthèse des polymères utilisés en lithographie. De plus, nous avons réalisé des synthèses de polymères branchés à base des monomères modèles en une seule étape par ATRP. Ces nouveaux polymères branchés conservent tous leur capacité lithographique car ils ont la même nature chimique que les polymères modèles.

Le grand intérêt de la synthèse contrôlée des polymères utilisés dans les résines photosensibles est la capacité de synthétiser des polymères présentant une certaine homogénéité de composition en monomères. Ceci a pour conséquence une possibilité d'amélioration de la dissolution des résines lors du procédé lithographique. Dans un premier temps, nous avons élaboré deux agents de transfert, l'acide 2-[(2-phényle-1-thio)thio]propanoïque-CTA1 et l'acide 2-phényle-2-[(phénylcarbonothioyl)thio]acétique-CTA2, utilisés pour la polymérisation contrôlée par RAFT. Après avoir évalué leurs capacités de contrôle sur des monomères conventionnels comme le styrène et le méthacrylate de méthyle, nous avons constaté une bonne efficacité de CTA2 pour la polymérisation des monomères méthacryliques ainsi que des monomères modèles. En outre, l'utilisation d'agents CTA possédant un groupement hydroxyle permet leur application dans la fonctionnalisation des bouts de chaînes des polymères.

Avant de passer à l'ATRP des polymères modèles, il nous a fallu optimiser les conditions opératoires sur un monomère conventionnel, le méthacrylate de tertiobutyle. Ensuite, pour la synthèse des architectures branchées, nous avons synthétisé des Inimères de type AB* capables de créer des points de branchement durant la polymérisation. De plus, nous avons réussi à modifier l'un des monomères modèles, le HAMA, en inimère. Ainsi, après avoir validé les conditions opératoires sur un système conventionnel, nous avons établi le protocole de synthèse des polymères branchés à base des monomères GBLMA, MAMA et HAMA. Les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de ces nouveaux polymères montrent un changement des propriétés physico-chimiques des polymères branchés par rapport à leurs homologues linéaires, dont une diminution de la viscosité intrinsèque et une augmentation de la compacité des structures. Nous pouvons prédire que, pendant la

synthèse des polymères branchés en présence de 10% d'Inimère, nous obtenons une structure contenant 5 branches par chaîne en moyenne.

Annexes

Annexe 3.1 : Synthèse de CTA1

La synthèse commence par la réaction de Grignard entre le bromobenzène et le magnésium comme c'est décrit dans la publication de D'Agosto [57]. Le composé issu de cette réaction, le bromure de phénylmagnésium, est traité par le disulfure de carbone (CS_2) et ensuite par l'acide 2-bromopropionique. La réaction se déroule sous Argon, dans le THF et en présence d'un réfrigérant.

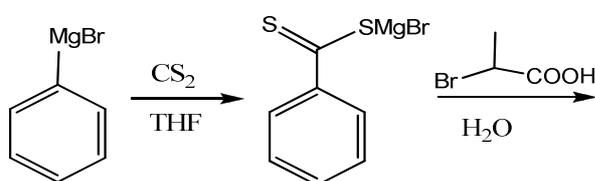


Schéma 3.7 : Synthèse de l'agent CTA 1

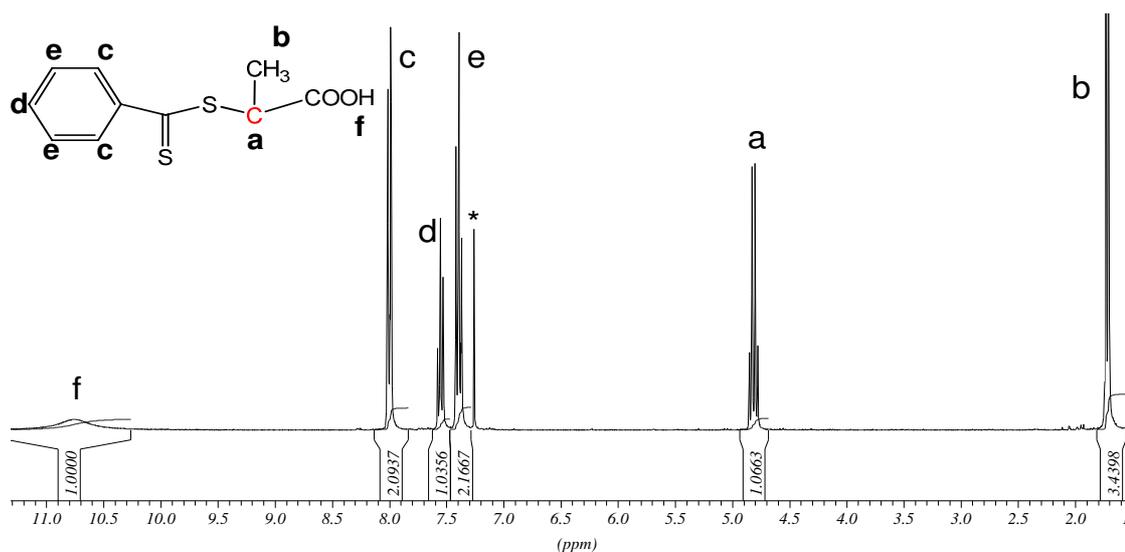


Figure 3.32 : Spectre ^1H de l'acide 2-[(2-phényl-1-thio)thio]propanoïque dans le CDCl_3 -d.

Après 48 heures de réaction, le produit est extrait en présence d'acétate d'éthyle et d'acide chlorhydrique à 2M. L'excès d'acide bromopropionique est retiré par distillation au Kugelröhr. Le CTA1 est obtenu suite à la purification par chromatographie sur colonne (gel de silice) en utilisant un mélange d'acétate d'éthyle/cyclohexane 7/3 comme éluant.

Le produit est récupéré sous forme de cristaux rouges après recristallisation et séchage sous vide. Le rendement est de 34%. Les spectres RMN (300MHz) ^1H et ^{13}C confirment l'obtention du bon produit, pur à 89%.

Annexe 3.2 : Synthèse de CTA2

La même approche que celle décrite pour la synthèse de CTA1 a été appliquée pour synthétiser CTA2.

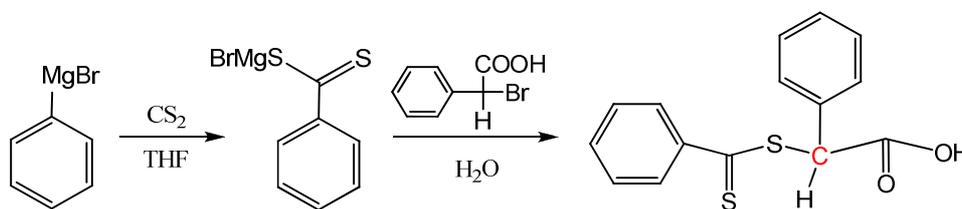


Schéma 3.8 : Synthèse de l'agent CTA2.

La synthèse commence par la réaction de Grignard entre le bromobenzène (6g, 38,22mmol) et le magnésium (0,9g, 40,13mmol). Le composé issu de cette réaction, le bromure de phénylmagnésium, est traité par le disulfure de carbone (CS_2) (3,36mL, 57,33mmol). Après addition de l'acide bromophénylacétique (8,2g, 38,22mmol), le milieu réactionnel est chauffé à 65°C pendant la nuit. La réaction est stoppée par l'addition d'acide chlorhydrique à 2M et la phase organique est extraite à l'acétate d'éthyle. La purification du produit obtenu ne nécessite pas l'utilisation de chromatographie sur colonne, évitant ainsi la dépense excessive de solvant. Après plusieurs rinçages du produit dans le cyclohexane, on obtient 3,34g d'une poudre orange de CTA2 avec un rendement de 56%.

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$:

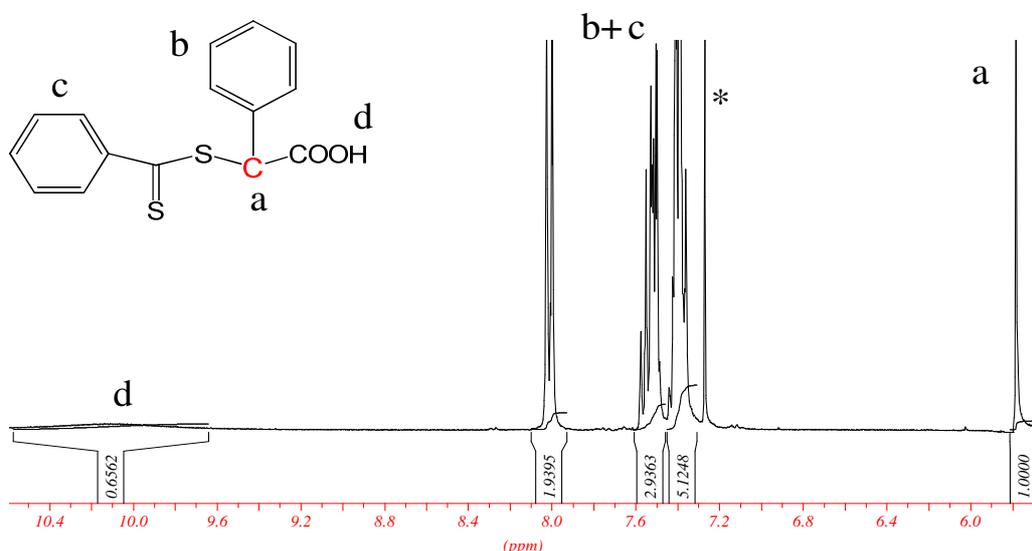


Figure 3.34: Spectre RMN (300MHz) ^1H d'acide de 2-phenyl-2-[(phényle carbonothioyl)thio]acétique dans $\text{CDCl}_3\text{-d}$.

Les spectres RMN (300MHz) ^1H et ^{13}C confirment l'obtention du bon produit.

Analyse Élémentaire :

Calculé : C 61.59 ; H 4.26 ; S 22.01 ; O, 11.1

Trouvé : C 61.6 ; H 4.16

Annexe 3.3 : Polymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle en présence des agents de transfert CTA1 et CTA2

Une solution contenant le monomère, l'agent RAFT et l'amorceur, en l'occurrence le BPO (Peroxyde de benzoyle), est préparée dans un réacteur de type «Schlenk» et homogénéisée sous Argon. Dans le cas du suivi cinétique, le volume de la solution est introduit dans plusieurs tubes qui seront scellés par la suite. La solution réactionnelle est alors dégazée trois fois sous vide par des cycles de congélation/décongélation, à l'aide d'une pompe à vide et d'azote liquide. Ceci a pour but d'éliminer tout l'oxygène, inhibiteur de la polymérisation. Les réacteurs sont ensuite plongés dans un bain d'huile thermostaté pour déclencher la polymérisation.

Une fois le réacteur retiré du bain, le monomère résiduel est évaporé sous vide. Après dissolution dans le dichlorométhane, le polymère est récupéré par précipitation dans un grand volume de méthanol pour le p(S) ou dans l'éther diéthylique pour le p(MMA), filtré sur fritté de porosité 3 puis séché au dessiccateur chauffant (30°C) sous vide. La conversion est déterminée à partir de la masse de polymère obtenue, c'est-à-dire par gravimétrie.

Annexe 3.4 : Homopolymérisation des monomères modèles en présence CTA1 et CTA2

Dans le cas des homopolymérisations radicalaires classiques de nos monomères modèles (Chapitre 2, partie 3.2), nous avons utilisé un solvant adapté pour chaque type de monomères afin les solubiliser. Les réacteurs de type «Schlenk» contenant les solutions de monomères avec un solvant adapté (80%), de l'agent CTA et de l'amorceur BPO (2%) sont homogénéisées sous Argon. La solution réactionnelle est dégazée trois fois sous vide par des cycles de congélation/décongélation, à l'aide d'une pompe à vide et d'azote liquide. Les réacteurs sont ensuite plongés dans un bain d'huile thermostaté à 60°C pour déclencher la polymérisation. Une fois le réacteur retiré du bain chauffant, le monomère résiduel est évaporé sous vide. Après dissolution dans le dichlorométhane, le polymère est récupéré par précipitation dans un grand volume d'éther diéthylique, filtré sur fritté de porosité 3 puis séché au dessiccateur chauffant (30°C) sous vide. La conversion est déterminée à partir de la masse de polymère obtenue, c'est-à-dire par gravimétrie.

Résultats de la polymérisation sans et avec CTA1 :

Monomère	M/CTA	Temps (h)	Conversion (%)	$\ln(1/(1-X))$	$M_{n,th}$ (g/mol)	$M_{n,exp}$ (g/mol)	I_p
MAMA	-	24	18	0,198	-	15929	1,9
	25	24	8	0,83	657	20000	1,3
GBLMA	-	4	40	0,51	-	130000	1,9
	25	4	26	0,3	1598	93344	3,1
HAMA	-	6	69	1,17	-	250000	1,9
	25	6	84	1,83	4734	195919	2,1

Conversion=X; $M_{n,th}$ - Calculée selon l'équation 8 ; $M_{n,exp}$ - Analyse CES, détecteur IR, étalonnage p(MMA).

Annexe 3.5 Synthèse de terpolymères modèles en présence des agents de transfert CTA1 et CTA2

Dans la solution contenant les monomères GBLMA, HAMA et MAMA selon le rapport molaire 50/20/30, nous avons ajouté 2% d'amorceur BPO et 50% de THF en masse. La quantité d'agent RAFT a été introduite selon le rapport molaire moyen [Monomère]/[CTA2] présenté dans le Tableau 3.3. La solution réactionnelle est homogénéisée et dégazée sous Argon. Les réacteurs contenant les solutions sont ensuite plongés dans un bain d'huile thermostaté à 60°C pour déclencher la polymérisation.

Pour arrêter la polymérisation, le réacteur est retiré du bain. Après dissolution dans le dichlorométhane, le polymère est récupéré par précipitation dans un grand volume d'éther diéthylique, filtré sur un fritté puis séché à 30°C sous vide. La conversion est déterminée par gravimétrie.

Annexe 3.6 : Polymérisation ATRP de tBuMA

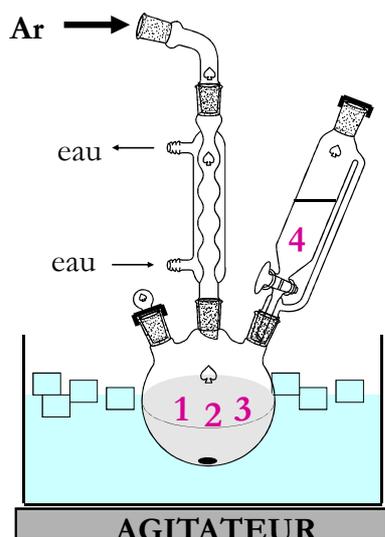
La polymérisation du tBuMA par ATRP se déroule en masse avec le 2-bromoisobutyrate d'éthyle en tant qu'amorceur. Les proportions molaires en réactifs sont : tBuMA/Amorceur/CuBr/CuBrII/HMTETA=100/1/1/c1 pour le $DP_n=100$ et 200/1/1/0,1/1 pour le $DP_n=200$.

Les mélanges de monomère, de catalyseur (CuBr et CuIIBr) avec le ligand HMTETA sont homogénéisés sous Argon dans des réacteurs de type «Schlenk». La solution réactionnelle est dégazée trois fois sous vide par des cycles de congélation/décongélation, à l'aide d'une pompe à vide et d'azote liquide. L'amorceur est alors introduit juste avant de plonger les réacteurs dans un bain d'huile thermostaté à 60°C pour déclencher la polymérisation. Au bout de 2 heures de réaction, les réacteurs sont retirés du bain chauffant. Après dissolution dans le THF, le milieu réactionnel est purifié sur la colonne d'alumine neutre. Le polymère est récupéré par précipitation dans un grand volume de méthanol, filtré sur fritté de porosité 3

puis séché au dessiccateur chauffant (30°C) sous vide. La conversion est déterminée par gravimétrie.

Annexe 3.7 : Synthèse de l'Inimère HEMA

Mode opératoire :



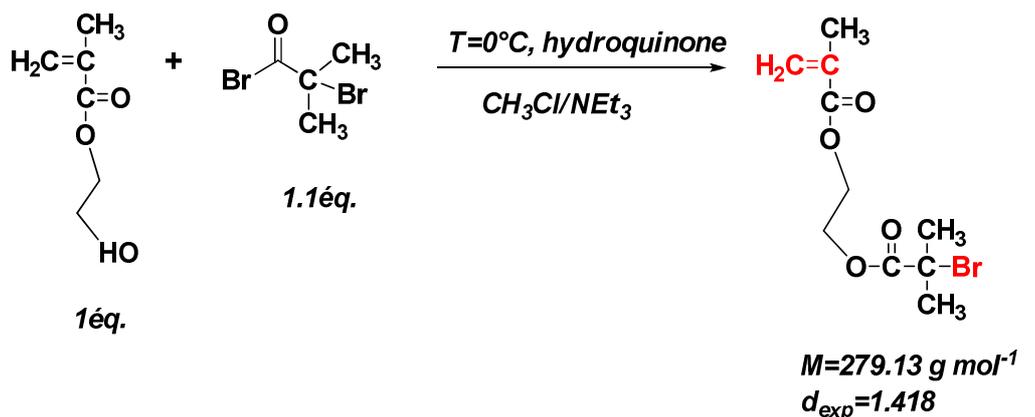
Préparation du montage et mise sous Argon

Faire 2 cycles de séchage au pistolet à chaleur en mettant le montage sous vide.

Remplir le montage d'Argon.

- | |
|--|
| <ol style="list-style-type: none"> 1. Inhibiteur 2. Solvant 3. Monomère : HEMA 4. Réactif : Bromure de 2-isobutyryle |
|--|

Schéma chimique :



Protocole de synthèse : Estérification

Le méthacrylate d'hydroxyéthylène (HEMA) (20g, 0.15mol), l'hydroquinone (une pointe de spatule) et un mélange de 100mL de triéthylamine et de 100mL de dichlorométhane stabilisé à l'amylène sont introduits dans le montage et sont dégazés par 3 cycles vide-Ar rapides. La solution sous Ar est agitée et placée dans un bain de glace pendant 20min. Le bromure de 2-bromoisobutyryle, placé dans l'ampoule à addition, est ensuite introduit au goutte à goutte dans le ballon de réaction. A la fin de l'addition, la solution est agitée à température ambiante.

Au bout de 2h de réaction, la solution devient rose clair. Pour stopper la réaction, 10mL d'eau sont ajoutés lentement, la solution devient jaune-orange de plus en plus limpide. La solution est extraite avec du CH₂Cl₂ et lavée avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium(NaCl). La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium (MgSO₄). Le CH₂Cl₂ est évaporé à 26°C sous pression réduite. Une solution visqueuse jaune clair sera purifiée sur colonne chromatographique de gel de silice conditionnée au cyclohexane. On utilise comme éluant 50% CH₂Cl₂/50% cyclohexane pour enlever la première fraction. La fraction de l'Inimère-HEMA est alors collectée avec 100% de dichlorométhane. 23,2g d'une huile jaune sont récupérés après séchage sous vide.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ) : 6.13 (s, 1H), 5.59 (t, 1H), 4.41 (m, 4H), 1.94 (t, 3H), 1.93 (s, 6H).

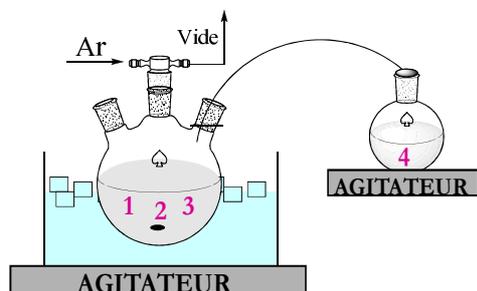
¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ) : 171.01, 167.1, 136.2, 125.6, 63.13, 62.57, 56.14, 30.70, 18.3.

Analyse Élémentaire :

Calculé :	C, 45.07 ;	H, 5.85 ;	Br, 27.26.
Trouvé :	C, 45.08 ;	H, 5.39 ;	Br, 28.08.

Annexe 3.8 : Synthèse de l'Inimère HAMA

Mode opératoire :



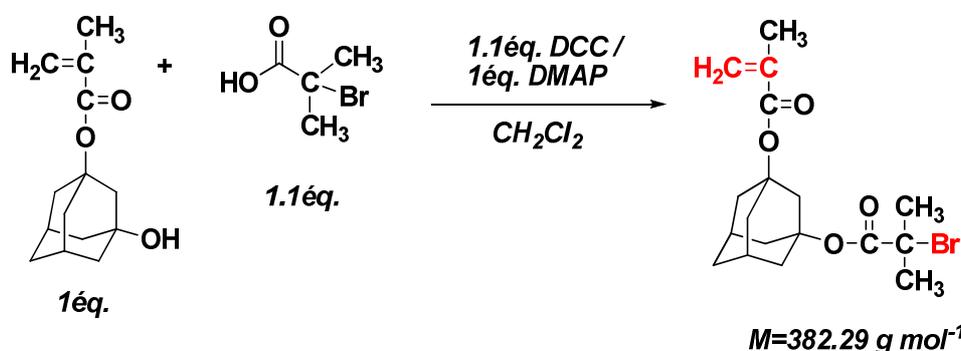
Préparation du montage et mise sous Argon

Faire 2 cycles de séchage au pistolet à chaleur en mettant le montage sous vide.

Remplir le montage d'Argon.

- | |
|--|
| 1. Monomère : HAMA
2. Réactif : Acide de 2-isobutyryle
3. DMAP + Solvant
4. DCC + Solvant |
|--|

Schéma chimique :



Protocole de synthèse : DCC estérification

Le ballon de 100mL contenant le monomère HAMA (10 g, 42.86 mmol), l'acide de 2-Bromoisobutyryle (7.8 g, 46.70 mmol) et la DMAP- 4-*N,N'*-diméthylamino pyridine (5.25 g, 42.97 mmol) est dégazé par 3 cycles vide-Ar. La quantité de dichlorométhane (CH_2Cl_2) à 0.2M est ensuite additionnée. Par la suite, la solution est agitée sous Ar et placée dans un bain de glace pendant 20 min. La solution de DCC -1,3-dicyclohexylcarbodiimide (9.76 g, 47.30 mmol), dégazée par 3 cycles de vide-Argon et solubilisée dans 20mL de CH_2Cl_2 , est ajoutée au goutte à goutte dans le ballon de réaction. A la fin de l'addition, la solution est agitée à température ambiante. Au bout de 15h de réaction, la solution est filtrée de manière à éliminer le précipité formé au cours de la réaction puis lavée au CH_2Cl_2 et à l'eau/NaCl. La phase organique est ensuite séchée avec du sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et le CH_2Cl_2 est évaporé à 26°C sous pression réduite. Une solution visqueuse jaune clair sera purifiée par colonne chromatographique de gel de silice. On utilise comme éluant 100% de CH_2Cl_2 pour récupérer la fraction de l'Inimère-HAMA. Après séchage sous vide, on obtient 7,2 g de cristaux blancs.

1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ) : 6.02 (s, 1H), 5.50 (s, 1H), 2.55 (s, 2H), 2.40 (m, 2H), 2.16 (m, 8H), 1.88 (s, 9H), 1.61 (m, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ) : 171.17, 167.23, 138.52, 125.77, 83.16, 81.66, 58.20, 45.80, 40.88, 40.45, 35.72, 32.11, 31.63, 19.25.

Analyse Élémentaire :

Calculé :	C, 56.11 ;	H, 6.54 ;	Br, 20.74.
Trouvé :	C, 56.20 ;	H, 6.51 ;	Br, 20.44.

Annexe 3.8 : Polymérisation ATRP du tBuMA avec l'inimère-HEMA

La polymérisation du tBuMA par ATRP avec l'inimère-HEMA se déroule en masse avec le 2-bromoisobutyrate d'éthyle en tant que' amorceur. Nous avons étudié deux cas de DP_n , 100 et 200, où la proportion d'inimère était de 10%.

Les proportions molaires en réactifs pour $DP_n=100$ sont :

<i>DP_n=100</i>	<i>Eq</i>	<i>M(g/mol)</i>	<i>d(g/mL)</i>	<i>m(g)</i>
tBuMA	85	142,2	0,875	5
Initiateur	1	195,06	1,315	0,08069
Inimere	15	279,13	1,418	1,73200546
CuBr(I)	1	143,45		0,05934061
CuBr(II)	0,5	223,354		0,04619715
Ligand	3	230,4	0,847	0,28592703

Les proportions molaires en réactifs pour $DP_n=200$ sont :

<i>DP_n=200</i>	<i>Eq</i>	<i>M(g/mol)</i>	<i>d(g/mL)</i>	<i>m(g)</i>
tBuMA	180	142,2	0,875	5
Initiateur	1	195,06	1,315	0,03810361
Inimere	20	279,13	1,418	1,09052196
CuBr(I)	1	143,45		0,02802196
CuBr(II)	0,1	223,354		0,00436306
Ligand	1	230,4	0,847	0,04500703

Les mélanges de monomère, de catalyseur (CuBr et CuIIBr) avec le ligand HMTETA sont homogénéisés sous Argon dans des réacteurs de type «Schlenk». La solution réactionnelle est dégazée trois fois sous vide par des cycles de congélation/décongélation, à l'aide d'une pompe à vide et d'azote liquide. Les quantités d'amorceur et d'inimère sont introduites juste avant de déclencher la polymérisation. Au bout de 30min pour $DP_n=100$ et de 2 heures pour $DP_n=200$ de réaction à 60°C, les réacteurs sont retirés du bain chauffant. Après dissolution dans le THF, le milieu réactionnel est purifié sur la colonne d'alumine neutre. Le polymère est récupéré par précipitation dans un grand volume de méthanol, filtré sur fritté de porosité 3 puis séché au dessiccateur chauffant (30°C) sous vide. La conversion est déterminée par gravimétrie.

Annexe 3.10 : Diffusion de neutrons aux petits angles

Les mesures de DNPA réalisées sur les échantillons AT10, AT16 et AT17 ont été effectués sur le diffractomètre disponible au laboratoire Léon Brillouin (LLB) du CEA de Saclay. Une longueur d'onde de $\lambda=10 \text{ \AA}$ a été choisie lors de ces manipulations. La position relative du détecteur par rapport à l'échantillon a, quant à elle, été fixée à 5m (configuration 1), permettant ainsi l'obtention d'une gamme de vecteur d'onde q comprise de $4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et à 1m (configuration 2) pour une gamme de vecteur d'onde q comprise de $10^{-1} - 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Les différentes corrections opérées sur les données tiennent compte de la diffusion du solvant, des différentes transmissions, de la sensibilité du détecteur et du bruit de fond électronique. La normalisation des intensités diffusées par rapport à un échantillon de référence (plexi, 1mm d'épaisseur) a permis l'obtention des intensités diffusées en unité absolue (cm^{-1}).

Les solutions contenant les polymères (1% massique dans DMSO_d) sont introduites dans des cuves de quartz ayant 2 mm d'épaisseur.

Les valeurs de contraste se basent sur les formules brutes des monomères et leurs densités.

Unité de diffusion	Longueur de contraste (cm⁻²)
GBLMA	22,9.10 ⁻¹⁵
MAMA	12,4.10 ⁻¹⁵
Inimère-HAMA	16.10 ⁻¹⁵
DMSO _d	-0,7.10 ⁻¹⁵
DMSO _H	88.10 ⁻¹⁵

Annexe 3.11 : Simulation de la fonction de diffusion sur MATLAB

$$\frac{I(q)}{G} = \frac{d_{\min}}{(qR_g)^{D_f}} \int_0^{(qR_g)^2} \left[1 - \frac{y^{d_{\min}/2}}{qR_g} \right] e^{-y} y^{((D_f/2)-1)} dy$$

```

function
y=starc(qi, qf, Inco, A, Rg, dmin, df)

n=61;
nn=1000;
eps=0;
deb=.006;
Ninit=1000;

fidq=fopen('qexpstar16.txt','r');
% fidi=fopen('Icomp22.txt','r');
fidi=fopen('Iexpstar16.txt','r');
qexp=fscanf(fidq, '%g');
Iexp=fscanf(fidi, '%g');
fclose(fidi);
fclose(fidq);

n=300;

q(1)=qi;
rr=(qf/qi)^(1/(n-1));
for i=2:n
%     q(i)=qexp(i);
    q(i)=rr*q(i-1);
end

dm2=dmin/2;
for i=1:n
    qq=q(i);
    qRgd=(qq*Rg)^dmin;
    df2=df/2-1;
    alp(1)=0;
    z(1)=0;
    alp(2)=qi*qi*Rg*Rg/Ninit;
    alpj=alp(2);
    z(2)=(1-(alpj^dm2)/qRgd)*(exp(-
alpj))*alpj^df2;
    pp=(qq*qq*Rg*Rg/alp(2))^(1/(nn-
2));
    for j=3:nn
        alp(j)=pp*alp(j-1);
        alpj=alp(j);
        z(j)=(1-
(alpj^dm2)/qRgd)*(exp(-
alpj))*alpj^df2;
    end

Pcyl(i)=(dmin/(qq*Rg)^df)*trapz(alp,
z);
y(i)=Inco + A*Pcyl(i);
end

```

```

for i=1:1
    qq=q(i);
    qRgd=(qq*Rg)^dmin;
    df2=df/2-1;
    alp(1)=0;
    z(1)=0;
    alp(2)=qi*qi*Rg*Rg/Ninit;
    alpj=alp(2);
    z(2)=(1-(alpj^dm2)/qRgd)*(exp(-
alpj))*alpj^df2;
    pp=(qq*qq*Rg*Rg/alp(2))^(1/(nn-
2));
    for j=3:nn
        alp(j)=pp*alp(j-1);
        alpj=alp(j);
        z(j)=(1-
(alpj^dm2)/qRgd)*(exp(-
alpj))*alpj^df2;
    end

end

fileres='qmod.txt';
fid = fopen(fileres, 'w');
fprintf(fid, '%12.8e\n', q');
fclose(fid);

fileres='Imod.txt';
fid = fopen(fileres, 'w');
fprintf(fid, '%12.8e\n', y');
fclose(fid);

size(alp)
y(1)

% plot(q, S);
% loglog(qexp, Iexp, q, y, q, S);
subplot(1,2,1);
loglog(qexp, Iexp, q, y, '--
rs', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerSiz
e', 2);
subplot(1,2,2);
semilogx(qexp, qexp.*qexp.*Iexp, q, q.*
q.*y, '--
rs', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerSiz
e', 2);
% subplot(1,3,3);
% semilogx(alp, z, '--
rs', 'MarkerEdgeColor', 'k', 'MarkerSiz
e', 2)

```

Références

- [1] J. M. J. Fréchet, M. Hemmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, R. B. Grubbs, *Science* **1995**, 269, 1080.
- [2] M. Swarc. *Nature* **1956**, 178, 1168-1169.
- [3] T. R. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, et al. *J. Polym. Sci: Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1706-1708.
- [4] T. Otsu, M. Yoshida. *Makromol. Chem. Rapid Commun* **1982**, 3, 127.
- [5] D.H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli. *US Patent 444 581 429*, **1985**.
- [6] T. P. Galen. *Journal of chemical physics* **2003**, 118, 3898.
- [7] E. Patten Timothy, K. Matyjaszewski. *Adv Mat* **1998**, 10(12), 901; W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski. *Progress in Polymer Science 50 years of living polymerization* **2007**, 32(1), 93-146.
- [8] J.S. Wang, K. Matayjaszewski. *Macromolecules* **1995**, 28, 7572.
- [9] K. Matayjaszewski, S. Gaynor, J.S. Wang. *Macromolecules* **1995**, 28, 2093.
- [10] S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2874 ; S. Yamago, K. Iida, J. Yoshida. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13666.
- [11] K. Matyjaszewski, T. P. Davis. *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley : **2002**
- [12] T. P. Le, G. Moad, E. Rizzardo et al. "Polymerization with living characteristics", **1998**, US 2004/0171777A1.
- [13] P. Corpart, D. Charmot, S. Zard et al. "Method for block polymer synthesis by controlled radical polymerization from dithiocarbamate compounds", **1999**, 6,153, 705.
- [14] J. Chiefari, Y.K.B Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang. *Macromolecules* **1998**, 31, 5559.
- [15] Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara. *Polymer* **2003**, 44, 7095 ; S. Motokucho, A. Sudo, F. Sanda, T. Endo. *Chem. Comm.* **2002**, 1946 ; Y.Z. You, C.Y. Hong, C.Y. Pan. *Chem. Comm.* **2002**, 2800 ; T. Otsu. *Adv. Polym. Sci.* **1998**, 136, 75.
- [16] K. Matayjaszewski, S. Gaynor, J.S. Wang. *Macromolecules* **1995**, 28, 2093
- [17] S. Gaynor, J.S. Wang, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1995**, 28, 8051.
- [18] G. Moad, Y.K.B. Chong, J. Krstina, R.T.A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang. *Polymer International* **2000**, 49(9), 993-1001.
- [19] B.Y.K. Chong, T.P.T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang. *Macromolecules* **1999**, 32(6), 2071-2074.
- [20] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.P. Hamer. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- [21] Y. K. Chong, J. Krstina, T.P.T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang. *Macromolecules* **2003**, 36, 2256-2272.

- [22] J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, C.L. Moad, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, San H. Thang, M.A. Skidmore. *Macromolecules* **2003**, 36, 2273.
- [23] C. Barner-Kowollik, J.F. Quinn. *Macromolecules* **2001**, 34(22), 7849-7857.
- [24] D.G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang. *Macromolecules* **1999**, 32, 5457.
- [25] D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S.Z. Zard, T. Biadatti. *Rhodia Chemie Symposium Macromolecules* **2000**, 23.
- [26] M.S. Kharash, E.V. Jensen, W.H. Urry. *Science* **1945**, 102, 128.
- [27] K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1999**, 32, 9051 ; J. S. Wang, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- [28] M. Sawamoto, M. Kato, M. Kamigaito, T. Higashimura. *Polymer Preprints* **1995**, 36, 5390.
- [29] A. Goto, T. Fukuda. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329-385.
- [30] K. Matyjaszewski, Y. Nakagawa, C.B. Jasieczek. *Macromolecules* **1998**, 31, 1535 ; K. Matyjaszewski, D.A. Shipp, J.L. Wang, T. Grimaud, T.E. Patten. *Macromolecules* **1998**, 31, 6836.
- [31] D. Shipp, J.L. Wang, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1998**, 31, 8005 ; J. Xia, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1998**, 31, 5958.
- [32] J.A. Brandts, P. van de Geijn, E.E van Faassen, J. Boersma, G.J. van Koten. *Organomet. Chem.* **1999**, 584, 246.
- [33] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1997**, 30, 4507.
- [34] H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto. *Macromolecules* **1997**, 30, 2249.
- [35] G. Moineau, C. Gramel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie. *Macromolecules* **1998**, 31, 542.
- [36] M. Jikei, M.A. Kakimoto. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 1233-1285.
- [37] P.J. Flory. *J. Am. Chem Soc* **1952**, 74, 2718-23; H.R. Kricheldorf, Q-Z. Zang, G. Schwarz. *Polymer* **1982**, 23, 1821-9; Y.H. Kim, O.W. Webster, *J Am Chem Soc.* **1990**, 112, 4592-3.
- [38] K. Matyjaszewski, S.G. Gaynor, A. Kulfan, M. Podwika. *Macromolecules* **1997**, 30, 5192-5194.
- [39] K.S.G. Gaynor, A.H.E. Müller. *Macromolecules* **1997**, 30, 7034-7041.
- [40] Matyjaszewski K, Gaynor S.G. *Macromolecules* **1997**, 30, 7042-7049.
- [41] A.H.E. Müller, D. Yan, M. Wulkow. *Macromolecules* **1997**, 30, 7015-7023; D. Yan, A.H.E. Müller, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1997**, 30, 7024-7033; D. Yan, Z. Zhou, A.H.E. Müller. *Macromolecules* **1999**, 32, 245-250.
- [42] H. Mori, D.Ch. Seng, H. Lechner, M. Zhang, A.H.E. Müller. *Macromolecules* **2002**, 35, 9270-9281.
- [43] P. F. W. Simon, A. H. E. Müller, *Macromolecules* 2001, 34, 6206-6213 ; G. Cheng, P.F.W. Simon, M. Hartenstein, A. H.E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 846-852; H. Mori, A.H.E. Müller, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1403-1439.
- [44] Y. Shen, H. Tang, S. Ding, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1053-1078.

- [45] A. M. Kasko, A. M. Heintz, C. Pugh. *Macromolecules* **1998**, 31, 256-271.
- [46] K. Matyjaszewski, T. Pintauer, S. Gaynor. *Macromolecules* **2000**, 33, 1476-1478.
- [47] Y. Tao, J. He, Z. Wang, J. Pan, H. Jiang, S. Cheng, Y. Yang. *Macromolecules* **2001**, 34, 4742 ; C. Li, J. He, J. Cao, Y. Yang. *Macromolecules* **1999**, 32, 7012.
- [48] S. Carter, S. Rimmer, A. Sturdy, M. Webb. *Macromol. Biosci.* **2005**, 5, 373-378 ; C.D. Vo, J. Rosselgong, S.P. Armes, N. C. Billingham. *Macromolecules* **2007**, 40, 7119-7125 ; B.L. Liu, A. Kazlauciusas, J.T. Guthrie, S. Perrier. *Macromolecules* **2005**, 38, 2131-2136. *Polymer* **2005**, 46, 6293-6299.
- [49] Z. Wang, J. He, Y. Tao, L. Yang, H. Jiang, Y. Yang. *Macromolecules* **2003**, 36, 7446.
- [50] C. L. McCormick, A.B. Lowe, *Acc Chem Res* **2004**, 37, 312-325.
- [51] R.T.A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, S.H. Thang. *Macromolecules* **1999**, 32, 6977- 6980.
- [52] J.F. Quinn, E. Rizzardo, T.P. Davis. *Chem. Commun.* **2001**, 1044-1045.
- [53] M. Destarac, W. Bzducha, D. Taton, I. Gauthier-Gillaizeau, S.Z. Zard. *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, 23, 1049-1054. ; M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, S.Z. Zard. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21, 1035-1039.
- [54] S. Perrier, C. Barner-Kowollik, J.F. Quinn, T.P. VanaDavis. *Macromolecules* **2002**, 35, 8300-8306; M.S. Donovan, A.B. Lowe, B.S. Sumerlin, C.L. McCormick. *Macromolecules* **2002**, 35, 4123-4132; C. Schilli, M.G. Lanzendorfer, A.H.E. Muller. *Macromolecules* **2002**, 35, 6819-6827.
- [55] S.C. Farmer, T.E. Patten. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2002**, 40, 555-563.
- [56] P. Lebreton, B. Ameduri, B. Boutevin, J.M. Corpart. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 522-537.
- [57] F. D'Agosto, R. Hughes, M.T. Charreyre, C. Pichot, R.G. Gilbert, *Macromolecules* **2003**, 36, 621-629.
- [58] H. De Brouwer, M.A.J. Schellekens, B. Klumperman, M.J. Monteiro, A.L. German, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, 38, 3596-3603.
- [59] R.T.A. Mayadunne, G. Moad, E. Rizzardo. *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 6811-6814.
- [60] S. Perrier, P. Takolpuckdee, J. Westwood, M.D. Lewis. *Macromolecules* **2004**, 37, 8.
- [61] S.S. Kim, J.W. Kim, J.Y. Lee, S.K. Oh, S.H. Lee, J.W. Kim, J.W. Lee, D.B. Kim, J. Kim, K.D. Ban, C.K. Bok, S.C. Moon. *Proc. of SPIE* **2007**, 6519, 6519W.
- [62] K.A Davis, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, 33, 4039-47 ; K.A. Davis, B. Charleux, K. Matyjaszewski. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem* **2000**, 38, 2274-83.
- [63] S. Karanam, H. Goossens, B. Klumperman, P. Lemstra. *Macromolecules* **2003**, 36, 3051-3060.
- [64] K. Matyjaszewski, J. Pyun, S.G. Gaynor, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, 19 (12), 665.
- [65] D. Wilms, J. Klos, H. Frey. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 209.
- [66] J. Xia, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **1997**, 30 (25), 7697.
- [67] J. Queffelec, S.G. Gaynor, K. Matyjaszewski. *Macromolecules* **2000**, 33 (23), 8629.

- [68] R. Kroll, C. Eschbaumer, U.S. Schubert, M.R. Buchmeister, K.Wurst. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, 202, 645.
- [69] J. Bibiao et al. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83 (10), 2114.
- [70] S.G. Gaynor, S. Edelman, K. Matyjaszewski *Macromolecules* **1996**, 29 (3), 1079.
- [71] M.W. Weimer, J.M.J. Fréchet and I. Gitsov, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, 36 (6), 955.
- [72] E.J. Siochi, J.M. DeSimone, A.M. Hellstern, J.E. McGrath, T.C. Ward. *Macromolecules* **1990**, 23, 4696, W. Radke, S. Roos, H.M. Stein, A.H.E. Müller *Macromol Symp* **1996**, 101, 19; Y. Tsukahara, K. Mizuno, A. Segawa, Y. Yamashita. *Macromolecules* **1989**, 23,1546.
- [73] Y. Tsukahara, S. Kohjiya, K. Tsutsumi, Y. Okamoto. *Macromolecules* **1994**, 27, 1662; M. Wintermantel, M. Schmidt, Y. Tsukahara, K. Kajiwara, S. Kohjiya *Macromol Rapid Commun* **1994**, 15, 279; M. Wintermantel, M. Gerle, K. Fisher, M. Schmidt, I. Wataoka, K. Kajiwara, Y. Tsukahara. *Macromolecules* **1996**, 29, 978.
- [74] Y. Tsukahara, K. Tsutsumi, Y. Okamoto. *Macromol Chem Rapid* **1992**, 13, 409; T.G. Fox, P.J. Flory. *J. Appl Phys* **1950**, 21,581; S. Unayama, K. Nakajima, T. Ikehara, T. Nishi, Y. Tsukahara. *Jpn J Appl Phys* **1996**, 35, 2280; S.S. Sheiko, M. Gerle, K. Fisher, M. Schmidt, M. Möller. *Langmuir* **1997**, 13, 5368.
- [75] P.F.W. Simon, A.H.E. Muller, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7548-7558.
- [76] L. M. Pitet, S. B. Hait, T.J. Lanyk, and Daniel M. Knauss, *Macromolecules* **2007**, 40, 2327-2334.
- [77] a) J.S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering*, **1996**, Oxford University Press, New York (US).; b) E. Raphaël, A.M. Bellocq, J.P. Cotton, M. Hennion, I. Mirebeau, D. Lairez, P. Calmettes, F. Nallet, V. Schmitt, M.H. Mathon, C.H.de Novion, M. Rawiso. *Diffusion de neutrons aux petits angles* **1999**, Editeurs : J. P. Cotton et F. Nallet, France.
- [78] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, **2003**, Oxford University Press, New York (US).
- [79] P. G. de Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics* **1979**, Cornell University Press.; C.E. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff. *J. Polym. Sci Polym. Lett.* **1979**, 17, 379-384.
- [80] A.S. Kulkarni, G. Beaucage. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, 28, 1312-1316; A.S. Kulkarni, G. Beaucage. *J. of Polymer Sci.: Part B* **2006**, 44, 1395-1405.
- [81] G. Beaucage. *Polymer Physical Review E* **2004**, 70, 031401.
- [82] T.A. Witten, M. Rubinstein, R.H. Colby, *J. Phys. II* **1993**, 3, 367; P. Meakin, *Prog. Solid State Chem.* **1990**, 20, 135.

Chapitre 4

Evaluation des performances lithographiques des polymères synthétisés

1. Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur les outils d'exposition disponibles au CEA-LETI et en partie au DPG-Mulhouse. Suite à la synthèse des terpolymères modèles par différentes techniques de polymérisation, nous avons procédé à l'évaluation des performances lithographiques des polymères synthétisés.

L'utilisation de différentes techniques de polymérisation présentées dans les Chapitres 2 et 3 a permis la synthèse de polymères ayant des différences en compositions chimiques, en masses moléculaires, en indices de polymolécularité et en architectures. Comme c'était montré antérieurement, ces paramètres macromoléculaires peuvent agir sur la rugosité des lignes des motifs imprimés. Le but de nos recherches est de comprendre les mécanismes induisant la rugosité des lignes afin de pouvoir les minimiser. Réaliser toutes les étapes, de la synthèse à l'application lithographique des polymères modèles, facilite la compréhension des propriétés et des interactions matériaux-procédés.

Nous avons donc procédé à la formulation de résines photosensibles en utilisant les polymères synthétisés, le photo-générateur d'acide TPS/PFBuS (4% en masse) sensible aux irradiations à 193 nm et l'inhibiteur basique (Quencher) tri-octylamine (0,2%). Les solutions de résines formulées dans la cyclohexanone (contenant 4 à 6% de fraction de solide) ont été déposées sur un substrat de silicium recouvert d'une couche anti-reflet (BARC) et exposées à l'interféromètre à 193 nm. Le contraste de dissolution entre les zones exposées et non exposées après le développement permet d'obtenir les motifs lithographiés. L'analyse de ces motifs a été effectuée par deux techniques : la microscopie électronique basse tension SEM (cross-section) et la microscopie à force atomique en 3D (AFM3D) pour mesurer directement la rugosité LER/LWR.

De plus, des analyses thermiques par DSC et ATG ont été effectuées afin de déterminer les caractéristiques thermiques des polymères synthétisés, et en particulier leur température de transition vitreuse, information indispensable pour le procédé lithographique.

2. Rappels bibliographiques

Polymères modèles pour les résines positives 193nm

Les outils d'exposition utilisés en lithographie n'ont cessé d'évoluer pour permettre la diminution de la longueur d'onde d'irradiation et donc l'augmentation de la densité d'intégration (c'est-à-dire le nombre de transistors par puce). A présent, les résines utilisées doivent répondre à des exigences strictes pour la réalisation des nouveaux nœuds technologiques. L'utilisation de longueurs d'onde de plus en plus petites a diminué le nombre des photons apporté à la résine pendant l'exposition. Ceci nécessite l'augmentation de la sensibilité à l'irradiation de la résine. La sensibilité d'une résine permet le contrôle de la résolution des dimensions critiques (CD) imprimées (la plus petite dimension imprimable) qui dépend fortement de la nature de la résine et de la diffusion de l'acide au sein de cette dernière [1].

Les résines actuelles utilisées en lithographie optique se basent sur le concept d'amplification chimique développée pour la première fois par IBM dans les années 80. Par la suite, ce concept a été facilement adapté aux nouvelles techniques lithographiques. Les résines à amplification chimique répondent mieux aux critères de sensibilité et de contraste exigés par la lithographie DUV (Ultra Violet Profond).

Ainsi, depuis 1995, la chimie des résines est basée sur des polymères de type méthacrylates contenant des groupements polaires et des groupements protecteurs cycliques. La diffusion d'acide dans une couche de polymère peut être entraînée par le mouvement des chaînes de polymère. Ce mouvement n'existe pas à température ambiante car elle est plus faible que la température de transition vitreuse des polymères utilisés. Néanmoins, il est estimé que la température de relaxation de ces polymères se situe en-dessous de la température ambiante. La β -relaxation des méthacrylates consiste en la rotation des groupements carbonyles (-COOR) autour de liaison C-C qui relie les groupements latéraux à la chaîne principale. La facilité de cette rotation dépend du choix des groupements protecteurs R du carbonyle. Ainsi, la diffusion d'acide peut être contrôlée par la composition du polymère.

Les résines à amplification chimique se composent habituellement de monomères de nature variée afin d'augmenter à la fois leur performance, leur sensibilité, leur contraste et leur résistance à la gravure plasma. Les monomères utilisés, fournis par la compagnie Rohm&Haas Electronics Materials (RHEM), sont de type méthacrylates et chacun de ces monomères a son rôle dans la formulation d'une résine photosensible Figure 4.1.

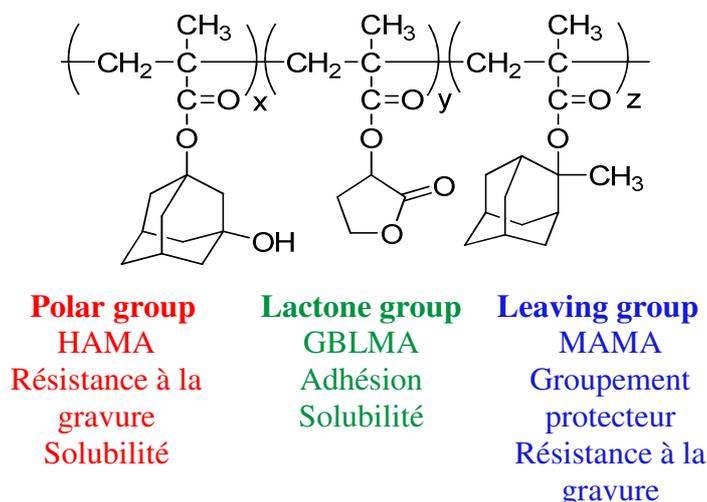


Figure 4.1 : Modèle de résine pour la lithographie 193nm proposé par RHEM : X=20, Y=50, Z=30

Pour une application lithographique, les polymères doivent posséder des propriétés essentielles. Tout d'abord, ils doivent répondre au concept d'amplification chimique. Les « **Leaving group** » ou groupements protecteurs sont des groupements sensibles à l'acide. Leur capacité à se dégrader en présence d'un acide rend possible la transformation d'un polymère insoluble vers un polymère soluble. Cette réaction est possible grâce à la nature clivable du groupement ester. L'adamantyle ester utilisé dans notre cas possède une structure de carbone tertiaire lié à un groupement méthyle. La capacité du méthyle à se transformer en double liaison rend le groupement ester facilement clivable en présence d'acide photonique. Par ailleurs, le 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate procure à la résine une bonne sensibilité et une résistance thermique satisfaisante [2].

Les résines lithographiques doivent aussi être résistantes aux étapes post-lithographiques comme la gravure plasma. Dans la mesure où la résine sert de masque de transfert à une étape de gravure, elle doit résister à une attaque plasma suffisamment longtemps pour permettre le transfert des motifs dans le substrat de silicium. C'est dans ce but que la plateforme des résines méthacryliques portant des groupements saturés en carbone comme les isobornyles, les adamantyles ou les tricyclodécyles a été développée [3].

Les «**Lactone group**» sont des groupements fortement hydrophiles. Ils améliorent la solubilité de la résine après irradiation ainsi que l'adhésion au substrat de silicium [4] mais le fort taux d'oxygène, présent dans le groupement lactone, peut diminuer leur résistance à la gravure plasma. Les résines saturées en groupements lactones présentent une faible transparence à la longueur d'onde d'exposition et peuvent ralentir la réaction de déprotection.

L'introduction de «**Polar group**» augmente la solubilité de la résine. L'utilisation des groupements polaires à base d'adamantane apporte une bonne résistance à la gravure plasma, une transparence suffisante, une bonne sensibilité dans le développeur et un contraste de dissolution élevé [5].

La composition d'une résine est donc un facteur important. L'optimisation de la composition chimique du polymère peut fortement influencer la performance lithographique de la résine. Selon Momose [6], même la séquence des monomères dans le polymère, ou la distribution en composition, peut causer une différence de dissolution de la résine et affecter sa performance.

Signalement bibliographique ajouté par le :

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
Service Commun de Documentation

Impact of molecular structure of polymer in 193 nm resist performance

Esma ISMAILOVA, Raluca TIRON, Christos L. CHOCHOS, Cyril BROCHON, Philippe BANDELIER, Damien PERRET, Claire SOURD, Christophe BRAULT, Christophe A. SERRA, Guy SCHLATTER and Georges HADZIIOANNOU

Microelectronic Engineering, 2009, vol. 86, n° 4 à 6, pages 796-799

Pages 194-201 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2008.11.072>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

Signalement bibliographique ajouté par le :

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
Service Commun de Documentation

Hyperbranched Polymers for Photolithographic Applications - Towards Understanding the Relationship between Chemical Structure of Polymer Resin and Lithographic Performances

Christos L. CHOCHOS, Esmâ ISMAILOVA, Cyril BROCHON, Nicolas LECLERC, Raluca TIRON, Claire SOURD, Philippe BANDELIER, Johann FOUCHER, Hassan RIDAOUI, Ali DIRANI, Olivier SOPPERA, Damien PERRET, Christophe BRAULT, Christophe A. SERRA, Georges HADZIIOANNOU

Advanced Materials, 2009, vol. 21, n° 10-11, pages 1121-1125

Pages 202-217 :

La publication présentée ici dans la thèse est soumise à des droits détenus par un éditeur commercial.

Les utilisateurs de l'UdS peuvent consulter cette publication sur le site de l'éditeur :

<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200801715>

La version imprimée de cette thèse peut être consultée à la bibliothèque ou dans un autre établissement via une demande de prêt entre bibliothèques (PEB) auprès de nos services :

<http://www-sicd.u-strasbg.fr/services/peb/>

5. Etude complémentaire

L'analyse enthalpique différentielle et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées dans le but d'évaluer les stabilités thermiques des polymères que nous avons utilisés en lithographie. Les analyses thermiques par DSC et ATG présentées dans cette partie complètent la caractérisation des polymères mentionnés dans les articles ci-dessus. Tout d'abord, les terpolymères linéaires, faisant l'objet du premier article, ont été étudiés dans le but de voir l'influence de la masse molaire sur la température de transition vitreuse du polymère. Puis, nous avons comparé les propriétés thermiques des polymères mentionnés dans le second article afin d'étudier cette fois-ci l'influence de l'architecture du polymère (linéaire ou branchée) sur le comportement thermique du polymère.

5.1 Comportement thermique des terpolymères linéaires par DSC

Dans la partie 3, nous avons vu l'effet de la masse molaire des polymères sur les performances lithographiques des résines photosensibles. D'après nos études, nous constatons que les polymères ayant des masses moléculaires élevées perdent leur photosensibilité et le profil des motifs imprimés se dégrade. Nous avons déterminé une limite, en termes de masses moléculaires des polymères pour une utilisation favorable en lithographie. Celle-ci se situe entre 5 et 20kg/mol. Nous nous sommes alors interrogés sur l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) de ces polymères, température à laquelle le polymère amorphe passe de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, car cette température est une caractéristique importante du point de vue des propriétés physiques du polymère ainsi que du procédé lithographique.

Nous avons ainsi effectué des analyses DSC des polymères utilisés pour la formulation des Résines A-E présentées dans le Tableau 1, page 197. D'après ces analyses, nous pouvons constater une augmentation de la T_g avec la masse moléculaire (M_n) des polymères. Cette augmentation de la T_g semble être logique car le taux de bouts de chaînes diminue quand la

masse des polymères augmente. Ceci a pour conséquence une diminution du volume libre dans le polymère qui provoque une augmentation de la T_g .

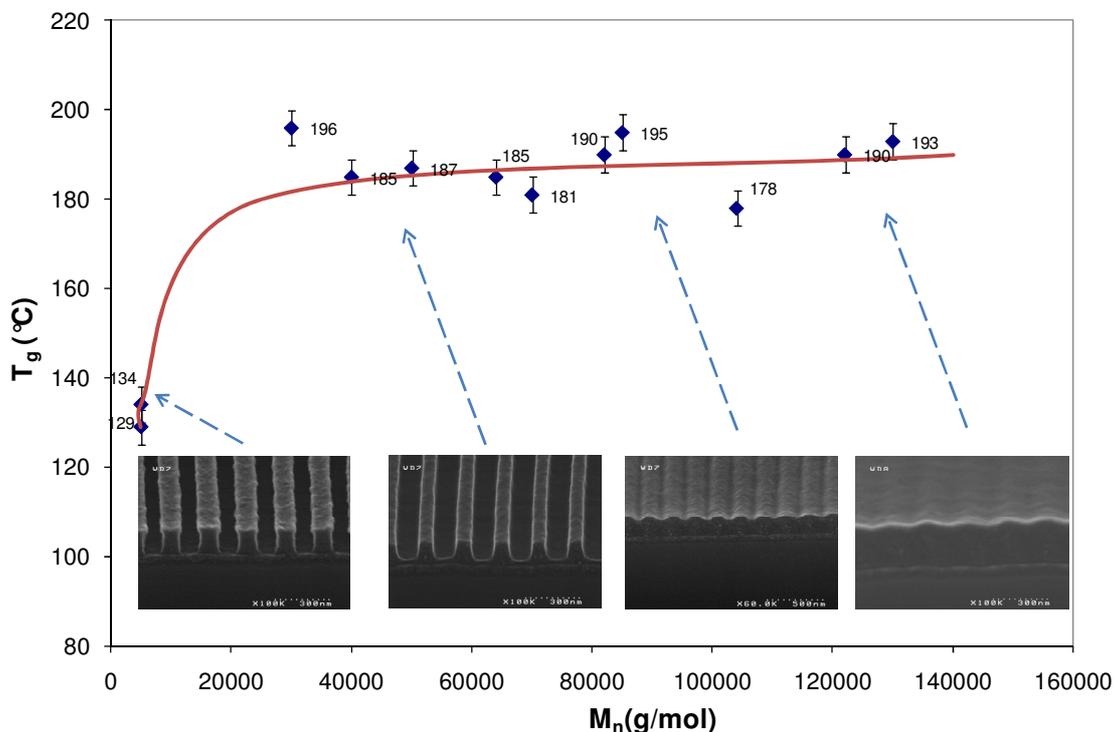


Figure 4.1 : Evolution de la T_g avec la masse molaire des polymères.

D'après la Figure 4.1, nous pouvons observer que la température de transition vitreuse augmente fortement entre un polymère de $M_n = 5\text{kg/mol}$ et un polymère de 20kg/mol . En revanche, au-delà de 20kg/mol , la T_g se stabilise et présente un palier à 190°C (T_g seuil).

Ces analyses thermiques peuvent donc être corrélées aux performances lithographiques des terpolymères synthétisés. En effet, des polymères de faibles masses présentent une température de transition vitreuse faible car la mobilité des chaînes est grande du fait de l'important volume libre généré par les bouts de chaînes. Cette grande présence de volume libre permet, en lithographie, une meilleure diffusion de l'acide, ce qui génère lors du développement des motifs bien définis. En revanche, lorsque les masses molaires augmentent, la mobilité des chaînes diminue, d'où une augmentation de la T_g et surtout une dégradation des performances lithographiques car la diffusion de l'acide dans la résine est plus difficile.

Nous pouvons d'ailleurs constater que l'altération des propriétés lithographiques (après 20kg/mol) correspond justement au palier de T_g observé par DSC.

5.2 Comportement thermique des polymères branchés par DSC et ATG

Nous avons effectué des analyses thermiques des co- et ter-polymères linéaires et des co- et ter- polymères branchés afin d'évaluer les propriétés thermiques de ces matériaux. Les valeurs des températures caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau 4.1. Dans ce tableau, nous pouvons observer la variation de la température de transition vitreuse selon le type de polymère ainsi que de la température de déprotection des polymères.

Selon les données d'analyse DSC, les polymères analysés ont un comportement purement amorphe. La température de transition vitreuse (T_g) se manifeste juste avant la déprotection du polymère. Par conséquent, il est impossible de mettre en évidence la variation de capacité calorifique (C_p) pour les polymères ayant des compositions et des architectures variées.

Pendant l'analyse DSC, pour déterminer la nature de certains phénomènes, les polymères ont été soumis à des cycles de chauffage et de refroidissement dans une gamme de températures allant de -10 à $+300^\circ\text{C}$. La première transition qui se manifeste est la transition vitreuse (T_g) aux environs de 170 à 190°C . On peut remarquer sur le thermogramme qu'un phénomène endothermique à 200°C suit cette transition. Nous avons constaté la disparition de ce phénomène après la première chauffe. Ceci permet de confirmer qu'il s'agit bien d'une déprotection du polymère.

Réf.	Inimère (%) ¹	Composition (%) ¹			T_g^a ($^\circ\text{C}$)	$T_{d\text{onset}}^b$ ($^\circ\text{C}$)
		GBLMA	HAMA	MAMA		
AT10	-	50		50	168	214
AT7	-	50	20	30	189	224
AT5	5	47,5	-	47,5	177	221
AT6	10	45	-	45	171	189
AT12	5	48	19	29	187	206
AT19	10	45	18	27	183	191

¹Pourcentage fixé au début de la polymérisation, ^{a)}déterminée par DSC en mode modulé, ^{b)}température du début de dégradation déterminée par ATG .

Tableau 4.1 : Températures de transition vitreuse T_g et de début de dégradation $T_{d\text{onset}}$ des co- et ter-polymères présentant des taux d'inimère de 5 et 10%.

Selon les valeurs mesurées, la T_g et la T_{donset} des polymères diminuent avec le taux de branchement. La baisse de température de transition vitreuse dans le cas des polymères branchés s'explique par l'augmentation du volume libre des molécules, liée à la présence de nombreux bouts de chaînes [7].

On peut également constater une variation de la T_g en fonction de la composition des polymères. Une seule transition (transition vitreuse) est observée à une température de l'ordre de 170°C pour les copolymères et de 190°C pour les terpolymères. Cette variation peut être expliquée par les analyses thermiques des homopolymères (présentée dans le Chapitre 2, partie 3.3). La T_g la plus élevée des trois homopolymères correspond à celle du poly(HAMA). Elle se situe aux environs de 200°C. Ainsi, l'absence de monomère HAMA dans le copolymère diminue sa T_g de 20°C.

L'augmentation de la T_g dans le cas des copolymères branchés s'explique par la nature de l'inimère utilisé. En effet, il s'agit d'un dérivé du monomère HAMA. Nous rajoutons donc, à travers l'inimère, des unités d'adamantane, d'où une température de transition vitreuse élevée. De plus, dans le cas des polymères branchés, nous constatons que les valeurs de la T_g diminuent légèrement quand le taux d'inimère augmente. En effet, pour une masse moléculaire donnée, le volume libre généré par les bouts de chaîne est beaucoup plus important pour les polymères branchés que pour les polymères linéaires. Ceci crée une diminution de la T_g car les chaînes deviennent plus facilement mobiles [8].

De plus les analyses ATG confirment la même tendance : une diminution de la stabilité thermique des polymères avec l'augmentation du taux de branchement. Les polymères branchés contiennent plus de bouts de chaînes qui sont aussi plus accessibles, ce qui peut provoquer la déprotection anticipée des polymères branchés [9]. De plus, nous pouvons constater une variation des valeurs T_{donset} en fonction de la composition des polymères. Les études effectuées sur les homopolymères nous montraient une augmentation de la T_{donset} avec le taux de HAMA car ce dernier se déprotège après le MAMA et le GBLMA.

5.3 Conclusion

Les analyses thermiques de DSC et d'ATG ont été effectuées sur plusieurs polymères linéaires. Nous observons une augmentation de la T_g et de la $T_{d\ onset}$ avec la masse molaire des polymères. Nous avons aussi déterminé la température de transition vitreuse de seuil pour une application lithographique.

Une diminution de la stabilité thermique des polymères branchés est observée par rapport à leurs homologues linéaires. L'augmentation de la température de transition vitreuse ainsi qu'une amélioration de la stabilité thermique sont possibles grâce à une plus forte concentration en HAMA dans la composition finale du polymère. La baisse des valeurs T_g et $T_{d\ onset}$ est significative d'un point de vue de la caractérisation des polymères branchés mais elle est négligeable pour une application lithographique car ces valeurs restent dans la gamme de températures autorisées par le procédé.

6. Conclusion

Nos études systématiques relèvent l'effet de la structure moléculaire des polymères sur les performances lithographiques des résines photosensibles. Les polymères modèles linéaires ayant de faibles masses molaires et des indices de polymolécularité intermédiaires montrent une rugosité des motifs similaire aux résines commerciales. L'augmentation de la masse provoque un phénomène de non-ouverture des motifs et donc une perte significative de la sensibilité des résines. Selon nos études, cette inhibition de la sensibilité ne peut pas être reliée à la concentration en PAG ni à sa ségrégation mais elle est probablement à attribuer au rayon de giration des polymères. L'augmentation de la taille des polymères avec leur masse peut empêcher la pénétration du PAG pour la déprotection efficace du polymère et par conséquent sa solvation. De plus, les études complémentaires sur les comportements thermiques de ces polymères révèlent la présence d'une T_g de seuil que l'on peut corrélérer à ce phénomène de non-ouverture des motifs.

Les études sur les polymères branchés nous ont permis de démontrer l'influence de la composition du polymère sur ses performances lithographiques. Nous constatons une diminution des performances lithographiques des résines ayant un taux important de HAMA à cause de l'énergie d'activation élevée de ce monomère pendant la réaction de déprotection. Les analyses thermiques complémentaires par DSC et ATG confirment cette explication car elles montrent une augmentation de la température de transition vitreuse et de la température de déprotection pour les polymères contenant plus de HAMA.

Enfin, l'idée d'utiliser des architectures macromoléculaires branchées et photoclivables a pu être testée pour la première fois en lithographie dans le but de diminuer la rugosité des motifs. Les résines formulées à base des copolymères branchés synthétisés en présence d'Inimère-HAMA montrent une bonne sensibilité lithographique pour une capacité d'impression de motifs de 100nm ayant des valeurs de LER comparables aux résines commerciales. Néanmoins, le procédé lithographique nécessite une optimisation des conditions opératoires afin de pouvoir améliorer les valeurs de LER de ces nouveaux matériaux. Pour apporter une meilleure capacité de la déprotection des polymères branchés, il est possible d'envisager l'utilisation du monomère de type MAMA en tant qu'inimère.

L'utilisation des architectures branchées synthétisées par polymérisation contrôlée présente un fort potentiel en vue d'une synthèse des résines photosensibles. Ce type de polymérisation permet en effet d'améliorer le contrôle de la masse moléculaire, de l'indice de polymolécularité et de la composition en monomère sans oublier le contrôle du rayon de giration et du degré de branchement.

Références

- [1] A. Nakano, K. Okamoto, T. Kozawa, S. Tagawa. *Japan Journal of Applied Physics* **2004**, 43, 3981-3983.
- [2] S. Takechi, M. Takahashi, A. Kotachi, K. Nozaki, E. Yano, I. Hanyu. *Journal of Photopolymer Sci. and Tech.* **1996**, V 9, 475-488.
- [3] S. C. Fu, H. W. L., W. Y. Chou, L. A. Wang, K. H. Hsieh. *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 83(9), 1860-1869.
- [4] T. Ushirogouchi, K. Asakawa, N. Shida, T. Okino, S. Saito, Y. Funaki, A. Takaragi, K. Tsutsumi, T. Nkano. *Proc. SPIE* **2000**, 3999, 1147.
- [5] Y. Takebe, T. Sasaki, N. Shirota, O. Yokokoji. *Microelectronic Engineering* **2006**, V83, Is 4-9, 1091-1093
- [6] H. Momose, A. Yasuda, A. Ueda, T. Iseki, K. Ute, T. Nishimura, R. Nakagawa, T. Kitayama. *Proc. SPIE* **2007**, V 6519, 65192F.
- [7] Kitajyo, Y.; Kinugawa, Y.; Tamaki, M.; Kaga, H.; Kaneko, N.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2007**, 40, 9313-9321.
- [8] K.T. Powell, C. Cheng, and K.L. Wooley, *Macromolecules* **2007**, 40, 4509-4515.
- [9] Weizhong Yuan, Jinying Yuan, Sixun Zheng, Xiaoyin Hong. *Polymer* **2007**, V48, 2585-2594.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a principalement été consacré à la synthèse de résines photosensibles à 193nm. Le but de cette étude était de comprendre les mécanismes physico-chimiques conduisant à la rugosité des flancs des motifs imprimés. Cette rugosité a en effet une influence sur la réalisation des circuits intégrés et peut provenir des caractéristiques des polymères utilisés dans la formulation des résines photosensibles.

Le point de départ de cette thèse a été apporté par Rohm&Haas Electronics Materials, fabricant mondial des résines photosensibles. Ils nous ont communiqué un modèle de résine 193nm et nous ont fourni les trois monomères méthacryliques entrant dans la synthèse de ces résines : le GBLMA, le MAMA et le HAMA. Chaque monomère joue un rôle bien défini dans la formulation des résines photosensibles et la composition des polymères obtenus influence directement les performances lithographiques. Les premiers travaux ont donc consisté à étudier les réactivités de ces monomères modèles afin de comprendre la formation du système chimique considéré. Nous avons mis en évidence la présence d'une dérive en composition liée à une différence de réactivité des monomères dans des conditions classiques de polymérisation radicalaire. Cette dérive peut être corrigée par des conditions opératoires particulières, notamment l'ajout sélectif de monomères. Par ailleurs, nous pouvons constater que l'utilisation d'un agent de transfert a une influence sur la taille des macromolécules et, par conséquent, sur la composition finale du polymère. Ces résultats nous ont permis de synthétiser une large gamme de polymères modèles en termes de masses moléculaires et d'indice de polymolécularité en faisant varier les conditions opératoires. Bien que la composition moyenne des polymères synthétisés correspondait au modèle proposé, ceux-ci présentaient une hétérogénéité de composition intramoléculaire.

La polymérisation radicalaire contrôlée, présentée dans le troisième chapitre, offrait donc une solution à ce problème d'homogénéité des chaînes. En effet, grâce à cette voie de synthèse, toutes les chaînes de polymères croissent simultanément et incorporent à tout instant les mêmes fractions de co-monomères. De plus, les réactions de terminaison étant limitées, les chaînes de polymère synthétisées présentent une faible polymolécularité et une masse molaire contrôlée. Nous avons donc envisagé deux techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, la RAFT et l'ATRP, que nous avons adaptées à notre système chimique. Pour la RAFT, l'un

des agents de transfert synthétisés a montré une bonne efficacité de contrôle de la réaction et la présence de groupements hydroxyles dans sa structure chimique a permis d'envisager sa fonctionnalisation pour la synthèse de nouvelles architectures. Concernant l'ATRP, l'adaptation des conditions de synthèse nous a permis de contrôler correctement la masse moléculaire finale de nos polymères malgré la complexité du système chimique.

En outre, nous avons orienté nos études vers de nouvelles architectures, notamment l'architecture branchée. Ce type de structure n'avait encore jamais été développé en microlithographie et a offert de belles perspectives pour diminuer la rugosité des motifs car les polymères branchés étaient plus compacts que leurs homologues linéaires. La nature chimique d'un des monomères modèles, le HAMA, nous a même guidés vers une idée tout à fait originale : la synthèse de polymères branchés, et clivables durant le procédé lithographique, proposant une nouvelle solution au problème de rugosité. La caractérisation des polymères synthétisés a confirmé l'obtention de l'architecture branchée, présentant des propriétés physico-chimiques différentes (viscosité plus faible et compacité plus élevée) de celles des polymères linéaires.

Les études systématiques, ensuite réalisées sur les polymères synthétisés, ont révélé l'effet de leurs caractéristiques sur les performances lithographiques des résines photosensibles. Les terpolymères linéaires de masses molaires élevées ($M_n > 30 \text{ kg/mol}$) ont présenté des problèmes de solubilité, diminuant ainsi la sensibilité de la résine au procédé lithographique. Les terpolymères linéaires modèles de faibles masses molaires et d'indices de polymolécularité intermédiaires ($M_n = 5-10 \text{ kg/mol}$, $I_p = 1,5-2$) ont quant à eux montré une rugosité de motifs similaire à celle des résines commerciales. Par ailleurs, les résines à base de terpolymères branchés ne possèdent pas une sensibilité suffisante pour le procédé lithographique car nous pensons qu'ils contiennent trop de monomères de type HAMA. En revanche, les copolymères branchés ont montré une sensibilité permettant d'imprimer des motifs de 100nm, la rugosité restant toutefois identique à celle des résines commerciales. Cela montre l'importance de bien maîtriser la composition en monomères de la résine photosensible, et notamment celle du monomère HAMA, qui a révélé une énergie de déprotection trop élevée. Pour améliorer la rugosité des motifs, nous maintenons l'idée de synthétiser un polymère branché clivable mais dont l'inimère ne serait pas de type HAMA. Nous proposons plutôt d'utiliser un inimère de type MAMA car il est clivable et possède une énergie de déprotection plus faible.

Résumé

L'augmentation de la performance des circuits intégrés est assurée aujourd'hui par la diminution constante de leurs dimensions. En 2001 l'ITRS introduit la rugosité de ligne des motifs "Line Edge Roughness" liée à la miniaturisation des produits de nouvelle génération dans l'industrie microélectronique. Cette rugosité des motifs des résines photosensibles apparaît pendant le procédé microlithographique et sera transférée dans les transistors fabriqués en diminuant leur performance. L'objet de ce travail est de comprendre les mécanismes physico-chimiques induisant à la rugosité des motifs et optimiser la synthèse ainsi que la formulation des résines photosensibles pour diminuer la valeur de ce nouveau facteur.

Pour identifier et dévoiler les mécanismes physico-chimiques influençant le LER, nous avons étudié d'une part les résines positives commerciales et d'autre part, nous avons synthétisé de nouveaux polymères de différentes compositions chimiques, masses moléculaires, polymolécularités et architectures. Nous avons utilisé ces polymères pour la formulation des résines photosensibles modèles et déterminé les valeurs de LER de ces dernières.

D'après nos études nous avons montré l'effet de la masse moléculaire et de l'indice de polymolécularité sur la performance lithographique. Les polymères linaires modèles à faible masse moléculaire ou à polymolécularité intermédiaire montrent une rugosité des motifs similaire à celle des résines commerciales. Enfin, nous avons proposé une nouvelle approche qui doit permettre de diminuer la rugosité de motifs utilisant des architectures macromoléculaires branchées et photoclivables. Celles-ci présentent une sensibilité lithographique et la capacité d'imprimer les motifs de 100nm.

Mots-Clés : lithographie – résine photosensible – polymérisation radicalaire – structure macromoléculaire – rugosité des motifs

Abstract

Nowadays, the increasing performance of the integrated circuits is produced by the constant reduction of their dimensions. The "International Technology Roadmap for Semiconductors" is introduced in 2001 the "Line Edge Roughness" parameter depending on the miniaturization of the next generations components in the microelectronic industry. This patterns roughness appeared in microlithographic processes using a photosensitive resist and subsequent by transferring to the manufacturing of the transistor, their performance is decreasing. The objective of this work is to study the physical chemical mechanisms, inducing the LER, and optimize the synthesis and formulation of the photosensitive resists in order to reach acceptable values for this new parameter.

In order to identify and unveil the impact of the physical chemical mechanisms on the LER, we studied in parallel, commercial positive resists, and at the same time we synthesized new polymers, having various chemical compositions, molecular weights, polydispersity indexes and polymer architectures. We have used them to formulate model photosensitive resists and defined the values of LER.

According to our work, we identified the impact of the polymer molecular weight and the polydispersity on the lithographic performances. The low molecular weight and intermediate polydispersity of linear polymers showed a similar LER compared to the commercial photoresists. Finally, we have proposed a new approach to reduce the roughness of the patterns by using hyperbranched and photocleavables macromolecular architectures showing a good lithographic sensitivity and capability to 100 nm patterning.

Keywords: lithography – photoresist – radical polymerization – macromolecular structure – line edge roughness (LER)