



**THÈSE DE DOCTORAT**  
**DE L'UNIVERSITÉ PSL**

Préparée à l'ESPCI Paris

**Fondus de polymère en mouillage pseudo-partiel sur la silice :  
morphologie, structure et dynamique des films précurseurs**

Soutenue par

**Claire SCHUNE**

Le 24 Septembre 2020

École doctorale n°397

**Physique et Chimie des  
Matériaux**

Spécialité

**Physico-chimie**

Composition du jury :

**Mme Élise LORENCEAU**

Directrice de Recherche, Université Grenoble Alpes *Présidente*

**M. Jörg BASCHNAGEL**

Professeur, Université de Strasbourg *Rapporteur*

**M. Thierry ONDARÇUHU**

Directeur de Recherche, Université Toulouse III *Rapporteur*

**M. Pascal SILBERZAN**

Directeur de Recherche, Institut Curie *Examineur*

**Mme Émilie VERNEUIL**

Chargée de Recherche, ESPCI Paris *Directrice de thèse*

**M. François LEQUEUX**

Directeur de Recherche, ESPCI Paris *Co-directeur de thèse*

**Mme Hélène MONTES**

Professeur, ESPCI Paris *Co-directrice de thèse*



# Remerciements

Mes trois années de thèse furent certes parfois éprouvantes, mais ce sont pour moi surtout des années de grand bonheur et d'épanouissement. J'aimerais ici remercier tous ceux qui y ont contribué.

Du côté industriel, je tiens à remercier Thomas Chaussée et Laurent Guy, pour m'avoir fait confiance dès le début de cette belle aventure, pour nos discussions riches et régulières, et votre enthousiasme pour ce projet.

Du côté académique, j'ai eu la chance d'être encadrée par trois directeurs de thèse : François Lequeux, Hélène Montes et Émilie Verneuil. Un grand grand merci pour tout ce que vous m'avez apporté pendant ces trois ans, tant sur le plan scientifique qu'humain. Merci pour votre grande pédagogie, votre disponibilité, votre écoute, votre soutien et tous vos conseils avisés. Merci également pour votre dynamisme et votre enthousiasme communicatif. Quel plaisir de travailler à vos côtés pendant ces trois ans !

Merci aussi à tous les membres de mon jury de thèse, Jörg Baschnagel, Élise Lorenceau, Thierry Ondarçuhu et Pascal Silberzan d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Merci pour votre lecture attentive et l'intérêt que vous y avez porté. Un merci tout particulier à Élise, avec qui j'ai eu la chance de travailler lors de mon stage de master, et qui a confirmé mon envie de poursuivre en thèse !

Une partie des polymères utilisés dans cette étude a été obtenue grâce à une collaboration avec le groupe de Hans-Jürgen Butt au *Max-Planck Institute for Polymer Research*. Merci à Jürgen Thiel pour la synthèse des polymères.

Merci également à Albert Johner pour toutes les discussions théoriques que l'on a pu avoir sur mes résultats.

Je voudrais aussi remercier Bruno Bresson et Christian Fretigny pour leur expertise AFM. Merci en particulier à Bruno pour toutes ces heures passées ensemble à l'AFM, égayées par nos discussions animées ! Merci également à Mohamed Hanafi pour son aide

pour la caractérisation des fondus de polymère, et Laurence Talini pour les mesures de tensions interfaciales sur le montage de fluctuations de surface. Merci aussi à Maxime Sorriaux, qui est venu faire un stage de quelques mois avec nous.

Plus largement, je tiens à remercier l'ensemble des membres du laboratoire SIMM pour les discussions que l'on a pu avoir, qu'elles soient scientifiques ou non. Il y a au laboratoire une ambiance exceptionnelle entre les doctorants et post-doctorants, ce qui rend le cadre de travail extrêmement agréable. Merci notamment à tous mes co-bureaux, Julien, Jennifer, Sandrine, Clément, Clara et Jiangzhu pour ces moments passés ensemble. Merci également aux fiers représentants de l'escalier C, Julie, Paul, Christophe, Pierre et Louis, ainsi qu'aux copains de l'escalier H, Gaëlle, Guillaume, Mélanie, Valentine, Raphaëlle, Franz, Nassim, Gaétan, Miléna, Pascal, Lola... Merci aussi aux membres de coeur du laboratoire, Julien C. et Jennifer D. Nos déjeuners, goûters, weekends et soirées endiablées à l'Antidote resteront précieusement gravés dans ma mémoire. J'ai beaucoup de chance de vous avoir rencontrés, et quel bonheur de savoir qu'en plus ça va durer !

Un grand merci également à mes copains d'école d'ingé, Élodie, Adrien, Nico, Marion, Antoine, Rémi, Kévin, Tiphaine, Nicolas et Émeline, pour nos aventures passées et toutes celles à venir !

A mes copines d'enfance, Caroline, Floriane et Marion, merci pour votre soutien sans faille depuis maintenant près de 23 ans, et pour tout ce bonheur d'être à vos côtés.

Pour finir, un grand merci à toute ma famille. Merci pour tout ce que vous m'apportez, votre soutien, votre écoute et votre amour. Manu, merci à toi d'être à mes côtés depuis le début de cette aventure de thèse. Merci pour tout le bonheur que tu m'apportes au quotidien, pour j'en suis sûre encore de très nombreuses années !

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>3</b>
1.1 Mouillage . . . . .	3
1.1.1 Équilibre d'une goutte sur une surface solide . . . . .	3
1.1.2 Dynamique d'étalement d'une goutte . . . . .	4
1.1.3 Mouillage et interactions à longues portées . . . . .	5
1.2 Films précurseurs dans le cas du mouillage total . . . . .	8
1.2.1 Prédictions théoriques . . . . .	8
a) Épaisseur d'équilibre . . . . .	8
b) Profil et dynamique d'étalement des films précurseurs . . . . .	9
c) Cas particulier des films précurseurs d'épaisseur submoléculaire . . . . .	12
1.2.2 Observations expérimentales . . . . .	14
1.3 Films précurseurs dans le cas du mouillage pseudo-partiel . . . . .	20
1.3.1 Prédictions théoriques . . . . .	20
1.3.2 Observations expérimentales . . . . .	21
1.4 Objectifs de la thèse . . . . .	24
<b>2 Observation des films précurseurs</b>	<b>27</b>
2.1 Système d'étude . . . . .	27
2.1.1 Surfaces . . . . .	27
2.1.2 Dispositif expérimental . . . . .	28
2.1.3 Polymères . . . . .	29
2.2 Mesure des épaisseurs de films par ellipsométrie . . . . .	30
2.2.1 Dispositif . . . . .	30
2.2.2 Principe de l'ellipsométrie à annulation . . . . .	31
2.2.3 Bruit des mesures . . . . .	32
2.2.4 Cartographies d'épaisseur . . . . .	34
2.3 Validation des épaisseurs par une méthode non-optique . . . . .	36
2.3.1 Principe . . . . .	36

## TABLE DES MATIÈRES

2.3.2	Effet de la température sur le film précurseur de polystyrène . . . . .	37
2.3.3	Comparaison des épaisseurs obtenues par AFM et ellipsométrie . . . . .	39
<b>3</b>	<b>Étude du film primaire</b>	<b>45</b>
3.1	Structure du film primaire . . . . .	45
3.2	Détermination du coefficient de diffusion des chaînes . . . . .	49
3.2.1	Expression théorique . . . . .	49
3.2.2	Effet temporel . . . . .	51
3.3	Cas d'une goutte de faible volume . . . . .	54
3.4	Diffusion des chaînes de PBd sur la surface . . . . .	56
3.5	Effet de la longueur des chaînes et de la température sur le coefficient de diffusion . . . . .	58
3.6	Cadre théorique : frottement des chaînes sur la surface . . . . .	59
3.7	Les chaînes de PBd diffusent selon un mécanisme de Rouse . . . . .	61
3.8	Effet de la conformation des chaînes : PBd 1,4 vs PBd 1,2 . . . . .	65
3.9	Fonctionnalisation des chaînes par un groupement OH . . . . .	66
3.10	Effet de l'humidité relative pour les polymères fonctionnalisés . . . . .	70
3.11	Cas du polystyrène . . . . .	71
3.12	Un bref résumé sur le film primaire . . . . .	77
<b>4</b>	<b>Du film primaire au film secondaire</b>	<b>81</b>
4.1	Structure et morphologie du film secondaire . . . . .	81
4.1.1	$h_2$ existe avec ou sans fonctionnalisation du polymère . . . . .	82
4.1.2	$h_2$ ne dépend pas du rayon de la goutte . . . . .	84
4.1.3	$h_2$ est une épaisseur d'équilibre . . . . .	84
4.1.4	$h_2$ ne dépend pas de la température . . . . .	86
4.1.5	$h_2$ ne dépend pas du passage de la surface à l'UV-Ozone . . . . .	86
4.1.6	$h_2$ ne dépend pas de l'humidité relative ou de la présence d'isopropanol . . . . .	86
4.1.7	$h_2$ ne dépend pas du signe des interactions de van der Waals . . . . .	87
4.1.8	$h_2$ dépend de la longueur des chaînes . . . . .	90
4.2	Le film secondaire n'est pas d'origine capillaire . . . . .	91
4.3	Dynamique du film secondaire . . . . .	94
4.3.1	Détermination du coefficient de diffusion des chaînes . . . . .	94
4.3.2	Influence de la fonctionnalisation et de la longueur des chaînes . . . . .	95
4.3.3	Influence de la physico-chimie du système . . . . .	97
4.4	Discussion . . . . .	101
4.4.1	Dynamique . . . . .	101
4.4.2	Statique : épaisseur d'équilibre $h_2$ . . . . .	109
4.4.3	De la nécessité de redéfinir un cadre pour le mouillage pseudo-partiel . . . . .	110
4.5	Un bref résumé sur le film secondaire . . . . .	113

<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>115</b>
<b>A Humidité relative dans la cellule</b>	<b>119</b>
<b>B Caractérisation des polymères</b>	<b>121</b>
B.1 Indice de polydispersité, conformation, température de transition vitreuse et viscosité . . . . .	121
B.2 Masse molaire entre enchevêtrements, longueur de Kuhn, masse molaire d'un segment de Kuhn et tension interfaciale . . . . .	122
B.3 Indice de réfraction, permittivité, constantes de Hamaker . . . . .	122
<b>C Cartographies d'épaisseur en ellipsométrie</b>	<b>127</b>
C.1 Ellipsométrie à annulation : calcul . . . . .	127
C.2 Réflexion sur un milieu stratifié . . . . .	128
C.2.1 Milieu stratifié à 3 couches . . . . .	128
C.2.2 Milieu stratifié à 4 couches . . . . .	129
<b>D Présence d'eau sur la surface</b>	<b>133</b>
<b>E Milieu effectif moyen et modèle ellipsométrique</b>	<b>135</b>
<b>F Moyenne des données</b>	<b>137</b>
<b>G Équation de lubrification dans un film de mouillage</b>	<b>141</b>
<b>H Extraction de <math>D</math> à partir de la longueur du film</b>	<b>143</b>
<b>I Terme capillaire vs terme diffusif</b>	<b>147</b>
<b>J Coefficient de diffusion dans le film secondaire</b>	<b>151</b>
J.1 Intervalles de temps $\Delta t$ considérés . . . . .	151
J.2 Lien entre la morphologie du film et l'allure de $D(h)$ . . . . .	151
J.3 Raccord entre le film secondaire et la goutte . . . . .	153
<b>K Film précurseur aux temps longs</b>	<b>155</b>
K.1 Déstabilisation du film précurseur . . . . .	155
K.2 Origine de la déstabilisation . . . . .	157
<b>Bibliographie</b>	<b>161</b>

## TABLE DES MATIÈRES



# Introduction

Des silices amorphes de précipitation sont produites par Solvay Silica, et sont notamment utilisées dans l'industrie pneumatique afin de renforcer la gomme, diminuer la résistance au roulement ou encore augmenter l'adhérence à la route [43, 78, 94]. Au cours du procédé industriel, des agrégats de silice poreux de taille typiquement micrométrique sont dispersés dans une matrice de polymères. La réussite technologique de cette silice réside dans sa capacité à se disperser finement au cours de l'étape de mélange. Il apparaît alors nécessaire de mieux comprendre et caractériser les interactions entre les polymères et la silice pour optimiser ce procédé.

Afin de sonder les interactions polymère/silice en jeu, nous proposons ici une approche originale, basée sur l'étude de la dynamique du mouillage de la silice par des fondus de polymère. Les microperles de silice ayant une rugosité et une porosité de taille caractéristique comprise entre 1 et 100 nm (Figure 0.1), nous nous intéresserons à l'étude du

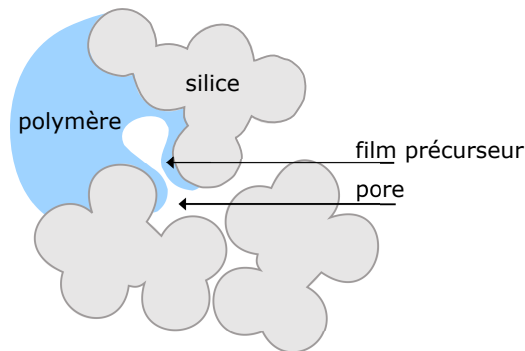


Fig. 0.1 Schéma de l'imbibition d'un agrégat de silice par un fondu de polymère.

mouillage de la silice par les chaînes de polymère à l'échelle nanométrique, pour appréhender notamment le phénomène d'imprégnation des porosités par le polymère. Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de la thèse de Marc Yonger, soutenue fin 2016 [142].

Mesurer la dynamique de mouillage à l'échelle nanométrique requiert de travailler avec des surfaces extrêmement planes. Nous utilisons donc des wafers de silicium oxydés, car ceux-ci ont une rugosité de surface sous 0.5 nm. Tout comme la silice produite par Solvay, ces surfaces sont de haute énergie, c'est-à-dire que lorsqu'un liquide y est déposé il couvre spontanément la totalité de la surface. Lorsque l'on dépose une goutte de fondu de polymère sur un tel substrat, il se développe alors au-devant de la goutte un film de

## INTRODUCTION

mouillage d'épaisseur typiquement nanométrique, appelé film précurseur. Ceci est illustré Figure 0.2.

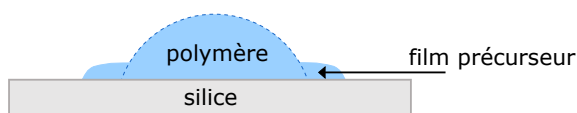


Fig. 0.2 Schéma de l'étalement d'une goutte sur une surface haute énergie.

Les films précurseurs ont été mis en évidence il y a plus d'un siècle dans la littérature [60]. Néanmoins, ils n'ont été précisément imagés que depuis une trentaine d'années, et les études existantes se concentrent principalement sur des liquides moins polarisables que la silice : des huiles silicone, et des polymères fluorés utilisés comme lubrifiants pour les disques durs. Par ailleurs, peu d'informations sur les interactions polymère/substrat en jeu sont extraites dans ces études.

Nous proposons dans ce qui suit de nous intéresser à la morphologie et à la dynamique de films précurseurs de polymères plus polarisables que la silice, et couramment utilisés dans l'industrie pneumatique : le polybutadiène, le polystyrène et le polyisoprène. D'un point de vue purement académique, notre système d'étude est nouveau, et nous montrerons qu'il est particulièrement riche puisqu'il permet de sonder de manière robuste et quantitative les interactions polymère/silice, à l'échelle des segments constituant les chaînes de polymère.

Le manuscrit est constitué comme suit. Nous commencerons dans un premier chapitre par revenir sur la littérature existante relative aux films précurseurs, et inscrire notre travail dans ce cadre. Nous démontrerons ensuite au Chapitre 2 que l'utilisation de la microscopie ellipsométrique nous permet de mesurer avec une grande précision les profils spatio-temporels des films précurseurs. Le Chapitre 3 se concentrera sur l'étude des films précurseurs d'épaisseur submoléculaire, et nous montrerons que leur dynamique peut être quantitativement reliée aux frottements entre les segments de polymère et la surface. Enfin, le Chapitre 4 sera consacré à l'étude des films denses de plus grande épaisseur. Nous mettrons en évidence la nécessité de redéfinir un cadre théorique plus complet que celui existant actuellement dans la littérature pour l'étude des films précurseurs.

# Chapitre 1

## État de l'art

### 1.1 Mouillage

#### 1.1.1 Équilibre d'une goutte sur une surface solide

Considérons une goutte d'un liquide non volatil, déposée sur une surface dans l'air. La goutte est supposée suffisamment petite devant la longueur capillaire pour que les effets liés à la gravité puissent être négligés, et sans gradient de tension de surface. Après son dépôt, la goutte va s'étaler sur la surface jusqu'à atteindre sa position d'équilibre, caractérisée par un angle de contact  $\theta$ . Dans le cas de l'eau, si  $\theta > 90^\circ$  la surface est dite hydrophobe. A l'inverse, elle est dite hydrophile. Ceci est illustré sur la Figure 1.1. Plus généralement, l'affinité d'un liquide pour une surface se traduit grâce au paramètre

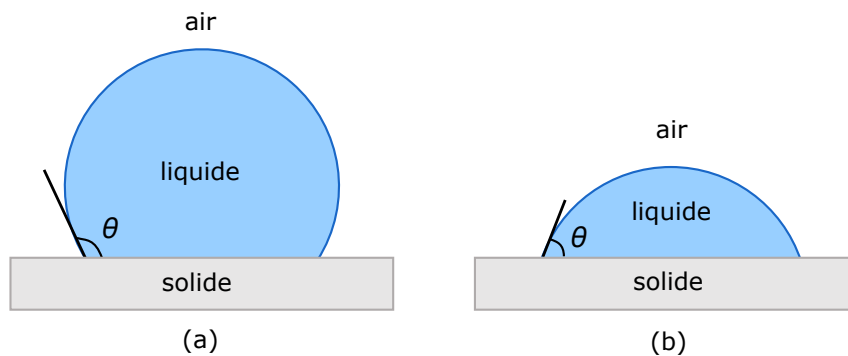


Fig. 1.1 (a) Goutte de liquide sur une surface solide avec un angle de contact  $\theta > 90^\circ$ . (b)  $\theta < 90^\circ$ .

d'étalement  $\mathcal{S}$ , présenté Équation 1.1, et défini comme la différence d'énergie surfacique entre un substrat sec et un substrat recouvert de liquide [42] :

$$\mathcal{S} = \gamma_{SV} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (1.1)$$

avec  $\gamma_{SV}$ ,  $\gamma_{SL}$  et  $\gamma$  les tensions interfaciales solide/air, solide/liquide et liquide/air, respectivement. Plus  $\mathcal{S}$ , est grand, plus l'affinité entre le liquide et le substrat est importante.

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

Un paramètre d'étalement négatif correspond alors à un mouillage partiel. Dans ce cas, l'angle de contact à l'équilibre est non nul et une relation géométrique entre l'angle de contact  $\theta$  et les tensions interfaciales peut être déduite, comme le montre la Figure 1.2. C'est la relation d'Young, qui est explicitée Équation 1.2.

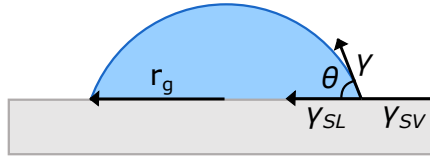


Fig. 1.2 La relation d'Young donnée Équation 1.2 précise le lien entre les tensions interfaciales en jeu et l'angle de contact  $\theta$ .

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma} \quad (1.2)$$

Sa réécriture en fonction du paramètre d'étalement est présentée Équation 1.3.

$$\mathcal{S} = \gamma(\cos(\theta) - 1) \quad (1.3)$$

En revanche, lorsque  $\mathcal{S} > 0$ , le liquide peut s'étaler complètement sur la surface et l'angle de contact à l'équilibre peut être nul. Cette situation est appelée mouillage total, et nous allons nous y intéresser dans ce qui suit.

### 1.1.2 Dynamique d'étalement d'une goutte

Dans le cas du mouillage total ( $\mathcal{S} > 0$ ), la dynamique d'étalement de la goutte, et plus particulièrement l'évolution temporelle de son rayon et de son angle de contact, a été largement étudiée. Expérimentalement, il a été montré que l'angle de contact suit une loi d'évolution universelle dite loi de Tanner, donnée par l'Équation 1.4 [131].

$$\theta \sim t^{-3/10} \quad (1.4)$$

L'évolution du rayon de la goutte  $r_g$  est quant à elle donnée Équation 1.5.

$$r_g \sim t^{1/10} \quad (1.5)$$

Il peut paraître étonnant de prime abord que la dynamique d'étalement de la goutte soit indépendante du paramètre d'étalement. Cela s'explique en fait par la présence d'un film de mouillage, d'épaisseur typiquement nanométrique et appelé film précurseur, qui s'étend en aval de la goutte car l'affinité entre le solide et le liquide est importante. Ceci est illustré Figure 1.3(b). La force motrice de l'étalement de la goutte est alors la somme des forces capillaires au coin de la goutte, s'écrivant  $-\gamma_{SL} - \gamma\cos(\theta)$ , et au niveau du film, s'écrivant  $\gamma_{SL} + \gamma$ . Finalement, les termes en  $\gamma_{SL}$  se simplifient et la force motrice globale

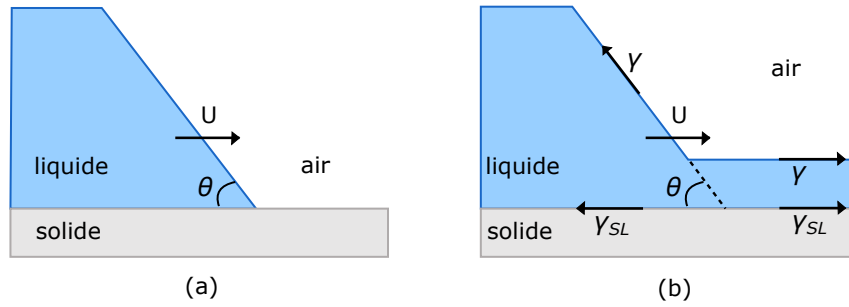


Fig. 1.3 Schéma de la ligne de contact d'une goutte, avançant à une vitesse  $U$ .

s'écrit simplement  $F_\gamma = \gamma(1 - \cos(\theta))$ . Ce terme moteur est dissipé au niveau de la ligne de contact et plusieurs mécanismes de dissipation ont été envisagés. Dans le cas d'une goutte raccordée à un film précurseur, la dissipation hydrodynamique semble la plus appropriée. Dans ce cas, une force visqueuse  $F_\eta$  s'oppose à l'avancée de la goutte. Dans l'hypothèse de lubrification, valide pour de petits angles de contact, celle-ci est proportionnelle à  $\eta U/\theta$ . On obtient finalement la loi de Cox-Voinov en équilibrant les énergies associées aux termes moteur  $F_\gamma$  et dissipatif  $F_\eta$  en compétition [33, 139]. Elle est donnée Équation 1.6.

$$U \propto \theta^3 \frac{\gamma}{\eta} \quad (1.6)$$

En utilisant le fait que la vitesse d'avancée de la ligne de contact s'écrit  $U = dr_g/dt$  et que dans la limite des petits angles le volume de la goutte est  $V_g \sim r_g^3 \theta$ , on retrouve les Équations 1.4 et 1.5.

Nous allons revenir dans ce qui suit sur la notion de film précurseur, présent lorsque le paramètre d'étalement est positif.

### 1.1.3 Mouillage et interactions à longues portées

Le raisonnement établi ci-avant ne tient pas compte d'éventuelles interactions à longue portée entre les molécules. Généralement celles-ci peuvent être de deux types : de van der Waals ou électrostatiques. Dans notre cas les interactions de van der Waals sont dominantes, et ont une portée  $a_P$  de l'ordre de la centaine de nanomètres. Dans le vide, deux molécules interagissent l'une avec l'autre via un potentiel d'interaction en  $1/r^6$ , donné Équation 1.7 :

$$V \sim -\alpha_1 \alpha_2 \frac{1}{r^6} \quad (1.7)$$

avec  $r$  la distance entre deux molécules et  $\alpha_i$  leurs polarisabilités. Considérons maintenant un film de liquide d'épaisseur  $h$  sur une surface, en contact avec de l'air – voir Figure 1.4. L'énergie de van der Waals associée à ce système peut être modélisée en supposant que les interactions dipolaires sont additives [42, 69]. Elle est présentée Équation 1.8, pour des

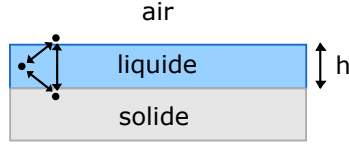


Fig. 1.4 *Film liquide d'épaisseur  $h$  au contact de l'air sur une surface solide.*

épaisseurs plus grandes qu'une taille moléculaire  $d$  et plus petites que  $a_P$ .

$$E_{vdW}(h) = \frac{-A}{12\pi h^2} \quad \text{avec } d < h < a_P \quad (1.8)$$

La constante de Hamaker  $A$  dépend des polarisabilités du liquide  $\alpha_L$ , du solide  $\alpha_S$  et de l'air  $\alpha_{air} \simeq 0$ , et est explicitée Équation 1.9.

$$A \propto \pi^2(\alpha_{air} - \alpha_L)(\alpha_S - \alpha_L) \quad (1.9)$$

La théorie de Lifshitz [69] permet de prédire la valeur de la constante de Hamaker à partir de paramètres macroscopiques : les permittivités relatives  $\epsilon_i$  et les indices de réfraction des matériaux  $n_i$ . Elle est donnée Équation 1.10.

$$A = \frac{3}{4}k_B T \left( \frac{\epsilon_{air} - \epsilon_L}{\epsilon_{air} + \epsilon_L} \right) \left( \frac{\epsilon_S - \epsilon_L}{\epsilon_S + \epsilon_L} \right) + \frac{3h_p \nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_{air}^2 - n_L^2)(n_S^2 - n_L^2)}{\sqrt{(n_{air}^2 + n_L^2)(n_S^2 + n_L^2)} \left( \sqrt{n_{air}^2 + n_L^2} + \sqrt{n_S^2 + n_L^2} \right)} \quad (1.10)$$

La constante de Planck est notée  $h_p$  et  $\nu_e$  est la fréquence d'adsorption, valant autour de  $2.10^{15}$  rad/s [69]. Dans le cas de fondus de polymère s'étalant sur de la silice, le premier terme est négligeable comparé au second. Nous l'omettrons donc. Par ailleurs, dans un milieu de permittivité magnétique nulle ( $\mu_r = 0$ ), on a  $\epsilon_i = n_i^2$ . Finalement, il est possible de prévoir le signe de la constante de Hamaker uniquement à partir des indices de réfraction du liquide et du solide.

A partir de l'énergie de van der Waals, il est possible de définir une pression appelée pression de disjonction et notée  $\Pi(h)$ , correspondant à la pression à fournir au film pour annuler celle exercée par les interfaces afin de maintenir son épaisseur  $h$ . Elle est présentée Équation 1.11.

$$\Pi(h) = -\frac{dE_{vdW}}{dh} = \frac{-A}{6\pi h^3} \quad \text{avec } d < h < a_P \quad (1.11)$$

Lorsque  $A < 0$ , la pression de disjonction à fournir est positive. Celle qui s'exerce entre les interfaces est donc négative : les interfaces se repoussent. Lorsque la polarisabilité du solide est plus importante que celle du liquide, les interactions de van der Waals sont répulsives et tendent donc à stabiliser le film de liquide. A contrario, lorsque  $A > 0$  les interactions de van der Waals sont attractives, les interfaces s'attirent et le film s'amincit. Finalement, selon le signe de la constante de Hamaker, un film sera ou non stabilisé par les interactions de van der Waals. Notons que dans le cas d'un substrat composé de plusieurs couches, comme c'est par exemple le cas pour un wafer de silicium qui possède toujours une couche

superficielle d'oxyde  $\text{SiO}_2$  sur du silicium, l'Équation 1.8 est modifiée et devient [118] :

$$E_{vdW}(h) = \frac{-A_{\text{SiO}_2}}{12\pi h^2} + \frac{A_{\text{SiO}_2} - A_{\text{Si}}}{12\pi(h + e_{\text{SiO}_2})^2} \quad \text{avec } d < h < a_P \quad (1.12)$$

où  $e_{\text{SiO}_2}$  est l'épaisseur de la couche d'oxyde, et  $A_{\text{SiO}_2}$  et  $A_{\text{Si}}$  sont les constantes de Hamaker air/liquide/silice et air/liquide/silicium, respectivement. La Figure 1.5 présente le tracé de l'Équation 1.12 pour différentes valeurs de l'épaisseur de la couche d'oxyde  $e_{\text{SiO}_2}$ , dans le cas d'un polymère plus polarisable que la silice mais moins que le silicium. Pour des

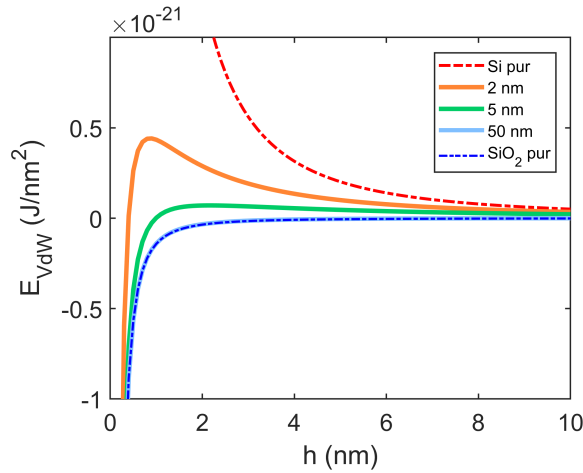


Fig. 1.5 Énergie de van der Waals calculée à partir de l'Équation 1.12 pour des films de polybutadiène sur un substrat composé de Si pur, de différentes épaisseurs de couche d'oxyde et de  $\text{SiO}_2$  pur.

épaisseurs de silice intermédiaires, les interactions de van der Waals sont attractives pour les faibles épaisseurs de film  $h$  et répulsives aux plus grandes épaisseurs. Le Tableau B.3 de l'Annexe B donne les valeurs des constantes de Hamaker sur de la silice et du silicium pour différents polymères.

Brochard-Wyart et de Gennes avancent que la prise en compte des interactions longue portée de van der Waals permet de distinguer deux sous-cas de mouillage lorsque  $\mathcal{S} > 0$  [19, 38, 42]. Le mouillage total, évoqué précédemment, correspond à  $A < 0$  : la goutte s'étale sur la surface, un film précurseur stabilisé pousse autour, peut gonfler, et la goutte s'y vide progressivement jusqu'à ne former qu'une galette d'épaisseur  $e_g$ . L'angle de contact de la goutte est donc nul à l'équilibre – voir Figure 1.6. En revanche, lorsque  $A > 0$ , le

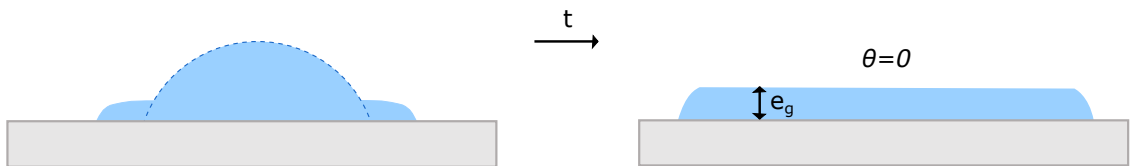


Fig. 1.6 Schéma de l'étalement d'une goutte de liquide en mouillage total sur une surface.

liquide est dit en condition de mouillage pseudo-partiel sur la surface : les interactions de

van der Waals attractives agissant au coin de la goutte ont pour conséquence l'apparition d'un angle d'équilibre non nul. Un film précurseur pousse également en aval de la goutte du fait de la grande affinité entre le liquide et le solide. Ceci est illustré Figure 1.7. Nous

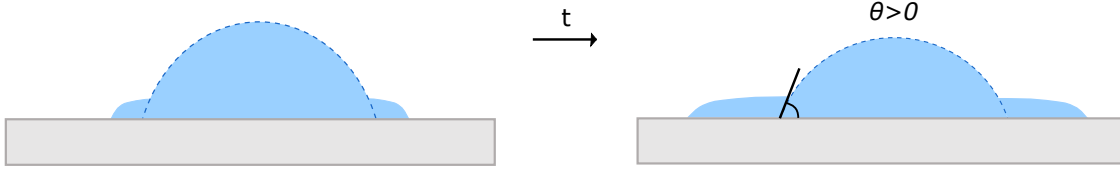


Fig. 1.7 Schéma de l'étalement d'une goutte de liquide en mouillage pseudo-partiel sur une surface.

verrons par la suite que la différenciation du mouillage total et du mouillage pseudo-partiel par les seules interactions de van der Waals ne permet pas de décrire la réalité expérimentale.

Depuis sa première mise en évidence expérimentale au début du vingtième siècle, le film précurseur a été l'objet de nombreuses études, aussi bien théoriques qu'expérimentales. Nous proposons dans ce qui suit d'en exposer les faits principaux, afin de mieux contextualiser notre étude.

## 1.2 Films précurseurs dans le cas du mouillage total

### 1.2.1 Prédiction théoriques

#### a) Épaisseur d'équilibre

Commençons par revenir sur les études théoriques portant sur le film précurseur d'un liquide en mouillage total. L'angle de contact à l'équilibre  $\theta$  est nul : aux temps longs une galette de surface se forme, entourée par la surface solide nue. Brochard-Wyart *et al.* [19] ont proposé une théorie prédisant l'épaisseur d'équilibre  $e_g$  de cette galette sur une surface supposée infiniment grande, en ne considérant que les interactions de van der Waals  $E_{vdW}$ . L'énergie libre surfacique totale du système est donnée par l'Équation 1.13.

$$\mathcal{F} = E_{vdW} \quad (1.13)$$

La forme des interactions de van der Waals présentée Équation 1.8 n'étant valable qu'au dessus d'une épaisseur de coupure  $d$  de l'ordre d'une épaisseur moléculaire, cette description doit être complétée aux plus basses épaisseurs. Nous savons que lorsque  $h = 0$ , le film n'existe plus. Par conséquent, l'énergie libre totale en  $h = 0$  correspond à l'énergie nécessaire pour arracher la dernière couche de molécules, soit  $\mathcal{S}$ . Il est important de noter que le profil exact du raccord de l'énergie du film entre entre  $h = 0$  et  $h = d$  n'est pas connu – voir Figure 1.8. Finalement, en utilisant le fait que le volume de liquide reste constant



## 1.2. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE TOTAL

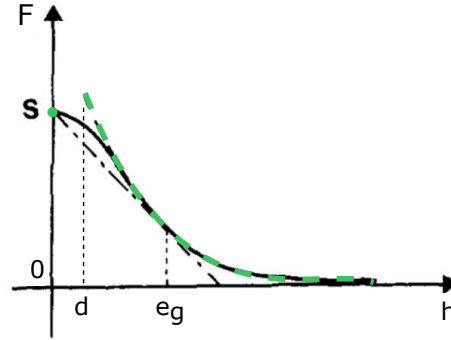


Fig. 1.8 Tracé qualitatif de l'énergie libre surfacique  $\mathcal{F}$  (en noir) en fonction de l'épaisseur du film lorsque  $A < 0$ . La courbe en pointillés verts correspond au terme de van der Waals, ici répulsif. La valeur de  $\mathcal{F}$  en  $h = 0$  vaut  $\mathcal{S}$ . Une forme de raccord aux très faibles épaisseurs entre  $h = 0$  et  $h = d$  est proposée. Figure adaptée de [19].

et que l'intégralité de ce volume se trouve dans la galette, ils arrivent à l'Équation 1.14.

$$\mathcal{S} = E_{vdW}(h) + \Pi(h)h \quad (1.14)$$

La minimisation de l'énergie libre du système nous renseigne sur la ou les épaisseurs d'équilibre possibles, et cela correspond graphiquement aux points dont la tangente à la courbe intercepte l'axe des ordonnées en  $\mathcal{F} = \mathcal{S}$ , comme indiqué Figure 1.8. Ils obtiennent finalement pour l'épaisseur d'équilibre  $e_g$  de la galette :

$$e_g = \sqrt{\frac{|A|}{4\pi\mathcal{S}}} \quad (1.15)$$

Cette épaisseur d'équilibre présentée Équation 1.15 est d'autant plus petite que  $\mathcal{S}$  est grand : plus la surface est de haute énergie, plus il est favorable pour le liquide de la recouvrir. Par ailleurs, comme les interactions de van der Waals sont répulsives, elles tendent à épaissir le film.

### b) Profil et dynamique d'étalement des films précurseurs

Intéressons-nous maintenant aux études théoriques concernant la morphologie et la dynamique d'étalement des films précurseurs. Ces travaux essayent notamment de prédire l'équation spatio-temporelle  $h(x, t)$  du profil d'épaisseur d'un film précurseur d'un liquide totalement mouillant sur une surface plane, comme représenté Figure 1.9.

Joanny et de Gennes proposent un terme moteur pour l'étalement proportionnel au gradient de pression de disjonction dans le film, et un terme de dissipation dominée par les frottements visqueux dans le film [71, 105]. Les films sont supposés d'épaisseur suffisamment grande pour que la théorie hydrodynamique puisse s'appliquer – typiquement au moins quelques nanomètres. Ils se placent par ailleurs dans l'hypothèse de lubrification, et

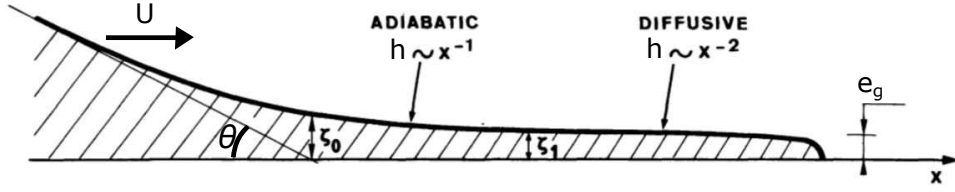


Fig. 1.9 Profil d'épaisseur d'un film précurseur d'un liquide en mouillage total sur une surface solide. Deux parties sont distinguées : une partie dite "adiabatique" proche de la goutte, et une partie dite "diffusive". Figure adaptée de [71].

supposent qu'il n'y a pas de glissement à la paroi solide. La vitesse d'avancée du coin de la goutte est notée  $U$ . Dans ce cas, l'équation décrivant la dynamique du film est :

$$\eta U = -\frac{\partial P}{\partial x} \frac{h^2}{3} \quad (1.16)$$

Elle est redémontrée en Annexe G. Le terme de pression  $P$  de l'Équation 1.16 comprend deux termes : un terme capillaire, donné par  $-\gamma\mathcal{C}$  avec  $\mathcal{C}$  la courbure du film, et un terme lié à la pression de disjonction  $-\Pi(h)$ . Les effets de courbure sont négligés dans cette étude, si bien qu'ils s'affranchissent du terme capillaire. A cela, se rajoute une équation de conservation de la matière, donnée Équation 1.17.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}(hU) \quad (1.17)$$

Deux parties sont alors distinguées dans le film précurseur. La première se situe proche de la ligne de contact apparente de la goutte, qui avance avec une vitesse  $U$ , et sa dynamique est influencée par celle de la goutte. La seconde se situe à l'autre extrémité du film précurseur – voir Figure 1.9.

Commençons par discuter de la première partie. L'hypothèse faite par Joanny et de Gennes est que la vitesse  $U$  d'avancée du coin de la goutte est constante ou varie très peu dans le temps. Le profil du film est supposé atteindre sa forme stationnaire rapidement devant le temps d'avancée typique de la goutte. Cette portion de film est appelée « adiabatique ». Dans ce cas, l'Équation 1.16 se transforme en l'Équation 1.18.

$$\eta U = \frac{\partial \Pi}{\partial x} \frac{h^2}{3} = \text{cste} \quad (1.18)$$

Finalement, comme  $\Pi(h) \sim -A/h^{-3}$ , on obtient que l'abscisse  $x$  et l'épaisseur  $h(x)$  vérifient :  $x \sim -A/(\eta h U)$ . Par conséquent, dans la zone proche de la goutte l'épaisseur du film précurseur évolue en  $h \sim 1/x$ .

Suffisamment loin de la ligne de contact apparente, l'effet de la vitesse  $U$  ne se fait plus sentir sur la dynamique du film précurseur. Les Équations 1.16 et 1.17 conduisent à

## 1.2. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE TOTAL

l'équation de diffusion suivante :

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right) \quad (1.19)$$

avec un coefficient de diffusion  $D(h)$  donné par l'Équation 1.20.

$$D(h) = -\frac{h^3}{3\eta} \frac{\partial \Pi}{\partial h} \quad (1.20)$$

Il apparaît alors avec l'Équation 1.19 que  $x^2 \sim D(h)t$ . L'épaisseur du film évolue donc en  $h \sim 1/x^2$ , et sa longueur en  $x \sim \sqrt{t}$ . Joanny et de Gennes appellent cette partie « film diffusif ». Notons que les épaisseurs de films sont dans ce modèle bornées par l'épaisseur  $e_g$  de la galette, définie à la section précédente.

Considérons maintenant que le liquide déposé est un fondu de polymère. On s'attend dans ce cas, notamment si les chaînes sont enchevêtrées, à ce qu'il y ait du glissement à la paroi solide [18, 21]. La longueur de glissement  $\lambda_g$  peut s'exprimer en fonction de la viscosité bulk du polymère  $\eta$  et de celle de celle des monomères  $\eta_0$  [18]. Elle est donnée Équation 1.21,  $d$  étant une longueur moléculaire autour de l'angström.

$$\lambda_g = \frac{\eta}{\eta_0/d} \quad (1.21)$$

Finalement, en utilisant que pour des chaînes enchevêtrées  $\eta \sim \eta_0 N^3/N_e^2$  [113], avec  $N$  le nombre de segments de Kuhn et  $N_e$  le nombre de segments entre enchevêtrements, on obtient :

$$\lambda_g \sim dN^3/N_e^2 \quad (1.22)$$

Dans le cas du polydiméthylsiloxane (PDMS),  $N_e \sim 32$  [113]. Pour des chaînes de longueurs  $N = 100$ , on arrive finalement grâce à l'Équation 1.22 à  $\lambda_g \simeq 100$  nm. Si les chaînes ne sont pas enchevêtrées,  $\eta \sim \eta_0 N$ , ce qui conduit à l'Équation 1.23.

$$\lambda_g \sim Nd \quad (1.23)$$

L'introduction d'une longueur de glissement modifie l'Équation 1.16. Elle devient :

$$\eta U = -\frac{\partial P}{\partial x} \left( \frac{h^2}{3} + \lambda_g h \right) \quad (1.24)$$

avec  $P = -\Pi(h) - \gamma\mathcal{C}$ . On s'attend alors à ce que le profil du film précurseur soit modifié. Pour la partie dite adiabatique du film proche de la goutte, en faisant l'hypothèse que  $h < \lambda_g$ , que l'écoulement dans le film est de type bouchon, et en négligeant toujours le terme capillaire devant les forces de van der Waals, Brochard-Wyart et de Gennes [18] arrivent à un profil de film diminuant plus doucement, en  $h \sim 1/x^{1/2}$ .

Aux plus grandes épaisseurs au niveau de la goutte, lorsque  $h > \lambda_g$  et que les forces ca-

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

pillaires ne peuvent plus être négligées, ils montrent également qu'une zone en surpression qu'ils appellent « pied » se forme. Son épaisseur maximale est de l'ordre de la longueur de glissement et  $h \sim x^{3/2}$ . En comparant le terme capillaire à celui lié à la pression de disjonction, Starov et Derjaguin [29] définissent une longueur caractéristique  $l_c$  de la zone en surpression, donnée Équation 1.25.

$$l_c = \pi \sqrt{\frac{\gamma}{\max(\frac{\partial \Pi}{\partial h})}} \quad (1.25)$$

Lorsque l'extension de la zone en surpression dépasse  $l_c$ , ils prédisent que son profil évolue vers une forme de marche bien plus abrupte.

Ces descriptions ont été ensuite complétées par Bruinsma [21], qui souligne l'importance des interactions polymère/substrat sur la morphologie et la dynamique d'étalement du film. Lorsque la mobilité des chaînes en surface du substrat solide est suffisamment petite devant celle du bulk, il prédit la formation d'un réseau poreux constitué de chaînes adsorbées – ce réseau pouvant éventuellement avancer avec glissement. Deux mécanismes de transport sont alors proposés. D'une part, les chaînes non adsorbées ont un mouvement de reptation à travers le réseau enchevêtré. D'autre part, lorsque les chaînes non adsorbées sont sorties du réseau, il retrouve un profil de film en  $h \sim 1/x^{1/2}$ , comme proposé par Brochard-Wyart et de Gennes. Le réseau poreux forme une zone en surpression, dont le moteur est supposé être un gradient de pression de disjonction lié uniquement à van der Waals, et dont l'épaisseur est proposée égale à l'échelle de longueur naturelle pour les chaînes de polymère – soit le rayon de giration  $R_g \propto \sqrt{N}$ . La perméation de chaînes au travers d'un réseau poreux constitué de ces mêmes chaînes a été confirmée par Johner et Obukhov, qui prévoient que ce régime domine pour  $h < h_c = bN/\sqrt{N_e}$ , avec  $b$  la longueur d'un segment de Kuhn [72].

### c) Cas particulier des films précurseurs d'épaisseur submoléculaire

Les théories précédentes introduisent une coupure moléculaire en  $h = d$ ,  $d$  étant l'épaisseur d'une molécule. L'étude des films précurseurs d'épaisseur submoléculaire, qui ne sont pas un continuum de matière, nécessite donc de changer de description et de s'intéresser aux molécules qui composent le film – voir Figure 1.10. L'épaisseur d'un film est dans ce cas une épaisseur effective, équivalente à l'épaisseur  $d$  pondérée par une densité locale de molécules  $C$ .

Des modèles de gaz sur réseau et des simulations à l'échelle moléculaire [22, 23, 24, 34, 59, 68, 93, 101, 102, 104, 105] ont été utilisés pour décrire la croissance des films précurseurs submoléculaires et prédire leur profil de densité. Un réservoir, de frontière fixe et de densité de molécules à la frontière  $C_0$  alimente le film précurseur. La valeur de  $C_0$  est d'autant plus importante que le gain d'énergie libre à déplacer une particule du réservoir à la frontière du côté film est important [104]. La surface est vue comme un ensemble de sites formant

## 1.2. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE TOTAL

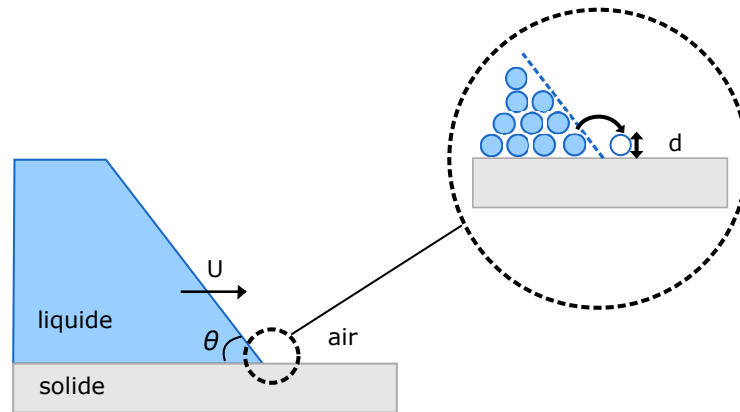


Fig. 1.10 Représentation schématique de la ligne de contact de la goutte et de la pousse du film précurseur, à l'échelle moléculaire. Figure adaptée de [56].

un réseau carré, auquel est associé une barrière d'énergie – voir Figure 1.11. Le coefficient

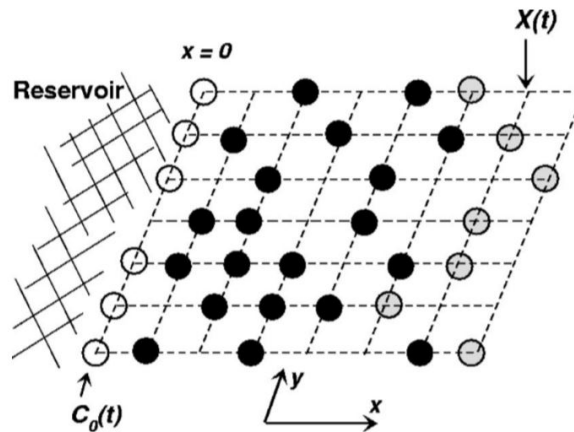


Fig. 1.11 Configuration typique d'une mono-couche de particules d'un film précurseur, s'étalant sur une matrice rectangulaire. Les cercles vides représentent les particules à la frontière du réservoir, ceux noirs les particules bulk de la mono-couche et les gris les particules du front.  $X(t)$  dénote la position moyenne du front du film. Figure tirée de [104].

de diffusion d'une particule  $D_0$  est proportionnel à la fréquence de saut  $\Omega$  et au carré de la distance entre deux sites voisins. Les molécules interagissent entre elles via un potentiel attractif à longue distance  $-U_0/r^6$ , et répulsif type sphères dures à courte distance. Ce potentiel rentre en compte dans le calcul de la probabilité de saut d'une molécule d'un site à un autre. Au bout du film, loin du réservoir, la densité de molécules est très faible et ces dernières se comportent comme un gaz parfait. Il est alors difficile de définir l'extrémité du film. Pour contourner cette difficulté, la complète évaporation bidimensionnelle du film est limitée en introduisant un nombre minimal de voisin dans un périmètre donné. Finalement, Popescu *et al.* [104] montrent via leurs simulations que la longueur du film évolue en  $\sqrt{t}$  et que le profil de densité dépend principalement de deux paramètres : la densité en bordure de réservoir  $C_0$ , et la force des interactions attractives entre molécules  $U_0$ . Plus l'attraction

entre les molécules est importante, plus le film présente un profil de densité épaulé, comme le montre la Figure 1.12 – voir traits pleins et ronds. Si les molécules n'interagissent pas

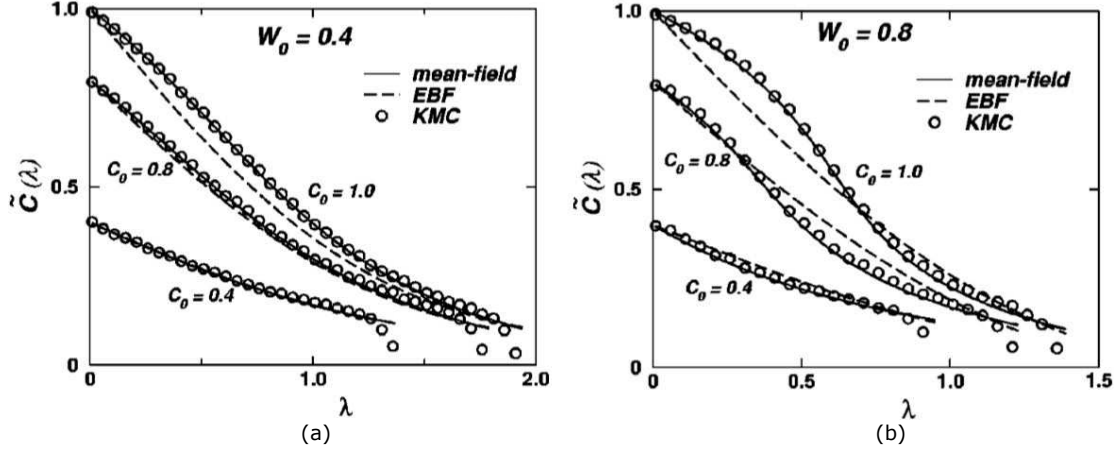


Fig. 1.12 Profils de densité de films précurseurs obtenus par simulations dans le cas où (a)  $W_0 = U_0/(kT)0.8$  et (b)  $W_0 = 0.4$ . Le paramètre  $\lambda$  vaut  $x/\sqrt{D_0t}$  où  $D_0$  est le coefficient de diffusion d'une particule et  $\tilde{C} = C(\lambda, C_0, W_0)$ . Figures tirées de [104].

entre elles, le coefficient de diffusion du film est constant et égal à  $D_0$ , et le profil de densité décroît comme une fonction erf – voir les profils en pointillés de la Figure 1.12 et l'Annexe H. La description de Popescu *et al.* permet de compléter le modèle proposé par Joanny et de Gennes [71] à l'extrémité du film diffusif.

Notons que dans le cas d'un film submoléculaire, la dissipation est dominée par le frottement des molécules sur la surface. Dans le cas de molécules qui n'interagissent pas entre elles et forment un gaz bidimensionnel, le coefficient de diffusion est donné par la relation d'Einstein, présentée Équation 1.26 [25, 26, 51, 113, 134, 135]. Le coefficient de frottement d'une molécule sur la surface est noté  $\xi$ .

$$D = \frac{kT}{\xi} \quad (1.26)$$

Les développements théoriques concernant les films précurseurs sont étroitement liés aux avancées expérimentales qui ont eu lieu en parallèle.

### 1.2.2 Observations expérimentales

Hardy est le premier à avoir introduit en 1919 la notion de film précurseur, qu'il appelait « primary film », dans le cas de gouttes de liquides organiques polaires déposées sur du verre [60]. Il n'observe à l'époque pas directement les films précurseurs mais met en évidence un effet de lubrification de la surface autour de la goutte. Les liquides qu'il utilise sont volatiles, et il attribue la formation des films précurseurs à l'évaporation du liquide au niveau de la goutte puis sa condensation sur le substrat.

## 1.2. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE TOTAL

Une dizaine d'années plus tard, Bangham et Saweris montrent qu'un film précurseur se forme pour différents liquides déposés sur du mica fraîchement clivé, alors même que ceux-ci ne sont pas volatiles [11]. Bascom *et al.* confirment cela en observant par ellipsométrie l'étalement de films d'hydrocarbures et de fondus de polymères sur des surfaces métalliques [13]. A la fin des années 80, Ausseré *et al.* parviennent à directement visualiser par contraste optique des films précurseurs de PDMS d'épaisseur nanométrique sur des wafers de silicium, en utilisant la réflexion sur l'échantillon d'un faisceau polarisé [8].

La recherche expérimentale sur les films précurseurs s'intensifie dans les années qui suivent. L'utilisation de l'ellipsométrie [8, 14, 25, 62, 63, 82, 140], et dans une moindre mesure de la réflectivité X [35, 36, 37, 133], permet à différents groupes de reconstruire les profils spatio-temporels des films précurseurs. Les wafers de silicium sont les surfaces les plus largement utilisées, pour leur faible rugosité de surface – sous 0.5 nm, leur caractère haute énergie une fois nettoyées et leur bonne réflectivité sur une large gamme de longueur d'onde, nécessaire notamment aux mesures par ellipsométrie. Les liquides étudiés sont pour la plupart en mouillage total sur ces surfaces, et sont principalement des huiles silicone [8, 25, 35, 36, 37, 62, 63, 82, 140], du squalane [63, 88] et des polymère fluorés [90, 98, 99, 100, 133].

Aux temps courts, ces études mettent en évidence que l'épaisseur du film précurseur se développant autour d'une goutte est quasi-uniforme, autour de 0.6 nm, sauf à l'extrême aval du film où elle décroît assez abruptement vers zéro – voir Figure 1.13, où  $N$  est le nombre de segments de Kuhn par chaîne. Cette épaisseur moléculaire des films précurseurs

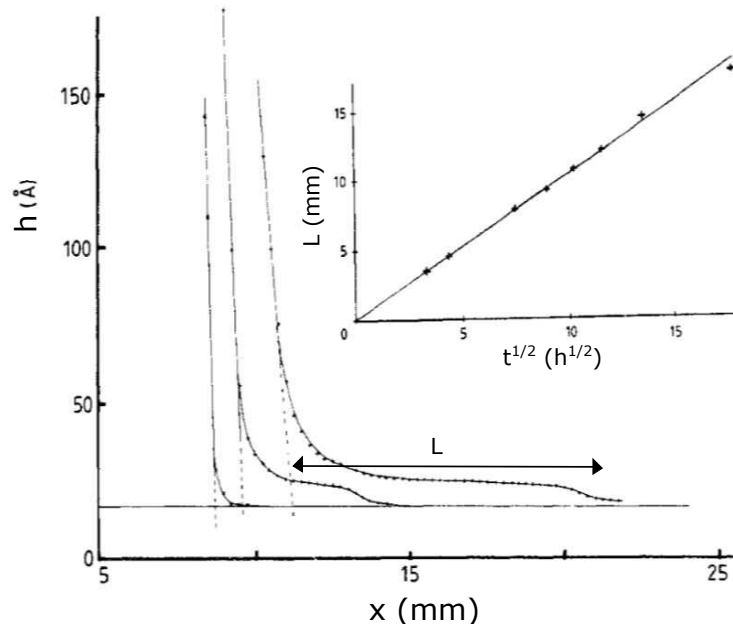


Fig. 1.13 *Film précurseur de PDMS avec  $N = 7$  s'étalant sur un wafer de silicium couvert d'une couche d'oxyde naturelle à 10 min, 10h et 56h après le dépôt de la goutte. Figure adaptée de [62, 105].*

semble peu dépendre de la longueur des chaînes, ni du polymère considéré. Ces films sont

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

alors vus comme un ensemble quasi-compact de chaînes à plat sur la surface [61, 62, 63]. Daillant *et al.* mesurent que le profil du film au niveau de son raccord à la goutte a une évolution spatiale proche de  $h \sim x^{-1}$  [36], ce qui semble cohérent avec la prédiction de Joanny et de Gennes évoquée précédemment [71].

Aux temps longs, lorsque la goutte s'est intégralement vidée dans le film précurseur, Heslot *et al.* [51, 63] et Daillant *et al.* [35] montrent qu'une galette se forme sur la surface, progressivement détruite par la diffusion moléculaire au niveau de son pourtour – voir Figure 1.14. La vision de Brochard-Wyart *et al.* [19], qui ne prédit que la formation d'une

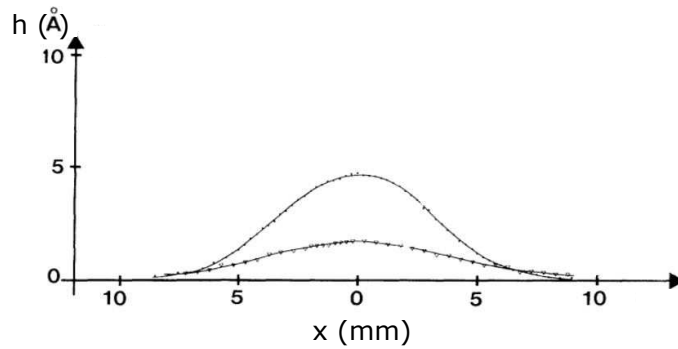


Fig. 1.14 Une toute petite goutte de squalane s'étale sur un wafer de silicium couvert d'une couche d'oxyde naturelle et se vide dans le film précurseur. Les profils d'épaisseur présentés correspondent à 64h et 160h après le dépôt de la goutte. Figure adaptée de [63].

galette d'épaisseur uniforme (Équation 1.15), est donc mise en défaut lorsque la surface est de très haute énergie. En silanisant la surface du wafer, Daillant *et al.* montrent qu'il est possible d'abaisser le paramètre d'étalement tout en le gardant positif pour rester en mouillage total [35]. Dans ce cas, un état de galette aux temps longs est retrouvé.

Certaines études s'intéressant à l'étalement de films de PDMS ou de tetrakis-2-ethyl hexoxysilane (silicium entouré par 4 atomes d'oxygène, chacun étant lui même connecté à un alcane – souvent abrégé en TK) mettent en évidence un phénomène nouveau, s'apparentant à un terrassement du film précurseur [25, 27, 41, 51, 66, 134, 136, 138, 141]. Le film comporte alors plusieurs couches distinctes d'épaisseur moléculaire, s'étalant d'autant plus vite que le substrat est proche, et se vidant dans les couches inférieures lorsque la goutte n'agit plus comme réservoir – voir Figure 1.15. Il est observé que cette structuration particulière du film dépend de l'état de la surface sur laquelle le film s'étale. Plus le frottement liquide/substrat est important, plus le terrassement est observé. A contrario, plus elle diminue, plus la couche en contact direct avec le substrat se développe au dépend des autres [64, 65, 135, 137]. Les variations temporelles de la longueur du film précurseur s'étalant autour d'une goutte ont été très largement mesurées. Dans le cas où le film est stratifié, la longueur de chaque strate  $i$  croît comme la racine du temps :  $x_i \sim \sqrt{D_i t}$ . Dans le cas où une seule mono-couche est présente, une évolution diffusive de la longueur du film  $x$  est également observée. Lorsque la goutte déposée n'agit plus comme réservoir pour le



## 1.2. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE TOTAL

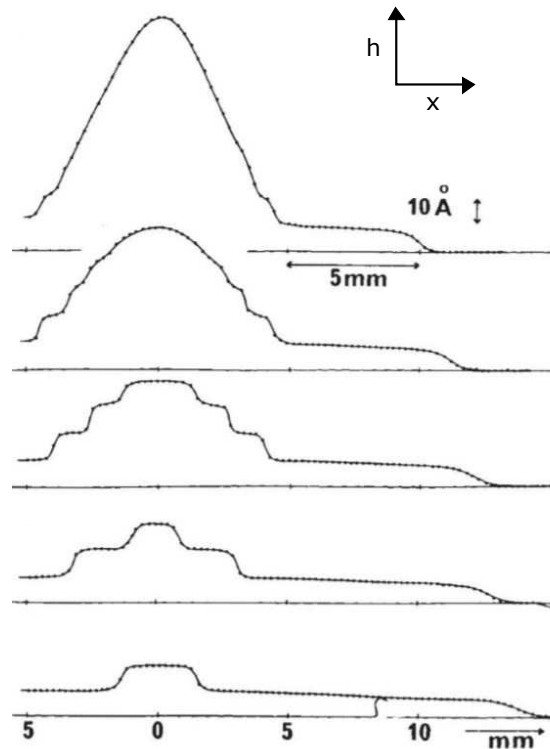


Fig. 1.15 Une toute petite goutte de TK s'étale sur un wafer de silicium couvert d'une couche d'oxyde naturelle et se vide dans le film précurseur. Les profils d'épaisseur présentés correspondent à 71h, 83h, 118h et 144h après le dépôt de la goutte. Figure adaptée de [66].

film précurseur, la dépendance temporelle de  $x$  est rapportée un peu plus faible [2, 3, 88]. Il faut noter que les coefficients de diffusion effectifs  $D$  mentionnés ci-dessus caractérisent uniquement la dynamique de la partie quasi-compacte d'épaisseur moléculaire du film précurseur, mais ne décrivent pas celle de son raccord à la surface [1]. Par ailleurs, l'épaisseur exacte à laquelle est mesurée la longueur du film n'est pas toujours explicitement spécifiée.

La dépendance du coefficient de diffusion avec la longueur des chaînes  $N$  a été étudiée dans le cas de films de PDMS s'étalant sur des wafers de silicium. Le coefficient de diffusion effectif  $D$  est mesuré inversement proportionnel à la viscosité bulk, soit pour la gamme de longueurs de chaînes sondées  $D \sim N^{-\alpha}$  avec  $\alpha \simeq 1$  [51, 136]. Pour des chaînes de longueurs plus grandes que la longueur entre enchevêtrements  $N_e$ , cette même loi est retrouvée [135]. En parallèle, Novotny étudie la relaxation de marches de polymères fluorés (oxyde de perfluoro polypropylène) formées par dipcoating [98]. Il mesure un exposant  $\alpha \simeq 1.5$ , compatible avec les études citées ci-avant. Min et al trouvent quant à eux sur un système similaire un exposant plus faible, proche de 0.5 [90]. La dépendance en température de  $D$  a été étudiée par Novotny et Min *et al.*, et est interprétée par modèle un Arrhénien en  $D = D_0 e^{-E_a/(RT)}$  [98, 100]. L'énergie d'activation  $E_a$  traduit la barrière d'énergie qu'a à franchir une chaîne pour passer d'un site à un autre sur la surface. Les valeurs obtenues (aux alentours de 30 kJ/mol) sont proches des énergies d'activation bulk tirées de mesures

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

de rhéologie.

Le rôle des interactions spécifiques entre le polymère et la surface sur le mouillage et la dynamique a été mis en évidence par deux approches : en changeant l'état de la surface, c'est-à-dire en modifiant le caractère haute énergie du substrat, ou en fonctionnalisant les chaînes de polymères. Valignat *et al.* montrent par exemple que si les expériences avec du PDMS sont reproduites à haute humidité relative ( $> 70\%$ ), cela entraîne une baisse de l'exposant  $\alpha$  [135, 136]. A très haute humidité relative ( $> 95\%$ ),  $D$  est même mesuré indépendant de  $N$ . Par ailleurs, une augmentation de  $D$  de plus d'un ordre de grandeur est observée lorsque l'humidité passe d'une valeur basse (typiquement 30%) à une valeur proche de 100%. Ils expliquent cela par une diminution du frottement entre les chaînes de polymère et la surface due à la présence d'eau sur le wafer [137]. Dans d'autres expériences, la surface oxydée du silicium est modifiée par greffage chimique, par exemple de silanes. La dynamique du liquide peut alors changer et ce dernier peut même devenir non mouillant [64, 126, 140].

Villette *et al.* montrent par ailleurs que fonctionnaliser du PDMS avec un groupement terminal hydroxyle et en déposer une goutte sur un wafer de silicium conduit à un arrêt de la ligne de contact [137]. Le film précurseur est quant à lui composé de deux parties distinctes : une couche d'épaisseur moléculaire, et au niveau du raccord à la goutte, un épaulement d'épaisseur évoluant en  $\sqrt{N}$  – voir Figure 1.16. Ils observent que pour des

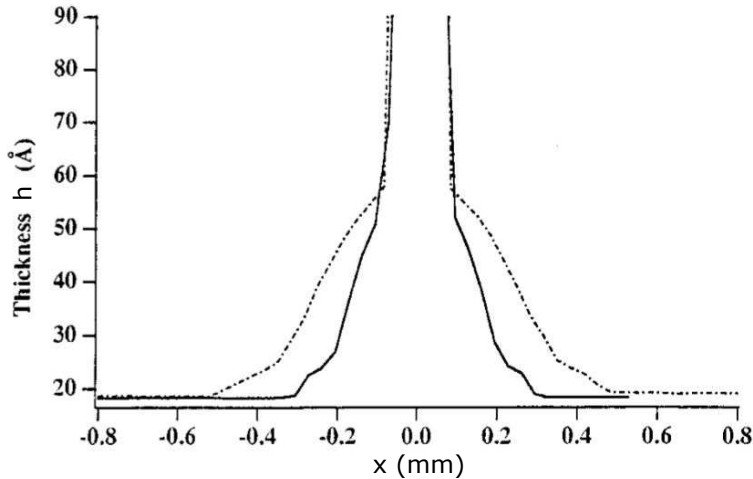


Fig. 1.16 Une goutte de PDMS-OH avec  $N=21$  s'étale sur un wafer de silicium couvert d'une couche d'oxyde naturelle. Les profils d'épaisseur présentés correspondent à 1h30 et 19h après le dépôt de la goutte. On observe deux zones au sein du film précurseur : un film subnanométrique et un épaulement de 3 à 4 nm. Figure adaptée de [137].

chaînes de longueur  $N \simeq 20$ , le coefficient de diffusion effectif associé à l'étalement du film moléculaire de PDMS-OH est près d'un ordre de grandeur plus faible que pour du PDMS à basse humidité relative. Cet écart se réduit à mesure que l'humidité relative augmente, pour finalement tendre vers zéro au-delà de 85%. En ce qui concerne l'épaulement, ils mesurent

## 1.2. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE TOTAL

qu'il n'est très marqué qu'à basse humidité. Min *et al.* observent également un épaulement du film précurseur à une hauteur qu'ils trouvent proche du rayon de giration lorsqu'ils fonctionnalisent des polymère fluorés par un groupement terminal OH [90, 99, 100]. Ils montrent que l'épaisseur de l'épaulement ne dépend pas de l'humidité relative – voir Figure 1.17. Par ailleurs, le coefficient de diffusion effectif est obtenu un ordre de grandeur plus

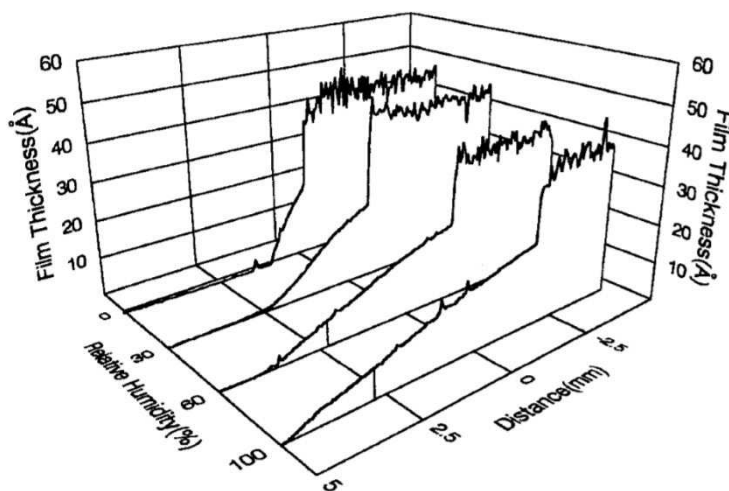


Fig. 1.17 Effet de l'humidité relative sur le profil d'un film précurseur d'un polymère fluoré fonctionnalisé par un groupement terminal hydroxyle ( $M_w = 3100\text{g/mol}$ ) s'étalant au devant d'une marche formée par dipcoating sur un wafer de silicium. Les profils d'épaisseur sont mesurés 24h après le dépôt de la goutte. Figure tirée de [90].

faible à basse humidité lorsque le groupement hydroxyle est présent, mais il n'est pas précisé à quelle épaisseur la longueur du film a été mesurée. Ce phénomène d'épaulement du film précurseur à une épaisseur proche du rayon de giration a été également mis en évidence par Silberzan *et al.* sur des wafers de silicium dans le cas de longues chaînes de PDMS non fonctionnalisées, de longueur  $N > 80$  [128, 127]. Il s'accompagne d'un arrêt de la ligne de contact, comme l'ont observé Vilette *et al.* avec du PDMS-OH de plus courtes chaînes [137]. Par ailleurs, ils mesurent que le coefficient de diffusion effectif associé à l'épaulement est en  $D \sim N^{-2.3 \pm 0.3}$ . Ce résultat est mis en regard du modèle de Bruinsma qui, comme mentionné précédemment, prédit que pour ces gammes d'épaisseurs les chaînes se scindent en deux populations [21]. Celles qui ont plusieurs points de contact avec la surface, une mobilité conséquemment réduite, et qui forment un réseau poreux enchevêtré. Et d'autre part, celles qui ne sont pas en contact avec la surface, et qui reptent à travers le réseau enchevêtré. Il est dans ce cas attendu que le coefficient de diffusion effectif associé à l'épaulement soit en  $D \sim N^{-2}$ . Silberzan *et al.* soulignent que la présence de deux populations de chaînes n'a pas été vérifiée expérimentalement et précisent que lorsque les chaînes sont confinées une diminution des enchevêtrements est attendue [20, 80, 124, 123], non prise en compte par le modèle de Bruinsma. Finalement, ils insistent sur la complexité de leurs observations et avancent que l'étude du raccord entre l'épaulement et le film

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

moléculaire serait instructive afin de mieux comprendre la physique sous-jacente.

De ces études expérimentales ressortent plusieurs points importants. Tout d'abord, la présence d'un film d'épaisseur uniforme moléculaire semble être assez générale lorsqu'un liquide en mouillage total s'étale sur une surface. Si l'épaisseur de ce film apparaît comme indépendante des polymères testés ainsi que de la longueur des chaînes, sa dynamique en dépend, ainsi que de l'état de la surface (wafer nu, fonctionnalisé, couche d'eau adsorbée, etc.). Au vu des épaisseurs en jeu, les prédictions théoriques de Brochard-Wyart, Joanny et de Gennes hors équilibre [18, 71] ne permettent pas de décrire les profils de tels films. Le formalisme développé à la Section 1.2.1.c) pour les films d'épaisseur submoléculaire semble donc le plus adéquat. L'épaisseur uniforme du film moléculaire traduit des interactions inter-chaînes qui ne sont pas négligeables face aux interactions avec le substrat [104]. Le second point à noter est le phénomène d'épaulement du film précurseur. Nous le dissocions du terrassement parfois observé, où les strates sont d'épaisseur moléculaire. La présence de ce film plus épais, dont l'épaisseur varie comme la racine de la longueur des chaînes, n'a pas été observée par tous et il n'est pas aisé au vu des études existantes d'en comprendre la physique. Il semblerait toutefois qu'il soit associée à un arrêt de la ligne de contact. Cette dernière observation n'est pas sans rappeler le mouillage pseudo-partiel, qui prédit la coexistence d'une goutte et d'un film précurseur à l'équilibre – si la goutte est de volume assez important.

### 1.3 Films précurseurs dans le cas du mouillage pseudo-partiel

#### 1.3.1 Prédictions théoriques

Brochard-Wyart *et al.* distinguent le mouillage pseudo-partiel du mouillage total par la présence d'interactions de van der Waals attractives [19]. La présence d'une épaisseur de coupure  $d$  introduit cette fois-ci une complexité supplémentaire : le paramètre d'étalement (positif) et les interactions de van der Waals (négatives) ne sont pas du même signe. Le raccord entre ces deux valeurs n'est pas connu et sa forme influence grandement le profil de l'énergie libre. Ceci est illustré Figure 1.18. Il est avancé que ce raccord introduit nécessairement la présence d'un minimum global de l'énergie libre en  $h = e_m$ , correspondant à l'épaisseur du film coexistant avec la goutte. L'angle de contact d'équilibre de la goutte  $\theta$  est obtenu en égalisant les forces agissant à la ligne de contact :  $\gamma_{film} = \gamma \cos(\theta)$  avec  $\gamma_{film} = \gamma + E_{film}(e_m) + e_m \Pi(e_m)$  la tension de surface effective associée au film précurseur. Comme  $\Pi(e_m) = -\partial E_{vdW} / \partial h|_{e_m} = 0$ , ils déterminent finalement que  $E_{film}(e_m) = \gamma(\cos(\theta) - 1)$ . Dans le cas où le volume de la goutte est faible et qu'elle n'agit pas comme réservoir pour le film, Brochard-Wyart *et al.* prédisent la formation d'une galette ou d'un gaz bidimensionnel selon l'allure du raccord de l'énergie libre en  $h = 0$ .

Notons que les théories hydrodynamiques hors équilibres proposées par Brochard-

### 1.3. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE PSEUDO-PARTIEL

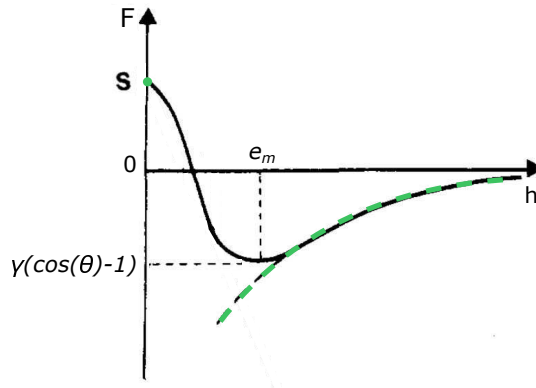


Fig. 1.18 Tracé qualitatif de l'énergie libre surfacique  $\mathcal{F}$  (en noir) en fonction de l'épaisseur du film lorsque  $A > 0$ . La courbe en pointillés verts correspond au terme de van der Waals, ici attractif. La valeur de  $\mathcal{F}$  en  $h = 0$  vaut  $S$ . Une forme de raccord est proposée entre  $h = 0$  et  $h = d$ . Figure adaptée de [19].

Wyart, Joanny et de Gennes [18, 71] ne s'appliquent pas dans le cas du mouillage pseudo-partiel car la présence d'interactions de van der Waals attractives ( $A > 0$ ) entraînerait un coefficient de diffusion  $D(h)$  négatif – voir Équation 1.20. En revanche, les simulations à l'échelle moléculaire pour décrire la diffusion d'une couche de molécules en contact avec un réservoir restent pertinentes.

#### 1.3.2 Observations expérimentales

D'un point de vue expérimental, le nombre d'études portant sur des systèmes en mouillage pseudo-partiel est bien moindre que celles en mouillage total. Au début des années 90, deux groupes mettent en évidence qu'une goutte de PDMS sur un wafer de silicium peut changer de régime de mouillage selon la polarisabilité de la surface [64, 126]. En greffant une couche de chaînes aliphatiques de polarisabilité contrôlée de quelques nanomètres, ils observent un arrêt de la ligne de contact de la goutte de PDMS et la formation d'un film épais autour de celle-ci. Aux temps longs, Silberzan *et al.* observent qu'une petite goutte se vide dans le film épais et que ce dernier s'amincit [126]. Ils identifient cette situation à du mouillage pseudo-partiel, qu'ils attribuent au changement de signe des interactions de van der Waals lié à la couche greffée. En exposant un wafer à une vapeur d'octane, Esibov *et al.* montrent quant à eux qu'un film d'une vingtaine de nanomètres coexiste avec un film plus épais de 100 nm, interprété comme les prémices de la formation d'une goutte [46]. Le mouillage pseudo-partiel observé est ici encore relié aux interactions de van der Waals via une constante de Hamaker positive. Il faut toutefois noter que dans ces trois études, aucun lien quantitatif n'est établi entre l'épaisseur de film mesurée et le profil exact des interactions de van der Waals, dont la théorie de Brochard-Wyart *et al.* prévoit que le minimum d'énergie en donne l'épaisseur [19].

Moon *et al.*, en travaillant sur des systèmes très différents, observent également du

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

mouillage pseudo-partiel [91, 92]. Ils étudient la morphologie et la dynamique du film précurseur autour d'une goutte de plomb présente sur une surface de cuivre. La température du système est ici sous le point de fusion du plomb et il s'agit de diffusion solide/solide. La ligne de contact de la goutte est immobile et les profils spatio-temporels du film sont mesurés – voir Figure 1.19. L'épaisseur de raccord du film à la goutte est autour d'une

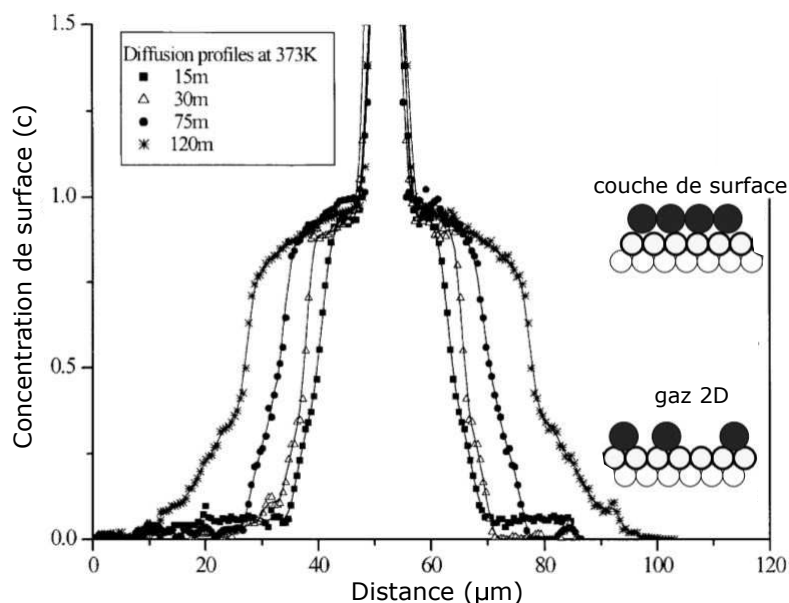


Fig. 1.19 Profils de diffusion d'un film précurseur de plomb s'étalant autour d'une goutte se trouvant sur une surface de cuivre, à différents instant. La concentration  $c = 1$  correspond à une épaisseur d'environ une mono-couche. Loin de la goutte les atomes n'ont plus d'interaction entre eux et forment un gaz bidimensionnel. La température vaut  $100^\circ\text{C}$ . Figure adaptée de [92].

mono-couche de plomb, et la concentration en atomes de plomb  $c$  diminue avec la distance au bord de goutte –  $h = c \times d$ , avec  $d$  l'épaisseur d'une mono-couche. Loin de celle-ci, un état de gaz bidimensionnel est mesuré. Les variations de concentration sont interprétées par un coefficient de diffusion  $D$  qui dépend de la concentration locale en atomes de plomb  $c$ . Un exemple de profil de  $D(c)$  est présenté Figure 1.20. La dépendance en température de  $D(c)$  est étudiée et aux basses concentrations, pour  $c = 0.15$  lorsque que le film est n'est qu'un gaz bidimensionnel. Une énergie d'activation autour de  $40\text{ kJ/mol}$  est obtenue. Les atomes étant très dilués sur la surface, l'énergie ainsi obtenue sonde uniquement les interactions avec le substrat, en s'affranchissant des interactions inter-atomes.

Une autre classe d'expériences très largement étudiée dans la littérature met en évidence le mouillage pseudo-partiel. Il s'agit des expériences de démouillage de films déposés par enduction centrifuge, notamment de polystyrène (PS) sur des wafers de silicium [55, 70, 95, 96, 97, 107, 109, 108, 118, 119]. Lorsque la dérivée seconde de l'énergie de van der Waals  $d^2 E_{vdw}(h)/dh^2$  est négative, il est prédit qu'un film d'épaisseur  $h$  soit sujet à du démouillage spinodal et se fractionne en une multitudes de gouttes – un démouillage

### 1.3. FILMS PRÉCURSEURS DANS LE CAS DU MOUILLAGE PSEUDO-PARTIEL

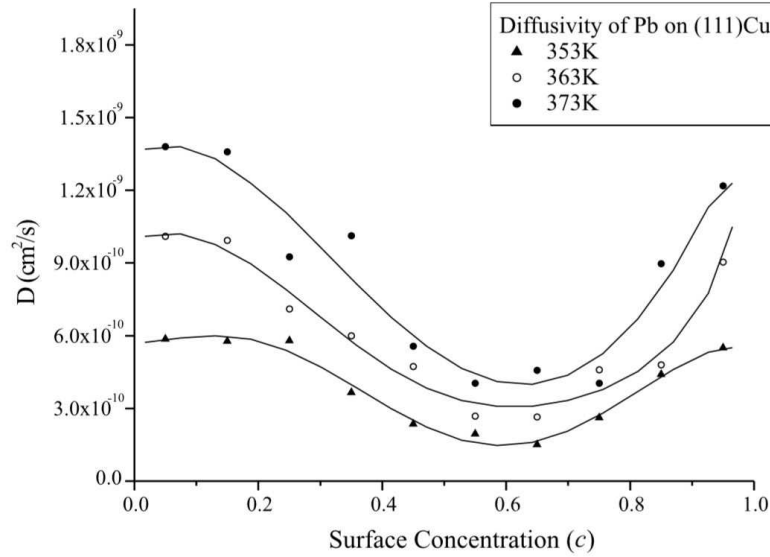


Fig. 1.20 Le coefficient de diffusion  $d$  associé à l'étalement du film précurseur dépend de  $c$ . Les ronds noirs correspondent aux profils de la Figure 1.19. Figure tirée de [92].

par nucléation hétérogène reste possible si  $E''_{vdw}(h) > 0$ . Plusieurs groupes observent alors qu'un film de polymère persiste entre les gouttes. L'épaisseur de ce film d'équilibre inter-gouttes est mesurée par réflectivité X et ils obtiennent par exemple  $1.3 \pm 0.3$  nm pour du PS de  $N = 3$  et  $3.8 \pm 0.3$  pour du PS de  $N = 43$  [96, 97, 118]. Ces valeurs sont comparables aux rayons de giration, valant respectivement 1.2 et 4.5 nm. La présence du film inter-goutte est directement attribuée à la partie attractive des interactions de van der Waals [118].

Plus récemment, il a été montré par Jiang *et al.* que même lorsque les interactions de van der Waals agissant sur un film de PS déposé sur un wafer ne sont pas attractives, ce dernier peut démouiller et former une assemblée de gouttes connectées entre elles par un film [70]. L'épaisseur de ce film est mesurée en  $0.2 \times \sqrt{Nb}$ , avec  $N$  le nombre de segments de Kuhn du polymère et  $b$  la longueur d'un segment de Kuhn, valant environ 1.8 nm pour le PS. Ils observent que ce film résiduel est constitué de chaînes fortement adsorbées sur la surface, dont l'adsorption est prédite à temps très court au moment du spincoating. Lorsque les chaînes sont courtes, celles qui sont libres ont du mal à pénétrer le tapis de chaînes, rendant ainsi le mouillage défavorable à cause d'une répulsion entropique à l'interface polymère/polymère : le film démouille [73, 110, 111]. Pour les longueurs de chaînes supérieures à  $N = 100$ , les films déposés par enduction centrifuge sont cette fois-ci stables. En analysant leur structure, ils montrent que là-encore une couche dont l'épaisseur croît comme  $0.2 \times \sqrt{Nb}$  est fortement adsorbée sur la surface. La grande longueur des chaînes permet cette fois-ci aux chaînes libres de s'adsorber par endroit sur la surface, ce qui suffit à stabiliser le film déposé. Ceci est illustré Figure 1.21.

Finalement, le mouillage pseudo-partiel, défini par la coexistence d'une goutte dont la

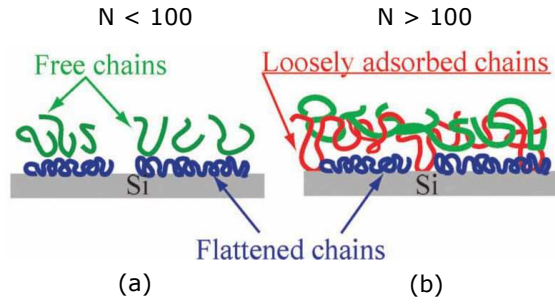


Fig. 1.21 (a) Schéma de la conformation des chaînes d'un film instable. (b) Cas d'un film stable : les chaînes "loosely adsorbed" stabilisent le film. Figure adaptée de [70].

ligne de contact est immobile et d'un film précurseur, a été observé à quelques reprises dans la littérature mais les profils spatio-temporels de films précurseurs n'ont que peu été étudiés. Par ailleurs, au regard de ces études expérimentales, il apparait difficile de conclure que les interactions de van der Waals suffisent à elles seules à expliquer la coexistence d'une goutte immobile et d'un film précurseur, notamment lorsque la surface est un wafer possédant une couche d'oxyde native de quelques nanomètres seulement – et donc des interactions de van der Waals essentiellement répulsives pour des épaisseurs de film de plus de 2 nm. Le modèle développé par Brochard-Wyart *et al.* [19] semble donc partiellement remis en question.

## 1.4 Objectifs de la thèse

Le Tableau 1.1 ci-dessous résume les observations expérimentales présentées aux sections précédentes, et attribuées par leurs auteurs au mouillage total ou au mouillage pseudo-partiel.

	Mouillage total	Mouillage pseudo-partiel
film moléculaire	ligne de contact avance	ligne de contact à l'arrêt
	film d'épaisseur uniforme $h$	$h(r)$
	$h$ ind. de $N$	?
	$D$ dépend de $N$	?
	$D$ dépend de l'humidité relative	?
	$D$ dépend de la fonctionnalisation de la surface	?
film épais	arrêt de la ligne de contact	ligne de contact à l'arrêt
	film épaulé	?
	$h \sim \sqrt{N}$	démouillage : $h \sim \sqrt{N}$

TABLE 1.1 – Résumé des observations expérimentales faites aux sections précédentes sur le mouillage total et le mouillage pseudo-partiel.

Plusieurs remarques peuvent être faites :

— Si les films d'épaisseur uniforme moléculaire ont très largement été étudiés pour



des polymères en mouillage total sur une surface, lorsque la ligne de contact est à l'arrêt et que le liquide est en mouillage pseudo-partiel la présence d'un tel film moléculaire n'a que peu été observée.

- Par ailleurs, pour des polymères communément admis comme étant en mouillage total, la ligne de contact de la goutte semble s'arrêter lorsque qu'un film épais et épaulé pousse. La distinction mouillage total/mouillage pseudo-partiel apparaît alors plus complexe qu'un simple effet des interactions de van der Waals avec la surface.

Fort de ces observations, nous avons choisi de nous intéresser à la morphologie, la structure et la dynamique de films précurseurs de fondus de polymères plus polarisables que la silice, que nous étudions sur des wafers de silicium oxydés. Afin de clarifier les appellations utilisées dans la littérature, nous appellerons *films primaires* les films d'épaisseurs moléculaire ou submoléculaire, et *films secondaires* les films plus épais. Ceci est illustré Figure 1.22.

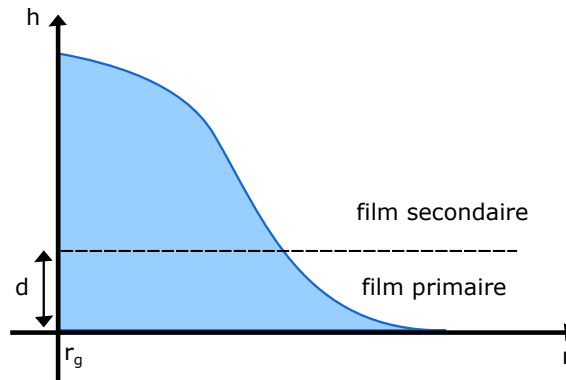


Fig. 1.22 Schéma d'un film précurseur constitué d'un film primaire ( $h < d$ ) et d'un film secondaire ( $h > d$ ),  $d$  étant l'épaisseur d'une molécule.

Nous montrerons que nos systèmes nous permettent à la fois d'étudier le film primaire et le film secondaire, et ce de manière quantitative. En effet, les récents développements d'instrumentation ont permis d'améliorer grandement les résolutions spatiale et temporelle des ellipsomètres, ce qui nous permet de mesurer avec précision les profils spatio-temporels des films précurseurs – Chapitre 2. Nous verrons que l'étude de la dynamique des films primaires permet de caractériser finement les interactions entre les chaînes de polymère et le substrat – Chapitre 3. Nous aborderons ensuite les films secondaires, et montrerons que leur morphologie et leur dynamique est également riche en informations sur les interactions polymère/substrat – Chapitre 4. Finalement, nous conclurons cette étude en mettant en regard nos observations sur les films précurseurs avec celles de la littérature. Nous mettrons en évidence des points clés, qui impliquent de redéfinir un cadre théorique plus complet que celui existant actuellement pour l'étude des films précurseurs.

## CHAPITRE 1. ÉTAT DE L'ART

## Chapitre 2

# Observation des films précurseurs

Dans ce chapitre seront détaillés les systèmes utilisés (substrats solides, fondus de polymère), ainsi que les développements expérimentaux menés afin de démontrer notre capacité à cartographier les films précurseurs nanométriques et submoléculaires au cours de leur étalement. Nous avons pour cela combiné deux techniques complémentaires, la microscopie ellipsométrique et la microscopie à force atomique, et montré que les épaisseurs mesurées optiquement peuvent être converties en densité surfacique de chaînes de polymère.

### 2.1 Système d'étude

#### 2.1.1 Surfaces

Les films précurseurs étudiés s'étaient autour de gouttes de fondu de polymère déposées sur des portions de wafers de silicium d'environ  $3 \text{ cm}^2$ , découpées à la pointe diamant. Les wafers proviennent de chez *Siltronix Silicon Technologies*, sont dopés au P-Bore, d'épaisseur  $275 \pm 25 \mu\text{m}$  et d'orientation (100) ou (111). Ils sont recouverts d'une couche d'oxyde natif de quelques nanomètres d'épaisseur. Pour obtenir une couche d'oxyde de plus grande épaisseur ( $> 4 \text{ nm}$ ), un traitement thermique sous dioxygène (oxydation sèche) est appliqué par le fournisseur. Dans ce cas les wafers nous ont été fournis par le CEA-Leti. L'état de surface des wafers est contrôlé par AFM et leur rugosité est inférieure à  $0.5 \text{ nm}$ , comme le montre la Figure 2.1.

La propreté des surfaces étant un paramètre clef dans les expériences de mouillage, un grand soin est apporté au nettoyage des wafers. Après avoir été coupés en petites portions, les wafers sont passés dans une solution piranha ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (33%), 2 : 1 v : v) à  $150^\circ\text{C}$  pendant trente minutes afin d'éliminer les polluants organiques. Ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau milliQ et finalement placés dans un bain d'eau dans une cuve à ultrasons afin de décrocher d'éventuelles poussières minérales adsorbées. Le séchage se fait avec un flux d'azote sous une hotte à flux laminaire, puis les portions de wafers sont stockées sous vide. Avant chaque expérience, leur surface est régénérée et

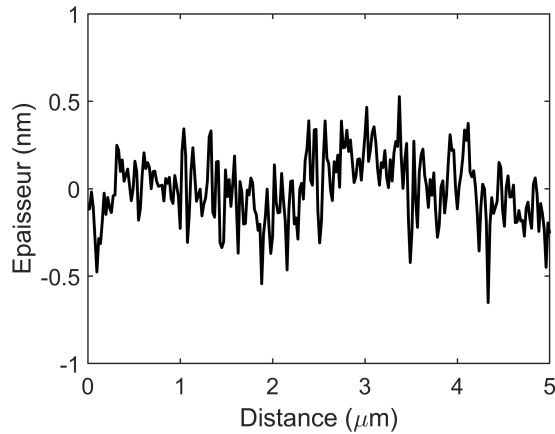


Fig. 2.1 Rugosité de surface d'un wafer de silicium oxydé après nettoyage, vue par AFM.

nettoyée grâce à un passage de trente minutes sous une lampe UV créant de l'ozone et des radicaux qui nettoient les éventuelles traces organiques restantes. L'angle de contact d'une goutte d'eau sur les surfaces ainsi nettoyées est nul.

### 2.1.2 Dispositif expérimental

La surface est ensuite placée dans une cellule hermétique dans laquelle circule un flux d'azote à humidité contrôlée, afin de maîtriser la quantité d'eau adsorbée sur le wafer et limiter son oxydation. Typiquement, le taux de croissance de la couche d'oxyde à l'air est de 0.5 nm/mois alors que la vitesse de croissance de la couche d'eau est d'environ 0.5 nm/jour sous 11% d'humidité relative. Le contrôle de l'humidité se fait en amont de la cellule : un flux d'azote sec vient buller dans une solution de sel saturée et se charge ainsi en eau. Il est possible de faire varier l'humidité relative en changeant le sel utilisé ou en modifiant la température de la surface dans la cellule – voir Annexe A. Celle-ci est contrôlée par une circulation d'eau sous la cellule, dont la température  $T_c$  est imposée par un bain thermostaté et varie typiquement entre 10 et 95°C. Elle doit être suffisamment grande devant la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère afin que celui-ci s'écoule à l'échelle de temps de nos expériences. La Figure 2.2 présente le dispositif expérimental. Pour alléger les notations,  $T_c$  sera simplement notée  $T$  par la suite.

Les gouttes de polymère déposées sont de volume typiquement inférieur au dixième de nanolitre, soit de rayon de l'ordre de la centaine de micromètre. Lorsque la température  $T$  de la surface est très supérieure à la  $T_g$  du polymère, ce dernier est sous forme de fondu. Le dépôt de la goutte sur la surface se fait grâce à un filament d'acier de 200  $\mu\text{m}$  de diamètre taillé en pointe et imbibé de polymère en son bout [125]. Ce filament, contrôlé par un ensemble de vis micrométriques, pénètre la cellule par un trou situé sur le dessus et vient ensuite s'approcher du wafer pour y transférer du polymère. Lorsque  $T < T_g$ , le polymère est vitreux. Afin de transférer du polymère sur le filament, celui-ci est trempé dans un

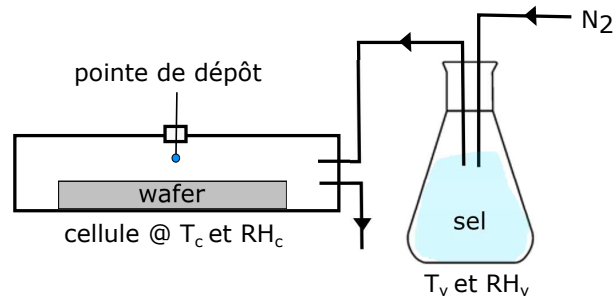


Fig. 2.2 Le montage expérimental comprend une cellule à la température  $T_c$  dans laquelle se trouve un wafer de silicium oxydé. Une goutte de polymère peut être déposée sur la surface par le dessus. Une solution saturée en sel à la température  $T_v$  impose une humidité relative  $RH_c$  dans la cellule.

réservoir chauffé au dessus de  $T_g$ . Le polymère se re-solidifie au contact de l'air ambiant puis à l'approche de la surface chaude repasse sous forme de fondu et s'y dépose.

### 2.1.3 Polymères

La structure chimique des polymères utilisés dans le cadre de cette étude est présentée Figure 2.3 : le polybutadiène (PBd), le polyisoprène (PI) et le polystyrène (PS). L'étalement de chaînes polybutadiènes et polyisoprènes fonctionnalisées à une extrémité par un groupement hydroxyle (notées PBd-OH et PI-OH respectivement) a également été étudié. Les polymères ont été synthétisés par polymérisation anionique et viennent soit de *Polymer Source*, de *Sigma Aldrich* ou d'une collaboration avec le *Max Planck Institut for Polymer Research* [85].

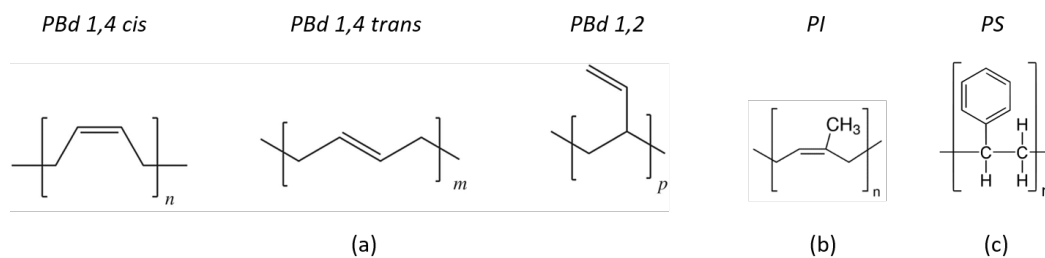


Fig. 2.3 Les différents polymères utilisés. (a) Conformations du polybutadiène. (b) Polyisoprène. (c) Polystyrène.

Les polymères ont été caractérisés par chromatographie pour obtenir la longueur moyenne  $M_n$  des chaînes et l'indice de polydispersité, par résonance magnétique nucléaire pour connaître le taux de conformations 1-4 cis, 1-4 trans et 1-2, par rhéologie pour la viscosité bulk  $\eta$ , et enfin par tensiométrie pour obtenir la tension interfaciale polymère/air  $\gamma$ . Les détails sont présentés Annexe B. Le tableau 2.1 ci-dessous reprend quelques unes de leurs caractéristiques.

Le polybutadiène avec des chaînes de conformation majoritairement 1,4 (supérieure à 70%) sera appelé dans la suite PBd 1,4, par opposition au PBd 1,2, de conformation

## CHAPITRE 2. OBSERVATION DES FILMS PRÉCURSEURS

Polymère	provenance	$M_e$ [g/mol]	$M_k$ [g/mol]	$b$ [nm]	$\gamma$ [mN/m]	$n$
PBd	<i>P.S.</i> , <i>M.P.I.</i>	1900	105	0.96	$28 \pm 5$	1.5
PI	<i>M.P.I.</i>	7100	113	0.82	$31.3 \pm 2$	1.52
PS	<i>P.S.</i> , <i>S.A.</i>	17000	720	1.8		1.59
PDMS	<i>P.S.</i>	12000	381	1.3	$20.5 \pm 2$	1.40
silice						1.46
silicium						$3.94 \pm 0.02i$

TABLE 2.1 – Masse molaire d’enchevêtrement  $M_e$ , masse molaire d’un segment de Kuhn  $M_k$ , longueur d’un segment de Kuhn  $b$  [48, 113], tension interfaciale polymère/air  $\gamma$  [106] et indice de réfraction  $n$  dans le visible des différents polymères utilisés [10, 57, 121]. Pour la gamme de masses molaires utilisées,  $\gamma$  est indépendante de la masse molaire. La provenance des fondus est indiquée : *P.S.* pour *Polymer Source*, *M.P.I.* pour le *Max Planck Institut* et *S.A.* pour *Sigma Aldrich*

dominante 1,2 (supérieure à 90%).

Afin d’observer les films précurseurs s’étalant autour de gouttes de fondus de polymères et de caractériser leur profil d’épaisseur et leur dynamique, la microscopie ellipsométrique est utilisée. Comme mentionné au Chapitre 1, cette technique est bien connue pour être très sensible aux épaisseurs submoléculaires.

## 2.2 Mesure des épaisseurs de films par ellipsométrie

### 2.2.1 Dispositif

Le montage ellipsométrique (*Accurion*) est composé de deux bras montés sur goniomètres et d’une platine sur laquelle repose l’échantillon – Figure 2.4. Le premier bras contient une fibre optique, connectée à une lampe Xenon filtrée. La gamme de longueurs d’ondes accessibles s’étend de 360 nm à 950 nm. Nous utilisons un filtre à  $\lambda = 590$  nm ayant une bande passante de 10 nm. Le faisceau lumineux traverse un premier polariseur

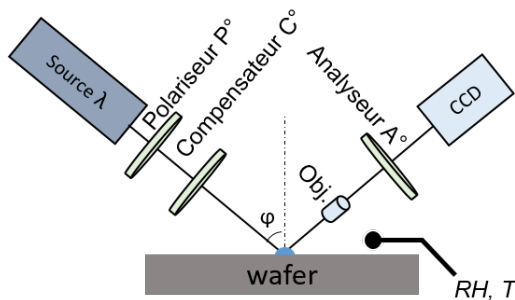


Fig. 2.4 Montage de microscopie ellipsométrique. Le faisceau monochromatique passe à travers un polariseur et une quart d’onde avant de se réfléchir sur la surface, puis traverse un analyseur. L’annulation de l’intensité est recherchée pour en déduire localement l’épaisseur de polymère sur la surface.

## 2.2. MESURE DES ÉPAISSEURS DE FILMS PAR ELLIPSOMÉTRIE

et un compensateur afin d'imposer un état de polarisation connu au faisceau envoyé sur l'échantillon, modulé par la rotation de ces deux éléments optiques. L'angle de rotation autour de l'axe optique du polariseur est noté  $P$ , et celui du compensateur est noté  $C$ . Le faisceau lumineux incident ainsi polarisé atteint ensuite l'échantillon avec un angle  $\varphi$  imposé par le goniomètre sur lequel le bras est monté. Dans notre cas,  $\varphi = 65^\circ$ . Le bras analyseur est composé d'un objectif de microscope (5x), d'un analyseur faisant un angle  $A$  autour de l'axe optique et d'une caméra. L'intensité est suivie sur chacun des pixels de la caméra et peut être relié à la quantité de polymère présente localement sur la surface. La résolution latérale de l'appareil est d'environ  $1 \mu\text{m}$  et la fenêtre d'observation est de  $830 \times 1520 \mu\text{m}^2$ . Le bras du détecteur étant incliné par rapport à l'échantillon et la profondeur de champ des objectifs utilisés étant relativement faible, ce dernier est monté sur un bras motorisé afin d'être en mesure de régler la mise au point sur n'importe quelle zone de la fenêtre d'observation. Le temps d'acquisition de l'intensité sur la zone de mesure est donc plus important, et l'intervalle de temps minimal entre deux images consécutives ainsi obtenues est de cinq minutes.

### 2.2.2 Principe de l'ellipsométrie à annulation

L'ellipsomètre mesure en tout point de la zone d'observation le ratio  $\rho$  des coefficients de réflexion des polarisations  $p$  et  $s$ , que l'on peut écrire  $\rho = R_p/R_s = \tan(\psi) \times e^{i\Delta}$ , avec  $\Delta$  et  $\psi$  les angles ellipsométriques. En sortie du polariseur, la polarisation du faisceau est rectiligne. Elle est ensuite transformée en polarisation elliptique par le compensateur, fixé à un angle  $C = 45^\circ$ . Pour chaque pixel de la zone d'observation, l'annulation de l'intensité est recherchée : les polariseur et analyseur sont orientés de sorte que la polarisation après réflexion sur l'échantillon soit rectiligne et que l'extinction du faisceau puisse être obtenue. Comme détaillé en Annexe C.1, il est possible de montrer que dans ce cas :  $\psi = A$  et  $\Delta = 2P + 90^\circ$  [9, 52, 132]. On obtient alors des cartographies pour les angles ellipsométriques  $\Delta$  et  $\psi$ , qui pourront être converties en cartographies d'épaisseur de polymère.

D'un point de vue théorique  $\rho$ , et donc  $\Delta$  et  $\Psi$ , peut être exprimé en fonction de l'épaisseur de polymère  $h$  et son indice de réfraction  $n$ , de l'épaisseur de la couche de silice  $e_{SiO_2}$  et son indice de réfraction  $n_{SiO_2}$ , de l'indice de réfraction du silicium  $n_{Si}$ , ainsi que de celui de l'air. En comparant la valeur théorique de  $\Delta$  ou  $\Psi$  obtenues pour ce matériau stratifié à celle mesurée par ellipsométrie, il est alors possible de remonter à l'épaisseur de polymère sur chaque pixel de la zone d'observation. La Figure 2.5 présente le modèle stratifié utilisé pour calculer théoriquement  $\Delta$  et  $\Psi$ , et les indices de réfraction utilisés sont présentés Tableau 2.1. Le détail des équations est présenté Annexe C.2.

Notons que pour la gamme d'épaisseurs mesurées, les variations de  $\Delta$  sont plus importantes que celles de  $\psi$  – voir Figure C.3 de l'Annexe C.2. Ce sont donc les données expérimentales  $\Delta$  qui seront comparées aux valeurs théoriques afin d'en déduire le profil d'épaisseur de la couche de polymère avec plus de précision.

A partir des mesures d'ellipsométrie il est donc possible d'obtenir localement l'épaisseur

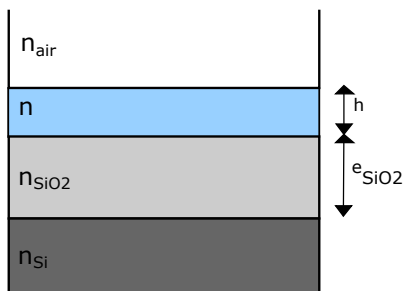


Fig. 2.5 Différents matériaux constituant notre échantillon. Les interfaces sont supposées parallèle à l'échelle d'un pixel.

de polymère, qui est en fait une épaisseur effective moyennée sur la taille d'un pixel de l'appareil.

### 2.2.3 Bruit des mesures

Le bruit de nos mesures d'épaisseur tire son origine des fluctuations de  $\Delta$  mesurées par l'ellipsomètre. Ces dernières peuvent être liées à la lampe Xenon ou encore à la sensibilité de notre caméra. Afin de déterminer l'épaisseur de polymère sur le wafer, il est nécessaire de connaître l'épaisseur de la couche d'oxyde de ce dernier, qui est recalculée à chaque pas de temps, pour tenir compte d'une éventuelle évolution temporelle. On peut montrer que mesurer l'évolution de l'épaisseur de la couche de silice avec le temps tient compte de la croissance éventuelle d'une couche d'eau adsorbée sur la silice, à un biais près de 0.03 nm – voir Annexe D. Pour cela, les différentes valeurs  $\Delta$  d'une zone de 200  $\mu\text{m}$  de côté vierge de tout polymère sont converties en épaisseurs, que l'on moyenne ensuite afin de lisser l'effet des fluctuations et obtenir une épaisseur de couche d'oxyde moyenne  $\overline{e_{\text{SiO}_2}}$  qui sera ensuite imposée à toute la zone d'observation. Cette valeur présente en général un écart type de moins de 0.1 nm, comme le montre la Figure 2.6.

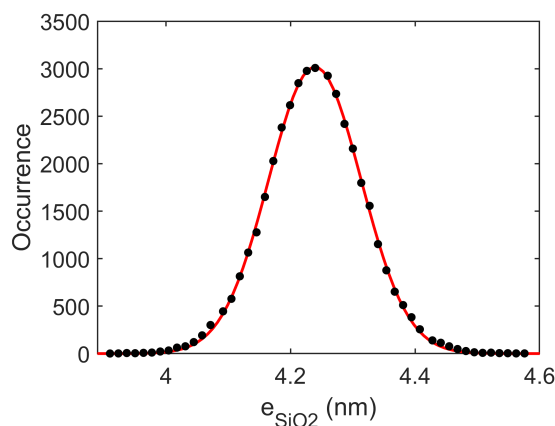


Fig. 2.6 Distribution des épaisseurs de silice d'une zone carrée de 200  $\mu\text{m}$  de côté d'un wafer nu, ajustée par une gaussienne :  $\overline{e_{\text{SiO}_2}} = 4.2 \text{ nm}$  et  $\sigma = 0.07 \text{ nm}$ .



## 2.2. MESURE DES ÉPAISSEURS DE FILMS PAR ELLIPSOMÉTRIE

Une fois l'épaisseur de silice déterminée, il est possible d'obtenir l'épaisseur de polymère  $h$  en tout point de la zone d'observation. Toutefois, lorsque l'épaisseur de silice est localement sous-estimée (i.e. que  $e_{SiO_2} > \overline{e_{SiO_2}}$ ) cela conduit à une surestimation de l'épaisseur de la couche de polymère. A l'inverse, lorsque l'épaisseur de silice est localement sur-estimée (i.e. que  $e_{SiO_2} < \overline{e_{SiO_2}}$ ), l'épaisseur de polymère obtenue est alors nulle (et non négative). La distribution des épaisseurs de polymère  $h$  sur un wafer nu n'est donc plus une gaussienne centrée en zéro mais une gaussienne tronquée entre 0 et  $+\infty$ , où la valeur nulle est sur-représentée – voir Figure 2.7.

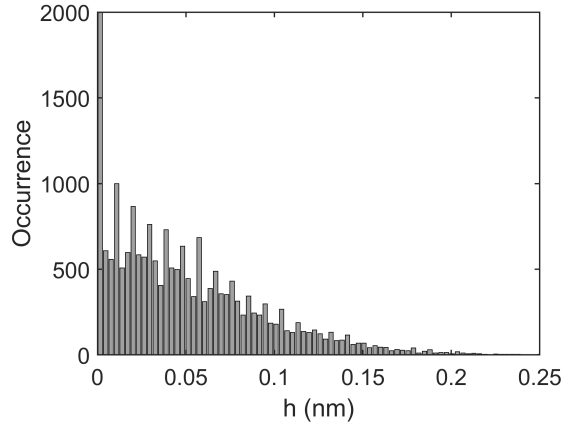


Fig. 2.7 Distribution des épaisseurs de polymère d'une zone carrée de  $200 \mu\text{m}$  de côté d'un wafer nu où  $\overline{e_{SiO_2}} = 4.2$  et  $\sigma = 0.07 \text{ nm}$ . Le pic en  $h = 0$  vaut  $2.3 \cdot 10^4$ .

Afin d'estimer l'erreur faite sur nos mesures de  $h$ , considérons une gaussienne de valeur moyenne  $\bar{h}$  et écart type  $\sigma$ . Nous savons que dans notre cas la valeur moyenne apparente des épaisseurs que nous mesurons  $\bar{h}_{app}$  est supérieure à  $\bar{h}$  puisque les épaisseurs négatives de polymère ne sont pas permises. L'expression de  $\bar{h}_{app}$  est donnée par l'équation 2.1, qui peut être réécrite en l'Equation 2.2.

$$\bar{h}_{app} = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_0^{+\infty} h e^{-\frac{(h-\bar{h})^2}{2\sigma^2}} dh \quad (2.1)$$

$$\bar{h}_{app} = \frac{\sigma e^{-\frac{\bar{h}^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi}} + \frac{\bar{h}}{2} \left( 1 + \text{erf}\left(\frac{\bar{h}}{\sqrt{2}\sigma}\right) \right) \quad (2.2)$$

Sur la Figure 2.8 est tracé  $\bar{h}_{app}$  en fonction de  $\bar{h}$  dans le cas où  $\sigma = 0.07 \text{ nm}$ , valeur qui correspond à l'écart type du wafer nu présenté Figure 2.6. On constate que la surestimation de l'épaisseur moyenne de la couche de polymère est maximale aux petites épaisseurs, et vaut au plus  $\sigma/\sqrt{2\pi}$ . L'hypothèse que nous formulons sur l'épaisseur de silice qui est prise égale à sa valeur moyenne mesurée sur une petite zone introduit donc un biais, égal au plus à 0.4 fois le bruit de nos mesures lorsque l'épaisseur tend vers 0, soit donc 0.03 nm.

La gamme typique d'épaisseurs de polymère mesurées dans cette étude est de l'ordre

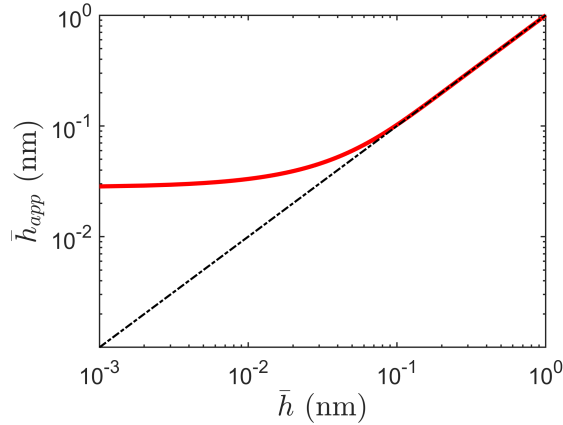


Fig. 2.8 Courbe rouge : épaisseur moyenne de polymère apparente  $\bar{h}_{app}$  en fonction de l'épaisseur réelle  $\bar{h}$  pour  $\sigma = 0.07$  nm, en échelle logarithmique. En  $\bar{h} = 0$ ,  $\bar{h}_{app} = \sigma/\sqrt{2\pi}$ . Pointillés :  $\bar{h}_{app} = \bar{h}$ .

de 20 nm à zéro. Il est possible de montrer que dans ce cas  $\Delta$  est une fonction linéaire décroissante de l'épaisseur de polymère  $h$  – voir Annexe C.2. Afin de réduire le bruit des mesures, il est donc équivalent de moyenner directement les valeurs d'épaisseurs de polymère  $h$  obtenues, ou de moyenner celles  $\Delta$  avant de les convertir en épaisseurs de polymère. Par ailleurs, la symétrie du problème nous permet de moyenner nos données sur une portion de cercle centrée sur la goutte de polymère déposée, que nous choisissons en pratique avec une ouverture angulaire de  $10^\circ$ . Nous reviendrons sur ce point à la Section 3.2.2.

#### 2.2.4 Cartographies d'épaisseur

La Figure 2.9 présente une série temporelle typique de cartographies  $\Delta$  suite au dépôt d'une goutte de polymère sur une surface, ici du polystyrène de masse molaire  $M_n = 920$  g/mol. Comme mentionné précédemment, il est nécessaire que la surface soit à une température supérieure à la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère afin que celui-ci s'écoule à l'échelle de temps de nos expériences. Dans le cas du PS 920 g/mol,  $T_g = 10^\circ\text{C}$  et l'expérience présentée Figure 2.9 est pour un wafer à  $73^\circ\text{C}$ . La ligne de contact de la goutte, dont une partie est visible sur l'image, s'arrête généralement entre 0 et 10 minutes après le dépôt. Au repos, le rayon de la goutte  $r_g$  peut être mesuré et est ici égal à  $125 \mu\text{m}$ . Le film précurseur s'étale autour de la goutte et est visible en bleu clair. Son extension latérale 35 minutes après le dépôt de la goutte est d'environ  $70 \mu\text{m}$  dans cet exemple. L'immobilité de la ligne de contact de la goutte sur la surface, combinée à un angle de contact non nul et à l'étalement d'un film précurseur nous indique clairement que le polystyrène est en condition de mouillage pseudo-partiel sur le silicium oxydé.

Afin d'extraire le profil d'épaisseur  $h(r, t)$  du film, le modèle théorique développé en Annexe C.2 est utilisé et les valeurs expérimentales de  $\Delta$  sont comparées à celles théoriques qui seraient obtenues pour différentes valeurs d'épaisseurs de polymère  $h$ , en supposant

## 2.2. MESURE DES ÉPAISSEURS DE FILMS PAR ELLIPSOMÉTRIE

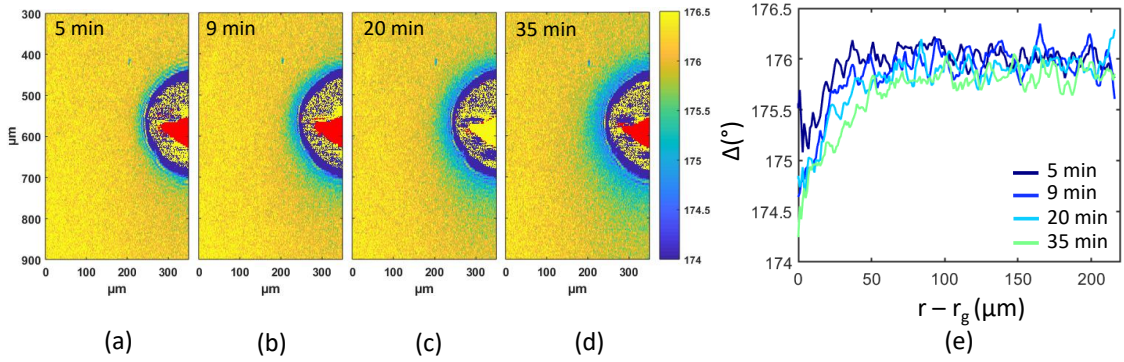


Fig. 2.9 Cartographies  $\Delta$  d'un film précurseur de PS 920 g/mol à  $T = 73^\circ\text{C}$  mesurées par ellipsométrie. (a)  $t = 5$  min. (b)  $t = 9$  min. (c)  $t = 20$  min. (d)  $t = 35$  min. Demi-cercles visibles à droite des cartographies : goutte de PS immobile, avec un angle de contact non nul. (e) Profils  $\Delta$  en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ , moyennés sur une portion de cercle de  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{\text{SiO}_2} = 2.1$  nm et  $RH_v = 11\%$ . Les cartographies d'épaisseurs associées sont présentées Figure 2.10.

une couche de polymère dense et donc un indice optique égal à celui du bulk :  $n = 1.59$  dans le cas du polystyrène. La Figure 2.10 présente les cartographies d'épaisseur ainsi

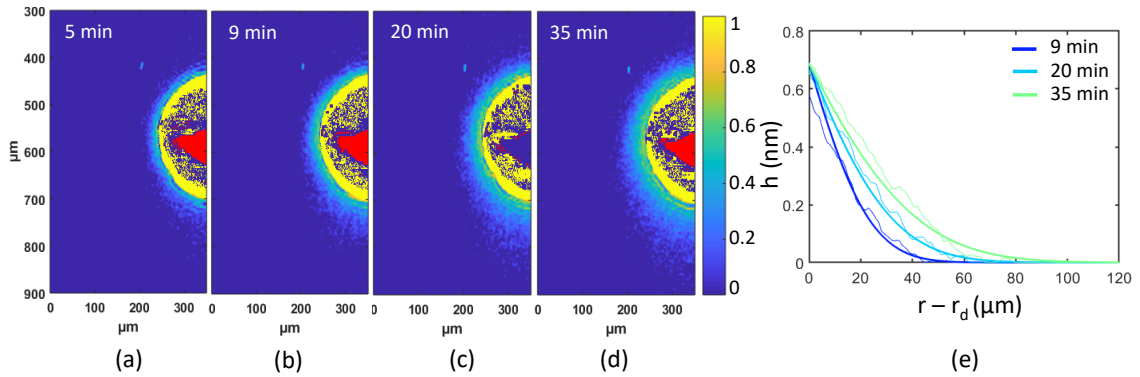


Fig. 2.10 Cartographies d'épaisseurs d'un film précurseur de PS 920 g/mol à  $T = 73^\circ\text{C}$  mesurées par ellipsométrie. (a)  $t = 5$  min. (b)  $t = 9$  min. (c)  $t = 20$  min. (d)  $t = 35$  min. Demi-cercles visibles à droite des cartographies : goutte de PS immobile, avec un angle de contact non nul. (e) Profils d'épaisseur  $h$  en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_d$ , moyennés sur une portion de cercle de  $10^\circ$ . Lignes épaisses : solution de l'Équation 3.8 avec  $D = 0.32 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.69$  nm. L'épaisseur de silice vaut  $e_{\text{SiO}_2} = 2.1$  nm et  $RH_v = 11\%$ . Les cartographies  $\Delta$  associées sont présentées Figure 2.9.

converties et les profils spatio-temporels du film moyennés sur une portion de cercle de  $10^\circ$ . On remarque que le film précurseur se raccorde à la goutte à une épaisseur  $h_1 = 0.7$  nm et l'épaisseur décroît ensuite continuellement vers zéro. Les épaisseurs ainsi obtenues sont inférieures à la longueur de Kuhn  $b = 1.8$  nm des chaînes de PS et à leur rayon de giration bulk  $R_g = 0.9$  nm. A ce stade, il est donc nécessaire de se questionner sur la densité d'un tel

film [2, 35, 62, 70, 97, 105], et cela nous amène à nous interroger sur la pertinence d'utiliser l'indice de réfraction bulk du polymère pour convertir les cartographies expérimentales  $\Delta$  en cartographies d'épaisseur [84, 116].

Afin d'apporter une réponse à cette interrogation, nous avons mis au point une expérience nous permettant de valider les épaisseurs mesurées par ellipsométrie en utilisant une méthode non optique, la microscopie à force atomique (AFM).

## 2.3 Validation des épaisseurs par une méthode non-optique

### 2.3.1 Principe

Pour valider nos mesures d'épaisseur nous allons combiner AFM et ellipsométrie sur des films de polystyrène, en utilisant leur capacité à demouiller. Les films de polystyrène déposés par enduction centrifuge (spincoating) sur des wafers de silicium sont en effet connus pour, dans certaines conditions, se déstabiliser par démouillage spinodal lorsqu'ils subissent une augmentation de température – l'augmentation de température permettant de redonner de la mobilité aux chaînes [55, 70, 95, 96, 97, 107, 109, 108, 118, 119]. Appelons  $h_0$  l'épaisseur initiale du film déposé et  $\phi(h) = E_{VDW}(h, e_{SiO_2})$  le potentiel d'interaction lié aux interactions de Van der Waals. Le film est instable et démouille par mécanisme spinodal si  $\phi''(h_0, e_{SiO_2}) < 0$  : les fluctuations de densité de grande longueur d'onde sont amplifiées. La Figure 2.11 présente le diagramme  $(h_0, e_{SiO_2})$  où la dérivée seconde du potentiel d'interaction est négative, dans le cas du PS. Les valeurs des constantes de Hamaker sont détaillées dans le Tableau B.3 et l'Équation B.3 donne la forme de  $E_{VDW}(h, e_{SiO_2})$ .

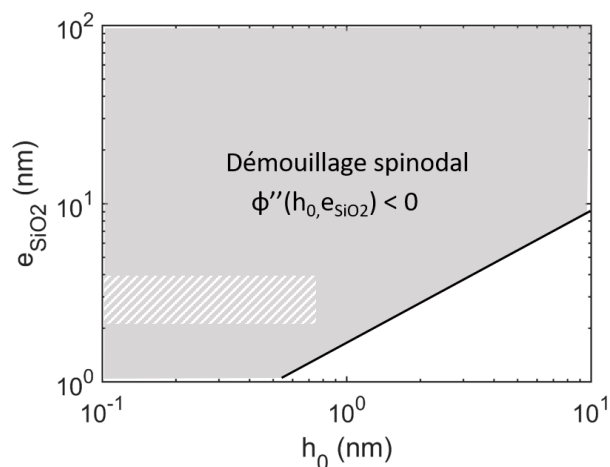


Fig. 2.11 Diagramme en échelle log de la zone où le démouillage spinodal est possible :  $\phi''(h_0, e_{SiO_2}) < 0$  (gris). La zone hachurée est la zone sondée expérimentalement lors de nos expériences.

## 2.3. VALIDATION DES ÉPAISSEURS PAR UNE MÉTHODE NON-OPTIQUE

Dans la littérature, lorsque des films instables démouillent par mécanisme spinodal suite à une élévation de température, il a été observé qu'une assemblée de microgouttes se forme entre lesquelles persiste un film de polymère, d'épaisseur typiquement nanométrique [96, 97, 118]. Ce film a par exemple été mesuré d'épaisseur  $1.3 \pm 0.3$  nm par réflectivité X pour des chaînes de PS de longueur 2000 g/mol [118]. Si la température est brusquement abaissée, ce film inter-gouttes se déstabilise à son tour et forme un ensemble de nanogouttes [96].

Dans notre cas, nous allons utiliser un film précurseur subnanométrique de PS, qui s'étale spontanément à chaud autour de la goutte déposée. Les épaisseurs de couche d'oxyde de silicium étant comprises entre 2 et 4 nm dans le cas de nos expériences, le diagramme présenté Figure 2.11 prédit une zone instable pour nos films, sujette au démouillage spinodal (zone hachurée).

Nous décidons donc de nous inspirer de ces travaux afin de déstabiliser le film précurseur de polystyrène 1000 g/mol en un ensemble de nanogouttes séparées par un film d'épaisseur extrêmement faible, grâce à une trempe. La morphologie de ces nanogouttes pourra être déterminée par AFM, et il sera alors possible de déterminer la quantité de polymère par unité de surface, et donc une épaisseur effective de polymère à différentes distances du bord de goutte, et de les comparer aux mesures obtenues par ellipsométrie.

Nous utilisons l'AFM en mode tapping. La pointe, de rayon de courbure proche de 4 nm, se trouve au bout d'un cantilever qui oscille proche de sa fréquence de résonance via un piézoélectrique. L'amplitude et la fréquence d'oscillation sont asservies pour être maintenues constantes. Lorsque la pointe se rapproche de la surface sondée et pénètre son champ d'interaction, l'amplitude des oscillations est réduite et la topographie de la surface peut alors être déduite de cette réduction d'amplitude. Nos images AFM sont obtenues avec un appareil *Bruker Icon* et un contrôleur *Nanoscope V*. La pointe est une pointe de tapping en silicium *Budget Sensor* avec une fréquence typique de 300 kHz et une raideur d'environ 40 N/m. La fréquence de balayage est de 1 Hz. Nous vérifions que le polymère ne pollue pas la pointe et que les mesures sont reproductibles. L'arrière plan des images présentées dans ce chapitre a été aplani.

### 2.3.2 Effet de la température sur le film précurseur de polystyrène

Nous reproduisons la même expérience que celle présentée Figures 2.9 et 2.10 mais cette fois-ci sous l'AFM : nous déposons une goutte de polystyrène 920 g/mol, qui sera appelée goutte mère, sur un wafer de silicium oxydé porté à 73°C. A chaud, nous ne détectons pas de texture particulière au sein du film précurseur, comme le montre la Figure 2.12(a). Au temps  $t_q$ , l'échantillon subit une trempe à température ambiante (quench) en quelques secondes. Nous suivons ensuite la déstabilisation du film à température ambiante au cours du temps. Les premiers changements de texturation sont visibles environ deux heures après la trempe, comme le montre la Figure 2.12(c). Progressivement, nous observons des nanogouttes se former. Afin de mieux les visualiser, la barre d'échelle en hauteur de la

## CHAPITRE 2. OBSERVATION DES FILMS PRÉCURSEURS

Figure 2.12 a été volontairement saturée à une valeur de 20 nm. La Figure 2.13 présente des

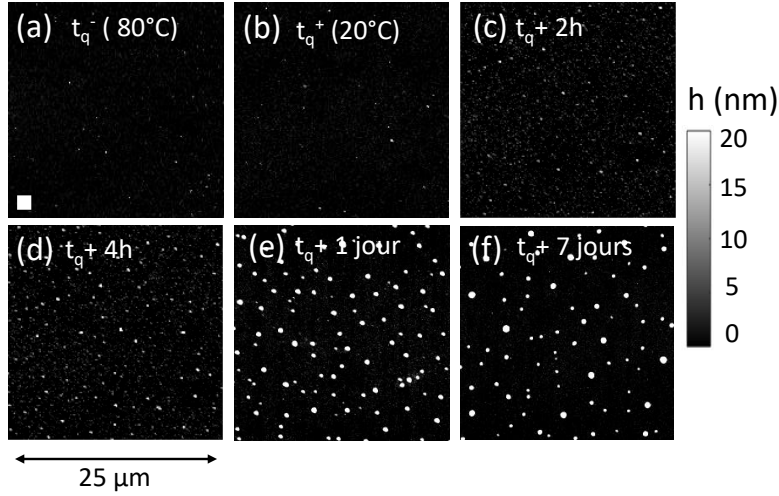


Fig. 2.12 Topographies d'un film précurseur déstabilisé de PS 920 g/mol obtenues par AFM. La distance radiale du centre de chaque image au bord de goutte est  $r - r_g = 40 \mu\text{m}$ . La goutte mère est située à gauche des images. (a) à  $73^\circ\text{C}$  et juste avant la trempe ( $t = t_q^-$ ) : la structure du film n'est pas résolue. Le carré blanc représente la résolution latérale de l'ellipsomètre. (b–f) à  $20^\circ\text{C}$  et pour différents temps après la trempe. La trempe a eu lieu après un jour à chaud :  $t_q = 1$  jour. L'épaisseur de silice vaut  $e_{\text{SiO}_2} = 3.3 \text{ nm}$ .

cartographies d'épaisseur AFM obtenues à différentes distances du bord de la goutte mère et à différents temps après la trempe, ainsi qu'un profil d'épaisseur à plus haute résolution d'une nanogoutte. Nous remarquons que les nanogouttes sont des calottes sphériques, de hauteur maximale notée  $h^{\text{max}}$ , de rayon de base  $r_{\text{nano}}$  et dont l'angle de contact vaut  $\theta_{\text{nano}} = 17 \pm 3^\circ$ . A distance donnée du bord de la goutte mère, le nombre de nanogouttes diminue avec le temps et leur volume augmente. La densité surfacique de nanogouttes entre les Figures 2.13(a) et (b) est par exemple diminuée de plus d'un facteur dix. Par ailleurs, à temps donné, plus la distance au bord de la goutte principale augmente, moins il y a de gouttelettes. Le Tableau 2.2 résume ces observations.

	$t_q + 4\text{h}$ $r - r_g = 60 \mu\text{m}$	$t_q + 7 \text{ jours}$ $r - r_g = 50 \mu\text{m}$	$t_q + 7 \text{ jours}$ $r - r_g = 200 \mu\text{m}$
$\bar{r}_{\text{nano}}$ (nm)	200	390	380
$\bar{h}_{\text{max}}$ (nm)	25	55	69
$N_m$ ( $\mu\text{m}^{-2}$ )	0.67	0.04	0.02
$\mathcal{R}$ (nm)	800	1380	1050

TABLE 2.2 – Caractéristiques des nanogouttes de PS du film précurseur déstabilisé. Ces données correspondent aux images de la Figure 2.13.  $\bar{r}_{\text{nano}}$  est le rayon moyen des nanogouttes à une distance donnée du bord de goutte,  $\bar{h}_{\text{max}}$  la hauteur maximum moyenne,  $N_m$  le nombre de nanogouttes par micromètre carré et  $\mathcal{R} = \bar{r}_{\text{nano}}^2 / 2\bar{h}_{\text{max}}$  est un rayon de courbure indicatif des nanogouttes.

### 2.3. VALIDATION DES ÉPAISSEURS PAR UNE MÉTHODE NON-OPTIQUE

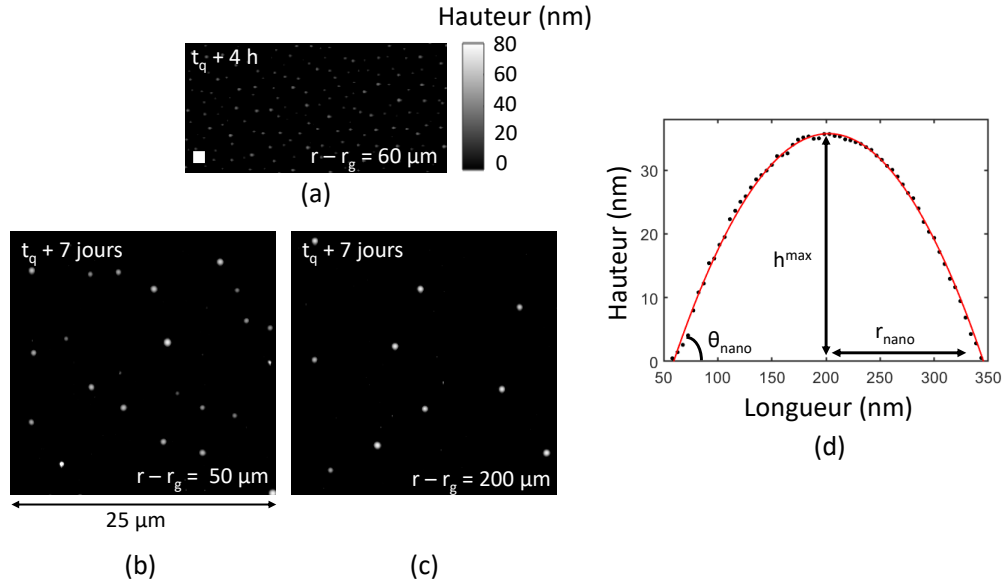


Fig. 2.13 Topographies d'un film précurseur déstabilisé de PS 920 g/mol obtenues par AFM à 20°C. Les images font 25 μm de large. La goutte mère est située à gauche des images. (a) à  $t = t_q + 4h$  et  $r - r_g = 60 \mu\text{m}$ . Le carré blanc représente la résolution latérale de l'ellipsomètre. (b) à  $t = t_q + 7 \text{ jours}$  et  $r - r_g = 50 \mu\text{m}$ . (c) à  $t = t_q + 7 \text{ jours}$  et  $r - r_g = 200 \mu\text{m}$ . (d) Profil de hauteur d'une nanogoutte ajusté par une parabole : les nanogouttes peuvent être approximées à des calottes sphériques, d'angle de contact  $\theta_{\text{nano}}$ , de rayon de base  $r_{\text{nano}}$  et de hauteur maximale  $h_{\text{max}}$ . La trempe a eu lieu après un jour à chaud :  $t_q = 1 \text{ jour}$ .

Notons que l'évolution temporelle des nanogouttes suggère la présence de chaînes de polymère entre celles-ci, permettant un transfert de matière. Ce dernier pourrait être dû à des gradients de pression de Laplace, conduisant les plus petites gouttes à se vider dans les plus grosses et dans la goutte principale. La pression de Laplace typique dans une nanogoutte est estimée à  $P_L = 2\gamma/\mathcal{R} \simeq 10^4 \text{ Pa}$ . La Figure 2.14 montre la présence d'une zone déplétée en nanogouttes près du bord de la goutte mère, là où le gradient de pression de Laplace est le plus important. Cela laisse supposer que les petites gouttes voisines de la goutte mère se sont vidées dans celle-ci, confirmant l'idée d'un transfert sous l'effet de la différence de pression capillaire entre les gouttes. Par ailleurs, le fait que le polymère ne soit pas résolu par AFM entre les nanogouttes tend à indiquer que le film déstabilisé est constitué de nanogouttes qui coexistent avec un film très dilué, dans lequel les chaînes de polymère sont mobiles.

#### 2.3.3 Comparaison des épaisseurs obtenues par AFM et ellipsométrie

Sur chaque cartographie AFM du film précurseur déstabilisé prise à température ambiante, une épaisseur effective de polymère  $h_{AFM}$  peut être calculée en intégrant l'image pour obtenir le volume total puis en le divisant par la surface de l'image. Ainsi, il est possible de remonter au profil d'épaisseur effectif du film déstabilisé.

Par ailleurs, nous avons systématiquement mesuré par ellipsométrie les cartographies

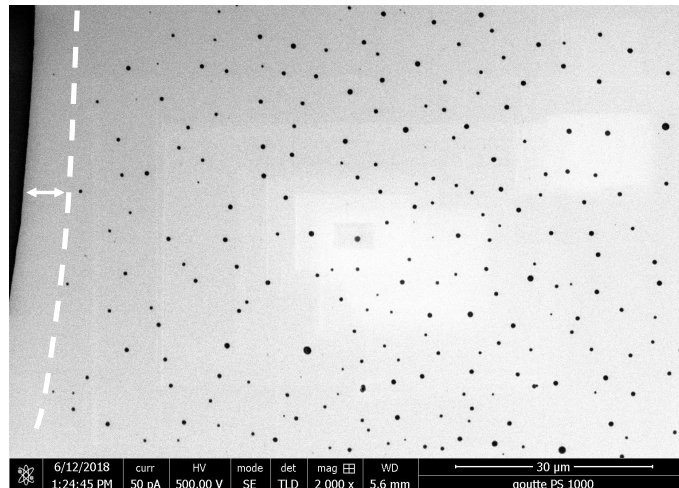


Fig. 2.14 Film précurseur déstabilisé de PS 920 g/mol vu au microscope électronique à balayage, 2.5 mois après la trempe. La goutte mère est située sur la gauche de l'image, en noir. Une zone déplétée en nanogouttes est visible. La barre d'échelle fait 30  $\mu\text{m}$ .

d'épaisseur des films de PS déstabilisés, à température ambiante et à différents temps. Nous avons supposé un indice de réfraction bulk pour le polymère. La Figure 2.15 présente les cartographies d'épaisseur correspondant au film précurseur de PS déstabilisé de la Figure 2.13. Aux temps longs, une texturation du film est visible par ellipsométrie, signe de sa déstabilisation.

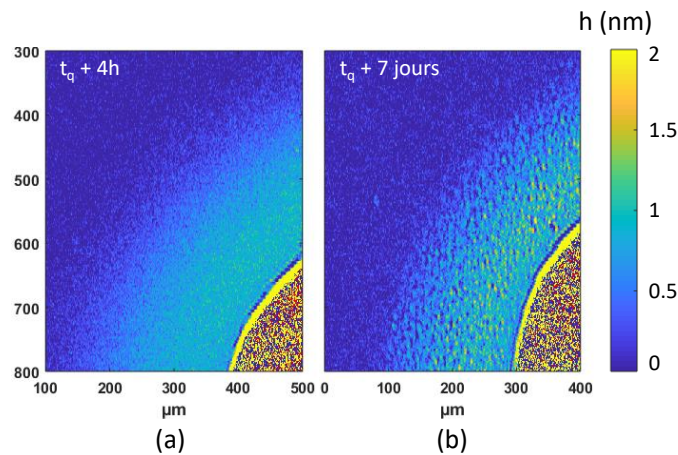


Fig. 2.15 Cartographies d'épaisseurs d'un film précurseur de PS 920 g/mol mesurées par ellipsométrie à 20°C, après la trempe. (a)  $t = t_q + 4\text{h}$ . (b)  $t = t_q + 7$  jours. Une partie de la goutte mère est visible en bas à droite des images. La trempe a eu lieu après un jour à chaud :  $t_q = 1$  jour. L'épaisseur de silice vaut  $e_{\text{SiO}_2} = 2.6$  nm. Ces cartographies correspondent au film déstabilisé de PS présenté Figure 2.13.

Ces mesures d'épaisseurs obtenues par ellipsométrie après la trempe à température ambiante sont comparées aux épaisseurs AFM sur la Figure 2.16 et celles-ci sont en très bon accord. Ce résultat suggère que même si la résolution latérale de l'ellipsomètre ne



### 2.3. VALIDATION DES ÉPAISSEURS PAR UNE MÉTHODE NON-OPTIQUE

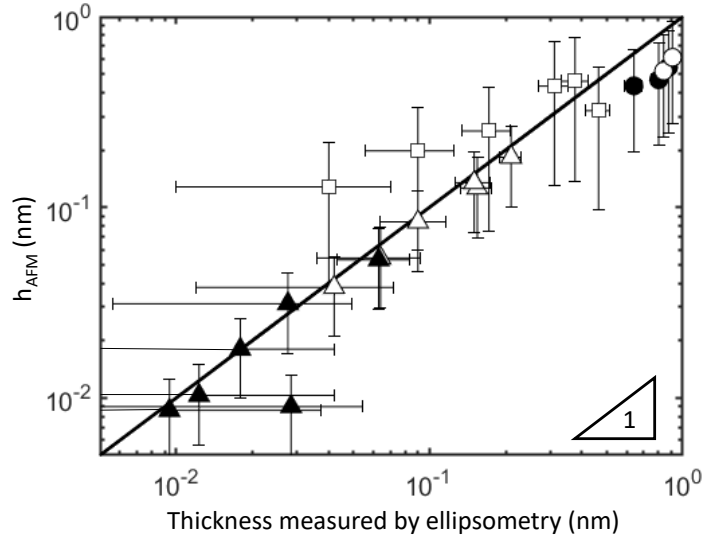


Fig. 2.16 Épaisseurs effectives d'un film précurseur destabilisé de PS 920 g/mol à 20°C obtenues par AFM en fonction des épaisseurs mesurées par ellipsométrie sur le même film en utilisant l'indice de réfraction bulk du PS :  $\circ$   $t_q = 1$  jour et  $t = t_q + 4h$ ;  $\bullet$   $t_q = 1$  jour et  $t = t_q + 7$  jours;  $\triangle$   $t_q = 35$  min et  $t = t_q + 1$  jour;  $\blacktriangle$   $t_q = 35$  min et  $t = t_q + 7$  jours;  $\square$   $t_q = 1$  jour et  $t = t_q + 6h$ . Courbe noire :  $y = x$ .

permet pas de résoudre les profils des nanogouttes du film destabilisé, l'épaisseur mesurée tient compte de leur fraction volumique et peut donc être interprétée comme une épaisseur effective, en utilisant l'indice de réfraction bulk du polymère. Pour les plus faibles fractions volumiques de nanogouttes, l'épaisseur effective obtenue par ellipsométrie descend jusqu'à 0.1 Å. La dispersion des données peut être comprise en considérant deux effets. Premièrement, la mesure de  $h_{AFM}$  est affectée par les effets statistiques de répartition des nanogouttes sur la surface. Elle dépend en effet d'un compromis entre la taille de l'image et sa résolution, dans la limite d'un temps de mesure court devant le temps de réorganisation des nanogouttes. Par ailleurs, nous avons vu que la résolution latérale de l'ellipsomètre ne permet pas de résoudre les profils des nanogouttes et il en résulte des fluctuations, liées elles aussi aux statistiques sur les nanogouttes. Ces deux effets sont pris en compte dans les barres d'erreur de la Figure 2.16.

Ce résultat peut être compris dans le cadre de la théorie du milieu effectif moyen. Il est en effet possible de remonter à un indice optique effectif  $n_{eff}$  pour le film de PS destabilisé par la relation de Maxwell-Garnett [6, 17]. Pour simplifier le problème, les nanogouttes de rayon de base  $r_{nano}$  sont assimilées à des sphères de rayon  $R_{nano}$  et de même volume. La taille caractéristique de ces sphères étant plus petite que la longueur d'onde utilisée pour la mesure ellipsométrique, la permittivité relative effective  $\epsilon_{eff}$  du film destabilisé peut être reliée à celle du PS  $\epsilon_{PS}$ , de l'air  $\epsilon_{air}$  et à la fraction de nanogouttes  $f$  par la relation

## CHAPITRE 2. OBSERVATION DES FILMS PRÉCURSEURS

de Maxwell-Garnett, donnée Équation 2.3.

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_{air}}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_{air}} = f \frac{\epsilon_{PS} - \epsilon_{air}}{\epsilon_{PS} + 2\epsilon_{air}} \quad (2.3)$$

Dans notre cas,  $f \simeq 10^{-2} \ll 1$  et  $f \cdot (\epsilon_{PS} - \epsilon_{air}) / (\epsilon_{PS} + 2\epsilon_{air}) \ll 1$ , ce qui permet de simplifier l'Équation 2.3 en :

$$n_{eff} = \sqrt{\epsilon_{eff}} \simeq n_{air} \left( 1 + \frac{3}{2} f \frac{\epsilon_{PS} - \epsilon_{air}}{\epsilon_{PS} + 2\epsilon_{air}} \right) \quad (2.4)$$

On peut alors montrer qu'il est équivalent pour convertir les cartographies  $\Delta$  en épaisseurs d'utiliser un modèle comprenant (i) une couche de PS avec des nanogouttes d'épaisseur  $h_{max}$  en faible fraction volumique  $f$  et avec un indice optique effectif  $n_{eff}$  donné par l'Équation 2.4 et (ii) une couche d'épaisseur effective  $h_{eff}$  avec un l'indice optique bulk du polymère – voir Annexe E. Cette analyse rationalise nos épaisseurs mesurées par ellipsométrie Figure 2.10.

Finalement, cette analyse nous permet de conclure que nos mesures ellipsométriques d'épaisseurs sur le film précurseur de PS destabilisé sont compatibles avec les mesures AFM.

Une dernière étape consiste à vérifier que la quantité de matière dans le film précurseur sous sa forme non destabilisée, à chaud, et destabilisée, à froid, est conservée. Pour cela, nous comparons sur la Figure 2.17 les profils d'épaisseur ellipsométriques du film non destabilisé et destabilisé obtenus en utilisant l'indice de réfraction bulk du PS. Les

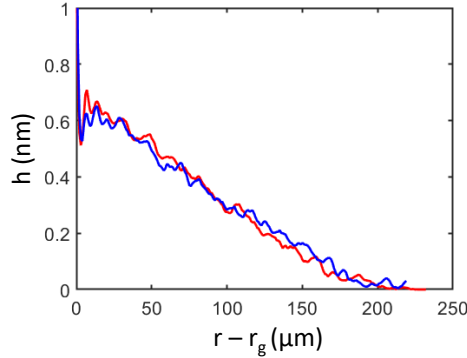


Fig. 2.17 Profils d'épaisseur d'un film précurseur de PS 920 g/mol mesurés par ellipsométrie : (rouge) juste avant la trempe à 73°C; (bleu) après la trempe, à  $t_q + 4$  h et 20°C lorsque le film est destabilisé. L'indice de réfraction bulk du PS est implémenté dans le modèle théorique d'un matériau stratifié à 4 couches. La trempe a eu lieu après un jour à chaud :  $t_q = 1$  jour. L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 2.2$  nm.

profils se superposent remarquablement, nous indiquant que la quantité de polymère est effectivement conservée entre les deux états du film. Comme mentionné précédemment, pour la gamme d'épaisseurs de polymère  $h$  sondée dans cette étude,  $\Delta$  varie linéairement avec  $h$ . Il n'existe donc pas d'autre valeur pour l'indice de réfraction du polymère que la

### 2.3. VALIDATION DES ÉPAISSEURS PAR UNE MÉTHODE NON-OPTIQUE

valeur bulk qui nous permette de convertir  $\Delta$  en épaisseur à chaud et d'obtenir le même profil de film qu'à froid.

A la lumière de ces résultats, le modèle que nous utilisons pour convertir les cartographies  $\Delta$  en cartographies d'épaisseur, et qui suppose d'utiliser l'indice de réfraction bulk du polymère, est donc valide. L'ellipsométrie est donc une technique de choix pour observer l'étalement des films précurseurs, de part son excellente résolution en épaisseur (jusqu'à 0.05 nm), la large zone d'observation qu'elle permet ( $\simeq 1 \text{ mm}^2$ ) et sa bonne résolution temporelle (une image toutes les 5 minutes).

Nous discuterons dans le chapitre suivant les caractéristiques morphologiques, structurales et dynamiques des films précurseurs que nous mesurons.

## CHAPITRE 2. OBSERVATION DES FILMS PRÉCURSEURS

## Chapitre 3

# Étude du film primaire

Nous avons montré au chapitre précédent que l'ellipsométrie est une technique privilégiée pour étudier l'étalement des films précurseurs, grâce notamment à sa très bonne résolution en épaisseur. Le Chapitre 3 est maintenant consacré à l'étude de la morphologie et de la dynamique des films précurseurs de polymères en mouillage pseudo-partiel sur les wafers oxydés.

Nous verrons que les films précurseurs primaires sont d'épaisseurs subnanométriques (par opposition aux films secondaires plus épais qui seront étudiés au Chapitre 4) et que les interactions entre chaînes  $y$  sont négligeables comparées aux interactions chaînes/surface. Nous montrerons que la diffusion des chaînes peut être simplement décrite par un modèle tenant compte du frottement de chacun des segments sur la surface. L'influence de la longueur des chaînes, de la température et du polymère sera étudiée. Lorsque le volume de la goutte déposée n'est pas suffisant pour agir comme réservoir pour le film précurseur, nous verrons que celle-ci se vide complètement pour ne former qu'un gaz bidimensionnel sur la surface.

### 3.1 Structure du film primaire

Commençons par étudier le cas de gouttes de polymère de suffisamment grands volumes pour tenir le rôle de réservoir pour le film précurseur. Comme le polystyrène, le polybutadiène est en mouillage pseudo-partiel sur les wafers de silicium oxydés [142]. La Figure 3.1 présente une goutte de PBd 1,4 1900 g/mol et son film précurseur, à différents instants après le dépôt de la goutte. Le film précurseur s'étale autour de la goutte immobile, et son profil d'épaisseur peut être extrait. Le film se raccorde à la goutte à une épaisseur subnanométrique  $h_1 = 0.6$  nm, qui est inférieure à la fois au rayon de giration bulk  $R_g = 1.7$  nm, à la longueur du segment de Kuhn  $b = 0.96$  nm, et son épaisseur décroît vers zéro lorsque la distance à la goutte augmente. Des profils d'épaisseurs similaires sont observés pour de plus grandes longueurs de chaînes (Figure 3.2), et pour le PBd 1,2 (Figure 3.14). La question de la densité du film précurseur se pose donc [2, 35, 62, 105]. Nous

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

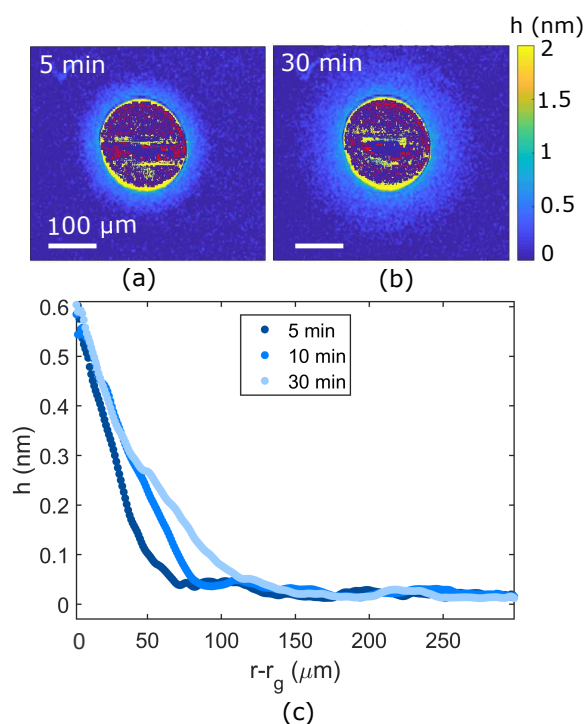


Fig. 3.1 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBd 1,4 1900 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 5 min et (b) 30 min après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r-r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 2.2$  nm,  $T = 20^\circ C$  et  $RH_c = 11\%$ .

cherchons dans ce qui suit à obtenir des informations sur la conformation et la densité des chaînes au sein de ces films.

Le volume d'une chaîne  $V_c$  est donné par le rapport entre sa masse et sa masse volumique  $\rho$ . En notant  $N$  le nombre de segments de Kuhn par chaîne et  $M_K = M_n/N$  la masse molaire d'un segment de Kuhn on obtient l'Équation 3.1 :

$$V_c = \frac{M_K N}{\rho N_A} \quad (3.1)$$

avec  $N_A$  la constante d'Avogadro.

Il est possible de formellement évaluer l'épaisseur  $d$  d'une chaîne de polymère à plat sur une surface. Une description standard consiste à assimiler chaque chaîne à un serpent de section carrée  $d$  et de longueur curvilinéaire  $N \times b$ . Son volume géométrique, égal à  $V_c$ , peut être calculé. Il est donné par l'Équation 3.2.

$$V_c = Nb\pi d^2 \quad (3.2)$$

Nous obtenons finalement une expression de l'épaisseur de la chaîne  $d$  en fonction de

### 3.1. STRUCTURE DU FILM PRIMAIRE

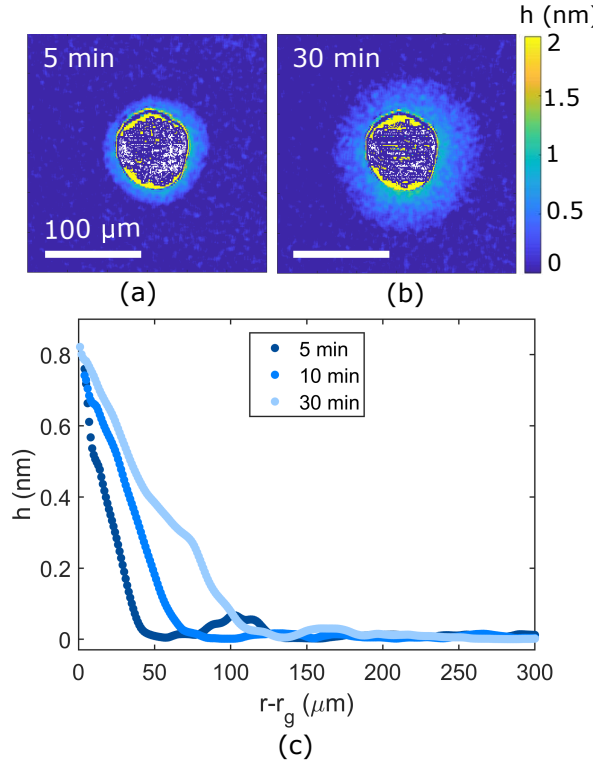


Fig. 3.2 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBd 1,4 9000 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 5 min et (b) 30 min après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r-r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 2.5$  nm,  $T = 36^\circ C$  et  $RH_v = 11\%$ .

paramètres connus – Équation 3.3.

$$d = \sqrt{\frac{M_K}{b\rho N_A}} \quad (3.3)$$

La Tableau 3.1 rassemble les valeurs d'épaisseurs de chaîne  $d$  données par l'Équation 3.3 pour les différents polymères utilisés.

Polymère	$d$ [nm]
PBd	0.47
PI	0.53
PS	0.83
PDMS	0.74

TABLE 3.1 – Valeurs de l'épaisseur  $d$  d'une chaîne à plat, données par l'Équation 3.3, pour différents polymères.

Dans le cas de nos films précurseurs, il est possible de définir deux épaisseurs typiques,  $h_d$  et  $h^*$ , à partir de considérations purement topologiques.

Commençons par considérer le cas où une mono-couche de segments de polymère couvre

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

toute la surface de silice : il n'y a pas de surface à nue. L'aire projetée d'une chaîne sur la surface est  $S_d = d \times Nb$ . L'épaisseur moyenne d'une chaîne  $h_d$ , telle qu'elle serait mesurée par l'ellipsomètre, est alors donnée par l'Équation 3.4.

$$h_d = \frac{V_c}{S_d} = \frac{d^2 Nb}{dNb} = d \quad (3.4)$$

Lorsque  $h > h_d$ , le film précurseur est dense. Lorsque  $h < h_d$ , toute la surface n'est pas recouverte par du polymère. Notons que le critère pour que les chaînes soient confinées est  $h < R_g$ , avec  $R_g > h_d$ .

Plaçons nous maintenant à des épaisseurs  $h < h_d$  et décrivons la limite à partir de laquelle les chaînes, confinées, n'interagissent plus entre elles. Cela correspond à la situation où les chaînes, sous forme de pelotes bidimensionnelles incluant des sites inoccupés, pavent toute la surface. Dans ce cas, l'aire projetée d'une pelote est  $S^* = \pi(R_g^{2D})^2$ , avec  $R_g^{2D}$  le rayon de giration 2D. L'épaisseur moyenne d'une chaîne est alors donnée par l'Équation 3.5.

$$h^* = \frac{V_c}{S^*} \quad (3.5)$$

Cette épaisseur  $h^*$  est l'analogue de la concentration critique de recouvrement  $c^*$  pour les solutions de polymère, les sites de la surface inoccupés jouant ici le rôle de solvant [120]. Lorsque  $h < h^*$ , le film est 2D dilué. Lorsque  $h^* < h < h_d$ , il est 2D semi-dilué et les chaînes peuvent se recouvrir puisqu'il y a interpénétration des rayons de giration 2D. La Figure 3.3 illustre ceci. Dans la littérature, Semenov et Johner ont théoriquement détaillé

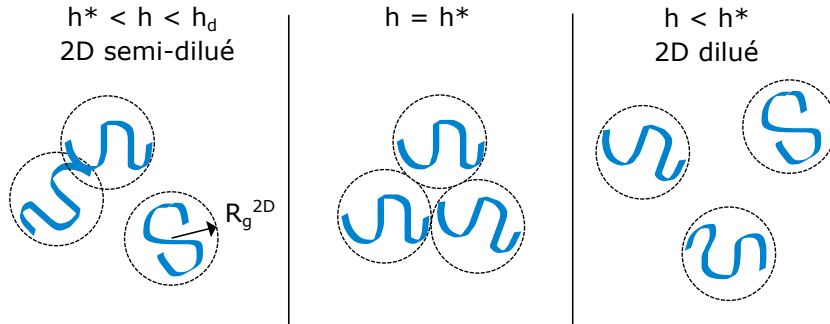


Fig. 3.3 Vue de dessus de chaînes de polymère d'un film sur une surface. Lorsque  $h < h^*$ , les rayons de giration 2D ne se recouvrent pas : le film est dilué.

le comportement de chaînes confinées à deux dimensions pouvant se recouvrir (régime 2D semi-dilué) [120]. Ils montrent que lorsque  $h < h_d$ , alors  $R_g^{2D}$  évolue en  $2bN^{1/2}$ , avec une correction logarithmique dépendant à la fois de la longueur des chaînes et de leur densité. Finalement, ils suggèrent que  $R_g^{2D} \sim 2bN^\nu$ , avec un exposant apparent  $\nu$  compris entre 1/2 et 3/4. En utilisant l'expression générale  $R_g^{2D} \sim 2bN^\nu$  et l'Équation 3.5, on aboutit à l'Équation 3.6 pour  $h^*$ .

$$h^* = \frac{h_d^2}{4\pi bN^{2\nu-1}} \quad (3.6)$$

La dépendance de  $h^*$  avec  $N$  est donc faible. Pour les gammes de longueurs de chaînes



## 3.2. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES CHAÎNES

utilisées dans notre étude, la valeur de  $h^*$  obtenue est toujours inférieure à 0.03 nm, ce qui est sous le seuil de détection de nos mesures ellipsométriques. Le régime 2D dilué ne pourra donc pas être résolu.

Les valeurs de  $h_d$  et  $h^*$  sont reportées Figure 3.4 pour les profils ellipsométriques des films présentés Figures 3.1(c) et 3.2(c). On observe successivement le régime dense, en bord de goutte, puis le régime 2D semi-dilué pour  $h^* < h < h_d$ . La structure de ces films est donc majoritairement 2D semi-diluée.

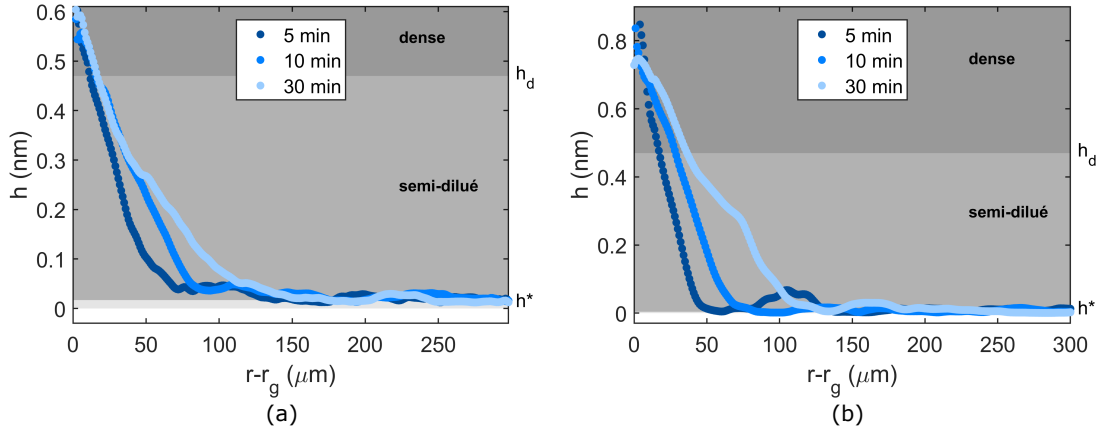


Fig. 3.4 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd 1,4 de différentes longueurs de chaîne en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . (a) 1920 g/mol,  $e_{\text{SiO}_2} = 2.2 \text{ nm}$  et  $T = 20^\circ \text{C}$ . (b) 9130 g/mol,  $e_{\text{SiO}_2} = 2.5 \text{ nm}$  et  $T = 36^\circ \text{C}$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ .  $RH_v = 11\%$

Les films précurseurs d'épaisseur inférieure à  $h_d$ , et donc 2D semi-dilués, seront appelés dans la suite films précurseurs *primaires*. Nous montrerons quantitativement que les interactions chaînes/surface y sont dominantes face aux interactions chaîne/chaîne. Ces films primaires sont donc des systèmes privilégiés pour étudier les interactions polymère/surface, puisqu'il n'y a pas de couplage avec des interactions bulk.

## 3.2 Détermination du coefficient de diffusion des chaînes

### 3.2.1 Expression théorique

La dynamique d'étalement du film précurseur, qui peut être caractérisée par un coefficient de diffusion, est intimement liée aux interactions entre les chaînes de polymère et la surface. Dans le cas d'un film très épais, le coefficient de diffusion  $D$  des chaînes sur la surface est prédit par l'hydrodynamique comme :  $D \sim -(h^3/\eta).d\Pi/dh$ , avec  $\Pi(h) = -dE_{\text{VDW}}/dh$  la pression de disjonction (voir Annexe G) [71]. Dans un film d'épaisseur sub-moléculaire, où les molécules sont diluées et forment un gaz bidimensionnel, la théorie prédit que le coefficient de diffusion est constant, et est donné par l'Équation 3.7 (relation

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

d'Einstein) :

$$D = \frac{kT}{\xi} \quad (3.7)$$

avec  $\xi$  le coefficient de frottement d'une chaîne sur la surface [25, 26, 51, 113, 134, 135].

Afin de déterminer le coefficient de diffusion des chaînes dans nos films précurseurs, nous analysons nos données avec l'équation de diffusion générale présentée Équation 3.8 :

$$\partial_t h(r, t) = \frac{1}{r} \partial_r (r D(h) \partial_r h(r, t)) \quad (3.8)$$

où  $r$  est la distance au centre de la goutte et  $D(h)$  le coefficient de diffusion qui dépend de l'épaisseur. La forme de cette équation laisse supposer que les phénomènes capillaires sont négligeables dans le film primaire. Nous justifierons cette hypothèse a posteriori – voir Annexe I. Aucune condition aux limites particulière n'est imposée, et les coordonnées cylindriques sont utilisées pour mieux correspondre à la symétrie de notre système.

Afin de remonter aux variations de  $D$  avec  $h$ , l'Équation 3.8 doit être intégrée. Cela revient à calculer le flux  $q = r D(h) \partial h / \partial r$  à une distance  $r$  du centre de la goutte entre deux intervalles de temps – voir Figure 3.5. On obtient alors l'Équation 3.9.

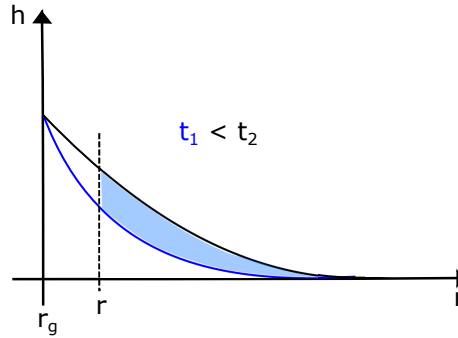


Fig. 3.5 Principe du calcul du coefficient de diffusion  $D(h)$  à partir des profils expérimentaux du film précurseur. Le flux  $q$  ayant traversé la surface située en  $r$  entre  $t_1$  et  $t_2$  est représenté par l'aire bleue.

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_r^\infty h 2\pi r' dr' = 2\pi \int_r^\infty \frac{\partial}{\partial r'} \left( r' D(h) \frac{\partial h}{\partial r'} \right) dr' \quad (3.9)$$

Considérons maintenant deux temps proches  $t_1$  et  $t_2$ , avec  $t_1 < t_2$  et  $\Delta t = t_2 - t_1$ . L'Équation 3.9 peut alors se réécrire comme suit :

$$\frac{\int_r^\infty (h(r', t_2) - h(r', t_1)) r' dr'}{\Delta t} \simeq -r D(h) \frac{\partial h}{\partial r} \Big|_r \quad (3.10)$$

Le terme de gauche de l'Équation 3.10 correspond à la surface en bleu sur la Figure 3.5, soit la variation de la quantité de matière en aval du film, divisée par  $\Delta t$ . Le terme de droite est le flux  $q$  au  $r$  considéré. Expérimentalement, il faut tenir compte du fait qu'à une distance  $r$  donnée, selon le pas de temps considéré, les épaisseurs  $h(r, t_1)$  et  $h(r, t_2)$  sont différentes, et

### 3.2. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES CHAÎNES

les pentes  $\frac{\partial h}{\partial r}(r, t_1)$  et  $\frac{\partial h}{\partial r}(r, t_2)$  peuvent aussi être différentes. On choisit donc de travailler sur leurs valeurs moyennes  $\bar{h} = (h(r, t_1) + h(r, t_2))/2$  et  $\overline{\Delta_r h} = (\partial h/\partial r|_{t_1} + \partial h/\partial r|_{t_2})/2$ . Finalement,  $D(h)$  est donné par l'Équation 3.11 [93, 98]

$$D(\bar{h}) \simeq -\frac{\int_r^\infty (h(r', t_2) - h(r', t_1))r' dr'}{\Delta t} \cdot \frac{1}{r\overline{\Delta_r h}} \quad (3.11)$$

Toutefois, pour utiliser cette relation dans le cas de nos données expérimentales il est nécessaire d'optimiser le choix de l'intervalle de temps  $\Delta t$ . C'est ce que nous allons faire maintenant.

#### 3.2.2 Effet temporel

Afin de préciser l'influence des instants  $t_1$  et  $t_2$  entre lesquels le flux est évalué dans le calcul de  $D(h)$ , construisons numériquement une solution théorique de l'Équation 3.8, avec  $D_{theo} = \text{cste} = 10 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et ayant pour condition aux limites  $h(0, t) = h_1 = 0.6 \text{ nm}$  et  $h(r > r_g, 0) = 0$ . En intégrant les profils à différents temps, comme présenté Équation 3.11, nous cherchons à comparer  $D_{num}(h)$  à  $D_{theo}$  selon la valeur du paramètre  $\Delta t/t_2$ , comme montré Figure 3.6. On remarque que plus le paramètre  $\Delta t/t_2$  est grand, plus

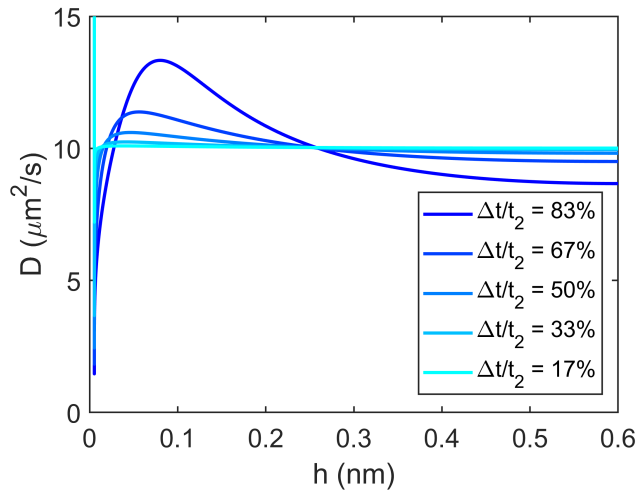


Fig. 3.6 Solution théorique de l'Équation 3.8, avec  $D_{theo} = \text{cste} = 10 \mu\text{m}^2/\text{s}$ ,  $h(0, t) = h_1 = 0.6 \text{ nm}$  et  $h(r > r_g, 0) = 0$  intégrée selon l'Équation 3.11, avec  $t_2 = 30 \text{ min}$ . Plus  $\Delta t/t_2$  augmente, plus le coefficient de diffusion trouvé s'écarte de la solution théorique constante.

le coefficient de diffusion trouvé par intégration s'écarte de la solution théorique  $D_{theo}$  imposée. La Figure 3.7(a) présente la moyenne des courbes  $D_{num}(h)$  de la Figure 3.6. La barre d'erreur sur cette valeur est liée au moyennage sur les différents  $\Delta t$ . On remarque que la valeur du coefficient de diffusion ainsi obtenue diverge lorsque l'épaisseur tend vers zéro. En effet, lorsque  $h \rightarrow 0$ , les pentes  $\frac{\partial h}{\partial r}(r, t_1)$  et  $\frac{\partial h}{\partial r}(r, t_2)$  s'annulent, ce qui introduit une divergence dans l'Équation 3.11. Nous introduirons donc une valeur d'épaisseur minimale

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

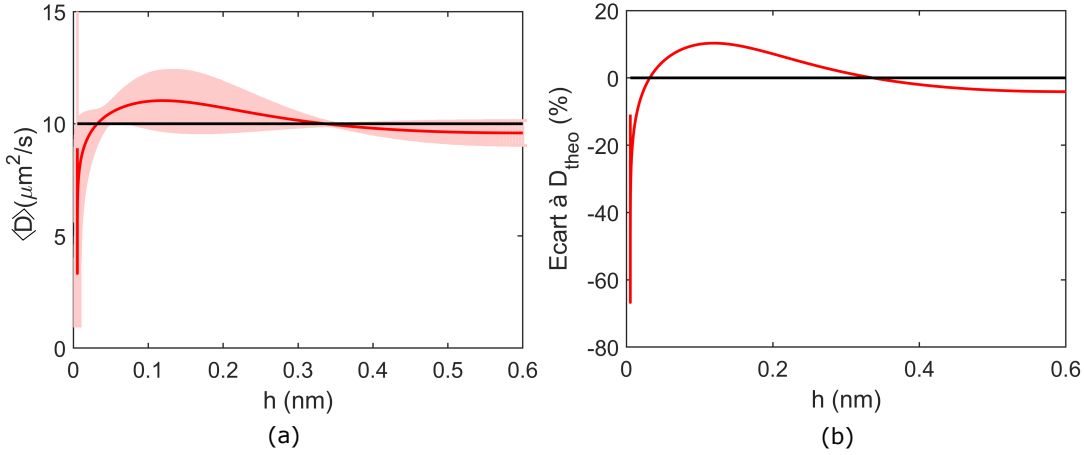


Fig. 3.7 (a) Moyenne des courbes  $D_{num}(h)$  de la Figure 3.6 pour les différentes valeurs de  $\Delta t/t_2$ . Les barres d'erreur apparaissent en rouge clair. (b) Écart à la solution théorique  $D_{theo} = 10 \mu\text{m}^2/\text{s}$ .

$h_\sigma$ , correspondant au bruit de l'expérience traitée, sous laquelle nous ne considérerons pas la valeur de  $\langle D(h) \rangle$ . Dans ce cas, nous choisirons que l'erreur commise sur la valeur de  $D$  est au maximum de 10% – voir Figure 3.7(b).

Par la suite, nous choisissons d'analyser les profils d'épaisseur de films précurseurs selon cette méthode : en moyennant les valeurs de  $D$  à  $t_2$  donné sur les  $\Delta t < t_2$ , pour obtenir  $\langle D(h) \rangle$ , et en introduisant une coupure pour les  $h < h_\sigma$ . Il aurait été possible de choisir un autre critère, comme par exemple ne considérer pour chaque temps  $t_2$  que les  $\Delta t/t_2 < 17\%$  mais nous verrons par la suite que le bruit de nos données expérimentales est dominant par rapport à l'erreur commise sur  $\langle D \rangle$  selon les  $\Delta t$  choisis.

Il convient maintenant de trouver un critère pour choisir le temps  $t_2$  auquel nous calculerons  $\langle D(h) \rangle$  dans le cas de nos données expérimentales. Il faut d'une part que ce temps permette au film précurseur de s'étaler suffisamment pour pouvoir le détecter avec précision, et ce pour toutes les gammes de polymères, longueurs de chaînes et températures sondées. Il faut d'autre part tenir compte du fait que malgré une atmosphère contrôlée, la surface peut perdre son caractère haute énergie avec le temps et cela peut affecter l'étalement du film primaire sur la surface. Sur la Figure 3.8(a) est tracé  $\langle D(h) \rangle$  pour différents temps  $t_2$ , compris entre 10 et 120 minutes dans le cas d'un film primaire de PBd 1,4 900 g/mol, avec  $h > h_\sigma = 0.06$  nm. On observe que  $\langle D \rangle$  diminue avec le temps, et cette diminution est d'autant plus importante que  $h$  est petit, c'est-à-dire que l'on regarde à grande distance de la goutte, là où la surface est à nue plus longtemps. Ce ralentissement de la dynamique des chaînes pourrait être expliqué par deux effets. Soit un problème de bruit de la mesure, soit une pollution de la surface. La diminution de  $\langle D \rangle$  avec le temps étant observée pour tous les  $h > h_\sigma$ , il ne peut s'agir d'un problème de sensibilité de l'ellipsomètre. Nous attribuons donc ce ralentissement de la dynamique du film primaire à une pollution de la surface.

### 3.2. DÉTERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DES CHAÎNES

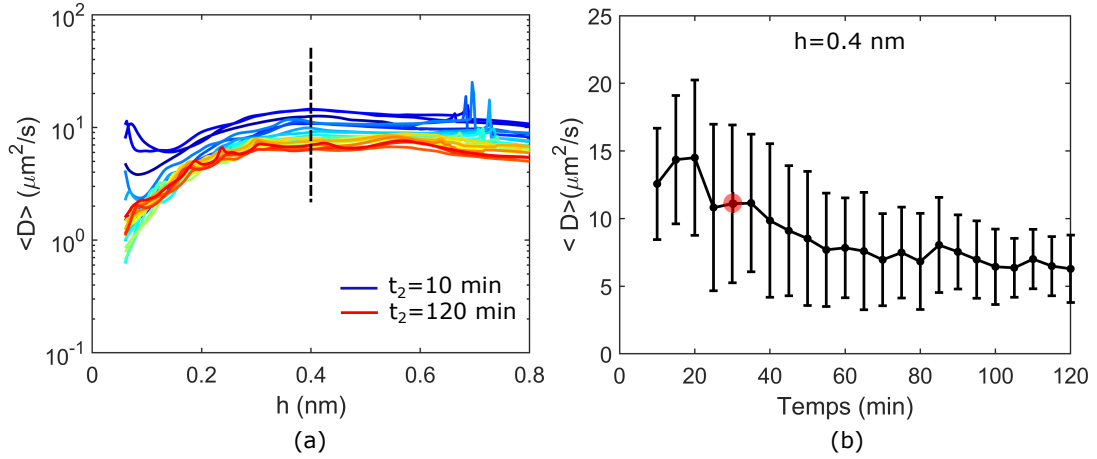


Fig. 3.8 (a) Variations de  $\langle D \rangle$  avec  $h$  dans le cas du PBD 1,4 900 g/mol pour différents temps  $t_2$  compris entre 10 min (bleu) et 120 min (rouge) par intervalle de temps de 5 min. Chaque courbe est le résultat d'un moyennage des courbes obtenues pour tous les  $\Delta t < t_2$ . Le trait pointillé noir marque l'épaisseur  $h = 0.4$  nm. (b) Évolution de  $\langle D \rangle$  avec  $t$  en  $h = 0.4$  nm. Le point rouge indique le temps  $t_2 = 30$  min, critère choisi pour extraire  $\langle D(h) \rangle$  dans le cas de nos données expérimentales. L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 4.0$  nm et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

Les variations de  $\langle D \rangle$  avec le temps en  $h = 0.4$  nm sont présentées Figure 3.8(b). La barre d'erreur, liée au moyennage sur les  $\Delta t$ , est d'environ 30%. Cette valeur est plus élevée que les 10% du cas théorique précédent (voir Figure 3.7(b)), puisque nous traitons ici des données expérimentales qui comportent donc un bruit intrinsèque. En pratique, nous choisissons de nous placer au temps  $t_2 = 30$  min, valeur pour laquelle les films précurseurs ont une extension latérale suffisante pour que l'erreur sur leur volume soit faible, et que la pollution de la surface soit négligeable, c'est-à-dire que  $\langle D \rangle$  ne diminue pas trop.

Par ailleurs, comme mentionné Section 2.2.3, nous tirons partie de la symétrie de notre système et moyennons les profils  $h(r, t)$  sur une portion de cercle d'angle  $10^\circ$  pour réduire le bruit. Cette valeur est un bon compromis entre l'obtention d'un signal correct, l'aspect parfois non parfaitement circulaire des gouttes et l'extension des films précurseurs comparée à la taille de la fenêtre d'observation, qui est rectangulaire. Il est également possible d'appliquer une moyenne glissante pour lisser les fluctuations résiduelles liées à la mesure, en veillant à ne pas perdre d'information sur les profils. Les profils d'épaisseur de films présentés dans la suite ont été ainsi moyennés. Par ailleurs, l'expression de  $D(h)$  présentée Équation 3.11 fait intervenir la dérivée des profils d'épaisseurs, introduisant une grande sensibilité au bruit. Afin de s'affranchir du bruit sur les pentes, une moyenne glissante est appliquée sur les dérivées. Ces points sont détaillés Annexe F.

### 3.3 Cas d'une goutte de faible volume

Intéressons nous maintenant au cas de gouttes de plus faible volume. Lorsqu'on dépose une petite goutte dont le volume n'est plus suffisamment important pour agir comme réservoir infini pour le film précurseur, la goutte se vide progressivement dans le film et aux temps longs il ne persiste qu'un film dilué sur la surface : un gaz bidimensionnel – voir Figure 3.9(a–d). Nous cherchons à savoir si la dynamique des chaînes dans un film

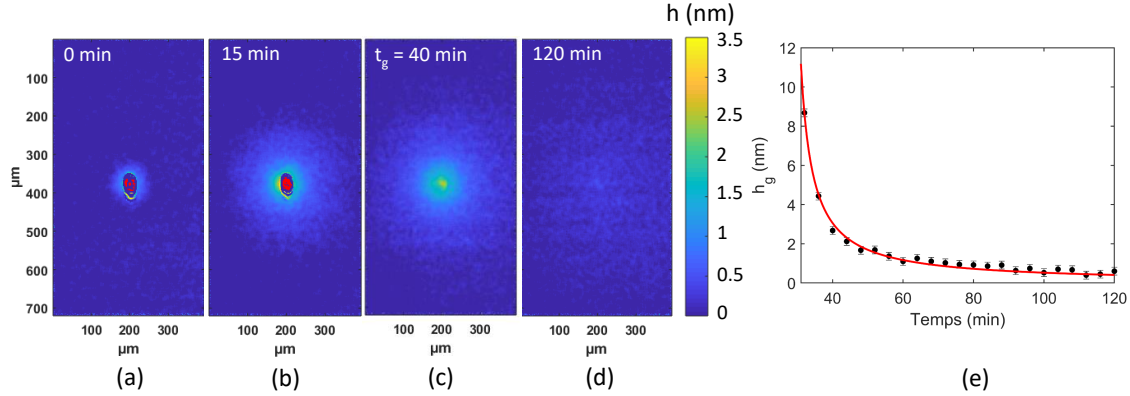


Fig. 3.9 Petite goutte de PBd 1,4 900 g/mol et son film précurseur à  $T = 20^\circ C$  mesurées par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte. (a)  $t = 0$  min. (b)  $t = 15$  min. (c)  $t = 40$  min. (d)  $t = 120$  min. (e) Évolution avec le temps de la hauteur de l'appex. En rouge : fit en  $a/(t - b)$  selon l'Équation 3.13, avec  $a = 37.87$  nm.min et  $b = 27.6$  min. Le paramètre  $a$  est égal à  $V_g/(\pi D) \cdot e_{SiO_2} = 2.8$  nm.  $RH_c = 11\%$ .

non connecté à un réservoir est la même que dans le cas contraire.

Si on assimile la goutte initialement déposée à un cylindre de volume  $V_g$  constant, de rayon initial  $r_g$  et de hauteur  $h_g$ , il est alors possible d'écrire une loi dictant l'évolution de  $r - r_g$  avec le temps, en supposant un processus diffusif, de coefficient de diffusion  $D$  [143] :

$$r - r_g = \sqrt{\frac{V_g}{\pi h_g}} = \sqrt{D(t - t_g)} \quad (3.12)$$

L'Équation 3.12 peut se réécrire comme :

$$h_g(t) = \frac{V_g}{\pi D} \cdot \frac{1}{t - t_g} \quad (3.13)$$

Tracer l'évolution de la hauteur de l'appex de la goutte  $h_g$  avec le temps nous permet donc de remonter au coefficient de diffusion  $D$ , connaissant le volume initial de la goutte  $V_g$  – voir Figure 3.9(e). Ce volume s'obtient en intégrant la cartographie d'épaisseur au premier pas de temps où l'épaisseur de la goutte est mesurable. Cela correspond au temps  $t = 32$  min. On obtient  $V_g = 4.3 \cdot 10^{10}$  nm<sup>3</sup> et finalement  $D = 6 \pm 2$  μm<sup>2</sup>/s, ce qui est compatible avec la valeur de  $\langle D \rangle$  pour le PBd 1,4 900 g/mol de la Figure 3.8.

Les mêmes observations sont faites lorsqu'on dépose une toute petite goutte de PBd-

### 3.3. CAS D'UNE GOUTTE DE FAIBLE VOLUME

OH sur un wafer : la goutte se vide dans le film primaire, dont l'épaisseur tend vers zéro aux temps longs – voir Figure 3.10. La Figure 3.11 présente l'évolution de la hauteur de

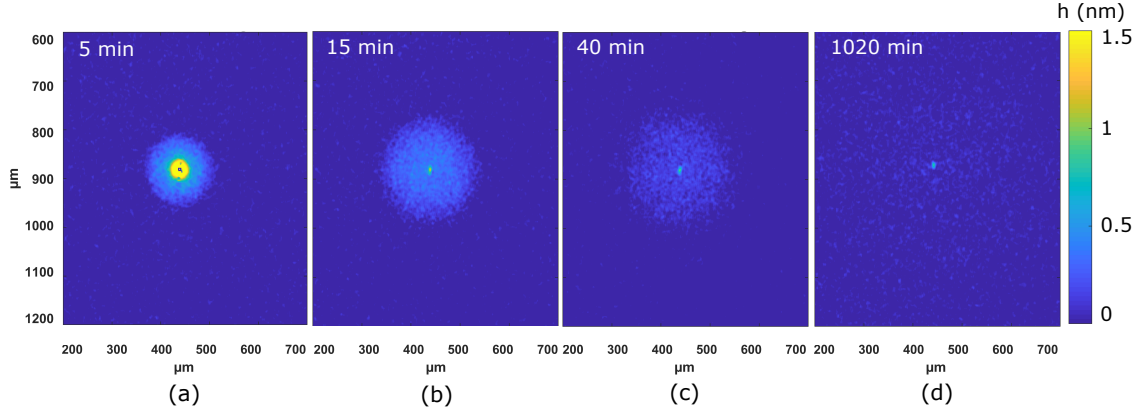


Fig. 3.10 Petite goutte de PBd-OH 1300 g/mol et son film précurseur à  $T = 20^\circ\text{C}$  mesurées par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte. (a)  $t = 5$  min. (b)  $t = 15$  min. (c)  $t = 40$  min. (d)  $t = 1020$  min. L'épaisseur de silice vaut  $e_{\text{SiO}_2} = 1.7$  nm et  $RH_c = 11\%$ .

l'appex de la goutte déposée en fonction du temps. Comme précédemment, il est possible

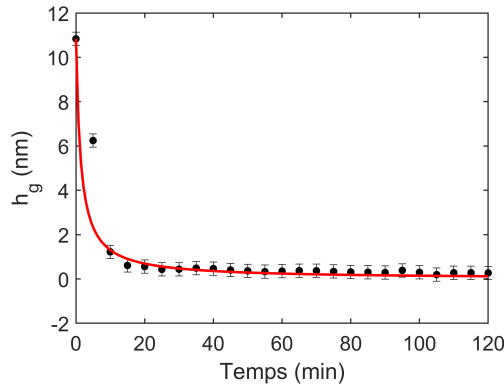


Fig. 3.11 Évolution avec le temps de la hauteur de l'appex de la petite goutte de PBd-OH 1300 g/mol présentée Figure 3.10, entre 0 et 120 min. En rouge : fit en  $a/(t - b)$  selon l'Équation 3.13, avec  $a = 14.84$  nm.min et  $b = -1.37$  min. Le paramètre  $a$  est égal à  $V_g/(\pi D)$ .

de remonter à une valeur de coefficient de diffusion. On trouve  $D = 1 \pm 0.4 \mu\text{m}^2/\text{s}$ . Nous verrons par la suite que cette valeur est cohérente avec la valeur du coefficient de diffusion que nous obtiendrons pour le film primaire de PBd-OH dans le cas où il coexiste avec une goutte – voir Figure 3.28 où on obtient  $\bar{D} = 0.9 \pm 0.3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ .

Ces expériences dans le cas de petites gouttes confirment l'analyse que nous conduisons pour extraire le coefficient de diffusion des chaînes du film primaire sur la surface, lorsqu'il coexiste avec une goutte. Par ailleurs, cela nous confirme bien que nos surfaces sont de haute énergie sur un temps caractéristique de l'ordre de l'heure puisqu'un gaz bidimensionnel se forme et s'étale sur ces échelles de temps.

### 3.4 Diffusion des chaînes de PBd sur la surface

Revenons à l'étude de la dynamique des films primaires raccordés à une goutte. Sur la Figure 3.12 est présentée l'évolution de  $\langle D \rangle$  avec  $h$  pour des films primaires de PBd 1,4 de différentes longueurs de chaînes, obtenue selon l'analyse décrite Section 3.2.

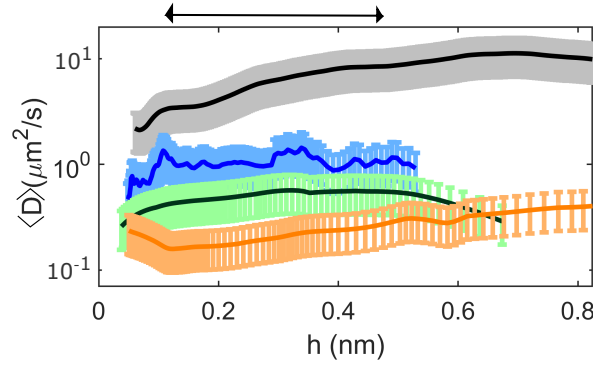


Fig. 3.12 Évolution du coefficient de diffusion  $\langle D \rangle$  avec l'épaisseur  $h$  pour du PBd 1,4 à 20°C. De haut en bas :  $M_n = 900, 1900, 5400, 39100$  g/mol. La flèche symbolise la zone où  $\langle D \rangle$  est moyenné par rapport à  $h$  pour obtenir  $\bar{D}$ .

Le coefficient de diffusion des chaînes  $\langle D \rangle$  sur la surface du wafer semble être relativement indépendant de l'épaisseur  $h$ . Ce résultat se vérifie pour toutes les longueurs de chaînes testées. Dans la suite, nous appellerons  $\bar{D}$  la valeur de  $\langle D \rangle$  moyennée entre 0.1 et  $h_d = 0.47$  nm, domaine où le film précurseur primaire de PBd est semi-dilué. Cette gamme d'épaisseurs est matérialisée par une flèche sur la Figure 3.12. La solution théorique de l'équation de diffusion 3.8 est comparée avec succès aux données expérimentales sur la Figure 3.13(a) pour le PBd 1,4 1920 g/mol à 20°C ( $\bar{D} = 1.6 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.6$  nm) et sur la Figure 3.13(b) pour le PBd 1,4 9130 g/mol à 36°C ( $\bar{D} = 1.1 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.78$  nm).

Les films précurseurs primaires de PBd 1,2 sont d'allure très similaire à ceux du PBd 1,4. La Figure 3.14 présente une goutte de PBd 1,2 1600 g/mol et son film précurseur, à 73°C. On remarque sur cet exemple que les profils d'épaisseurs du film se raccordent à la goutte à une épaisseur grande devant  $h_d$ . Il s'agit en fait des prémices de l'étalement du film *secondaire*, visible à des temps  $t \leq t_2$  car la température a été augmentée. Le film secondaire fera l'objet d'une discussion détaillée au Chapitre 4. Les variations de  $\langle D \rangle$  avec  $h$  pour le film primaire pour différentes longueurs de chaînes sont présentées Figure 3.15. Comme pour le PBd 1,4, le coefficient de diffusion des chaînes  $\langle D \rangle$  semble être indépendant de l'épaisseur  $h$ , et la valeur moyennée entre 0.1 nm et  $h_d$  sera notée  $\bar{D}$ . La solution théorique de l'équation de diffusion 3.8 est comparée aux données expérimentales à 73°C pour le PBd 1,2 1600 g/mol sur la Figure 3.14(c).

Nous mesurons donc avec une bonne précision le coefficient de diffusion  $\bar{D}$  des chaînes sur la surface dans le film primaire. Nous allons maintenant étudier l'influence de différents paramètres sur la diffusion : la longueur des chaînes, la température et le polymère



### 3.4. DIFFUSION DES CHAÎNES DE PBD SUR LA SURFACE

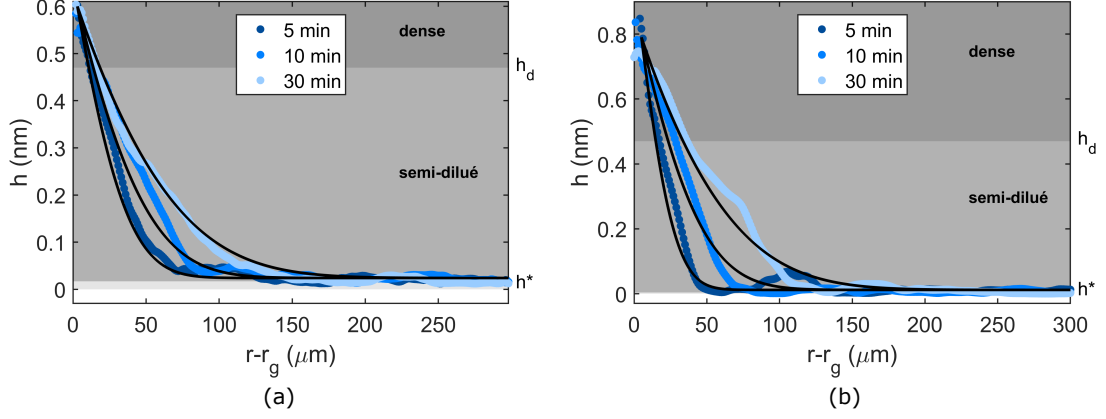


Fig. 3.13 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd 1,4 en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . (a) 1920 g/mol,  $e_{SiO_2} = 2.2$  nm et  $T = 20^\circ C$ . En noir : solution de l'Équation 3.8 avec  $\bar{D} = 1.6 \mu m^2/s$  et  $h_1 = 0.6$  nm. (b) PBd 1,4 9130 g/mol,  $e_{SiO_2} = 2.5$  nm et  $T = 36^\circ C$ . En noir : solution de l'Équation 3.8 avec  $\bar{D} = 1.1 \mu m^2/s$  et  $h_1 = 0.78$  nm. Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ .  $RH_v = 11\%$ .

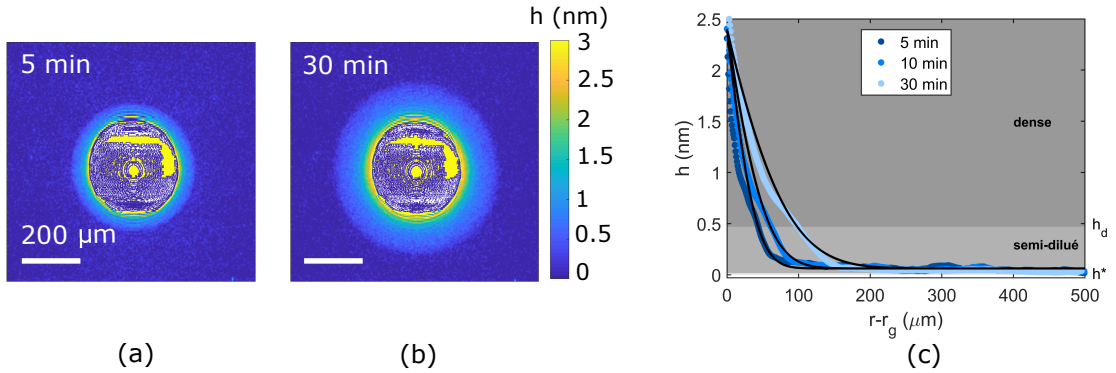


Fig. 3.14 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBd 1,2 1600 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 5 min et (b) 30 min après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . En noir : solution de l'Équation 3.8 avec  $\bar{D} = 1.9 \mu m^2/s$  et  $h_1 = 2.4$  nm.  $e_{SiO_2} = 1.7$  nm,  $T = 73^\circ C$  et  $RH_v = 11\%$ .

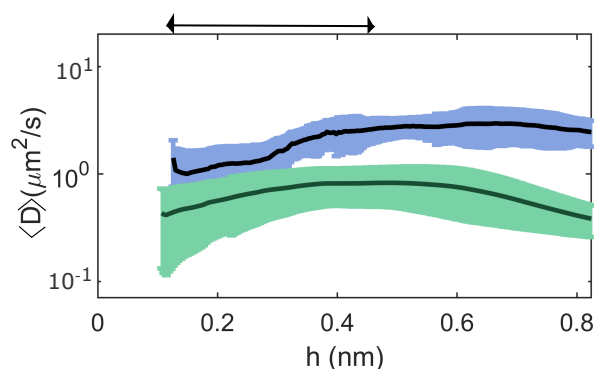


Fig. 3.15 Évolution du coefficient de diffusion  $\langle D \rangle$  avec l'épaisseur  $h$  pour du PBd 1,2 à  $73^\circ\text{C}$ . De haut en bas :  $M_n = 1600$  et  $3500$  g/mol. La flèche symbolise la zone où  $\langle D \rangle$  est moyenné par rapport à  $h$  pour obtenir  $\bar{D}$ .

considéré.

### 3.5 Effet de la longueur des chaînes et de la température sur le coefficient de diffusion

La Figure 3.16 présente les variations de  $\bar{D}$  avec le nombre de segments de Kuhn  $N = M_n/M_K$  par chaîne de PBd 1,4, à 20 et  $73^\circ\text{C}$ . On remarque qu'à température donnée, plus la longueur de chaîne augmente, plus le coefficient de diffusion  $\bar{D}$  diminue. Par ailleurs, à  $N$  donné, plus la température augmente, plus  $\bar{D}$  augmente : lorsque  $T$  passe de 20 à  $73^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion augmente de près d'un ordre de grandeur.

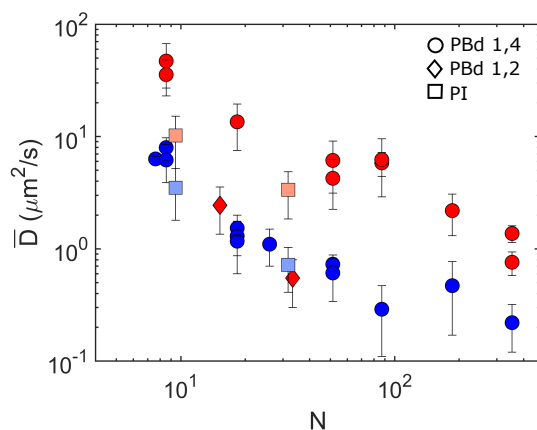


Fig. 3.16  $\bar{D}$  en fonction de  $N$  pour le film précurseur primaire de PBd 1,4 à  $20^\circ\text{C}$  et à  $73^\circ\text{C}$ , pour le film primaire de PBd 1,2 à  $73^\circ\text{C}$ , et pour le film de PI à  $20^\circ\text{C}$  et  $73^\circ\text{C}$ . Pour le PBd,  $M_K = 105$  g/mol et pour le PI,  $M_K = 113$  g/mol [113].

Pour le PBd 1,2 et le PI, on observe également que plus la longueur de chaîne augmente, plus  $\bar{D}$  diminue. On note également qu'à longueur de chaîne et température égales, la

### 3.6. CADRE THÉORIQUE : FROTTEMENT DES CHAÎNES SUR LA SURFACE

dynamique du PBd 1,2 est plus lente que celle du PBd 1,4, tandis que celle du PI est proche du PBd 1,4.

Nous discuterons ces résultats à la lueur du cadre théorique qui sera présenté à la section suivante.

### 3.6 Cadre théorique : frottement des chaînes sur la surface

Comme vu précédemment, les films précurseurs primaires de PBd 1,4 sont principalement semi-dilués, voire dilués à grande distance de la goutte. Des modèles de gaz sur réseau [22, 23, 24, 101, 102, 105] et des simulations à l'échelle microscopique [34, 59, 68, 93, 104] ont été utilisés dans la littérature pour décrire la croissance des films précurseurs et prédire leur profil de densité. Popescu *et al.* [104] ont montré que le profil de densité d'un film dépend principalement de  $W_0$ , la force d'interaction attractive entre les molécules constituant le film, et  $C_0$  leur densité à la frontière avec le réservoir – voir Figure 3.17. Pour les

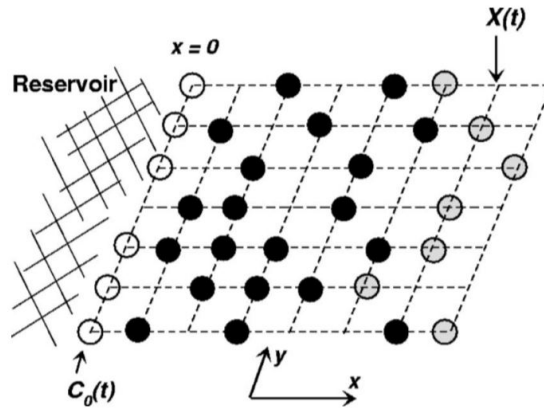


Fig. 3.17 Configuration typique d'une mono-couche de particules d'un film précurseur, s'étalant sur une matrice rectangulaire. Les cercles vides représentent les particules à la frontière du réservoir, ceux noirs les particules bulk de la mono-couche et les gris les particules du front.  $X(t)$  dénote la position moyenne du front du film. Figure tirée de [104].

faibles valeurs de  $W_0$ , on observe sur la Figure 3.18(a) que les profils de densité obtenus se rapprochent de ceux obtenus dans le cas de molécules qui n'interagissent pas entre elles, représentés en pointillés. Au contraire, plus la valeur de  $W_0$  est élevée (3.18(b)), plus le film présente un épaulement. Ceci est d'autant plus vrai que la densité  $C_0$  à la frontière du réservoir est élevée. Au regard de ces simulations, l'absence d'épaulement pour les films primaires nous permet d'estimer que dans notre cas  $W_0 < 0.4$  kT, ce qui est équivalent à une interaction inter-chaînes plus faible que 2.5 kJ/mol. Nous verrons par la suite que cette valeur est négligeable devant les interactions chaîne/surface que nous allons mesurer.

Notons que dans le cas spécifique du PDMS présenté au Chapitre 1 et largement étudié dans la littérature, le profil du film en forme de marche suppose dans ce cadre

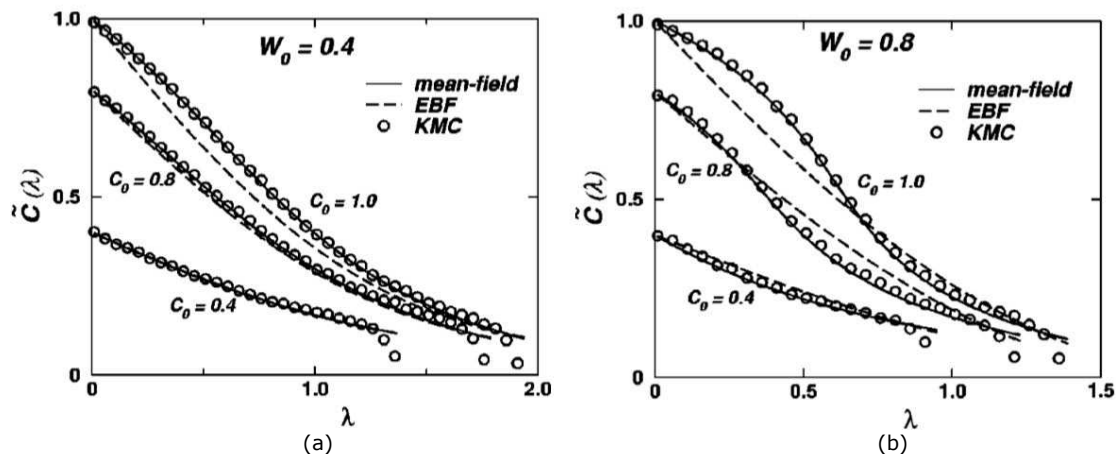


Fig. 3.18 Profils de densité de films précurseurs dans le cas où (a)  $W_0 = 0.4$  kT et (b)  $W_0 = 0.8$  kT. La coordonnée  $\lambda$  vaut  $x/\sqrt{D_0 t}$  où  $D_0$  est le coefficient de diffusion d'une particule et  $\tilde{C} = C(\lambda, C_0, W_0)$ . En pointillés :  $W_0 = 0$ . Figures tirées de [104].

une interaction attractive plus importante entre les molécules. Il est possible que cette interaction attractive ait pour origine les forces de Van der Waals qui dans ce cas précis sont répulsives, c'est-à-dire tendent à gonfler les films, et peuvent se traduire par une interaction effective attractive entre les molécules.

Dans le cas d'un gaz bidimensionnel, c'est-à-dire de chaînes diluées sur une surface qui n'interagissent pas entre elles, la relation d'Einstein présentée Équation 3.7 prédit un coefficient de diffusion constant et inversement proportionnel au frottement des chaînes sur la surface. En supposant que chaque segment de chaîne est en contact avec la surface et en supposant l'additivité des coefficients de frottement de chaque segment sur la surface ( $\xi = N\xi_K$ ), on obtient alors le modèle de diffusion de Rouse, présenté Équation 3.14 [113].

$$D = \frac{kT}{N\xi_K} \quad (3.14)$$

Le frottement segmental sur la surface dépend de la température [113], et il est classiquement décrit par un modèle Arrhénien [98, 100], explicité Équation 3.15.

$$D = \frac{kT}{N\xi_{K,\infty} e^{E_a/(RT)}} \quad (3.15)$$

Le frottement extrapolé à température infinie est noté  $\xi_{K,\infty}$ , l'énergie d'activation  $E_a$  correspond à la barrière d'énergie qu'un segment de Kuhn doit franchir pour bouger d'un site à un autre sur la surface et  $R$  est la constante des gaz parfaits.

Dans le cas de chaînes fonctionnalisées à une extrémité, on s'attend à ce que le segment terminal ait un coefficient de frottement différent de celui des autres segments de la chaîne :  $\xi_T \neq \xi_K$ . L'Équation 3.15 se généralise alors, toujours en supposant l'additivité

### 3.7. LES CHAÎNES DE PBD DIFFUSENT SELON UN MÉCANISME DE ROUSE

des coefficients de frottement de chaque segment. On obtient l'Équation 3.16 :

$$D = \frac{kT}{(N-1)\xi_{K,\infty}e^{E_a/(RT)} + \xi_{T,\infty}e^{E_{a,T}/(RT)}} \quad (3.16)$$

avec  $\xi_{T,\infty}$  le frottement du segment terminal extrapolé à température infinie et  $E_{a,T}$  l'énergie d'activation pour le segment terminal. On note  $\xi_T = \xi_{T,\infty}e^{E_{a,T}/(RT)}$ .

### 3.7 Les chaînes de Pbd diffusent selon un mécanisme de Rouse activé thermiquement

On observe sur la Figure 3.16 que le coefficient de diffusion  $\bar{D}$  des chaînes de Pbd 1,4 sur la surface augmente de près d'un ordre de grandeur lorsque  $T$  passe de 20 à 73°C. Cela ne peut pas être expliqué par une simple variation de l'énergie thermique  $kT$  dans l'Équation 3.14 : le rapport des températures en Kelvin vaut dans ce cas 1.2, ce qui est bien en dessous de l'ordre de grandeur mesuré. Par ailleurs, on observe que  $\bar{D}$  semble dépendre de  $N$  à la puissance -1, à 20 et 73°C, sur toute la gamme de longueurs de chaînes sondée. Il paraît donc pertinent de comparer le modèle Arrhénien explicité Équation 3.15 à nos données expérimentales.

Pour le Pbd 1,4, la dépendance en température du coefficient de frottement peut être testée en traçant  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de  $1/T$ . Ce graphique est présenté Figure 3.19(a), pour des températures variant entre 10 et 73°C. On observe que toutes les données se

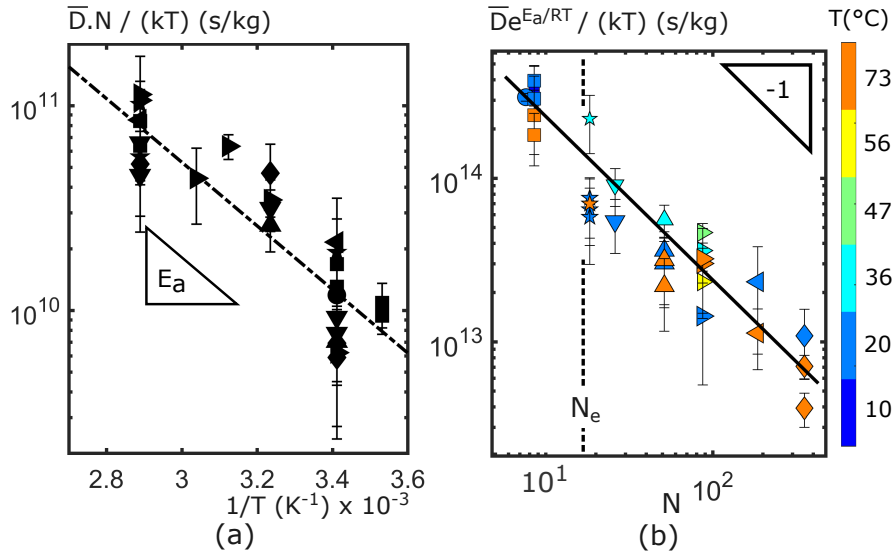


Fig. 3.19 (a) Coefficient de diffusion  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de  $1/T$  en échelle logarithmique. Les symboles noirs représentent différentes longueurs de chaînes de Pbd 1,4 et se retrouvent Figure 3.19(b). Pointillés : ajustement des données avec l'Équation 3.15 :  $E_a = 29.7$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4}$  kg/s. (b) Tracer  $\bar{D}e^{E_a/(RT)}/(kT)$  en fonction de  $N$  permet de rassembler toutes les données en une courbe maîtresse, de pente -1. Échelle colorée : température. La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 18$  est indiquée [48, 113].

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

rassemblent en une courbe maîtresse, dont la pente permet d'obtenir une unique énergie d'activation, et l'ordonnée à l'origine le coefficient de frottement à température infinie. On trouve :  $E_a = 30 \pm 5$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4 \pm 0.9}$  kg/s. A 20°C,  $\xi_K = 10^{-10.1 \pm 1.8}$  kg/s et le coefficient de frottement est environ six fois plus faible à 73°C :  $\xi_K = 10^{-10.9 \pm 1.8}$  kg/s. L'évolution de  $\bar{D}$  en  $N^{-1}$  est observable Figure 3.19(b). Sur la Figure 3.20 est tracé l'ajustement précédent au modèle Arrhénien ( $E_a = 29.7$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4}$  kg/s) dans le cas des données de la Figure 3.16.

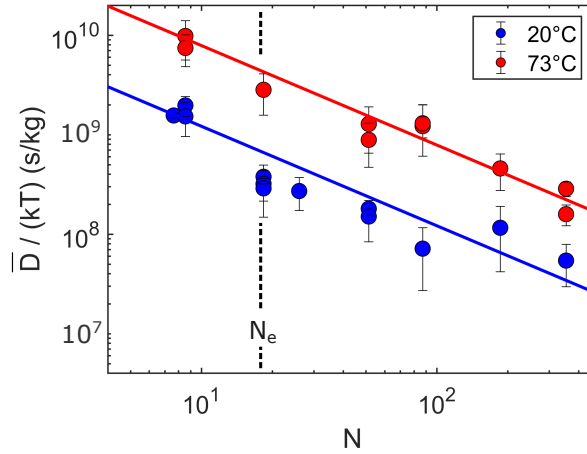


Fig. 3.20  $\bar{D}/(kT)$  en fonction de  $N$  pour le film précurseur primaire de PBd 1,4 à  $\bullet$ 20°C et à  $\bullet$ 73°C. Lignes : ajustement à l'Équation 3.15, avec les paramètres  $E_a = 29.7$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4}$  kg/s. La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 18$  est indiquée [48, 113].

Le mouvement des chaînes de PBd 1,4 sur la surface du wafer peut donc bien être décrit par un mécanisme de diffusion de Rouse activé thermiquement où les interactions entre chaînes sont négligeables [117]. Nous mesurons une énergie d'activation  $E_a$  plus de dix fois supérieure à l'énergie d'interaction entre chaînes  $W_0$  estimée précédemment à 2.5 kJ/mol : les interactions chaîne/surface sont bien dominantes sur les interactions chaîne/chaîne dans le film précurseur primaire. Notons que parce que dans les films précurseurs les interactions polymère/substrat sont dominantes par rapport à celles entre chaînes, on peut indifféremment parler de diffusion mutuelle ou d'auto-diffusion [45].

L'énergie d'activation de surface  $E_a$  peut être convertie en un paramètre d'étalement équivalent, qui est l'énergie récupérée en passant du silicium oxydé sec à une surface couverte de polymère. Il faut pour cela tenir compte de la surface d'un segment de Kuhn en contact avec le wafer  $b \times d$  :  $\mathcal{S}_{eq} = E_a/(N_A b d)$ . On trouve  $\mathcal{S}_{eq} \simeq 100$  mJ/m<sup>2</sup>. Cette valeur élevée est cohérente avec l'existence d'un film précurseur, qui se développe ici dans le cas d'une surface haute énergie [42].

Il convient à ce stade de soulever quelques points délicats. Le modèle de Rouse explicité Section 3.6 donne le coefficient de diffusion d'un gaz bidimensionnel de chaînes, qui n'ont pas d'interaction entre elles. Dans notre cas, dans la limite de notre résolution expérimen-

### 3.7. LES CHAÎNES DE PBD DIFFUSENT SELON UN MÉCANISME DE ROUSE

tale, nous obtenons des coefficients de diffusion pour les films primaires indépendants de l'épaisseur, en régime 2D semi-dilué. Les chaînes, sous forme de pelotes 2D, peuvent cependant se recouvrir puisque les rayons de giration 2D ont la possibilité de s'interpénétrer. Le recouvrement des chaînes n'affecte donc pas leur dynamique de manière significative : les interactions chaîne/chaîne sont plus faibles que celles chaîne/surface dans le film primaire. Notons que plus la distance à la goutte augmente, plus la densité surfacique de chaînes diminue, et donc la valeur des interactions entre chaînes aussi. On pourrait alors s'attendre à mesurer une augmentation du coefficient de diffusion avec  $r$ , mais ce n'est pas le cas : cela est masqué par le bruit de nos mesures. Par ailleurs, la diffusion des chaînes étant bien décrite par une diffusion bidimensionnelle de Rouse en  $N^{-1}$ , les chaînes du film primaire évoluent sur la surface sans contourner d'obstacle et ne sont donc pas enchevêtrées.

Plusieurs groupes se sont intéressés à l'effet du confinement sur les enchevêtrements d'un film bulk de polymère [20, 47, 48, 53, 124, 123]. La présence d'une surface impénétrable agit comme un plan réflecteur pour les trajectoires des chaînes, ce qui entraîne une diminution du nombre de chaînes ayant leur centre de masse à moins de  $R_g$  de la surface, et donc une diminution du nombre d'enchevêtrements à proximité de la surface. Cela correspond à une augmentation de la masse entre enchevêtrements  $M_e$  dans la zone proche de la surface solide, ou de manière équivalente une augmentation de la longueur entre enchevêtrements  $N_e = M_e/M_K$ . Pour des films d'épaisseur subnanométrique  $h$ , il a été montré que  $M_e \sim h^{-2} \log(h^{-2})$  [80]. La masse entre enchevêtrements augmente donc fortement avec le confinement des chaînes. Expérimentalement, des mesures de viscosité et de déformation sur des films fins suspendus ont également permis de mettre en évidence une augmentation de  $M_e$  avec la diminution de l'épaisseur de film [16, 122]. D'après ces travaux à la fois théoriques et expérimentaux, nous nous attendons à ce que les chaînes de polymères ne soient pas enchevêtrées dans des films d'épaisseur subnanométrique, et donc a fortiori pour des épaisseurs inférieures à  $h_d$ . Cela est tout à fait cohérent avec nos observations expérimentales, qui montrent un coefficient de diffusion inversement proportionnel à la longueur des chaînes sur toute la gamme de  $N$  sondée.

Ceci étant dit, on comprend bien que la différence principale entre les coefficients de diffusion que nous mesurons pour les films primaires et les coefficients d'auto-diffusion bulk est leur dépendance en  $N$ . Pour un fondu bulk, un régime de reptation  $D_{\text{auto}} \sim N^{-2.4}$  est observé au dessus de la longueur entre enchevêtrement [49, 58, 77, 89, 113], ce qui n'est pas le cas pour nos films primaires. C'est ce qui est présenté Figure 3.21, où les coefficients de diffusion des films primaires de PBd 1,4 sont comparés aux valeurs bulk, obtenues par RMN [58, 77, 89]. Notons également qu'à deux et trois dimensions, l'environnement des chaînes est très différent. En effet, à deux dimensions il faut considérer en plus de la barrière d'énergie associée au changement de conformation de la chaîne une barrière  $E_a$  associée aux interactions avec la surface. On s'attend donc à ce que pour  $N < N_e$ ,  $D$  soit plus faible que  $D_{\text{auto}}$ , ce qui est observé Figure 3.21.

Revenons pour finir aux interactions entre les chaînes du film primaire et la surface de

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

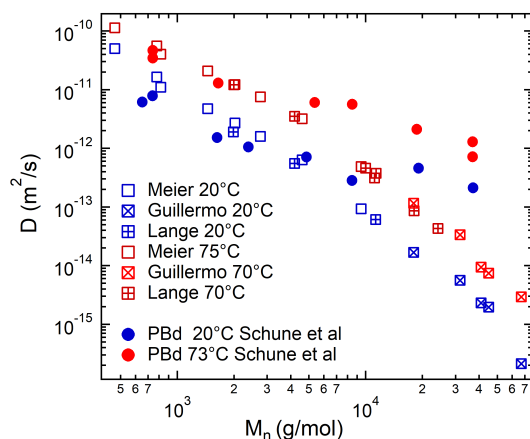


Fig. 3.21 ● Coefficients de diffusion des films primaires de PBd 1,4 à 20 et 73°C en fonction de  $M_n$ . □ Coefficients d'auto-diffusion  $D_{\text{auto}}$  en fonction de  $M_n$ , issus de [58, 77, 89].

silice. Dans le cas d'élastomères renforcés, où des particules de silice sont dispersées dans une matrice PBd, il a été montré [28, 83] que les chaînes de polymères interagissent via des interactions  $\pi$  entre leurs doubles liaisons C=C et les doublets non liants des atomes d'oxygène des silanols. Un plus haut ratio de monomères 1,2 par rapport aux 1,4 conduit à de plus fortes interactions. Cet effet a été attribué à la présence des doubles liaisons C=C en position latérale, les rendant plus accessibles. Au regard de ces travaux, nous émettons comme hypothèse que les frottements entre les chaînes de PBd 1,4 et la surface du wafer sont liées à des interactions  $\pi$  entre les silanols et les liaisons C=C. Nous nous posons également la question de l'effet de la conformation sur la diffusion des chaînes du film précurseur. En particulier, nous nous demandons dans quelle mesure la conformation 1,2, rendant plus accessible la double liaison C=C du PBd par les silanols, impacte la dynamique du film précurseur. La section suivante s'attachera à apporter une réponse à cette interrogation. La Figure 3.22 rappelle les différentes conformations du PBd.

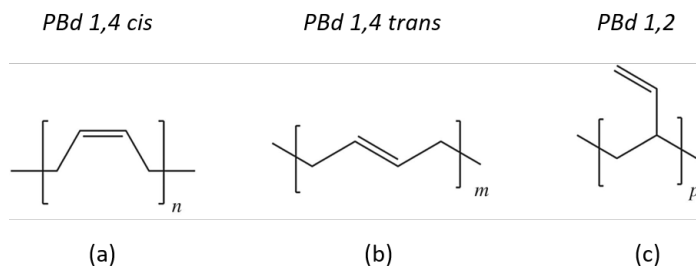


Fig. 3.22 Conformations du PBd. (a) 1,4 cis. (b) 1,4 trans. (c) 1,2.



### 3.8 Effet de la conformation des chaînes : PBd 1,4 vs PBd 1,2

Sur la Figure 3.23 est présenté le coefficient de diffusion re-dimensionné  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de  $1/T$  pour le PBd 1,2, et ces données sont y comparées à celles du PBd 1,4. Comme dans le cas du PBd 1,4, on obtient une courbe maîtresse dont la pente nous

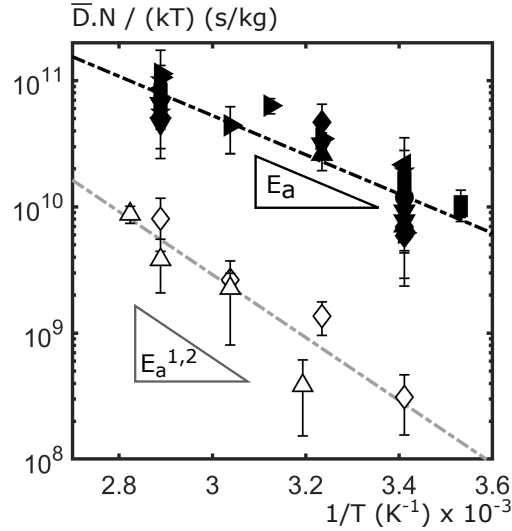


Fig. 3.23 Coefficient de diffusion  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de  $1/T$  en échelle logarithmique. Les symboles noirs représentent différentes longueurs de chaînes de PBd 1,4 et se retrouvent Figure 3.19(b). Pour le PBd 1,2 :  $\diamond$   $N=15$ ,  $\triangle$   $N=33$ . Pointillés : ajustement des données avec l'Équation 3.15 :  $E_a = 29.7$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4}$  kg/s pour le PBd 1,4, et  $E_a^{1,2} = 47.7$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty}^{1,2} = 10^{-17}$  kg/s pour le PBd 1,2. La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 18$  est indiquée [48, 113].

donne la valeur de l'énergie d'activation de surface :  $E_a^{1,2} = 48 \pm 5$  kJ/mol. Les chaînes de PBd 1,2 du film primaire diffusent donc elles aussi selon un mécanisme de Rouse en  $N^{-1}$  activé thermiquement : le frottement chaîne/chaîne y est très faible en comparaison à celle chaîne/surface.

L'énergie d'activation mesurée est presque deux fois plus grande que celle obtenue pour le PBd 1,4. Le Tableau 3.2 compare la valeur des coefficients de frottements : à 20°C,  $\xi_K^{1,2}/\xi_K \simeq 40$ , et à 73°C,  $\xi_K^{1,2}/\xi_K \simeq 13$ .

polymère	$E_a$ [kJ/mol]	$\xi_{K,\infty}$ [kg/s]	$\xi_K^{20^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_K^{73^\circ C}$ [kg/s]
PBd 1,4	$30 \pm 5$	$10^{-15.4 \pm 0.9}$	$10^{-10.1 \pm 1.8}$	$10^{-10.9 \pm 1.8}$
PBd 1,2	$48 \pm 5$	$10^{-17 \pm 2}$	$10^{-8.5 \pm 2.6}$	$10^{-9.8 \pm 2.6}$

TABLE 3.2 – Énergies d'activation  $E_a$ , coefficients de frottement à température infinie  $\xi_{K,\infty}$  et coefficients de frottement  $\xi_K$  à 20 et 73°C associés à la dynamique du film primaire pour le PBd 1,4 et le PBd 1,2.

## CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

Sur la gamme de températures sondée, le frottement d'un segment de Kuhn de PBd 1,2 sur la surface du wafer est plus important que celui d'un segment de PBd 1,4 : les interactions avec la surface y sont plus fortes. Cela va dans le sens de l'hypothèse formulée à la section précédente : les groupements vinyles latéraux des chaînes de PBd 1,2 rendent plus accessible la double liaison C=C aux silanols, ce qui entraîne un frottement plus important entre les chaînes et la surface [117].

Nos mesures permettent donc de quantitativement mettre en évidence les interactions spécifiques entre un homopolymère et la surface. Nous cherchons maintenant à généraliser cette étude en abordant le cas de chaînes de polymères possédant un groupement terminal différent.

### 3.9 Fonctionnalisation des chaînes par un groupement hydroxyle : cas du PBd-OH et du PI-OH

Nous avons choisi d'étudier la dynamique de films précurseurs primaires de chaînes de PBd 1,4 fonctionnalisées par un groupement hydroxyle à un de leurs bouts (PBd-OH), ainsi que des chaînes de polyisoprène fonctionnalisées de la même manière (PI-OH). Ce groupement terminal est un site d'interaction privilégié avec les silanols de la surface.

Les Figures 3.24, 3.25 et 3.26 présentent les cartographies d'épaisseurs et les profils des films précurseurs de PBd-OH 1300 g/mol à 20 et 73°C et de PI-OH 1200 g/mol à 73°C, respectivement.

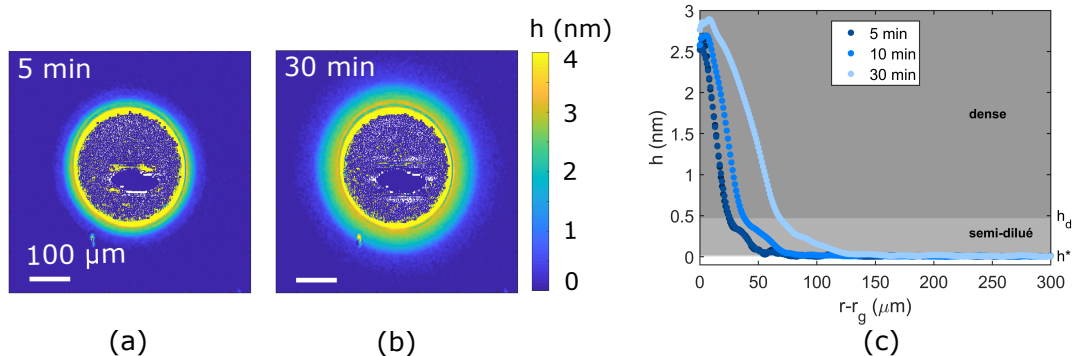


Fig. 3.24 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 5 min et (b) 30 min après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r-r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 1.9$  nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

Sur ces exemples, les films se raccordent à la goutte à une épaisseur grande devant  $h_d$ . Comme mentionné précédemment, il s'agit du début de l'étalement du film secondaire, qui sera discuté en détails au Chapitre 4. Nous ne considérerons dans cette section que le film primaire, d'épaisseur  $h < h_d$ . On remarque sur la Figure 3.24 que le film primaire aux temps courts peut parfois présenter un léger épaulement vers  $h = 0.35$  nm. Cela se

### 3.9. FONCTIONNALISATION DES CHAÎNES PAR UN GROUPEMENT OH

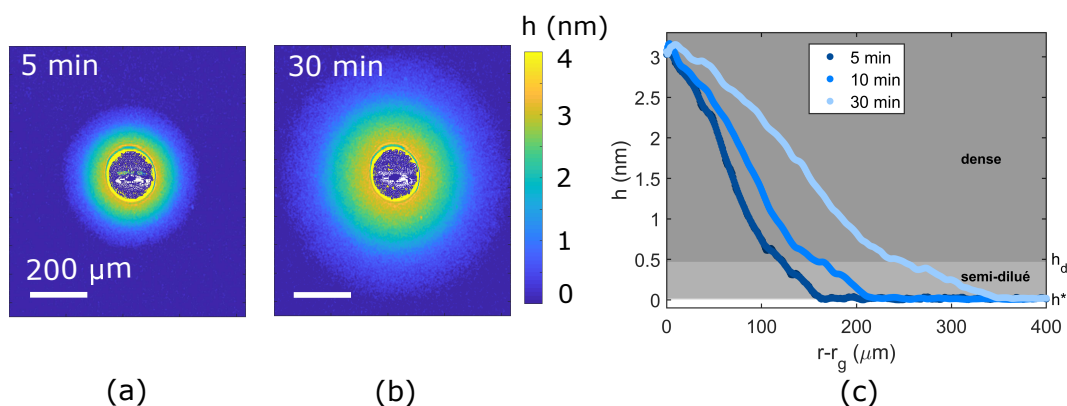


Fig. 3.25 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 5 min et (b) 30 min après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r-r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 2.4$  nm,  $T = 73^\circ C$  et  $RH_v = 11\%$ .

traduit par une remontée du coefficient de diffusion aux petits  $h$ , comme le montre la Figure 3.27. Cela pourrait s'expliquer par une augmentation de l'attraction inter-chaînes due aux groupements hydroxyles, comme dans le cas du PDMS.

Pour étudier la dynamique de tels films, nous choisissons de considérer la valeur de  $\langle D \rangle$  en  $h = 0.2$  nm, moyennée sur tous les  $\Delta t < t_2$  avec  $t_2 = 30$  min. Cette valeur de  $h$  permet de considérer une zone où un coefficient de diffusion constant est atteint et où le bruit de la mesure n'est pas trop important.

La Figure 3.28 présente les variations du coefficient de diffusion  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de  $N$  pour du PBd-OH et du PBd 1,4. Pour les grandes longueurs de chaînes, on observe une dynamique proche de celle de l'homopolymère PBd 1,4 et semblant évoluer elle aussi

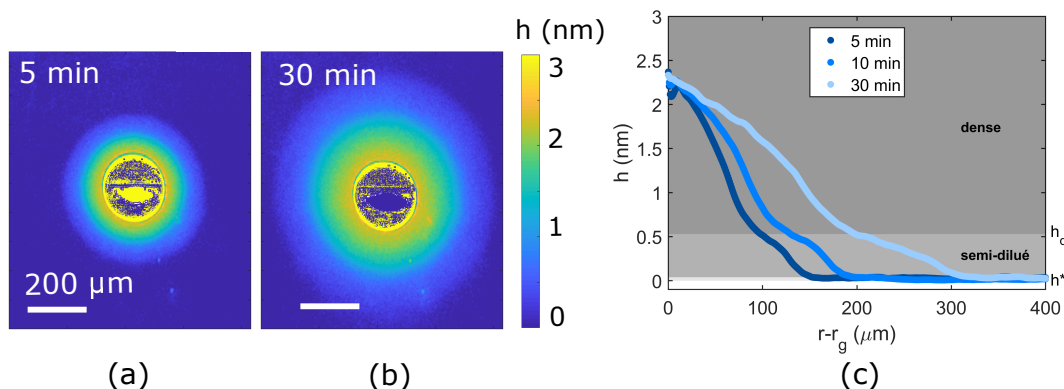


Fig. 3.26 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PI-OH 1200 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 5 min et (b) 30 min après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r-r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 1.4$  nm,  $T = 73^\circ C$  et  $RH_v = 11\%$ .

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

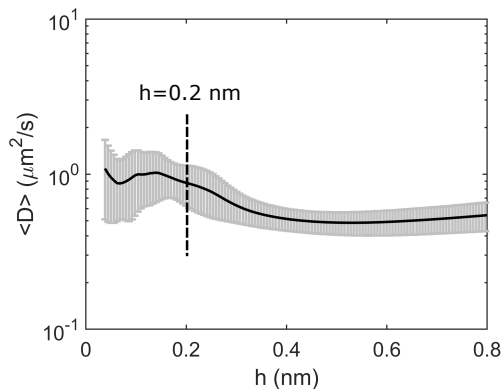


Fig. 3.27 Évolution du coefficient de diffusion  $\langle D \rangle$  avec l'épaisseur  $h$  pour du PBd-OH 1300 g/mol à  $20^\circ\text{C}$  entre 0 et 0.8 nm (Figure 3.24). Les barres d'erreur correspondent à la moyenne sur les  $\Delta t < t_2 = 30 \text{ min}$ .

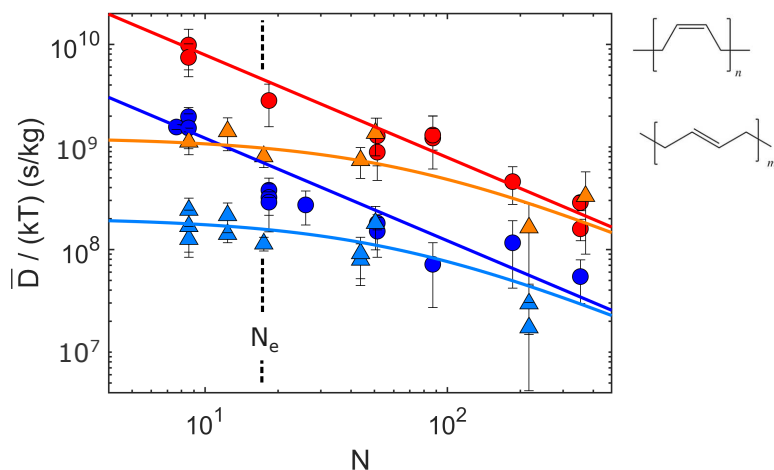


Fig. 3.28  $\bar{D}/(kT)$  en fonction de  $N$  pour le film primaire. PBd 1,4 : ● à  $20^\circ\text{C}$ , ● à  $73^\circ\text{C}$ . Lignes : ajustement à l'Équation 3.15, avec les paramètres  $E_a = 29.7 \text{ kJ/mol}$  et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4} \text{ kg/s}$ . PBd-OH : ▲ à  $20^\circ\text{C}$ , ▲ à  $73^\circ\text{C}$ . Lignes : ajustement à l'Équation 3.16 avec les paramètres du PBd 1,4 pour un segment qui n'est pas terminal et pour le segment terminal  $\xi_T^{20^\circ\text{C}} = 10^{-8.3} \text{ kg/s}$  et  $\xi_T^{73^\circ\text{C}} = 10^{-9.1} \text{ kg/s}$ . La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 18$  est indiquée [48, 113], et les conformations 1,4 cis et 1,4 trans du PBd sont rappelées.

### 3.9. FONCTIONNALISATION DES CHAÎNES PAR UN GROUPEMENT OH

en  $N^{-1}$ . Pour les courtes chaînes cette loi d'échelle est perdue : le groupement hydroxyle terminal induit un ralentissement significatif de la dynamique. L'ajustement des données au modèle de Rouse activé thermiquement pour des chaînes possédant un groupement terminal (Équation 3.16) est présenté sur cette même figure. Un bon ajustement est obtenu en supposant que tous les segments de Kuhn frottent de la même manière sur la surface que le PBd 1,4, à l'exception du segment terminal. On obtient dans ce cas :  $\xi_T^{20^\circ C} = 10^{-8.3 \pm 0.1}$  kg/s et  $\xi_T^{73^\circ C} = 10^{-9.1 \pm 0.1}$  kg/s. Ces valeurs sont comparées à celles du PBd 1,4 Tableau 3.3. On obtient  $\xi_T/\xi_K \sim 60$  à 20 et 73°C. Le segment terminal possédant le groupement

polymère	$E_a$ [kJ/mol]	$\xi_{K,\infty}$ [kg/s]	$\xi_K^{20^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_K^{73^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_T^{20^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_T^{73^\circ C}$ [kg/s]
PBd 1,4	$30 \pm 5$	$10^{-15.4 \pm 0.9}$	$10^{-10.1 \pm 1.8}$	$10^{-10.9 \pm 1.8}$	$\xi_K^{20^\circ C}$	$\xi_K^{73^\circ C}$
PBd 1,2	$48 \pm 5$	$10^{-17 \pm 2}$	$10^{-8.5 \pm 2.6}$	$10^{-9.8 \pm 2.6}$	$\xi_K^{20^\circ C}$	$\xi_K^{73^\circ C}$
PBd-OH	$30 \pm 5$	$10^{-15.4 \pm 0.9}$	$10^{-10.1 \pm 1.8}$	$10^{-10.9 \pm 1.8}$	$10^{-8.3 \pm 0.1}$	$10^{-9.1 \pm 0.1}$

TABLE 3.3 – Énergies d'activation  $E_a$ , coefficients de frottement à température infinie  $\xi_{K,\infty}$  et coefficients de frottement  $\xi_K$  à 20 et 73°C associés à la dynamique du film primaire pour le PBd 1,4 et le PBd 1,2. Coefficients de frottement du segment terminal  $\xi_T$  à 20 et 73°C pour le PBd-OH.

hydroxyle frotte donc beaucoup plus sur la surface que les autres segments, ce qui a pour effet de ralentir la dynamique de diffusion des chaînes, et ce d'autant plus fortement que la chaîne est courte puisque le poids relatif de ce segment est important. L'évolution en  $N^{-1}$  est asymptotiquement retrouvée lorsque  $N$  est grand.

Le ralentissement de la dynamique des courtes chaînes par un groupement hydroxyle terminal est également observable dans le cas de chaînes de PI-OH, comme le montre la Figure 3.29. Les coefficients de frottements obtenus sont présentés Table 3.4. Pour le PI-

polymère	$E_a$ [kJ/mol]	$\xi_{K,\infty}$ [kg/s]	$\xi_K^{20^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_K^{73^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_T^{20^\circ C}$ [kg/s]	$\xi_T^{73^\circ C}$ [kg/s]
PI	$16 \pm 8$	$10^{-13.0 \pm 1.5}$	$10^{-9.8 \pm 2.7}$	$10^{-10.3 \pm 2.7}$	$\xi_K^{20^\circ C}$	$\xi_K^{73^\circ C}$
PI-OH	$16 \pm 8$	$10^{-13.0 \pm 1.5}$	$10^{-9.8 \pm 2.7}$	$10^{-10.3 \pm 2.7}$	$10^{-8.3 \pm 0.1}$	$10^{-9.2 \pm 0.1}$

TABLE 3.4 – Énergies d'activation  $E_a$ , coefficients de frottement à température infinie  $\xi_{K,\infty}$  et coefficients de frottement  $\xi_K$  à 20 et 73°C associés à la dynamique du film primaire du PI. Coefficients de frottement du segment terminal  $\xi_T$  à 20 et 73°C pour le PI-OH.

OH, le rapport des coefficients de frottement d'un segment terminal sur un segment non terminal vaut :  $\xi_T/\xi_K \sim 30$  à 20°C et  $\xi_T/\xi_K \sim 10$  à 73°C. Ces valeurs sont sensiblement plus basses que dans le cas du PBd-OH. Le ralentissement de la dynamique aux petits  $N$  liée aux groupements OH est donc moindre.

Pour le PBd-OH et le PI-OH, nous mesurons un plus grand frottement du segment terminal sur la surface, par rapport à un segment du reste de la chaîne. Cela traduit une plus forte interaction avec la surface, qui est attribuée à la formation de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles et les silanols. Par ailleurs, nous remarquons que le

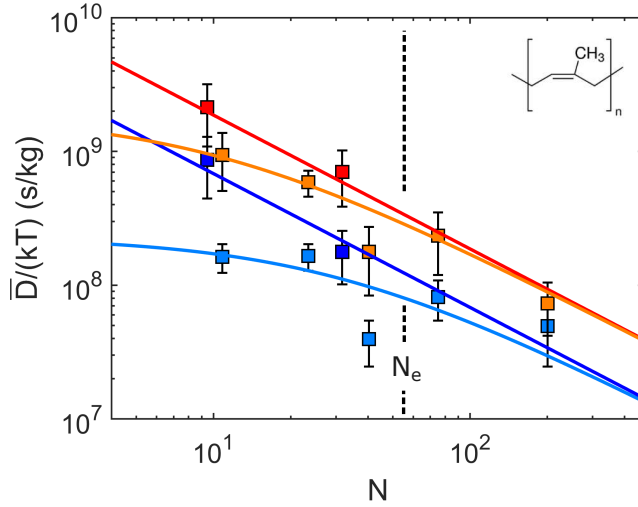


Fig. 3.29  $\bar{D}/(kT)$  en fonction de  $N$  pour le film primaire. PI : ■ à  $20^\circ\text{C}$ , ■ à  $73^\circ\text{C}$ . Lignes : ajustement à l'Équation 3.15, avec les paramètres  $E_a = 16$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-13.0}$  kg/s. PI-OH : ■ à  $20^\circ\text{C}$ , ■ à  $73^\circ\text{C}$ . Lignes : ajustement à l'Équation 3.16 avec les paramètres du PI pour un segment qui n'est pas terminal et pour le segment terminal  $\xi_T^{20^\circ\text{C}} = 10^{-8.3}$  kg/s et  $\xi_T^{73^\circ\text{C}} = 10^{-9.2}$  kg/s. La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 56$  est indiquée [48, 113] et la structure du PI est indiquée.

frottement des segments terminaux hydroxyles de PBd-OH et de PI-OH est très proche. Au niveau du bout des chaînes, les interactions sont donc dominées par les liaisons hydrogène entre les groupements OH et les silanols. Les deux groupements méthyl supplémentaires par segment de PI ne semble jouer qu'un rôle mineur dans ce cas. Notons que compte tenu des incertitudes sur les valeurs de  $\xi_K$ , il est difficile de comparer les frottements de chaînes de PBd et de PI non fonctionnalisées.

Nous allons voir dans ce qui suit que le présence d'eau sur le wafer permet d'écranter les silanols et d'annuler l'effet du groupement terminal hydroxyle.

### 3.10 Effet de l'humidité relative pour les polymères fonctionnalisés par un groupement hydroxyle

Nous avons vu que lorsque le polymère est fonctionnalisé par un groupement hydroxyle (PBd-OH, PI-OH), le frottement du segment terminal est plus important que celle des autres segments sur la surface. Cela induit un ralentissement de la dynamique des chaînes les plus courtes – voir Figures 3.28 et 3.29. Lorsque l'humidité relative dans la cellule est augmentée de 11 à 67%, la dynamique du film primaire pour les chaînes les plus courtes est accélérée, comme le montre la Figure 3.30(a). La Figure 3.30(b) présente pour le film primaire la dépendance en  $N$  de  $\bar{D}$ . A une humidité relative de 67%, on retrouve une évolution de  $\bar{D}$  en  $N^{-1}$ , quelle que soit la longueur des chaînes. Tous les segments

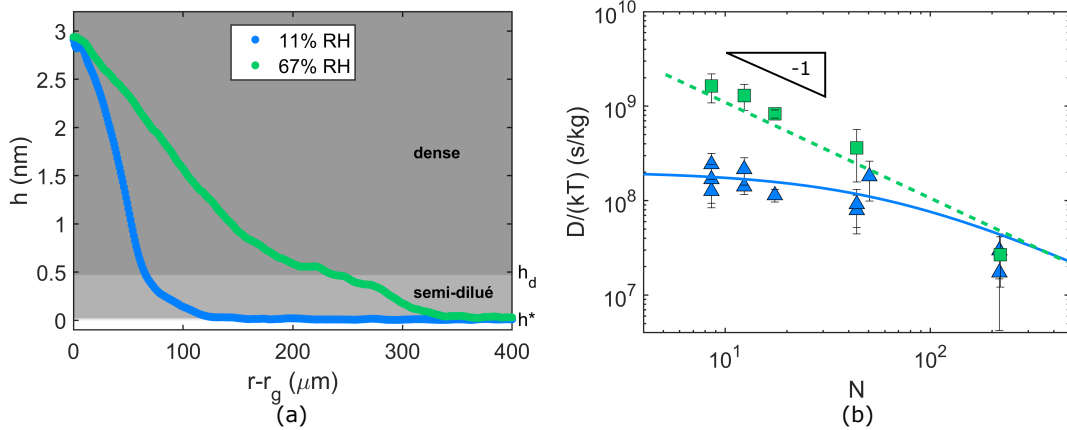


Fig. 3.30 (a) Profils d'épaisseur de films de PBd-OH 1300 g/mol 30 min après le dépôt de la goutte à différentes humidité relatives dans la cellule  $RH_c$  : 11% (bleu) et 67% (vert). (b)  $\bar{D}/(kT)$  en fonction de  $N$  pour le film primaire à 11% (bleu) et 67% (vert). Ligne bleue : ajustement à l'Équation 3.16 pour le PBd-OH à 11% avec les paramètres du PBd 1,4 pour un segment qui n'est pas terminal ( $E_a = 29.7$  kJ/mol et  $\xi_{K,\infty} = 10^{-15.4}$  kg/s) et pour le segment terminal  $\xi_T^{20^\circ\text{C}} = 10^{-8.3}$  kg/s.

semblent donc frotter de la même manière sur la surface. L'eau agit comme une couche lubrifiante, diminuant le frottement des groupements hydroxyles sur la surface. Notons que ce phénomène est réversible : si l'humidité est abaissée à 11%, un ralentissement du film primaire pour les petites longueurs de chaînes est à nouveau observé. De plus, à grand  $N$ , les valeurs de  $\bar{D}$  du PBd-OH à 67% d'humidité relative rejoignent asymptotiquement celles du PBd-OH et du PBd à basse humidité.

L'accélération de l'étalement de films précurseurs à haute humidité n'est pas un phénomène nouveau. Dans la littérature, il a été montré que les molécules de PDMS diffusent d'autant plus vite sur un wafer que l'humidité relative est élevée [135, 137]. Cela a été attribué à une diminution de l'énergie d'activation associée au déplacement d'une chaîne d'un site à un autre sur la surface. Les molécules d'eau forment des liaisons hydrogène avec les silanols de la surface et, en présence d'eau, le PDMS en forme avec l'eau adsorbée. Les molécules d'eau ayant plus de degrés de liberté conformationnels que les silanols, cela favorise la formation et le dé-formation des liaisons hydrogène avec le PDMS et donc la progression des molécules sur la surface. Ces observations sont cohérentes avec l'augmentation de la dynamique que nous mesurons pour le film primaire des courtes chaînes de PBd-OH.

### 3.11 Cas du polystyrène

Abordons finalement le cas des films primaires de polystyrène. Comme montré au Chapitre 2, le polystyrène est en mouillage pseudo-partiel sur la silice – voir Figures 2.10 et 3.31. La Figure 3.31 présente les profils d'épaisseur d'un film de PS 470 g/mol à  $T = 56^\circ\text{C}$ . Nous extrayons des profils spatio-temporels des films primaires l'évolution du coefficient de

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

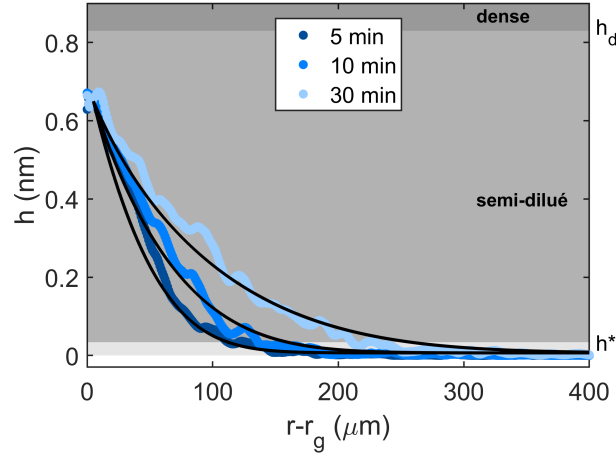


Fig. 3.31 Profils d'épaisseur d'un film précurseur de PS 470 g/mol en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . En noir : solution de l'Équation 3.8 avec  $\bar{D} = 5.8 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.65 \text{ nm}$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{\text{SiO}_2} = 1.6 \text{ nm}$ ,  $T = 56^\circ\text{C}$  et  $RH_v = 11\%$ .

diffusion associé à la dynamique des chaînes du film selon la procédure présentée Section 3.2. L'évolution du coefficient de diffusion avec  $h$  est visible Figure 3.32. Comme pour le PBd,  $\langle D \rangle$  peut être considéré comme indépendant de l'épaisseur  $h$  compte tenu des incertitudes. Les interactions inter-chaînes sont donc ici encore négligeables comparées aux interactions chaîne/surface. Ainsi,  $\bar{D}$  est calculé comme la moyenne de  $\langle D \rangle$  entre 0.1 et 0.65 nm. La solution de l'Équation 3.8 avec  $\bar{D} = 5.8 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.65 \text{ nm}$  est superposée aux profils mesurés Figure 3.31.

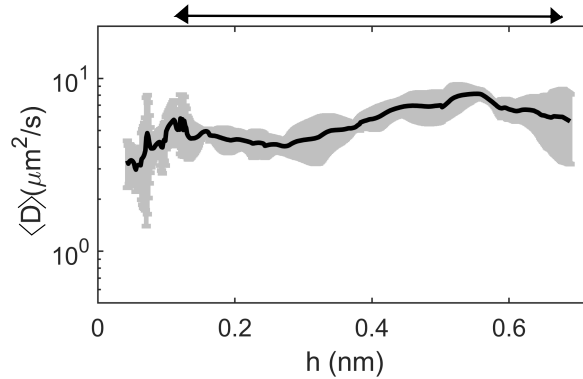


Fig. 3.32 Évolution du coefficient de diffusion  $\langle D \rangle$  avec l'épaisseur  $h$  pour du PS 470 g/mol à  $56^\circ\text{C}$ . La flèche symbolise la zone où  $\langle D \rangle$  est moyenné par rapport à  $h$  pour obtenir  $\bar{D}$ .

La Figure 3.33 présente les variations avec la température de  $\bar{D}/(kT)$  pour différentes longueurs de chaînes entre 470 et 1140 g/mol. On remarque tout d'abord que  $\log(\bar{D}/(kT))$  décroît linéairement avec l'inverse de la température, et que la pente semble être la même pour les trois longueurs de chaînes. Notre dispositif expérimental à l'ellipsomètre ne nous permettant pas de chauffer à plus de  $90^\circ\text{C}$  et la température de transition vitreuse étant



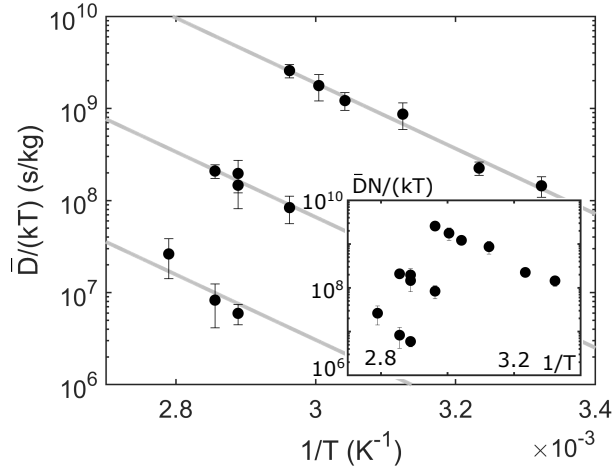


Fig. 3.33 Évolution de  $\bar{D}/(kT)$  en échelle logarithmique avec l'inverse de la température pour du PS de différentes longueurs de chaînes. De haut en bas : 470, 920 et 1140 g/mol. Insert :  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de l'inverse de la température.

dans cette gamme de  $N$  d'autant plus grande que la longueur de chaîne augmente, il nous est difficile de sonder des valeurs de  $N$  plus grandes. Pour le PS 470 g/mol, nous obtenons une énergie d'activation  $E_a^{PS} = 68 \pm 13$  kJ/mol. L'ajustement avec cette même énergie d'activation pour les autres longueurs de chaînes est présenté Figure 3.33 et reproduit bien nos données. La diffusion des chaînes de PS sur la surface suit donc bien une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation pour le PS est significativement plus grande que celles obtenues pour le PBd 1,4 et le PBd 1,2, valant respectivement  $E_a = 30 \pm 5$  kJ/mol et  $E_a^{1,2} = 48 \pm 5$  kJ/mol.

L'insert de la Figure 3.33 trace  $\bar{D}N/(kT)$  en fonction de  $1/T$ . A la différence du PBd, on remarque que les données ne se regroupent pas en une courbe maîtresse. Par conséquent,  $\bar{D}$  n'est pas proportionnel à  $N^{-1}$  : l'Équation 3.14 qui décrit une diffusion de Rouse avec un frottement identique pour chaque segment ne permet pas de modéliser la dynamique des chaînes de PS pour la gamme de longueurs de chaînes sondées. Les longueurs de chaînes sondées expérimentalement étant petites, nous les traduirons dans ce qui suit en nombre de monomères  $N_m$  et non plus en nombre de segments de Kuhn  $N$ . Le monomère de PS étant de masse  $M_0 = 104$  g/mol, chaque segment de Kuhn comporte 7 monomères. Dans ce qui suit, nous considérons un comportement Arrhénien et nous cherchons à comprendre la dépendance du coefficient de diffusion avec la longueur de la chaîne.

Pour cela, nous avons tracé sur la Figure 3.34 l'évolution de  $\bar{D}e^{E_a^{PS}/(RT)}/(kT)$  en fonction du nombre de monomères  $N_m$  par chaîne. Les données se regroupent en une unique courbe, dont la pente avec  $N_m$  est supérieure à -1. Un modèle à coefficient de frottement indépendant de la longueur de chaîne ne permet donc pas de décrire nos données expérimentales. Le frottement n'est pas constant sur toute la chaîne : le centre est caractérisé par un plus grand frottement avec la surface que les extrémités.

Le polystyrène est connu pour présenter une température de transition vitreuse dépen-

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

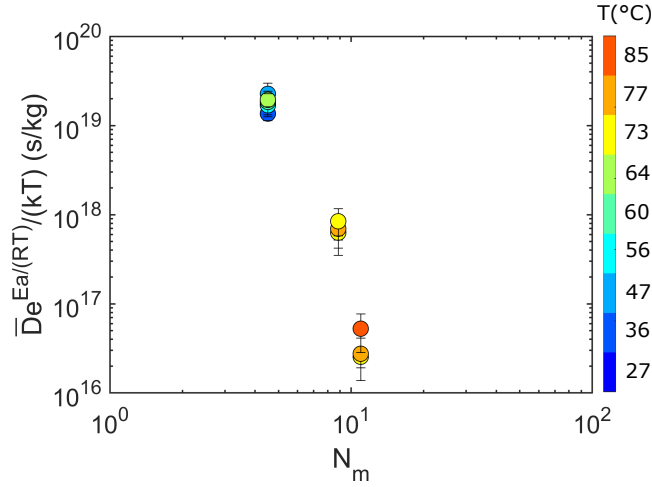


Fig. 3.34 Évolution de  $\bar{D}e^{E_a^{PS}/(RT)}/(kT)$  avec le nombre de monomères  $N_m$  en échelles logarithmiques. Les données forment une courbe maîtresse.

dant fortement de la longueur des chaînes [44, 112]. Pour nos polymères, elle augmente de 10 à 55°C lorsque  $N_m$  passe de 5 à 11. L'écart à la température de transition vitreuse est donc très réduit comparativement aux expériences sur le PBd et le PI. Dans la littérature, la dépendance en masse de la  $T_g$  est directement liée à la différence de mobilité des bouts de chaînes par rapport au reste de la chaîne. La chaîne de PS étant relativement rigide et stériquement encombrée à cause des groupements benzène, en volume, on considère en général que la mobilité des segments du cœur de la chaîne est moindre. La barrière d'énergie  $\Delta E$  à franchir pour qu'ils changent de conformation est donc importante [113]. En revanche, la barrière d'énergie associée au changement conformationnel d'un bout de chaîne est beaucoup plus faible. Les courtes chaînes, qui en proportion relative comportent plus de bouts, auront donc une  $T_g$  plus basse que les longues chaînes.

Dans le cas de nos expériences, il faut considérer en plus de la barrière d'énergie  $\Delta E$  de changement de conformation, une barrière d'énergie  $E_a$  liée aux interactions chaîne/surface. Comme nous observons un plus grand frottement au centre de la chaîne qu'aux extrémités, nous pouvons en déduire que  $\Delta E$  n'est pas négligeable comparée à  $E_a$ . Nous nous attacherons dans ce qui suit à modéliser le frottement des chaînes de PS sur la surface, en tenant compte de la variation du frottement le long de la chaîne.

L'Équation 3.17 est la forme la plus générale pour décrire la diffusion Arrhénienne des chaînes sur la surface.

$$\frac{\bar{D}e^{\frac{E_a}{RT}}}{kT} = \frac{1}{\xi_{\infty}^{N_m}} \quad (3.17)$$

En discrétisant chaque chaîne comportant  $N_m$  monomères et en supposant l'additivité des coefficients de frottements ainsi qu'une symétrie par rapport au centre de la chaîne, le coefficient de frottement  $\xi_{\infty}^{N_m}$  peut se réécrire comme :

$$\xi_{\infty}^{N_m} = \sum_{i=0}^{N_m} \xi_{\infty}(i) = 2 \sum_{i=0}^{N_m/2} \xi_{\infty}(i) \quad (3.18)$$

### 3.11. CAS DU POLYSTYRÈNE

avec  $\xi_\infty(i)$  le coefficient de frottement du monomère  $i$ , qui ne dépend que de la distance au bout de la chaîne. En réinjectant l'Équation 3.18 dans l'Équation 3.17, on obtient :

$$\frac{\bar{D}e^{\frac{E_a}{RT}}}{kT} = \frac{1}{2\sum_{i=0}^{N_m/2} \xi_\infty(i)} \quad (3.19)$$

En passant en variable continue, l'Équation 3.19 se réécrit comme suit :

$$\frac{\bar{D}e^{\frac{E_a}{RT}}}{kT} = \frac{1}{2 \int_0^{N_m/2} \xi_\infty(i) di} \quad (3.20)$$

Dériver l'Équation 3.20 permet de montrer que  $\xi_\infty(N_m/2)$ ,  $\bar{D}$  et  $\partial\bar{D}/\partial N_m$  sont liés. Leur relation est donnée Équation 3.21.

$$\xi_\infty\left(\frac{N_m}{2}\right) = -\frac{\partial\left(\frac{\bar{D}e^{\frac{E_a}{RT}}}{kT}\right)}{\partial N_m} \left(\frac{kT}{\bar{D}e^{\frac{E_a}{RT}}}\right)^2 \quad (3.21)$$

Nous allons chercher la fonction  $\xi_\infty$  permettant de décrire au mieux nos données expérimentales.

Comme mentionné précédemment, le dispositif expérimental adossé à l'ellipsomètre ne permet pas de chauffer au delà de 95°C, ce qui restreint la gamme de longueurs de chaînes sondées. Afin de contourner ce problème, nous conduisons nos expériences d'étalement de films précurseurs de PS dans les mêmes conditions, dans une cellule placée sur une plaque chauffante nous permettant d'atteindre de plus hautes en températures. Il est ainsi possible d'explorer de plus grandes longueurs de chaînes. Le temps de chauffe est noté  $t_c$ . A  $t_c^+$ , la portion de wafer est sortie de la cellule et placée sous l'ellipsomètre à température ambiante. Le profil du film est alors mesuré immédiatement. Les films de PS présentant des profils de diffusion à coefficient constant, il est possible d'estimer le coefficient de diffusion  $D_L$  à partir de la longueur  $L$  du film en  $h = h_1/2$ , en prenant  $D_L = L^2/t_c$  – voir Annexe H. Nous avons ainsi pu obtenir des estimations du coefficient de diffusion pour deux autres longueurs de chaînes :  $N_m = 38$  et  $N_m = 94$ . Sur la Figure 3.35 est tracée sous forme de symboles l'évolution de  $\bar{D}e^{E_a^{PS}/(RT)}/(kT)$  avec  $N_m$  en rajoutant ces données. Une fonction  $\xi_\infty$  permettant d'ajuster les données expérimentales est présentée Équation 3.22, et l'inverse de deux fois son intégrale (voir Équation 3.20) est tracée en trait plein noir sur la Figure 3.35.

$$\xi_\infty(i) = \frac{a}{1 + bi^{-4}} + c \quad (3.22)$$

Les différents paramètres valent :  $a = 1.3 \cdot 10^{-15}$  kg/s,  $b = 10^7$  et  $c = 5 \cdot 10^{-21}$  kg/s. Outre le bon ajustement à nos points expérimentaux, cette fonction permet de retrouver des résultats physiquement attendus. En effet, pour les très grandes longueurs de chaînes,  $\int_0^{N_m/2} \xi_\infty(i) di \sim aN_m$ . Le coefficient de diffusion suit donc à nouveau une loi de Rouse, ce qui est attendu puisque pour les gammes de  $N_m > 200$ , la  $T_g$  ne dépend plus de

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

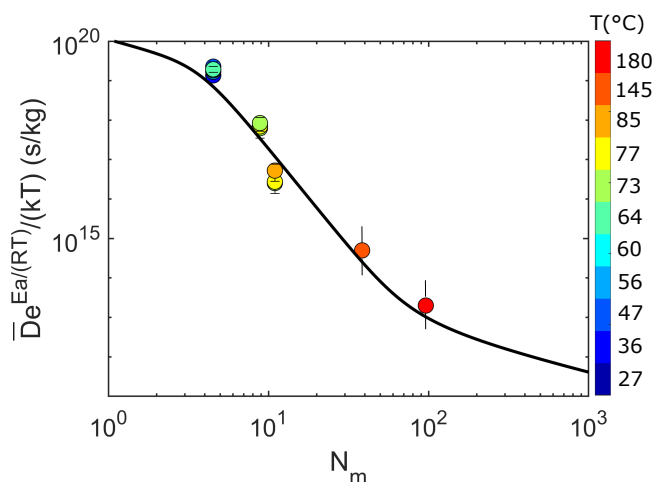


Fig. 3.35 Évolution de  $\bar{D}e^{E_a^{PS}/(RT)}/(kT)$  avec le nombre de monomères  $N_m$  en échelles logarithmiques. Les données forment une courbe maîtresse. Courbe noire : ajustement des données avec l'Équation 3.22.

$N_m$  de manière significative [44]. Pour les très petites longueurs de chaînes, on obtient  $\int_0^{N_m/2} \xi_\infty(i) di \sim (a/b)N_m^5 + cN_m \sim cN_m$ . Là encore, le coefficient de diffusion suit une loi de Rouse. Cela peut se comprendre de la manière suivante : les chaînes sont suffisamment petites pour qu'il n'y ait plus de distinction extrémité/centre.

La Figure 3.36 présente en trait plein les variations théoriques de  $\xi_\infty$  le long d'une chaîne de PS selon l'Équation 3.22, de l'extrémité de la chaîne (petits  $N_m$ ) à son centre. Les paramètres  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont ceux précisés ci-avant. Les valeurs semi-expérimentales de  $\xi_\infty(N_m/2)$  données par l'Équation 3.21 et issues d'interpolations linéaires entre les différents points expérimentaux sont également tracées avec des symboles, et sont compatibles avec l'Équation 3.22. On observe que le coefficient de frottement est plus faible aux ex-

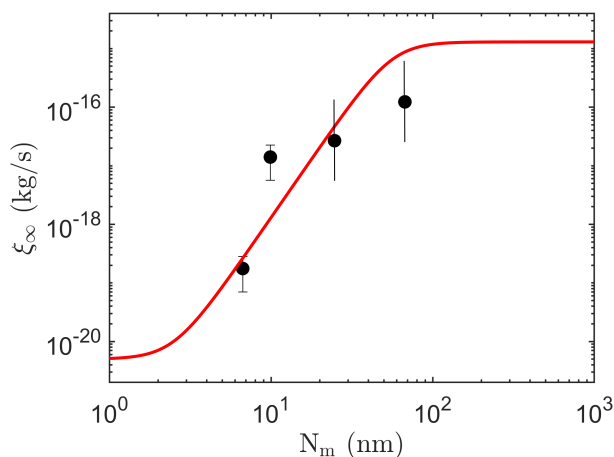


Fig. 3.36 Courbe rouge : évolution du frottement  $\xi_\infty$  en fonction du nombre de monomères  $N_m$  de la chaîne – Équation 3.22. Points noirs :  $\xi_\infty(N_m/2)$  obtenus par interpolations linéaires – Équation 3.21.

### 3.12. UN BREF RÉSUMÉ SUR LE FILM PRIMAIRE

trémities de la chaîne, et qu'il augmente pour atteindre une valeur maximale en centre de chaîne. Ce résultat est en accord avec les remarques faites précédemment sur la diminution de la barrière d'énergie associée à la rotation des bouts de chaînes. A titre de comparaison, le frottement d'un bout de chaîne de PS à 73°C est environ 8 fois supérieur au frottement  $\xi_K$  d'un segment de PBd 1,4 à cette même température.

Finalement, la diffusion des chaînes de PS suit un comportement Arrhénien. L'origine de la forte dépendance avec la longueur de chaîne du coefficient de diffusion des chaînes de PS dans le film primaire a pu être modélisée en supposant un coefficient de frottement variable le long de la chaîne, plus faible aux extrémités. Cela permet de tenir compte des différences de mobilités des segments de la chaîne, liées à la proximité entre la température expérimentale et  $T_g$ .

### 3.12 Un bref résumé sur le film primaire

Nous avons montré expérimentalement que les fondus de polybutadiène, polyisoprène et polystyrène sont en mouillage pseudo-partiel sur les wafers de silicium oxydés. En effet, lorsqu'une goutte de polymère est déposée, celle-ci s'immobilise et coexiste avec un film précurseur. Le film précurseur primaire est d'épaisseur subnanométrique, et est de ce fait un système de choix pour sonder quantitativement les interactions polymère/silice, à travers l'étude de sa dynamique d'étalement.

La densité de chaînes dans les films primaires décroît continument avec la distance au bord de goutte, pour finalement tendre vers zéro à grande distance. Les chaînes y sont dans un état semi-dilué à 2D. A partir des profils d'épaisseur spatio-temporels des films mesurés par ellipsométrie, il est possible de remonter au coefficient de diffusion des chaînes, que nous trouvons indépendant de la densité de chaînes. Cela suggère des interactions inter-chaînes négligeables comparées aux interactions chaînes/surface. La Figure 3.37 présente la structure tridimensionnelle typique du film précurseur primaire.

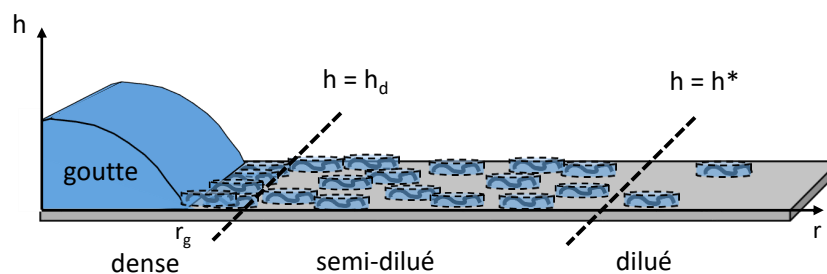


Fig. 3.37 Schéma tridimensionnel de la structure typique du film précurseur primaire dans le cas d'un homopolymère. Les chaînes, d'épaisseur  $d$ , sont à plat sur la surface. Lorsque  $h^* < h < d$ , le film est dit semi-dilué. Lorsque  $h < h^*$ , il est dilué.

Il est possible de modéliser la diffusion des chaînes sur la surface en tenant compte du frottement de chacun de ses segments avec le wafer.

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE

Pour les chaînes de PBd et PI, le frottement est constant le long de la chaîne. Le coefficient de diffusion est alors inversement proportionnel à la longueur des chaînes, ce qui est la signature d'une diffusion bidimensionnelle de Rouse. Ce résultat est maintenu pour des chaînes plus grandes que la longueur entre enchevêtrements bulk, mettant en évidence le caractère non-enchevêtré à deux dimensions des chaînes du film précurseur primaire. Le mécanisme de Rouse correspond simplement au frottement des segments de polymère sur la surface. En faisant varier la température, il est possible de déterminer une énergie d'activation de surface par segment de Kuhn pour des homopolymères de butadiène, et de remonter au coefficient de frottement segment/surface à différentes températures. La présence de groupes vinyl latéraux (PBd 1,2), rendant plus accessible la double liaison C=C aux silanols de la surface, conduit à une énergie d'activation près de deux fois plus élevée que dans le cas du PBd 1,4, ce qui traduit de plus fortes interactions avec la surface. Pour les polymères possédant un groupement terminal, les variations du coefficient de diffusion avec la longueur de chaîne sont retrouvées en généralisant le modèle de Rouse : l'additivité des coefficients de frottement des segments de la chaîne est toujours supposée, avec un coefficient de frottement spécifique pour le segment terminal. La présence d'un groupement hydroxyle terminal (PBd-OH, PI-OH) induit un plus grand frottement du bout de chaîne sur la surface, ralentissant la dynamique des plus courtes chaînes. La structure du film primaire est très similaire à celle de l'homopolymère – voir Figure 3.38.

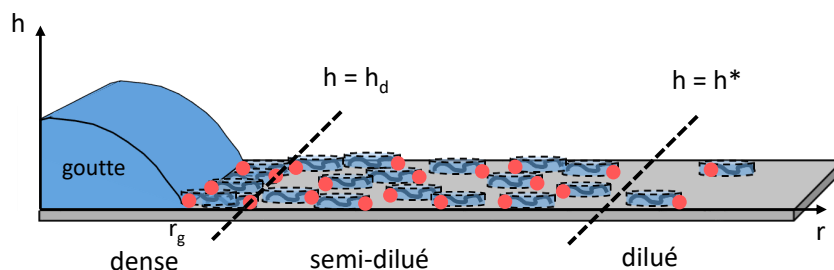


Fig. 3.38 *Le film précurseur primaire dans le cas d'un hétéropolymère avec un groupement hydroxyle terminal a une structure très proche de celui de l'homopolymère. ● : groupement -OH. Les chaînes, d'épaisseur  $d$ , sont à plat sur la surface. Lorsque  $h^* < h < d$ , le film est dit semi-dilué. Lorsque  $h < h^*$ , il est dilué.*

Dans le cas du PS, nous montrons que la diffusion est aussi Arrhénienne mais le coefficient de frottement avec la surface varie continument le long de la chaîne : il est minimum aux extrémités et maximal en son centre. Cette spécificité permet de tenir compte des différences de mobilités au sein de la chaîne, découlant de sa rigidité et de ses contraintes stériques. Ainsi, le coefficient de frottement traduit à la fois les interactions avec la surface et les contraintes conformationnelles.

Si les chaînes du film primaire sont dans un état bidimensionnel semi-dilué et suivent une dynamique de diffusion 2D activée thermiquement que nous avons pu modéliser, nous verrons au Chapitre 4 que le film secondaire est quant à lui dense. Nous étudierons sa morphologie et sa dynamique, que nous interpréterons en terme de frottement entre les

### 3.12. UN BREF RÉSUMÉ SUR LE FILM PRIMAIRE

segments de polymère et la surface, mais également entre les segments de polymère entre eux.

### CHAPITRE 3. ÉTUDE DU FILM PRIMAIRE



## Chapitre 4

# Du film primaire au film secondaire

Nous avons étudié au chapitre précédent le film primaire, formé d'un ensemble de chaînes dans un état bidimensionnel semi-dilué. Le film primaire constitue en fait la partie aval du film précurseur. Au niveau du raccord à la goutte, le film y est d'épaisseur plus grande qu'une épaisseur moléculaire, et est appelé film précurseur secondaire. La Figure 4.1 présente l'évolution typique du film précurseur au cours du temps. Aux temps courts, on observe l'étalement des films primaire et secondaire. Le film précurseur dans son ensemble atteint finalement une épaisseur uniforme (Figure 4.1(c)) et s'immobilise, puis se déstabilise (Figure 4.1(d)). Les temps caractéristiques de chaque phase dépendent du polymère, de la longueur des chaînes et de la présence d'une éventuelle couche adsorbée sur le wafer, mais ce schéma reste néanmoins très général.

Nous nous intéresserons dans ce chapitre à la morphologie et à la dynamique du film secondaire. Le phénomène de déstabilisation sera abordé en Annexe K. Nous montrerons qu'à l'équilibre les films secondaires sont d'épaisseur uniforme, proportionnelle à la racine de la longueur des chaînes, et indépendante de la chimie du polymère et de l'état de la surface. En nous inspirant de la description que nous avons faite du film primaire, nous modéliserons l'évolution du film secondaire vers son état d'équilibre en tenant compte du frottement des segments de polymère avec la surface, et du frottement entre les segments. Finalement, nous mettrons nos mesures en regard de la littérature sur le mouillage pseudo-partiel, et montrerons que le cadre théorique existant ne permet pas de rendre compte de nos observations.

### 4.1 Structure et morphologie du film secondaire

Commençons par nous intéresser à l'épaisseur du film secondaire lorsqu'elle devient uniforme, que nous appelons  $h_2$ . Nous allons montrer que  $h_2$  est une épaisseur d'équilibre,

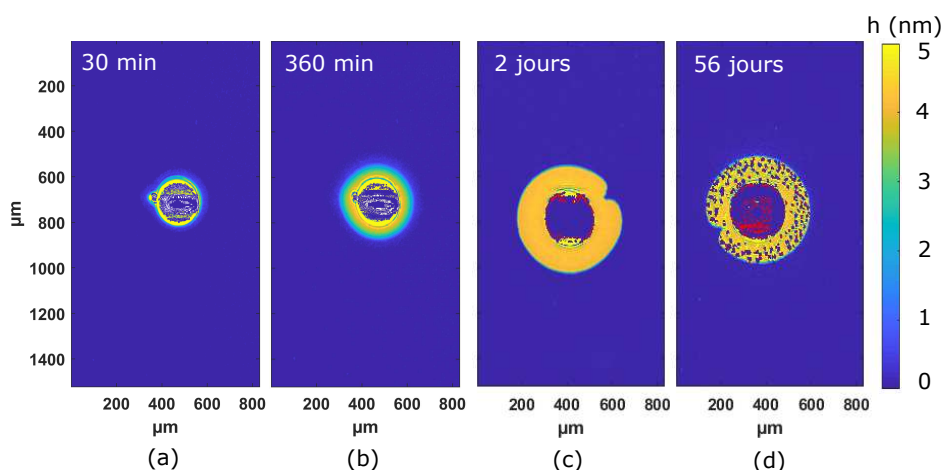


Fig. 4.1 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PI-OH 4570 g/mol mesurées par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte : (a) 30 min, (b) 360 min, (c) 2 jours et (d) 56 jours. La température est  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

qui ne dépend ni de la fonctionnalisation du polymère, ni du rayon de la goutte déposée, ni de l'état de la surface – température, propreté, présence d'eau ou d'isopropanol. Elle est également indépendante du signe des interactions de van der Waals. En revanche, nous verrons que  $h_2$  dépend de la longueur des chaînes de polymère.

#### 4.1.1 $h_2$ existe avec ou sans fonctionnalisation du polymère

La Figure 4.2 présente l'allure typique d'un film précurseur, ici dans le cas d'une goutte de PBd 1,4 2730 g/mol à  $36^\circ\text{C}$ . On observe que le film primaire semi-dilué se raccorde

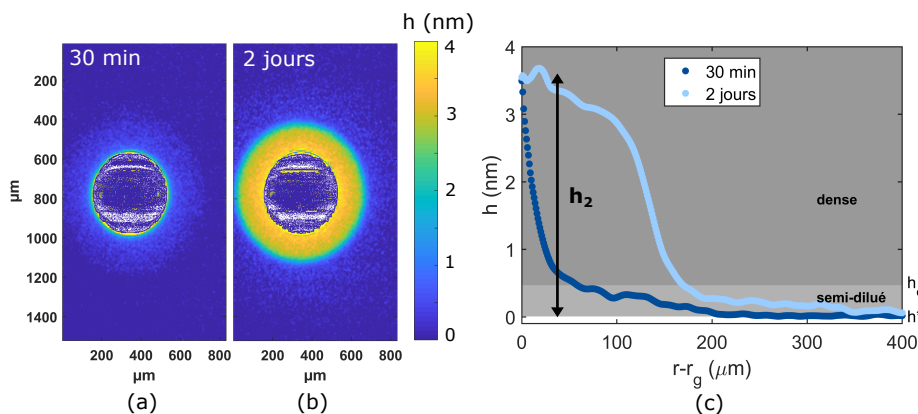


Fig. 4.2 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBd 1,4 2730 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 30 min et (b) 2 jours après le dépôt de la goutte. (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 2.2 \text{ nm}$ ,  $T = 36^\circ\text{C}$  et  $RH_v = 11\%$ .

à la goutte via le film secondaire, à une épaisseur  $h_2 > h_d$ , avec  $h_d$  fixée par l'épaisseur d'une chaîne à plat. Sur cet exemple  $h_2$  vaut autour de 3.5 nm. Aux temps longs, le

#### 4.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU FILM SECONDAIRE

film secondaire présente un épaulement plus marqué : son profil est en forme de marche d'épaisseur  $h_2$  – Figure 4.2(c).

Nous observons la même morphologie de film à temps long pour des polymères fonctionnalisés par un groupement hydroxyle. Ceci est illustré sur la Figure 4.3, dans le cas du PI-OH. La présence du film secondaire n'est donc pas conditionnée par la fonctionna-

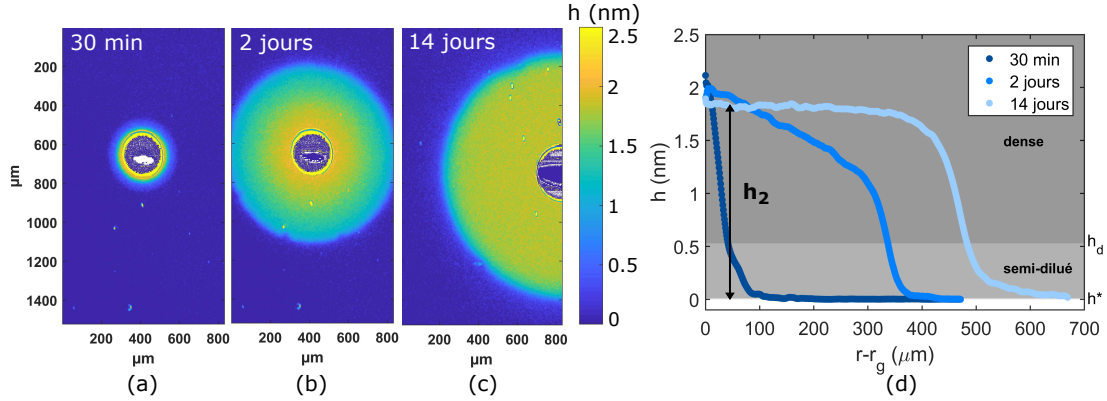


Fig. 4.3 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PI-OH 1200 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 30 min, (b) 2 jours et (c) 14 jours après le dépôt de la goutte. (d) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 1.6$  nm,  $T = 20^\circ C$  et  $RH_c = 11\%$ .

lisation des chaînes de polymère.

Les épaisseurs  $h_2$  des films secondaires mesurées étant toujours supérieures à  $h_d$ , nous en concluons que leur structure est dense. Cela a par ailleurs été vérifié par AFM. On observe en effet sur la Figure 4.4 un contraste de phase marqué entre le film secondaire et la surface du wafer, éventuellement couverte loin de la goutte d'un film primaire semi-dilué.

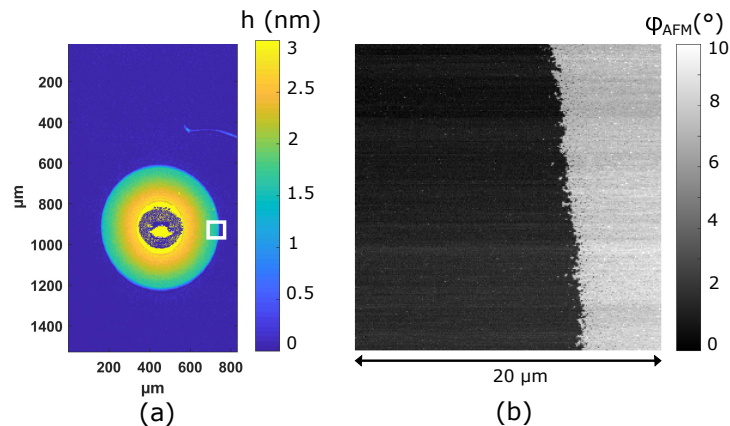


Fig. 4.4 (a) Cartographie d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 900 g/mol mesurée par ellipsométrie 120 min après le dépôt de la goutte.  $e_{SiO_2} = 2.0$  nm,  $T = 20^\circ C$  et  $RH_c = 11\%$ . (b) Image en phase du bord du film secondaire mesurée par AFM. La zone de mesure est indiquée par le carré blanc sur la Figure 4.4(a).

### 4.1.2 $h_2$ ne dépend pas du rayon de la goutte

Dans la limite où la goutte est de volume suffisamment important pour agir comme réservoir pour le film, nous observons par ailleurs que l'épaisseur de raccord  $h_2$  entre la goutte et le film secondaire ne dépend pas du rayon de la goutte déposée. Ceci est montré Figure 4.5. Il est également intéressant de noter, en comparant les profils d'épaisseur de la Figure 4.5, que l'étalement du film n'est pas limité par la quantité de matière sortant de la goutte, proportionnelle à  $r_g$ .

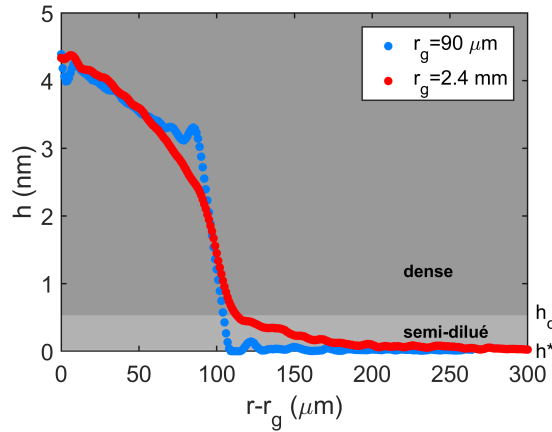


Fig. 4.5 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PI-OH 4600 g/mol mesurées par ellipsométrie 1 jour après le dépôt de la goutte : ●  $r_g = 90 \mu\text{m}$  et ●  $r_g = 2.4 \text{ mm}$ . L'épaisseur de silice vaut respectivement 1.5 nm et 1.6 nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

### 4.1.3 $h_2$ est une épaisseur d'équilibre

Nous remarquons sur la Figure 4.6 que si deux gouttes de polymère sont déposées suffisamment proches, les films précurseurs finissent par se rencontrer, et l'épaisseur maximale du film dans l'entre-deux gouttes a pour valeur l'épaisseur de raccord  $h_2$  qui serait mesurée dans le cas d'une goutte isolée. Une fois l'épaisseur  $h_2$  atteinte dans la zone inter-gouttes, celle-ci reste constante. Cela suggère que le flux de chaînes y devient nul et que le film est, dans cette région, à l'équilibre. Les mêmes observations sont faites si deux lignes de gouttes sont déposées face à face : on remarque sur la Figure 4.7 qu'une épaisseur uniforme est atteinte entre les deux rangées de gouttes.

Finalement, la présence d'un film secondaire est un phénomène général. Son épaisseur au niveau du raccord avec la goutte est aussi l'épaisseur d'équilibre  $h_2$  adoptée par le film aux temps longs, qui est alors en forme de marche dense d'épaisseur uniforme. Nous cherchons maintenant à savoir si  $h_2$  dépend de l'état de la surface, afin de pouvoir en comprendre l'origine.

#### 4.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU FILM SECONDAIRE

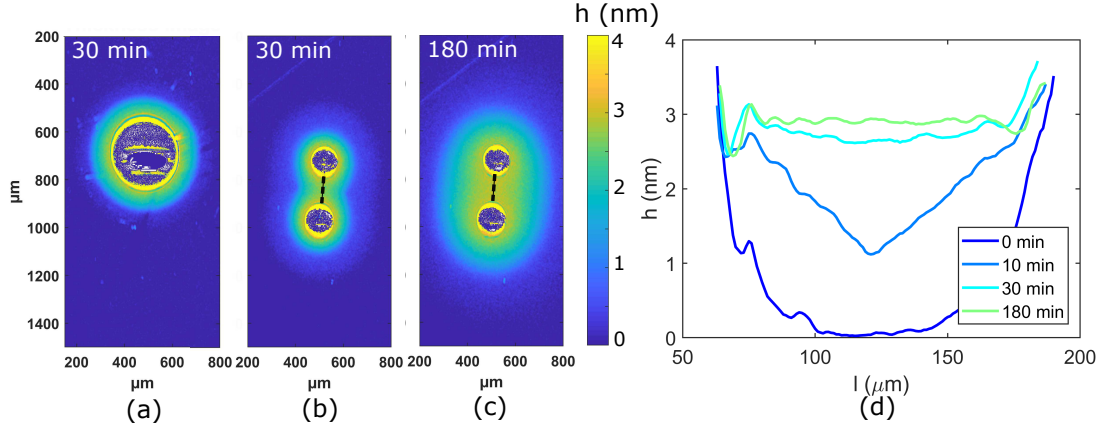


Fig. 4.6 Cartographies d'épaisseur de films précurseurs de gouttes de PBd-OH 900 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) une seule goutte, 30 min après le dépôt de la goutte, (b) deux gouttes, 30 min après leur dépôt et (c) 180 min après leur dépôt. (d) Profils d'épaisseur le long de la ligne pointillée de longueur  $l$  en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut respectivement 2.5 et 1.6 nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

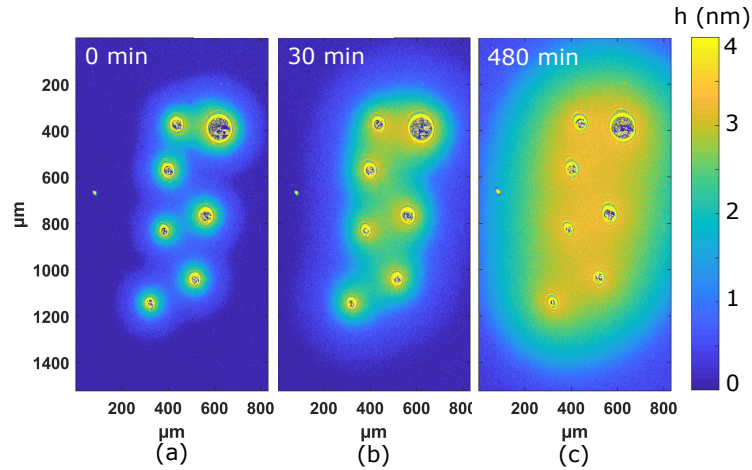


Fig. 4.7 Cartographies d'épaisseur de films précurseurs de sept gouttes de PBd-OH 900 g/mol mesurées par ellipsométrie (a) 0 min, (b) 30 min et (c) 480 min après le dépôt de la goutte. L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 1.3$  nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

#### 4.1.4 $h_2$ ne dépend pas de la température

Nous commençons par nous demander si l'épaisseur  $h_2$  est sensible à une augmentation de température du substrat. Pour répondre à cette interrogation, nous comparons deux expériences d'étalement de films précurseurs à 20 et 73°C. On remarque sur la Figure 4.8 que si la dynamique du film est changée lorsque la température est augmentée, il n'en est rien pour l'épaisseur d'équilibre  $h_2$ .

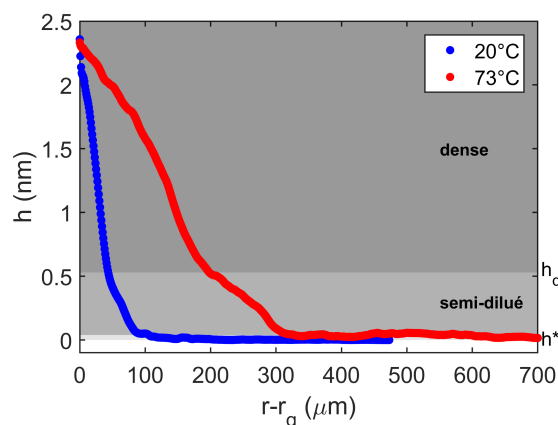


Fig. 4.8 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PI-OH 1200 g/mol 30 min après le dépôt de la goutte à 20°C (courbe bleue) et à 73°C (courbe rouge) en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur 10°. Les épaisseurs de silice valent respectivement 1.6 et 1.4 nm, et  $RH_v = 11\%$ .

#### 4.1.5 $h_2$ ne dépend pas du passage de la surface à l'UV-Ozone

Dans un second temps, nous nous questionnons sur l'influence de la propreté de la surface du substrat en silicium sur l'épaisseur  $h_2$ . Nous mesurons le profil d'épaisseur du film précurseur lorsque le wafer n'a pas été au préalable passé à l'UV-Ozone, et nous observons Figure 4.9 que cela n'a pas d'effet sur l'épaisseur  $h_2$ . Remarquons en revanche que dans ce cas le film primaire disparaît : le raccord entre le film secondaire et la surface est très abrupt. La dynamique du film secondaire semble en revanche inchangée. Notons que si la même expérience est reproduite sur un wafer qui n'a pas été nettoyé au piranha, aucun film précurseur ne s'étale. La surface doit donc conserver une énergie de surface suffisamment haute pour que le film précurseur s'étale, comme on peut s'y attendre. Cependant, le film secondaire semble y être moins sensible que le primaire.

#### 4.1.6 $h_2$ ne dépend pas de l'humidité relative ou de la présence d'isopropanol

Intéressons nous maintenant à l'effet de l'humidité relative sur l'épaisseur d'équilibre  $h_2$ . Nous observons sur les Figures 4.10 et 4.11 que  $h_2$  ne change pas lorsque l'humidité

#### 4.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU FILM SECONDAIRE

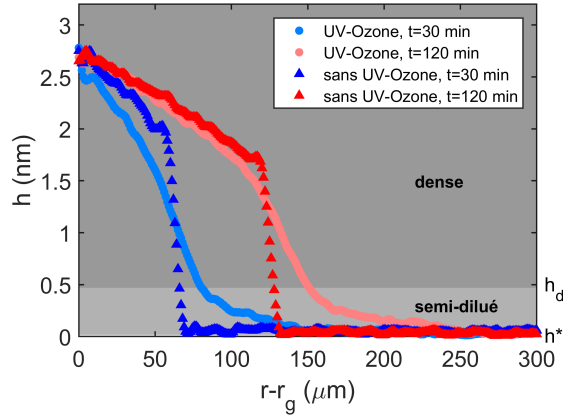


Fig. 4.9 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd-OH 900 g/mol mesurés par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte :  $\circ$  avec passage de la surface à l'UV-Ozone et  $\triangle$  sans UV-Ozone. Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut 2.5 nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

dans la cellule augmente. La morphologie et la dynamique du film sont en revanche drastiquement changées par l'eau qui s'est adsorbée sur le wafer depuis la phase vapeur. Nous reviendrons sur ces points à la Section 4.4. Si les expériences sont conduites en présence de

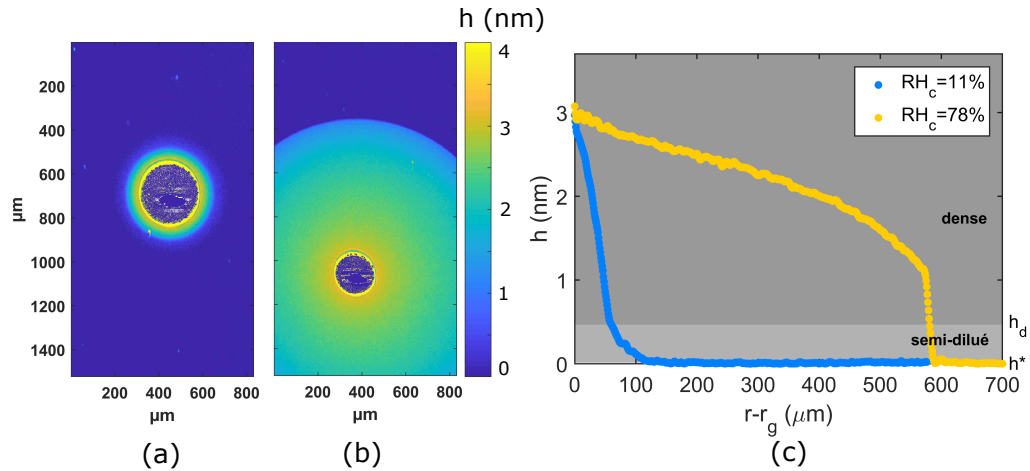


Fig. 4.10 Cartographies d'épaisseur de films précurseurs de PBd-OH 1300 g/mol mesurés par ellipsométrie à différentes humidités relatives dans la cellule, 30 min après le dépôt de la goutte : (a)  $RH_c = 11\%$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ . (b)  $RH_c = 78\%$  et  $T = 22.5^\circ\text{C}$ . (c) Profils d'épaisseur correspondants en fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ .

vapeur d'isopropanol (Figure 4.12), nous observons également que l'épaisseur d'équilibre  $h_2$  reste inchangée.

##### 4.1.7 $h_2$ ne dépend pas du signe des interactions de van der Waals

La présence d'une couche adsorbée en surface du wafer modifie la polarisabilité du substrat, et donc les interactions de van der Waals. Si cela ne semble pas avoir d'effet sur

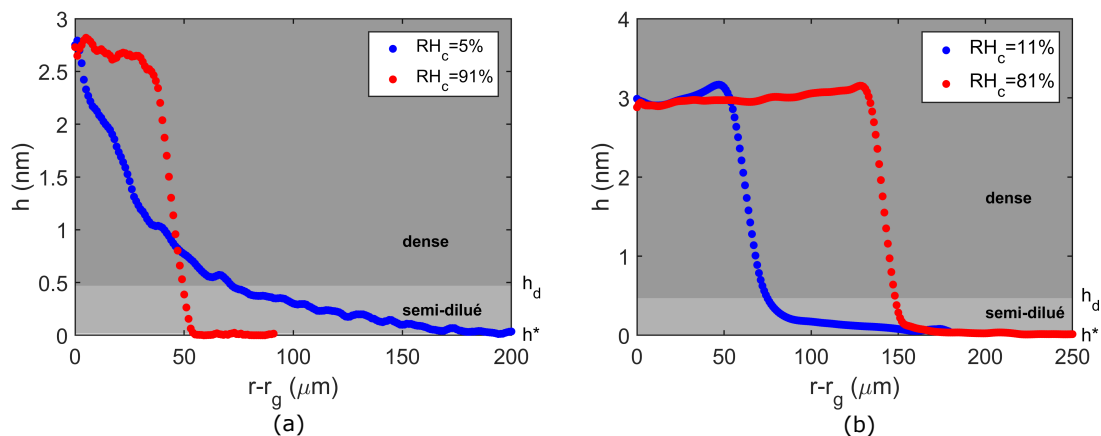


Fig. 4.11 Profils d'épaisseur de films précurseurs mesurés par ellipsométrie à différentes humidités relatives dans la cellule. (a) Pour du PBd 1,2 1600 g/mol, 660 min après le dépôt de la goutte avec  $\bullet RH_c = 5\%$  et  $T = 40^\circ\text{C}$ ,  $\bullet RH_c = 91\%$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ . Les épaisseurs de silice valent respectivement 1.3 et 1.9 nm. (b) Pour du PBd 1,4 2730 g/mol, 900 min après le dépôt de la goutte :  $\bullet RH_c = 11\%$ ,  $\bullet RH_c = 91\%$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ . Les épaisseurs de silice valent respectivement 2.4 et 3.9 nm.

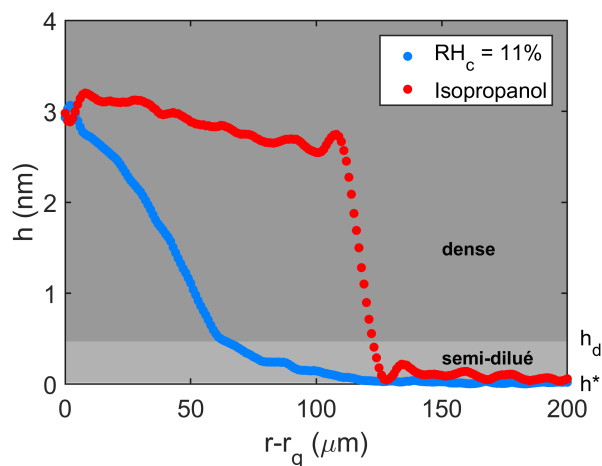


Fig. 4.12 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd-OH 1300 g/mol mesurés par ellipsométrie 30 min après le dépôt de la goutte :  $\bullet RH_c = 11\%$ ,  $\bullet$  wafer exposé à des vapeurs d'isopropanol. Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . Les épaisseurs de silice valent respectivement 1.9 et 1.5 nm, et  $T = 20^\circ\text{C}$ .



#### 4.1. STRUCTURE ET MORPHOLOGIE DU FILM SECONDAIRE

l'épaisseur d'équilibre du film secondaire, il convient toutefois de le confirmer en faisant varier l'épaisseur de la couche d'oxyde  $e_{SiO_2}$  du wafer. En effet, nous avons précédemment montré que pour nos polymères, aux faibles épaisseurs de silice, les interactions de van der Waals entre les interfaces polymère/air et polymère/surface sont essentiellement répulsives, alors qu'elles deviennent uniquement attractives pour les grandes épaisseurs de couche d'oxyde – voir Figure 1.5. Modifier  $e_{SiO_2}$  permet donc de changer le signe des interactions de van der Waals. La Figure 4.13 présente des profils d'épaisseurs de films précurseurs de PBd-OH 900 g/mol pour une gamme de  $e_{SiO_2}$  s'étendant entre 2.5 et 54 nm. Nous

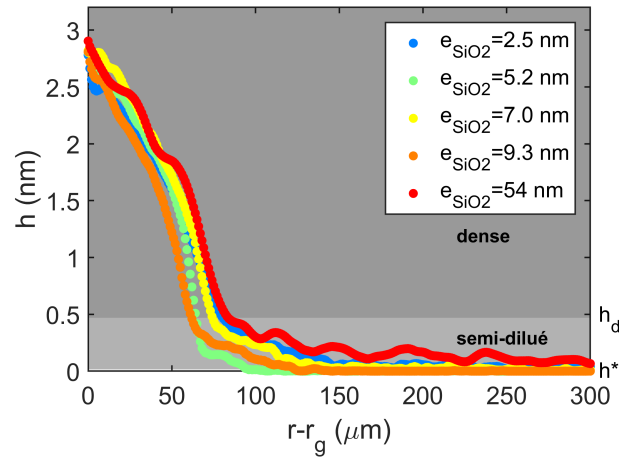


Fig. 4.13 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd-OH 900 g/mol mesurés par ellipsométrie 30 min après le dépôt de la goutte pour différentes épaisseurs de couche d'oxyde  $e_{SiO_2}$ . Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . La température vaut  $T = 20^\circ C$  et  $RH_c = 11\%$ .

observons tout d'abord que la présence du film secondaire n'est pas conditionnée par l'épaisseur de silice, et donc par le signe des interactions de van der Waals. En outre, la valeur de  $h_2$  n'est pas corrélée à  $e_{SiO_2}$  et est constant.

Finalement, nous montrons grâce à un ensemble d'expériences contrôlées et reproductibles que l'épaisseur d'équilibre  $h_2$  du film secondaire ne dépend pas de la fonctionnalisation des chaînes de polymère, du rayon de la goutte, de la température, du passage de la surface à l'UV/Ozone, de la présence d'eau ou d'isopropanol sur la surface, et de l'épaisseur de la couche d'oxyde.

Il est à ce stade important de rappeler que dans la littérature la présence de films précurseurs épais et épaulés, comme ceux que l'on observe ici, a parfois été remarquée. Un arrêt de la ligne de contact est conjointement constaté, et la présence du film secondaire est alors associée par les auteurs à des interactions de van der Waals attractives dues au silicium sous-jacent sur la gamme d'épaisseur du film [46, 64, 126]. D'autres groupes ont attribué la présence du film secondaire à la fonctionnalisation du polymère par un groupement hydroxyle [90, 99, 100, 137] – voir Chapitre 1. Nous démontrons ici de manière robuste que l'existence et la morphologie du film secondaire ne dépendent pas des

interactions de van der Waals, ni de la fonctionnalisation du polymère.

Silberzan *et al.* est le seul groupe à notre connaissance à rapporter la présence d'un film secondaire dans le cas où les interactions de van der Waals sont purement répulsives. Ils utilisent des chaînes de PDMS non fonctionnalisées et des wafers de silicium possédant une couche d'oxyde native, en se plaçant à basse humidité relative [127]. L'étalement du film secondaire s'accompagne ici encore d'un arrêt de la ligne de contact. La présence de ce film n'est en revanche observée que pour de grandes longueurs de chaînes, et ils mesurent que son épaisseur croît comme  $\sqrt{N}$ . Au vu de leurs résultats, il semble intéressant d'étudier l'effet de la longueur de chaînes sur l'épaisseur de nos films secondaires.

#### 4.1.8 $h_2$ dépend de la longueur des chaînes

La Figure 4.14 présente les profils d'épaisseurs de films précurseurs de PBd 1,4 et de PI-OH à temps long, pour différentes longueurs de chaînes. Nous observons que plus la chaîne

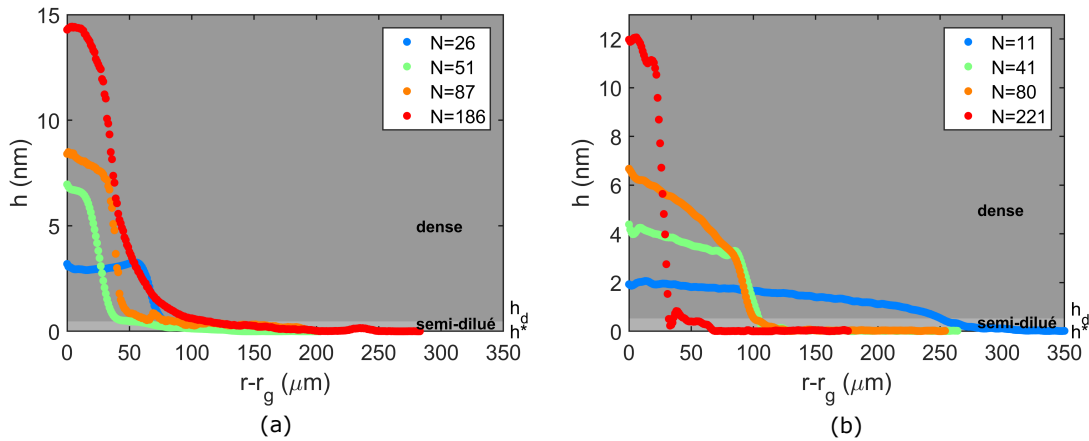


Fig. 4.14 Profils d'épaisseur de films précurseurs de différentes longueurs de chaînes mesurés par ellipsométrie 1 jour après le dépôt de la goutte. (a) Pour du PBd 1,4. La température vaut :  $T = 20^\circ\text{C}$  pour  $N = 26$  et  $N = 51$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$  pour  $N = 87$ , et  $T = 80^\circ\text{C}$  pour  $N = 186$ . (b) Pour du PI-OH,  $T = 20^\circ\text{C}$ .  $e_{SiO_2}$  varie entre 1.5 et 3.2 nm, et  $RH_v = 11\%$ .

est longue, c'est-à-dire plus son nombre de segments de Kuhn  $N$  est élevé, plus l'épaisseur  $h_2$  est grande. Sur la Figure 4.15(a) sont tracées les valeurs d'épaisseur d'équilibre  $h_2$  divisées par la longueur d'un segment de Kuhn  $b$  obtenues pour toutes nos expériences (différentes  $T$ ,  $e_{SiO_2}$ ,  $RH$ , etc.) en fonction de  $N$ , en double échelle logarithmique. Plusieurs points peuvent être soulevés. Tout d'abord, la croissance de  $h_2$  avec  $N$  semble peu dépendre des polymères que nous avons considérés, ni de la fonctionnalisation par un groupement hydroxyle. Par ailleurs, si nous ajustons l'ensemble de nos données par une fonction affine, nous obtenons qu'elles sont décrites par une loi  $h_2/b = p_1 N^{p_2}$  avec  $p_2 = 0.53 \pm 0.02$  et  $p_1 = 0.79 \pm 0.07$ . Cette loi est valable sur près de 3 décades de longueurs de chaînes. L'évolution de l'épaisseur du film secondaire  $h_2$  avec la longueur des chaînes est donc compatible avec la loi en  $\sqrt{N}$  mesurée par Silberzan *et al.* [127].

## 4.2. LE FILM SECONDAIRE N'EST PAS D'ORIGINE CAPILLAIRE

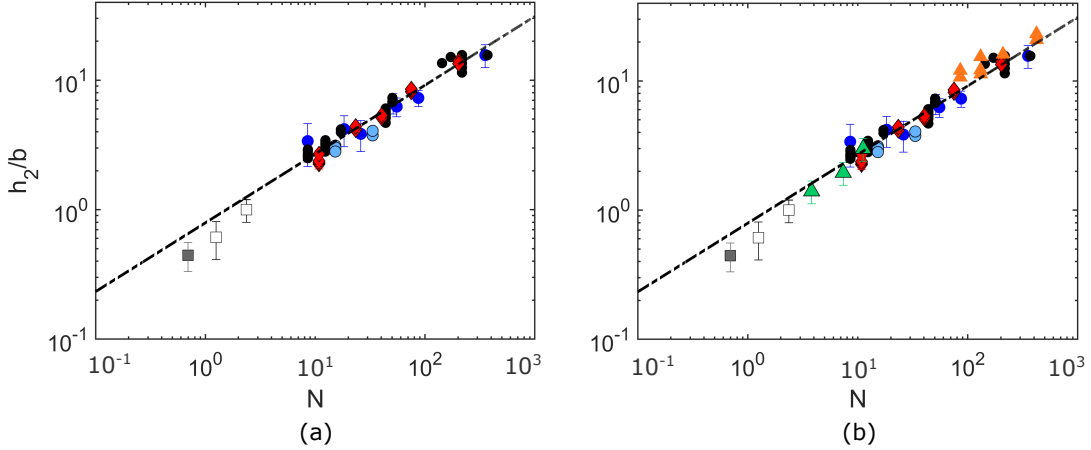


Fig. 4.15 (a) Évolution de  $h_2/b$  en fonction de  $N$  dans le cas du ● *PBd 1,4*, du ● *PBd 1,2*, du ● *PBd-OH*, du ◆ *PI-OH*, du ■ *PS*, et du □ *PS-OH* en double échelle logarithmique. Le trait pointillé correspond à un ajustement des données :  $\log(h_2/b) = p_2 \log(N) + \log(p_1)$  avec  $p_2 = 0.53$  et  $\log(p_1) = -0.23$ . (b) Même graphique, avec ▲ les données de Silberzan *et al.* sur du PDMS [127], et ▲ celles de Min *et al.* sur du PFPE-OH [90].

Nous comparons sur la Figure 4.15(b) la loi d'évolution de  $h_2/b$  que nous mesurons avec les données de Silberzan *et al.* sur du PDMS [127], et celles de Min *et al.* sur un polymère fluoré PFPE-OH [32, 90]. On observe que leurs données s'alignent parfaitement avec les nôtres le long d'une unique courbe maîtresse. La physique fixant  $h_2$  est donc la même, et nous en concluons que la loi  $h_2 \sim b\sqrt{N}$  que nous obtenons pour l'épaisseur d'équilibre du film secondaire est indépendante de la physico-chimie du système {goutte + wafer} considéré tant que la surface est de haute énergie. Nous discuterons ce résultat à la Section 4.4.

Nous cherchons maintenant à en savoir plus sur l'origine du film secondaire et sur son épaisseur de raccord  $h_2$  avec la goutte. Une partie de la littérature théorique sur les films précurseurs prédit la formation d'un film secondaire lorsque la pression capillaire domine la pression de disjonction [18, 29]. L'épaisseur maximale du film est alors prédite égale à la longueur de glissement des chaînes sur la surface. Afin de confirmer ou infirmer l'origine capillaire du film secondaire, nous proposons de comparer les termes capillaire et diffusif dans le cas de nos expériences.

## 4.2 Le film secondaire n'est pas d'origine capillaire

Plaçons nous en géométrie plane pour simplifier la discussion. Compte tenu des coefficients de diffusion mesurés, du temps  $t_2$  choisi pour leurs mesures et du rayon des gouttes, se placer en géométrie plane est une approximation correcte. Cette discussion est conduite Annexe H. La pression capillaire dans le film, notée  $P_\gamma$ , est l'opposée du produit de la tension interfaciale polymère/air  $\gamma$  et de la courbure locale du film  $\mathcal{C}$ , dont l'expression est

donnée Équation 4.1 [42].

$$C = \frac{\partial^2 h / \partial x^2}{(1 + \partial h / \partial x)^{3/2}} \quad (4.1)$$

Pour de petits angles de contact,  $\partial h / \partial x \ll 1$  ce qui conduit finalement à l'Équation 4.2 pour  $P_\gamma$ .

$$P_\gamma \simeq -\gamma \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} \quad (4.2)$$

L'équation de diffusion voit sa forme modifiée par la présence d'un terme capillaire [15, 18, 29, 31]. Elle est donnée Équation 4.3, le second terme du membre de droite étant associé à la pression capillaire. La forme de cette équation est démontrée en détails Annexe G.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(h) \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{h^3}{3\eta} \frac{dP_\gamma}{dx} \right) \quad (4.3)$$

Elle se réécrit en l'Équation 4.4.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\gamma}{3\eta} h^3 \frac{\partial h^3}{\partial x^3} \right) \quad (4.4)$$

Nous appellerons dans la suite  $\alpha = -\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \frac{\partial h^3}{\partial x^3}$  la contribution capillaire au flux. Le ratio des termes capillaire et diffusif est noté  $\mathcal{R}$ , et est donné par l'Équation 4.5.

$$\mathcal{R} = \left| \frac{\partial \alpha / \partial x}{\partial h / \partial t - \partial \alpha / \partial x} \right| \quad (4.5)$$

Ce ratio  $\mathcal{R}$  peut être mesuré à partir des profils spatio-temporels des films sans aucune hypothèse sur  $D$ . Comme détaillé Annexe I, si  $\mathcal{R}$  est mesuré par exemple dans le cas d'un film secondaire de PBd-OH 900 g/mol en prenant une viscosité  $\eta$  égale à celle mesurée en bulk par rhéologie, on obtient que  $\mathcal{R}$  est très faible et varie entre  $10^{-7}$  et  $10^{-2}$ . Ceci est visible Figure 4.16. La présence d'une dérivée quatrième dans le terme capillaire nous contraint à ajuster les données pour limiter le bruit – ici par un polynôme d'ordre 9. Les fluctuations présentes dans la courbe de  $\mathcal{R}$  proviennent des oscillations de l'ajustement polynomial et n'ont pas de sens physique. Le paragraphe qui suit montre que la valeur de viscosité prise pour le calcul du terme capillaire ne change pas la conclusion  $\mathcal{R} \ll 1$ .

Dans la littérature, la question de la viscosité des films fins de polymère reste sujette à controverse. Koga *et al.* ont par exemple mesuré que la viscosité d'un film de polystyrène de 57 nm déposé une surface augmente de près d'un ordre de grandeur selon que la mesure soit faite au centre du film ou au niveau de l'interface polymère/air [74]. A contrario, d'autres groupes affirment que la diminution des enchevêtrements proches d'une surface prédite théoriquement [20, 53, 80, 124, 123] conduit à mesurer des viscosités plus faible qu'en bulk [16, 122]. Bodiguel et Fretigny mesurent par exemple sur des films de polystyrène déposés sur un bain de glycérol une diminution de la viscosité d'un facteur dix, lorsque l'épaisseur du film est de l'ordre du rayon de giration [16]. Le terme capillaire étant en

## 4.2. LE FILM SECONDAIRE N'EST PAS D'ORIGINE CAPILLAIRE

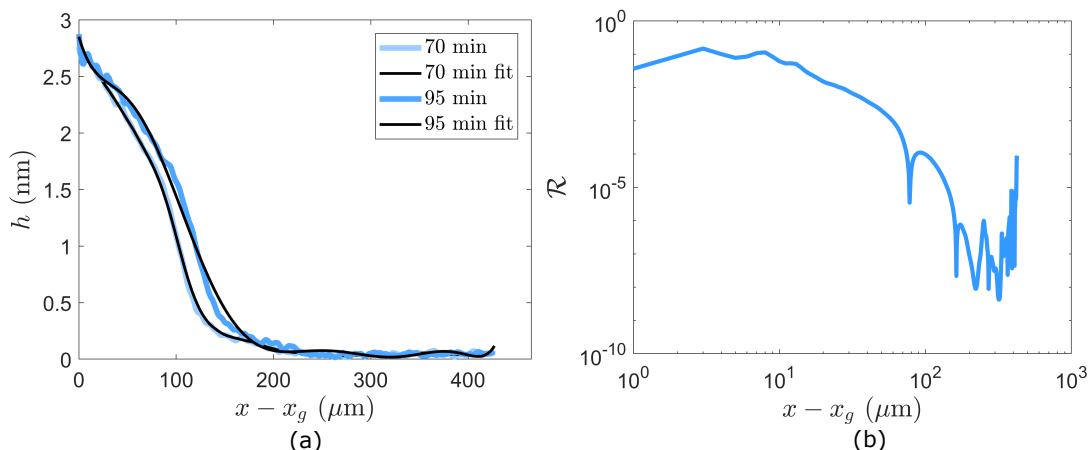


Fig. 4.16 (a) Profils d'un film précurseur de PBd-OH 900 g/mol à différents instants après le dépôt de la goutte, et fit par un polynôme d'ordre 9 (noir). Ces profils correspondent à l'expérience présentée Figure 4.6(a). (b) Ratio  $\mathcal{R}$  des termes capillaire et purement diffusif en fonction de la distance au bord de goutte. Les fluctuations proviennent du fit polynomial.

$\eta^{-1}$ , une augmentation de viscosité ne fait que réduire son importance devant le terme diffusif. Par ailleurs, le ratio  $\mathcal{R}$  mesuré est suffisamment petit pour ne pas être affecté par une diminution de la viscosité. Finalement, ceci nous permet de conclure que le film secondaire n'est pas d'origine capillaire, contrairement à ce qu'avancent Brochard et de Gennes [18], ainsi que Starov et Derjaguin [29].

Nous avons montré à la Section 4.1.6 que la présence d'eau adsorbée sur la surface (Figures 4.10 et 4.11) ou la présence d'isopropanol (Figure 4.12) entraîne une forte augmentation de la vitesse d'étalement du film secondaire. La dynamique du film est donc directement liée aux interactions entre les segments de polymère et la surface. Par ailleurs, si l'on dépose une goutte composée d'un mélange 1 :1 en masse de PBd-OH de deux longueurs de chaînes différentes ( $N = 17$  et  $N = 51$ ), nous mesurons que l'épaisseur  $h_2$  correspond à celle des plus petites chaînes – voir Figure 4.17. Ces dernières quittent donc la goutte en premier, mettant ainsi en évidence l'importance des interactions segmentales dans la dynamique. Notons qu'un effet similaire a été observé dans la littérature par Fondacave et Brochard-Wyart, dans le cas de mélanges de chaînes de PDMS de  $N = 241$  avec des oligomères de  $N \leq 5$  [50]. Afin de continuer à investiguer l'origine du film secondaire et d'obtenir des informations quantitatives sur les interactions en jeu, nous proposons donc maintenant d'en étudier la dynamique.

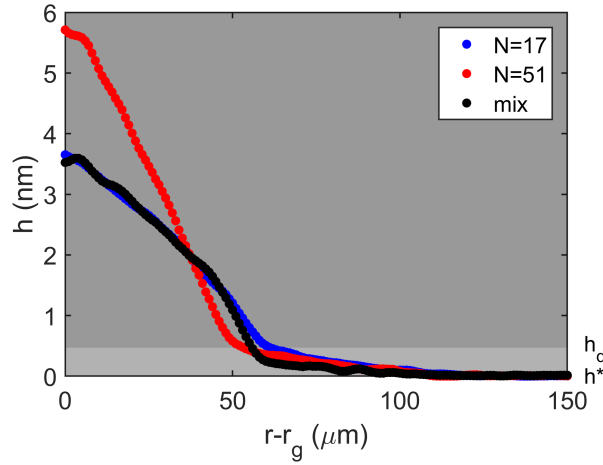


Fig. 4.17 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd-OH de différentes longueurs de chaînes mesurés 30 min après le dépôt de la goutte : ●  $N = 17$ , ●  $N = 51$ , et ● mélange 1 :1 en masse de  $N = 17$  et  $N = 51$ .  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

### 4.3 Dynamique du film secondaire

#### 4.3.1 Détermination du coefficient de diffusion des chaînes

Comme pour le film primaire, l'intégration des profils spatio-temporels permet de remonter aux variations du coefficient de diffusion  $D$  avec l'épaisseur de film  $h$  pour chaque temps de mesure  $t_2$ . Le terme capillaire étant négligeable, nous utilisons l'expression de  $D(h)$  donnée au Chapitre 3, Équation 3.11.

La Figure 4.18 présente le faisceau de courbes typique obtenu pour  $\langle D(h) \rangle$ , ici dans le cas d'une expérience avec du PBd-OH 1300 g/mol. Une moyenne sur les intervalles de temps  $\Delta t < t_2/4$  a été effectuée. Plus de détails sur le choix des pas de temps  $\Delta t$  considérés sont disponibles en Annexe J. La partie gris foncé correspond au film secondaire, d'épaisseur  $h > h_d$ . Comme évoqué Section 3.2.2, on observe que pour le film primaire  $\langle D \rangle$  diminue avec le temps. Nous attribuons cela à la pollution de la surface. Ce résultat peut être mis en regard de la Figure 4.9, qui montre que lorsque le wafer n'a pas été nettoyé à l'UV-Ozone le film primaire n'existe pas. En revanche, aux grandes épaisseurs proches de  $h_2$ , la valeur du coefficient de diffusion ne dépend plus du temps, comme le montre la Figure 4.18(c). La diminution de  $\langle D(h) \rangle$  avec le temps aux épaisseurs intermédiaires autour de 1 nm est associée à l'évolution du profil d'épaisseur du film secondaire, qui devient de plus en plus abrupt à mesure que le film primaire ralentit. Ce point est abordé Annexe J. Nous faisons le choix d'étudier la dynamique des films secondaires à des épaisseurs égales à  $h = 0.85 \times h_2$ , comme indiqué sur la Figure 4.18. Cette valeur permet de se placer suffisamment au dessus du raccord avec le film primaire pour s'affranchir des effets temporels de  $\langle D \rangle$  liés au changement de morphologie du film dû au ralentissement du film primaire. Nous noterons  $D_S$  la valeur du coefficient de diffusion associée.

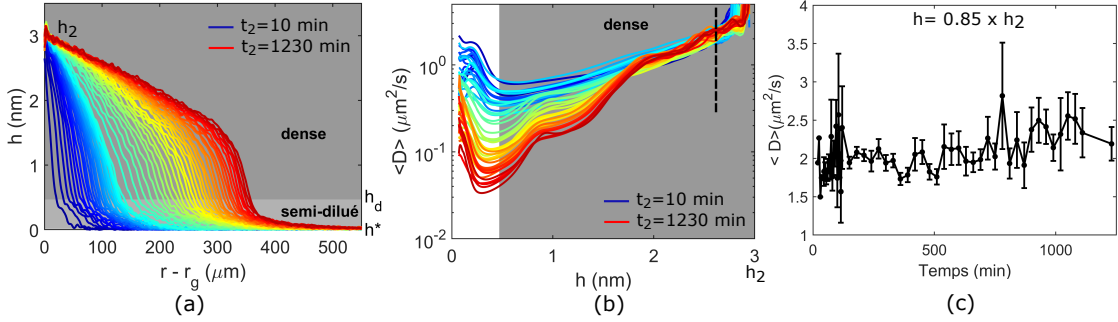


Fig. 4.18 (a) Profils d'épaisseurs d'un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol à différents temps  $t_2$  compris entre 10 min (bleu) et 1230 min (rouge). Un intervalle de temps de 5 min sépare les courbes jusqu'à 120 min, puis de 30 min.  $h_2 = 3$  nm. (b) Variations de  $\langle D \rangle$  avec  $h$  correspondantes. Chaque courbe est le résultat d'une moyenne des courbes obtenues pour tous les  $\Delta t < t_2/4$ . La zone grisée correspond au film secondaire, dense, d'épaisseur  $h > h_d$ . L'épaisseur  $h_2$  est indiquée sur l'axe des abscisses et le trait pointillé noir marque l'épaisseur  $h = 0.85 \times h_2 = 2.4$  nm. (c) Évolution de  $\langle D \rangle$  avec  $t$  en  $h = 0.85 \times h_2$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 1.9$  nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

Nous allons dans ce qui suit étudier l'effet de la fonctionnalisation, de la longueur des chaînes et de l'état de la surface sur la dynamique du film secondaire. L'ensemble des résultats présentés ci-après sera discuté à la Section 4.4.

### 4.3.2 Influence de la fonctionnalisation et de la longueur des chaînes

La Figure 4.19 présente l'évolution de  $D_S$  avec  $N$  pour des films secondaires de PBd 1,4 et PBd-OH à 20 et 73°C. A 20°C, la dynamique des films secondaires des plus grandes chaînes est trop lente pour être mesurée. Plusieurs remarques peuvent être faites. Tout

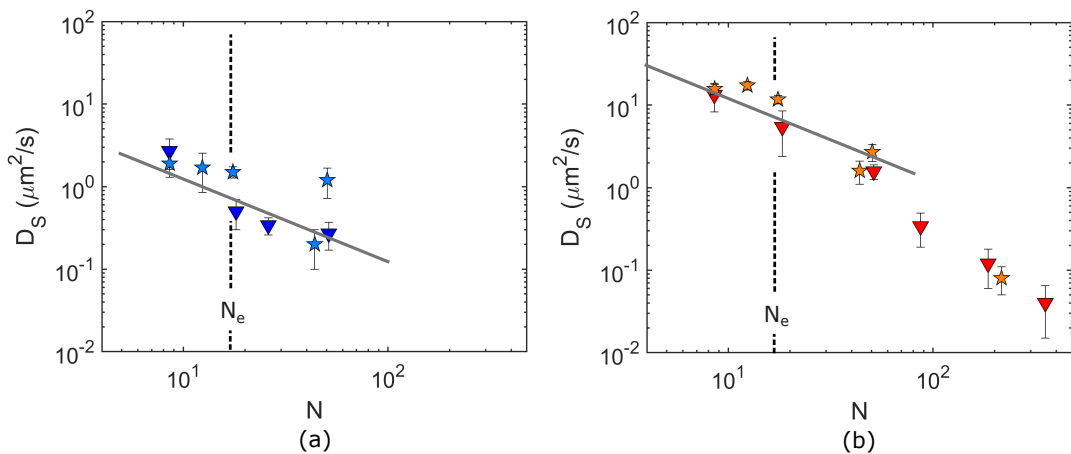


Fig. 4.19 Évolution de  $D_S$  en fonction de  $N$  (a) à 20°C pour des films secondaires de  $\blacktriangledown$  PBd 1,4 et de  $\star$  PBd-OH; (b) à 73°C pour des films secondaires de  $\blacktriangledown$  PBd 1,4 et de  $\star$  PBd-OH. Les droites sont des guides pour les yeux et sont de pente -1. La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 18$  est indiquée [48, 113].

## CHAPITRE 4. DU FILM PRIMAIRE AU FILM SECONDAIRE

d'abord, la dynamique des films secondaires de PBd 1,4 et de PBd-OH est très similaire, et ce sur toute la gamme de longueurs de chaînes sondée – voir Figure 4.19(b). Le groupement hydroxyle terminal n'influence donc pas la dynamique du film secondaire. Par ailleurs, on remarque que  $D_S$  diminue lorsque la longueur des chaînes augmente. Nous mesurons une loi d'évolution de  $D_S$  proche de  $N^{-1}$  pour les plus courtes chaînes, et un ralentissement de la dynamique avec un exposant supérieur est observé pour les plus longues chaînes.

Les valeurs de  $D_S$  obtenues à  $73^\circ\text{C}$  sont comparées sur la Figure 4.20 aux valeurs  $\bar{D}$  du film primaire mesurées 30 min après le dépôt de la goutte, avant que celui-ci ne ralentisse – voir Section 3.9 du Chapitre 3. Nous observons que pour des grandes valeurs de  $N$ , le

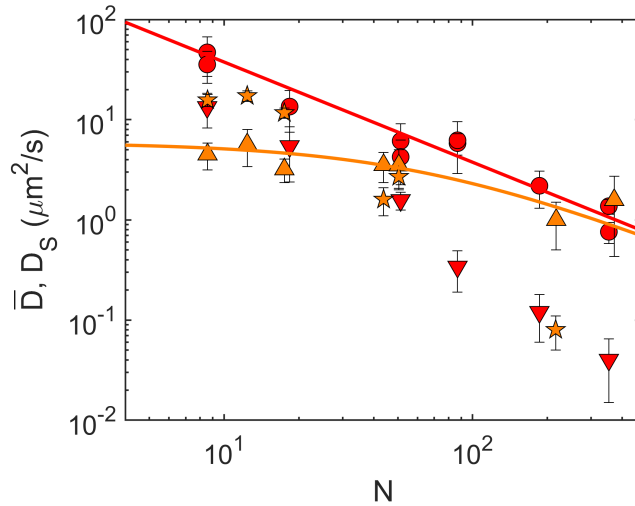


Fig. 4.20 Évolution de  $D_S$  et de  $\bar{D}$  en fonction de  $N$  à  $73^\circ\text{C}$  pour des films secondaires de  $\blacktriangledown$  PBd 1,4 et de  $\star$  PBd-OH, et pour des films primaires 30 min après le dépôt de la goutte de  $\bullet$  PBd 1,4 et de  $\blacktriangle$  PBd-OH. Lignes : ajustement pour le film primaire à l'Équation 3.16 avec  $\xi_K^{73^\circ\text{C}} = 10^{-10.9}$  pour un segment qui n'est pas terminal et pour le segment terminal  $\xi_T^{73^\circ\text{C}} = 10^{-9.1}$  kg/s. La longueur entre enchevêtrements bulk  $N_e = 18$  est indiquée [48, 113].

film secondaire de PBd-OH a une dynamique plus lente que celle du film primaire aux temps courts. La dynamique du film secondaire des plus courtes chaînes de PBd-OH est quant à elle plus rapide que celle du primaire car le groupement hydroxyle terminal ralentit la dynamique du film primaire. Comme mentionné précédemment, l'épaule du film secondaire apparaît lorsque la dynamique des chaînes du secondaire est plus rapide que celle du film primaire. Ainsi, pour les courtes chaînes de PBd-OH l'épaule est présent à temps court et il apparaît à temps plus longs pour les plus longues chaînes, lorsque le film primaire a ralenti. Dans le cas du PBd 1,4, l'épaule du film secondaire apparaît également à temps plus long.



### 4.3.3 Influence de la physico-chimie du système

Nous avons vu précédemment que la présence d'eau ou d'isopropanol adsorbée sur le wafer accélère l'étalement et l'épaulement du film secondaire. Nous allons ici revenir plus en détails sur ces expériences.

Commençons par nous intéresser à l'effet de l'humidité relative dans la cellule sur la dynamique des films de PBd-OH. Sur la Figure 4.21 sont présentés les profils d'épaisseur de films de PBd-OH 1300 g/mol à 11, 67 et 87% d'humidité relative, ainsi que les courbes  $\langle D(h) \rangle$  correspondantes. Il apparaît clairement qu'une augmentation de l'humidité entraîne une accélération drastique de la dynamique du film secondaire. Nous remarquons

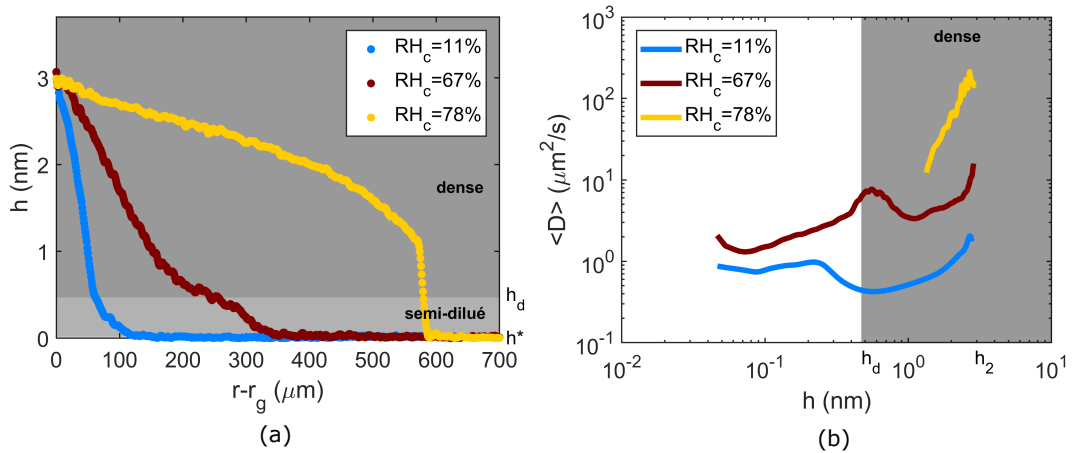


Fig. 4.21 (a) Profils d'épaisseurs de films précurseurs de PBd-OH 1300 g/mol à différentes humidités relatives. (b) Profils  $\langle D(h) \rangle$  correspondants. Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . La température vaut  $T = 20^\circ\text{C}$  à 11% RH,  $25^\circ\text{C}$  à 67% RH et  $22.5^\circ\text{C}$  à 87% RH.

qu'à haute humidité, le film primaire n'est plus présent, ce qui se traduit par un raccord abrupt entre le film secondaire et la surface. A 67% RH, le film primaire est en revanche visible et sa dynamique est accélérée pour les petites chaînes par rapport au cas où l'humidité relative vaut 11% – voir Figure 3.30 du Chapitre 3 et Figure 4.22(a) ci-dessous. Nous avons interprété cela au Chapitre 3 par une diminution du frottement des groupements hydroxyles avec la surface, grâce à la présence d'eau. Sur la Figure 4.22(a) est également tracée l'évolution avec  $N$  du coefficient de diffusion  $D_S$  du film secondaire à 67% RH. Sa dynamique est près d'un ordre de grandeur supérieure à celle obtenue à basse humidité relative. Cette accélération n'est cette fois-ci pas en lien avec la présence des groupements hydroxyles sur la surface puisque que l'on voit sur la Figure 4.22(b) que la dépendance en  $N$  de  $D_S$  à 67% RH est la même que celle du PBd 1,4 à basse humidité.

Afin de mieux visualiser l'augmentation de la dynamique du film secondaire de PBd-OH avec l'humidité relative, nous avons tracé sur la Figure 4.23(a) l'évolution de  $D_S$  en fonction de  $RH_c$  pour un  $N$  donné. Nous observons que lorsque  $RH_c$  passe de 11 à 67%,  $D_S$  augmente de près d'un ordre de grandeur. Au-delà de 70% d'humidité relative, une

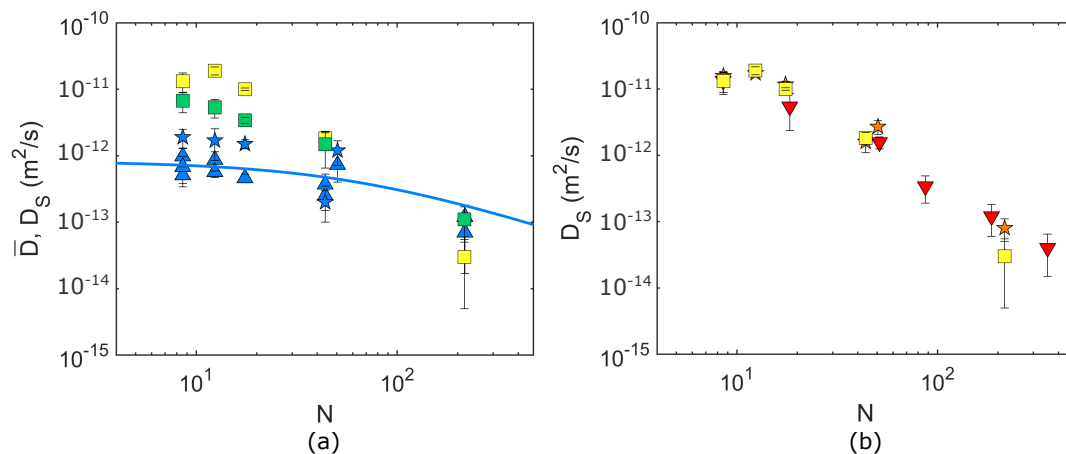


Fig. 4.22 (a) Évolution de  $\bar{D}$  et de  $D_S$  en fonction de  $N$  pour du PBd-OH pour des films  $\blacktriangle$  primaires et  $\star$  secondaires à 11% RH, et pour des films  $\blacksquare$  primaires et  $\square$  secondaires à 67%RH. Ligne : ajustement pour le film primaire à 11% RH à l'Équation 3.16 avec  $\xi_K^{20^\circ\text{C}} = 10^{-10.1}$  et  $\xi_T^{20^\circ\text{C}} = 10^{-8.3}$  kg/s. (b) Évolution de  $D_S$  en fonction de  $N$  pour des films secondaires à 3%RH et 73°C de  $\blacktriangledown$  PBd 1,4 et de  $\star$  PBd-OH, et de PBd-OH  $\square$  à 67% RH et 22.5°C.

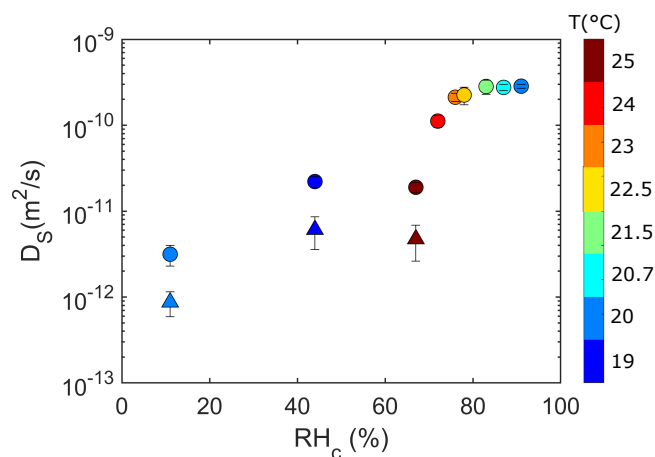


Fig. 4.23 Évolution du coefficient de diffusion  $D_S$  en fonction de l'humidité relative  $RH_c$  dans la cellule pour les films  $\triangle$  primaire et  $\circ$  secondaire de PBd-OH 1300 g/mol ( $N=12$ ), 30 min après le dépôt de la goutte. Échelle colorée : température de la cellule. Pour  $RH_c > 67\%$ , le film primaire n'est plus présent.

### 4.3. DYNAMIQUE DU FILM SECONDAIRE

brusque accélération de la dynamique est mesurée et un plateau semble atteint lorsque  $RH_c > 80\%$  RH.

L'augmentation de l'humidité relative entraîne également une accélération de la dynamique des films de PBd 1,4, PBd 1,2 et PS. On remarque dans le cas du PBd 1,2 à 91% d'humidité, que le film est en forme de marche dont l'épaisseur croît avec le temps – voir Figure 4.24. La valeur de  $D_S^{91\%RH}$  est près d'un ordre de grandeur au dessus de  $D_S^{11\%RH}$ .

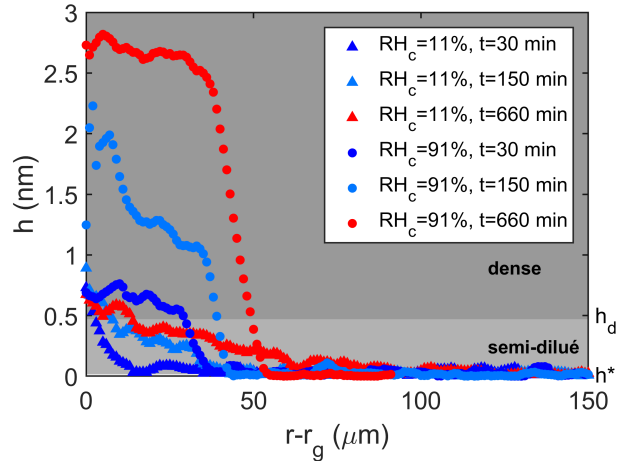


Fig. 4.24 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd 1,2 1600 g/mol à différents instants après le dépôt de la goutte et pour différentes humidités relatives :  $\triangle$  11 % et  $\circ$  91%. Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . La température vaut  $T = 20^\circ C$ .

Dans le cas du PBd 1,4 2730 g/mol, nous mesurons un ratio  $D_S^{81\%RH} / D_S^{11\%RH} \simeq 12$ . Pour le polystyrène nous remarquons aussi une accélération drastique de la dynamique lorsque l'humidité augmente, mais le film précurseur est cette fois-ci sous forme de marche d'épaisseur uniforme légèrement inférieure à  $h_d$ . Ceci est présenté Figure 4.25. La dynamique du film de PS à haute humidité est mesurée également environ un ordre de grandeur au dessus de celle du film à basse humidité.

Par ailleurs, la présence d'isopropanol en phase vapeur dans la cellule semble jouer un rôle lubrifiant analogue à celui de l'eau. On observe en effet sur la Figure 4.26 que la dynamique du film secondaire est bien plus rapide que sur une expérience de référence à basse humidité relative. On obtient dans le cas du PBd-OH 1300 g/mol un ratio  $D_S^{isoP} / D_S^{11\%RH} \simeq 6$ , analogue à celui qu'on mesure à 67% d'humidité. Il faut toutefois remarquer que le film primaire ralentit à temps très court en présence d'isopropanol, conduisant à la formation d'un profil très abrupt bien plus rapidement.

Comme souligné précédemment, lorsque qu'une couche s'adsorbe à la surface du wafer la polarisabilité du substrat change, et donc les interactions de van der Waals également. Nous observons toutefois sur la Figure 4.27 que la dynamique du film secondaire ne dépend pas de l'épaisseur de silice, comme nous l'avions déjà remarqué Figure 4.13. La dynamique du film secondaire n'est donc pas contrôlée par les interactions de van der Waals.

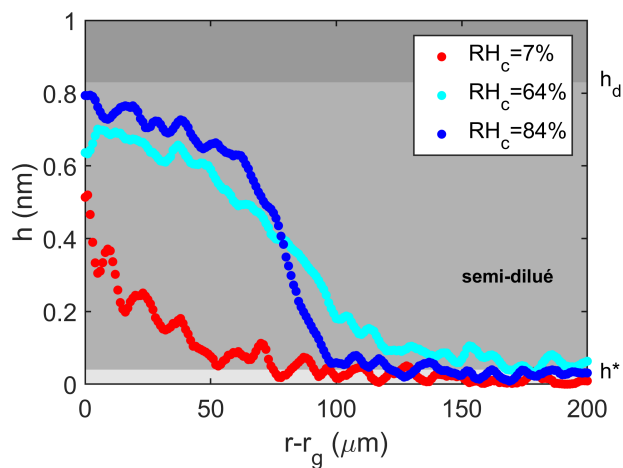


Fig. 4.25 Profils d'épaisseur d'un film précurseur de PS 500 g/mol 30 min après le dépôt de la goutte pour différentes humidités relatives. Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . La température vaut  $T = 30^\circ\text{C}$ , sauf pour  $RH_c = 84\%$  où elle vaut  $23^\circ\text{C}$ .

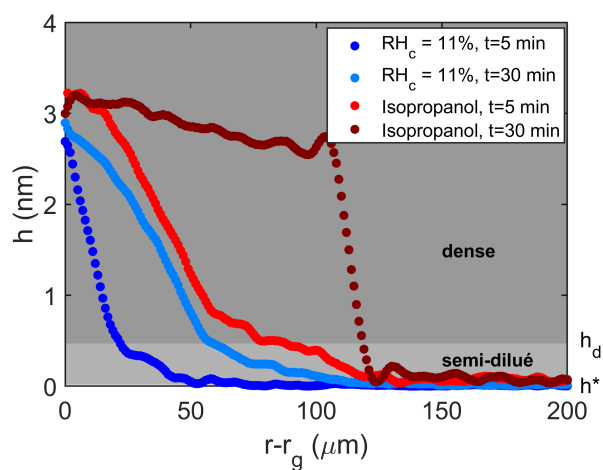


Fig. 4.26 Profils d'épaisseur de films précurseurs de PBd-OH 1300 g/mol mesurés à différents instants après le dépôt de la goutte lorsque  $RH_c = 11\%$  (courbes bleues) et en présence de vapeurs d'isopropanol (courbes rouges). Les épaisseurs ont été moyennées sur  $10^\circ$ . La température vaut  $T = 20^\circ\text{C}$ .

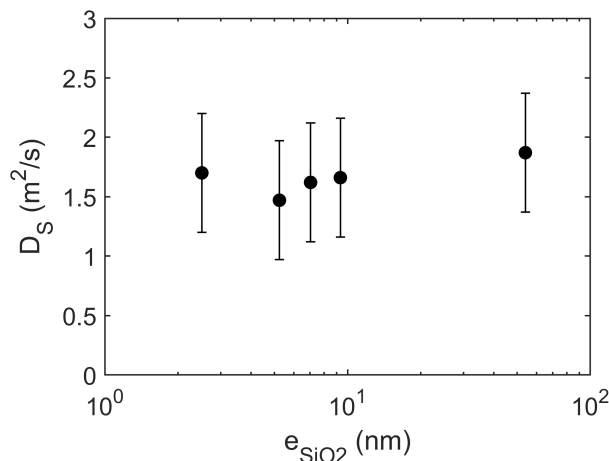


Fig. 4.27 Evolution de  $D_S$  en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde. La température vaut  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

Finalement, nos expériences nous ont permis de mettre en avant des observations robustes concernant la dynamique  $D_S$  des films secondaires. Nous avons vu qu'elle ne dépend pas de la fonctionnalisation du polymère, et qu'elle est d'autant plus lente que les chaînes sont longues. Pour les plus grandes chaînes, un ralentissement plus marqué que  $N^{-1}$  est mesuré pour  $D_S$ . Par ailleurs, la présence d'une atmosphère chargée en eau ou en isopropanol accélère l'étalement des films secondaires et accentue leur épaulement. En outre, la présence des films secondaires n'est pas reliée aux interactions de van der Waals ni à la pression capillaire. Nous allons maintenant discuter l'ensemble de ces résultats.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Dynamique

Comme nous l'avons fait au Chapitre 3, nous décidons de comparer les coefficients de diffusion des films secondaires  $D_S$  aux coefficients de diffusion bulk obtenus sur du PBd 1,4 par RMN [58, 77, 89]. Ceci est présenté Figure 4.28. Nous observons que pour les grandes longueurs de chaînes,  $D_S$  et  $D_{RMN}$  ont la même évolution avec  $N$ . En revanche, pour les plus courtes chaînes,  $D_S$  semble être inférieur à  $D_{RMN}$ . Cette affirmation mériterait toutefois d'être confirmée par des expériences utilisant des PBd avec  $N < 8$ . Les expériences de RMN sont conduites sur des fondus bulk, au sein desquels l'entropie d'extension et de compression des chaînes est négligeable, et il n'y a pas d'interactions de van der Waals avec un substrat. Obtenir des coefficients de diffusion pour les films secondaires très proches de ceux mesurés par RMN nous indique que ces termes énergétiques sont négligeables dans nos films secondaires. En ce qui concerne van der Waals, notons que cette observation est cohérente avec nos mesures qui montrent que la morphologie et la dynamique des films secondaires en sont indépendantes – voir Figures 4.13 et 4.27. Par conséquent, le seul

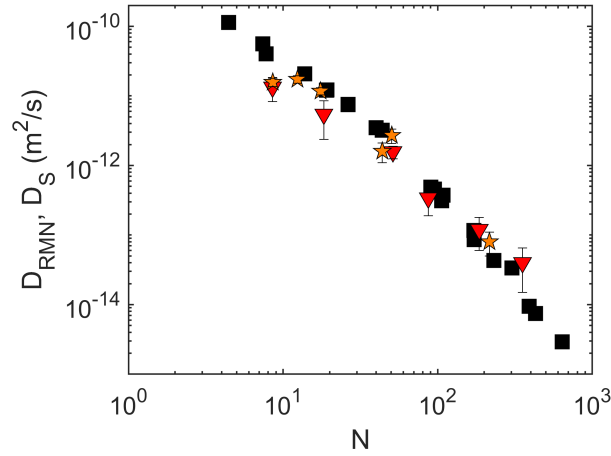


Fig. 4.28 Évolution du coefficient de diffusion des films secondaires  $D_S$  de ▼ PBd 1,4 et de ★ PBd-OH en fonction de  $N$ , superposée à celle mesurée en bulk par RMN pour du ■ PBd 1,4 [58, 77, 89]. La température vaut  $T = 73^\circ\text{C}$ .

terme moteur de l'étalement des chaînes est l'entropie de position. Cette dernière s'écrit  $S_p = nk \log(s/n)$  dans le cas d'une surface  $s$  recouverte par  $n$  chaînes. L'énergie libre de position associée est donnée par l'Équation 4.6.

$$\mathcal{F}_p = -nkT \log\left(\frac{s}{n}\right) \quad (4.6)$$

La pression bidimensionnelle  $P_p$  correspondante est :

$$P_p = -\left. \frac{\partial \mathcal{F}_p}{\partial s} \right|_{n=cste} = \frac{nkT}{s} \quad (4.7)$$

En utilisant le fait que les films secondaires d'épaisseur  $h$  sont denses, on obtient que  $hs = nNv$ , avec  $v = d^2b$  le volume d'un segment de Kuhn. Finalement, l'Équation 4.7 devient :

$$P_p = \frac{hkT}{Nv} \quad (4.8)$$

Cette pression est positive, et fait s'étaler les chaînes du film secondaire sur la surface.

Il nous semble alors judicieux d'interpréter la dynamique des chaînes du film secondaire uniquement par un effet du frottements des segments de polymère. A la différence du film primaire, les films secondaires sont denses. Nous distinguons donc deux types de frottement : le frottement entre un segment de la chaîne et la surface, que l'on note  $\xi_{surf}$ , et le frottement d'un segment avec un autre segment, que l'on note  $\xi_{bulk}$ . Au vu de la littérature, nous pouvons légitimement nous demander si le frottement segment/surface correspond à un frottement polymère silice, ou bien à un frottement associé à des chaînes de polymère du film secondaire qui avanceraient sur une couche de polymère d'épaisseur moléculaire peu voire pas mobile, adsorbée sur le wafer. Nous pensons qu'il s'agit bel et

bien d'un frottement polymère/silice. Nous avons en effet montré que lorsqu'une couche d'épaisseur moléculaire de polymère est fortement adsorbée sur la surface du wafer, celle-ci persiste après rinçage par un solvant – voir Annexe K. Or, lorsque l'on rince un film secondaire en train de s'étaler, tout le polymère est solubilisé. Nous ferons donc l'hypothèse dans ce qui suit que  $\xi_{surf}$  traduit le frottement des segments de polymère sur le wafer.

Nous cherchons maintenant à savoir combien de segments de polymère par chaîne  $n$  sont en contact avec le substrat, pour ensuite pouvoir en calculer la contribution sur la dynamique – voir Figure 4.29. Exprimons  $n$  en fonction des paramètres de notre système.

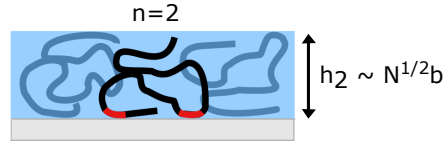


Fig. 4.29 Schéma d'une chaîne du film secondaire comportant 2 segments en contact avec la surface.

Le nombre  $n$  est donné par le rapport du nombre de segments sur la surface sur le nombre de chaînes. Le nombre de segments sur la surface s'écrit comme  $s/(bd)$ , avec  $bd$  la surface d'un segment, et le nombre de chaîne est simplement donné par le volume du film divisé par le volume d'une chaîne. Finalement, on obtient pour  $n$  :

$$n = \frac{vN}{hbd} \quad (4.9)$$

En utilisant le fait que  $D_S$  est mesuré proche de  $h_2$  et que  $h_2 \simeq \sqrt{N}b$ , l'Équation 4.9 se réécrit en l'Équation 4.10.

$$n = \frac{\sqrt{N}d}{b} \quad (4.10)$$

La dynamique du film secondaire est décrite par l'Équation 4.11 en régime de Rouse.

$$D_S^{Rouse} = \frac{kT}{n\xi_{surf} + (N - n)\xi_{bulk}} \quad (4.11)$$

En utilisant l'expression de  $n$ , le coefficient de diffusion  $D_S^{Rouse}$  devient :

$$D_S^{Rouse} = \frac{kT}{N \left( \xi_{surf} \frac{d}{\sqrt{N}b} + \xi_{bulk} \left( 1 - \frac{d}{\sqrt{N}b} \right) \right)} \quad (4.12)$$

Pour les grandes longueurs de chaîne, nous observons expérimentalement que  $D_S$  s'écarte de la loi en  $N^{-1}$ , ce que nous identifions à un régime de reptation [113] :

$$D_S^{Rept} = D_S^{Rouse} \left( \frac{N_e^{2D}}{N} \right)^{1.4} \quad (4.13)$$

L'exposant empirique 1.4 au lieu de 1 dans l'Équation 4.13 est communément utilisé dans

la littérature afin de décrire au mieux les données expérimentales [113].

Le terme  $\xi_{bulk}$  de l'Équation 4.12 est évalué à partir des mesures de RMN de la littérature. Pour cela, nous ajustons les données RMN par un modèle de diffusion de Rouse lorsque  $N < N_e = 18$  :

$$D_{RMN}^{Rouse} = \frac{kT}{N\xi_{bulk}} \quad (4.14)$$

et par un modèle de reptation lorsque  $N > N_e$  [113] :

$$D_{RMN}^{Rept} = D_{RMN}^{Rouse} \left( \frac{N_e}{N} \right)^{1.4} \quad (4.15)$$

avec  $N_e$  la valeur bulk de la longueur entre enchevêtrements. Nous obtenons  $\xi_{bulk}^{73^\circ C} = 10^{-10.9 \pm 0.2}$  kg/s. Les ajustements aux données RMN sont visibles en noir sur la Figure 4.30. Connaissant la valeur de  $\xi_{bulk}$ , nous déterminons les valeurs de  $\xi_{surf}$  et de  $N_e^{2D}$  grâce

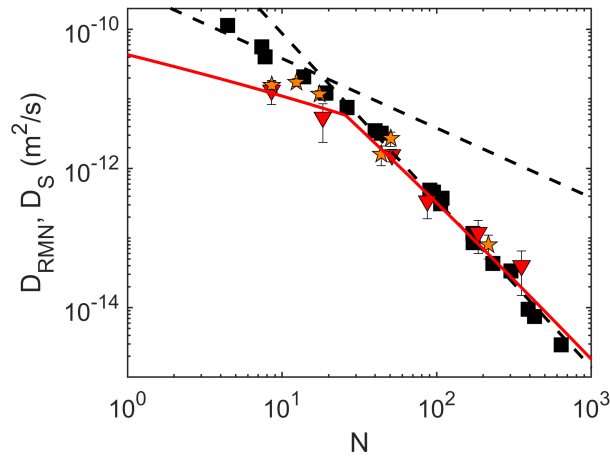


Fig. 4.30 Évolution du coefficient de diffusion des films secondaires  $D_S$  de  $\blacktriangledown$  PBd 1,4 et de  $\star$  PBd-OH en fonction de  $N$ , superposée à celle mesurée en bulk par RMN pour du  $\blacksquare$  PBd 1,4 [58, 77, 89]. Les lignes pointillées noires correspondent à l'ajustement aux Équations 4.14 et 4.15, avec  $\xi_{bulk}^{73^\circ C} = 10^{-10.9}$  kg/s et  $N_e = 18$ . La ligne rouge correspond à l'ajustement aux Équations 4.12 et 4.13, avec  $\xi_{surf}^{73^\circ C} = 10^{-9.7}$  kg/s et  $N_e^{2D} = 26$ . La température vaut  $T = 73^\circ C$ .

aux Équations 4.12 et 4.13. Les ajustements sont présentés en rouge sur la Figure 4.30. Nous mesurons  $\xi_{surf}^{73^\circ C} = 10^{-9.7 \pm 0.3}$  kg/s, soit une valeur environ 16 fois plus élevée que  $\xi_{bulk}^{73^\circ C}$ , et  $N_e^{2D} = 26 \pm 4$ .

Commençons tout d'abord par noter que la valeur de  $N_e^{2D}$  est légèrement plus élevée que celle en bulk  $N_e = 18$ . Cette observation peut être mise en regard de nombreux travaux théoriques qui prédisent une diminution des enchevêtrements proche d'une surface [20, 53, 80, 124, 123]. Lee *et al.*, ont montré que la longueur entre enchevêtrement augmente environ comme  $h^{-2} \log(h^{-2})$  – voir Figure 4.31. Dans notre cas, l'épaisseur  $h$  du film dépend de la longueur des chaînes. Sachant que les mesures de  $D_S$  ont été faites à  $h = 0.85 \times h_2$ , nous obtenons que l'augmentation de la longueur entre enchevêtrements ne



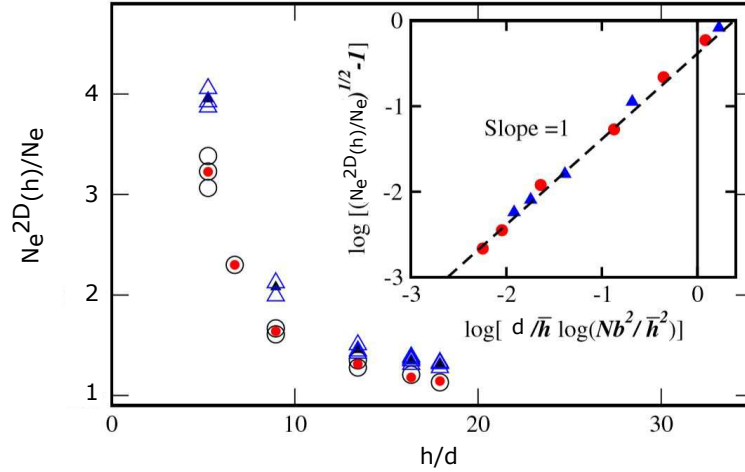


Fig. 4.31 Évolution du ratio  $N_e^{2D}/N_e$  en fonction de  $h/d$  obtenue par des simulations de dynamique moléculaire. La longueur des chaînes vaut  $\triangle N = 1024$  et  $\circ N = 2048$ . Figure adaptée de [80].

doit pas dépasser 1.4 fois la valeur bulk pour les plus petites chaînes. Il semble alors cohérent de trouver une valeur  $N_e^{2D} = 26 \pm 4$  proche de celle du bulk lors de notre ajustement des données expérimentales  $D_S$  à un modèle de reptation. Dans un second temps, comparons les valeurs de  $\xi_{surf}$  et  $\xi_{bulk}$  obtenues précédemment aux coefficients de frottement segment/surface mesurés pour les films primaires. Nous avons noté  $\xi_T$  le frottement du groupement terminal hydroxyle sur la surface et  $\xi_K$  celui correspondant aux autres segments de la chaîne avec le substrat. Les valeurs sont rappelées Tableau 4.1. Nous remarquons que la valeur  $\xi_{bulk}^{73^\circ C}$  est très proche de  $\xi_K^{73^\circ C}$ . Il n'y a a priori pas de

Film primaire	Film secondaire
$\xi_T^{73^\circ C} = 10^{-9.1 \pm 0.1}$ kg/s	$\xi_{surf}^{73^\circ C} = 10^{-9.7 \pm 0.3}$ kg/s
$\xi_K^{73^\circ C} = 10^{-10.9 \pm 1.8}$ kg/s	$\xi_{bulk}^{73^\circ C} = 10^{-10.9 \pm 0.2}$ kg/s

TABLE 4.1 – Coefficients de frottements mesurés dans le cas des films primaires et secondaires de PBd 1,4 et de PBd-OH à  $73^\circ C$ .

raison physique à ce que le frottement d'une chaîne à plat sur la surface soit le même que le frottement entre deux segments de polymères en bulk. Ce résultat est sans doute fortuit. Les coefficients de frottement  $\xi_{surf}^{73^\circ C}$  et  $\xi_K^{73^\circ C}$  décrivent quant à eux tous les deux le frottement d'un segment de polymère sur la surface, dans les films secondaire et primaire respectivement. La valeur de  $\xi_{surf}^{73^\circ C}$  apparaît supérieure à celle de  $\xi_K^{73^\circ C}$ , mais il faut garder en tête la barre d'erreur plus importante dans le cas de  $\xi_K^{73^\circ C}$ . Néanmoins, il n'est pas illogique d'obtenir un frottement segment/surface plus importante pour le film secondaire. En effet, l'environnement des segments de polymères dans les films primaire et secondaire est très différent : les chaînes du film primaire sont dans un état bidimensionnel semi-dilué, tandis que le film secondaire est dense. Par conséquent, dans le film secondaire, les

## CHAPITRE 4. DU FILM PRIMAIRE AU FILM SECONDAIRE

segments en contact direct avec le wafer sont aussi en contact avec d'autres segments de polymère au dessus d'eux. Le frottement effectif d'un segment au contact de la surface est donc plus important.

Nous allons maintenant discuter de l'effet de l'humidité relative sur la dynamique et la morphologie du film secondaire, à la lueur du cadre décrit ci-avant. Nous avons tout d'abord cherché à relier l'humidité dans la cellule à un nombre de monocouches d'eau  $n_{eau}$  adsorbées sur la surface du wafer. Il n'est pas possible d'obtenir l'isotherme d'adsorption de l'eau sur nos wafers par gravimétrie d'adsorption de vapeur d'eau (DVS) car leur surface spécifique est trop faible. Par ailleurs, des mesures analogues effectuées lors de la thèse précédente sur des pastilles de silice poreuses ont révélé la formation de ponts capillaires à haute humidité, entraînant une surestimation de la quantité d'eau adsorbée sur la surface de silice [142]. Nous avons basé la conversion d'humidité relative en nombre de monocouches d'eau sur des travaux de la littérature utilisant la spectroscopie infrarouge [5, 129, 130]. Le résultat est présenté Figure 4.32. Il a été montré que la mobilité des

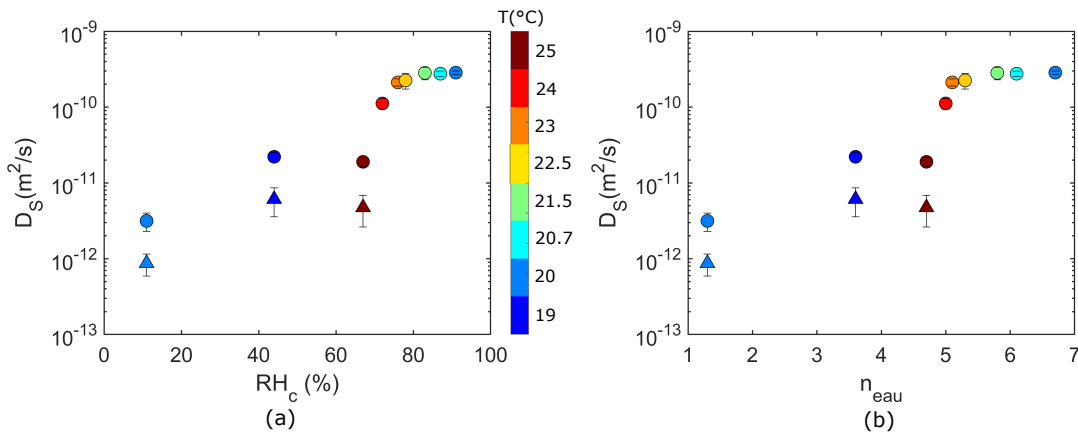


Fig. 4.32 (a) Évolution du coefficient de diffusion  $D_S$  en fonction de l'humidité relative  $RH_c$  dans la cellule pour les films  $\triangle$  primaire et  $\circ$  secondaire de PBd-OH 1300 g/mol, 30 min après le dépôt de la goutte. Échelle colorée : température de la cellule. Pour  $RH_c > 67\%$ , le film primaire n'est plus présent. (b) En fonction du nombre de monocouches d'eau sur la surface [5, 129, 130].

molécules d'eau varie selon la couche considérée [5, 114]. Celle-ci est très réduite pour les trois premières monocouches ( $RH_c \leq 30\%$ ), et les suivantes sont bien plus mobiles. La mobilité moyenne des molécules d'eau à 90% d'humidité relative est mesurée plus d'un ordre de grandeur au dessus de celle à basse humidité. La présence de molécules d'eau plus mobiles sur la surface du wafer semble donc responsable d'une accélération de la dynamique du film secondaire. Nous relierons cela à une diminution du coefficient de frottement avec la surface  $\xi_{surf}$ . Comme précédemment, afin de quantitativement relier les mesures de  $D_S$  à haute humidité à  $\xi_{surf}$ , nous commençons par estimer  $\xi_{bulk}$ . Nous supposons que l'eau dans la phase vapeur ne pénètre pas le film secondaire, ou du moins suffisamment peu pour ne pas en modifier la dynamique. Les polymères étant hydrophobes, cette hypothèse nous semble raisonnable, mais nous n'avons pas pu la vérifier expérimentalement – par

exemple avec des mesures de rhéologie sous atmosphère humide. Nous supposons donc que la valeur de  $\xi_{bulk}$  est donnée par l'ajustement des données RMN à une température proche de celle de nos expériences, soit 25°C. Ces données sont montrées Figure 4.33. Nous

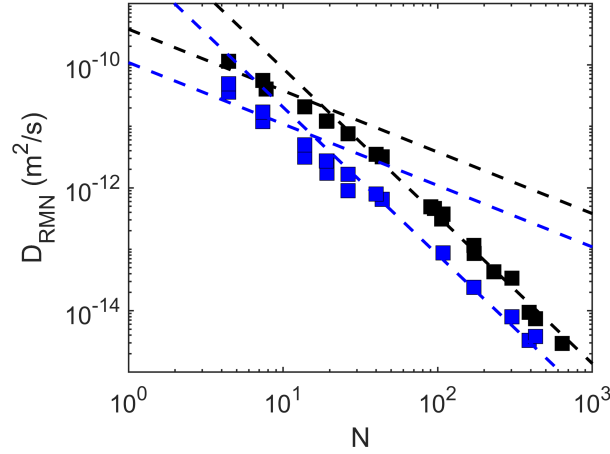


Fig. 4.33 Évolution du coefficient de diffusion mesurée en bulk par RMN pour du PBd 1,4 à ■ 73°C et à ■ 25°C [58, 77, 89]. Les lignes pointillées correspondent à l'ajustement aux Équations 4.14 et 4.15, avec  $\xi_{bulk}^{73^\circ C} = 10^{-10.9}$  kg/s,  $\xi_{bulk}^{25^\circ C} = 10^{-10.4}$  kg/s et  $N_e = 18$ .

obtenons  $\xi_{bulk}^{25^\circ C} = 10^{-10.4 \pm 0.2}$  kg/s, soit une valeur environ trois fois plus grande qu'à 73°C. L'effet du rôle de  $\xi_{surf}$  sur la dynamique est illustré Figure 4.34, en utilisant les Équations 4.12 et 4.13. On remarque que plus  $\xi_{surf}$  est grand, plus la dynamique est ralentie, et ce

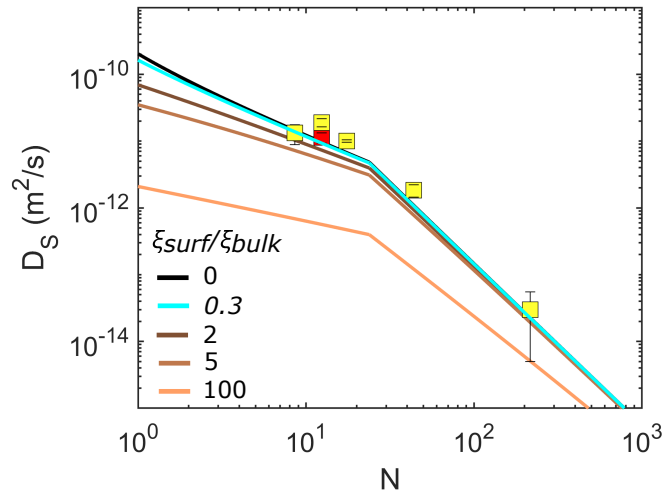


Fig. 4.34 Evolution du coefficient de diffusion  $D_S$  avec  $N$  pour du PBd-OH, mesurée lorsque ■  $RH_c = 67\%$  et ■ en présence d'isopropanol. Les droites correspondent aux solutions théoriques des Équations 4.12 et 4.13 avec  $\xi_{bulk}^{25^\circ C} = 10^{-10.4}$  kg/s et  $N_e^{2D} = 26$ .

d'autant plus fortement que les chaînes sont courtes. Le cas limite  $\xi_{surf} = 0$  correspond

## CHAPITRE 4. DU FILM PRIMAIRE AU FILM SECONDAIRE

à un frottement nul des segments sur la surface, et est tracé en noir sur la Figure 4.34. Les valeurs de  $D_S$  mesurées à 67% d'humidité relative sont tracées sur la même Figure, et nous observons qu'elles sont très proches de la courbe  $\xi_{surf} = 0$  – il en est de même en présence d'isopropanol.

Lorsque l'humidité relative passe au-delà de 70%, on mesure des coefficients de diffusion pour le film secondaire cette fois-ci près d'un ordre de grandeur plus élevé que la valeur associée à un frottement nul avec la surface. Ceci est illustré Figure 4.35. Les valeurs

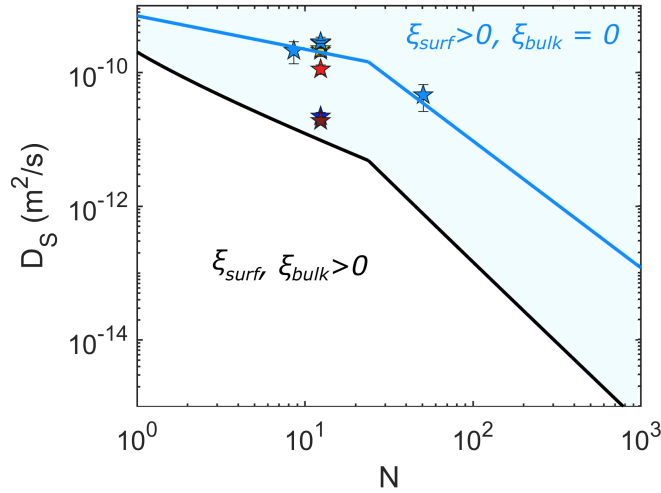


Fig. 4.35 Symboles étoilés :  $D_s$  à différentes humidités relatives pour du Pbd-OH 1300 g/mol. Les couleurs correspondent à celles de la Figure 4.32,  $\star$   $RH_c = 91\%$ . La courbe noire correspond à la solution théorique de  $D_S$  associée aux Équations 4.12 et 4.13 avec  $\xi_{surf} = 0$ ,  $\xi_{bulk}^{25^\circ C} = 10^{-10.4}$  kg/s et  $N_e^{2D} = 26$ . La zone bleue n'est pas décrite par un modèle avec  $\xi_{surf}, \xi_{bulk} > 0$ . La courbe bleue correspond à la solution théorique de  $D_S$  associée aux Équations 4.12 et 4.13 avec  $\xi_{bulk} = 0$ ,  $\xi_{surf}^{25^\circ C, 91RH} = 10^{-11}$  kg/s et  $N_e^{2D} = 26$ .

négatives de coefficient de frottement n'étant pas physiques, on en déduit que le modèle développé Équations 4.12 et 4.13 avec  $\xi_{surf} > 0$  et  $\xi_{bulk} > 0$  ne permet plus de décrire nos données lorsque les molécules d'eau sur la surface deviennent trop mobiles. Nous pouvons imaginer dans ce cas qu'un phénomène de glissement collectif se produit, avec une grande longueur de glissement, semblable à un écoulement bouchon. Le frottement entre chaînes est alors négligeable, et cela revient à considérer  $\xi_{bulk} \ll \xi_{surf}$  dans les Équations 4.12 et 4.13, soit ne considérer qu'un terme de frottement surfacique. A 91% d'humidité relative, on trouve que  $\xi_{surf}^{25^\circ C, 91RH} = 10^{-11.0 \pm 0.2}$  kg/s. Ceci est illustré par la courbe bleue sur la Figure 4.35. Ce changement d'écoulement au sein du film secondaire lorsque les molécules d'eau sont très mobiles sur la surface semble cohérent avec les profils de films bien plus abrupts que nous mesurons (voir Figure 4.21), et témoigne d'un changement drastique de mobilité des chaînes. Selon la valeur de l'humidité relative et la mobilité des molécules d'eau en surface du wafer, nous mesurons donc un changement de dynamique du film secondaire. La dynamique passe d'un modèle type perméation où les frottements en bulk

et avec la surface comptent, à un glissement collectif des chaînes sur la surface à mesure que l'humidité relative augmente, où seules les interactions avec la surface persistent. Notons que pour le film primaire, nous observons à 67% d'humidité relative que seules les plus courtes chaînes ont une dynamique accélérée à cause de la diminution du frottement du groupement hydroxyle sur la surface – voir Figure 4.22(a). Les chaînes du film primaire étant dans un état semi-dilué, elles n'ont pas de mouvement collectif.

Finalement, le cadre théorique que nous venons d'exposer nous permet de rationaliser nos mesures de dynamique des films secondaires et de les interpréter comme un effet du frottement des segments de polymère avec la surface et des segments de polymère entre eux. La mobilité d'une chaîne du film secondaire sur la surface résulterait de la somme de toutes ces interactions. Nous avons en revanche montré que l'épaisseur d'équilibre  $h_2$  du film secondaire suit une loi d'évolution universelle en  $\sqrt{N}b$ , indépendante des interactions à l'échelle moléculaire. Nous allons dans ce qui suit discuter de ce point.

#### 4.4.2 Statique : épaisseur d'équilibre $h_2$

Nous avons montré au début de ce chapitre qu'en régime stationnaire, le film secondaire est en forme de marche d'épaisseur uniforme  $h_2 \sim \sqrt{N}b$ . Cette loi d'échelle a été mesurée sur près de trois ordres de grandeur, et est indépendante du polymère que nous avons considéré, de l'état de la surface et des interactions de van der Waals – voir Figure 4.15. Si l'origine de cette évolution en  $\sqrt{N}$  n'est pas comprise au moment où ces lignes sont écrites, plusieurs pistes peuvent d'ores et déjà être écartées.

Tout d'abord, un simple argument de balance entropique des termes de compression et d'extension des chaînes ne permet pas d'expliquer la loi en  $\sqrt{N}$  mesurée pour  $h_2$ . Il a en effet été montré théoriquement [40, 76] et expérimentalement [67, 103] que comprimer un fondu de polymère entre deux plaques séparées d'une distance  $h < R_g$  n'entraîne pas l'apparition d'une force répulsive et n'est donc pas défavorable d'un point de vue énergétique pour le système – sauf si les chaînes sont greffées à la surface [7, 39, 54, 87]. Notons que pour des épaisseurs de gap de l'ordre d'une taille moléculaire, une force répulsive a parfois été mesurée [103]. Celle-ci a été attribuée à la structuration des chaînes au contact de la paroi. Dans ce cas comprimer une chaîne à plat sur la surface a un coût entropique. C'est pourquoi lorsque que la surface n'a pas été nettoyée à l'UV-Ozone, le film primaire n'existe pas : les chaînes ne gagnent pas d'énergie à s'étaler – voir Figure 4.9.

Lee et Johner ont récemment montré théoriquement que l'énergie libre dans le cas d'un film dense d'épaisseur  $h$  constitué de chaînes de polymère confinées est donnée par le terme suivant [81] :

$$\mathcal{F}_{conf} = kT \frac{c}{h^2} e^{-\frac{h}{\sqrt{N}b}} \quad (4.16)$$

avec  $c \simeq 0.08$  une constante. Pour des films denses d'épaisseur  $h > h_d$ , le rapport  $E_{vdW}/\mathcal{F}_{conf}$  est toujours plus grand que 4, et augmente drastiquement lorsque  $h$  aug-

mente. Ce terme est donc négligeable face aux interactions de van der Waals, dont nous avons montré précédemment qu'elles n'ont pas d'influence sur l'épaisseur d'équilibre  $h_2$  – voir Figure 4.13. Par conséquent, le terme entropique donné Équation 4.16 ne permet pas d'expliquer pourquoi les films secondaires sont d'épaisseur  $h_2$  à l'équilibre.

Bruinsma décrit le film secondaire comme la diffusion de chaînes libres dans un réseau poreux formé de chaînes adsorbées sur la surface, dont le moteur de l'étalement est proportionnel à un gradient de pression de disjonction, lié uniquement aux interactions de van der Waals [21]. Il prévoit que lorsque le frottement des monomères avec la surface est plus important qu'en bulk, le raccord du film secondaire à la goutte évolue en  $\sqrt{N}$ . Lorsque  $\xi_{surf} = \xi_{bulk}$ , il prédit en revanche que l'épaisseur de film secondaire est proportionnelle à la longueur de glissement du système – tout comme Brochard et de Gennes [18]. Comme mentionné précédemment, nos expériences utilisant des wafers d'épaisseurs de couche d'oxyde variées montrent que les interactions de van der Waals ne sont pas le moteur de l'étalement du film secondaire – voir Figures 4.13 et 4.27. En outre, nous avons vu que si le rapport  $\xi_{surf}/\xi_{bulk}$  est très grand à haute humidité, il peut également se rapprocher de l'unité aux humidités relatives intermédiaires, sans pour autant que l'épaisseur de raccord  $h_2$  du film secondaire à la goutte ne soit changée – Figure 4.21. La théorie de perméation élaborée par Bruinsma ne permet donc pas de décrire l'entière de nos observations expérimentales sur le film secondaire.

L'idée de la perméation des chaînes dans les films nanométriques a été reprise par Johner *et al.*, lors de leur étude théorique sur les écoulements confinés [72]. Ils mettent en évidence une épaisseur caractéristique  $h_c \sim bN/\sqrt{N_e}$  marquant la transition entre un régime hydrodynamique classique (avec un flux  $q \propto h^3/\eta$ ) et un régime d'écoulement de perméation ( $q \propto h$ ). Ils remarquent que l'épaisseur  $h_c$  n'est pas proportionnelle à  $\sqrt{N}$ , et ne correspond donc pas à la taille naturelle d'une chaîne de polymère. Les épaisseurs de raccord  $h_2$  que nous mesurons entre le film secondaire et la goutte ne peuvent donc pas être interprétées comme la transition entre un écoulement hydrodynamique dans le coin de la goutte et de la perméation dans le film.

#### 4.4.3 De la nécessité de redéfinir un cadre pour le mouillage pseudo-partiel

Pour finir, nous proposons de remettre en lien nos observations expérimentales avec la littérature théorique et expérimentale existante traitant du mouillage pseudo-partiel.

Le mouillage pseudo-partiel est défini par Brochard et de Gennes comme la coexistence d'une goutte, d'angle de contact non nul, à l'équilibre avec un film précurseur [19]. Lorsque la goutte est de volume suffisamment faible pour ne plus agir comme réservoir, il est prédit que celle-ci se vide intégralement dans le film. Cette théorie se base sur la présence d'interactions de van der Waals attractives, en  $-A/(12\pi h^2)$  avec  $A > 0$ . L'énergie associée est alors négative, et se raccorde en  $h = 0$  avec un paramètre d'étalement positif, puisque nous considérons des surfaces de haute énergie. Ceci est illustré Figure 4.36(a). La forme

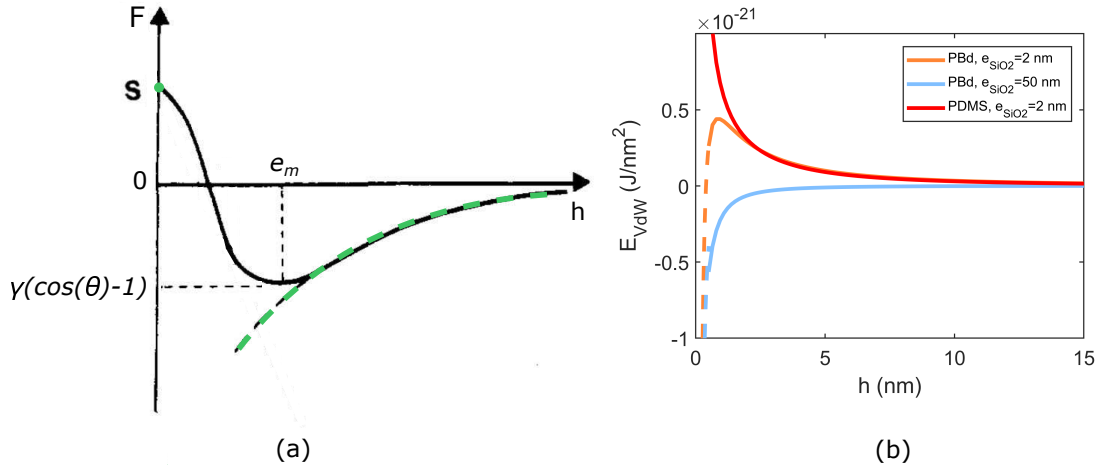


Fig. 4.36 (a) Tracé qualitatif de l'énergie libre surfacique  $\mathcal{F}$  (en noir) en fonction de l'épaisseur du film lorsque  $A > 0$ . La courbe en pointillés verts correspond au terme de van der Waals, ici attractif. La valeur de  $\mathcal{F}$  en  $h = 0$  vaut  $\mathcal{S}$ . Une forme de raccord est proposée entre  $h = 0$  et  $h = d$ . Figure adaptée de [19]. (b) Énergie de van der Waals calculée à partir de l'Équation 1.12 pour des films de polybutadiène sur un substrat composé de Si pur, de différentes épaisseurs de couche d'oxyde et de SiO<sub>2</sub> pur.

exacte du raccord de l'énergie à courte portée sous une épaisseur moléculaire n'est pas connue, mais il est avancé qu'elle introduit nécessairement un minimum d'énergie à une épaisseur  $e_m$  correspondant à celle du film précurseur en équilibre avec la goutte.

Les études expérimentales mettant en évidence du mouillage pseudo-partiel ont été conduites dans les années qui ont suivi l'élaboration de cette théorie. La coexistence entre une goutte de fondu de polymère, ayant sa ligne de contact à l'arrêt, et un film précurseur a été associée à l'observation que le film est bien plus épais qu'une couche moléculaire – films secondaires. Une partie de ces travaux s'est faite sur des wafers de silicium fonctionnalisés [64, 126]. Le mouillage pseudo-partiel a alors été associé à un changement de polarisabilité de la surface, entraînant l'apparition d'une partie attractive dans les interactions de van der Waals. Mais d'autres expériences conduites sur des wafers de silicium non fonctionnalisés ont montré que le mouillage pseudo-partiel et la présence d'un film secondaire peut aussi bien s'observer lorsque les interactions de van der Waals sont purement attractives [46] ou purement repulsives [127]. D'autres travaux ont quant à eux mis en évidence la présence d'un film secondaire sur des wafers pourvus d'une couche d'oxyde native [70, 96, 97, 118], donc associés à des interactions de van der Waals changeant de signe – voir Figure 4.36.

Ces trois cas de figure pour les interactions de van der Waals sont présentés Figure 4.36(b). La paramètre d'étalement étant de l'ordre de 100 mN/m pour ces surfaces [42], soit environ  $10^{-19}$  J/nm<sup>2</sup>, le raccord entre l'énergie de van der Waals qui présente une coupure à une épaisseur moléculaire et  $h = 0$  est en fait très abrupt. Cela ne permet pas d'expliquer la présence d'un minimum d'énergie aux épaisseurs de films secondaires mesurées. Pour palier à cela, certains groupes introduisent un terme répulsif à courte

## CHAPITRE 4. DU FILM PRIMAIRE AU FILM SECONDAIRE

portée, dont la forme varie ( $\propto \text{cste}/h^8$  ou encore une exponentielle décroissante) [95, 118]. Le paramètre laissé libre est ajusté pour permettre d'introduire un minimum d'énergie correspondant aux épaisseurs de films mesurées, mais cela ne permet pas d'expliquer la dépendance en  $\sqrt{N}$  de  $h_2$  que l'on mesure lors de nos expériences.

Par ailleurs, la théorie actuelle [19] se basant sur les interactions de van der Waals prédit que l'angle de contact de la goutte  $\theta$  en équilibre avec le film précurseur est déterminé par le minimum d'énergie, qui vaut  $\gamma(\cos(\theta) - 1)$  – voir Figure 4.36(a). Un montage annexe de dépôt de gouttes dans une cellule à humidité contrôlée couplée à une caméra de côté nous a permis de mesurer les angles de contact. Comme le montre la Figure 4.37, les angles d'équilibre  $\theta$  mesurés ne sont pas corrélés à l'épaisseur de la couche d'oxyde, ni à la longueur des chaînes  $N$ .

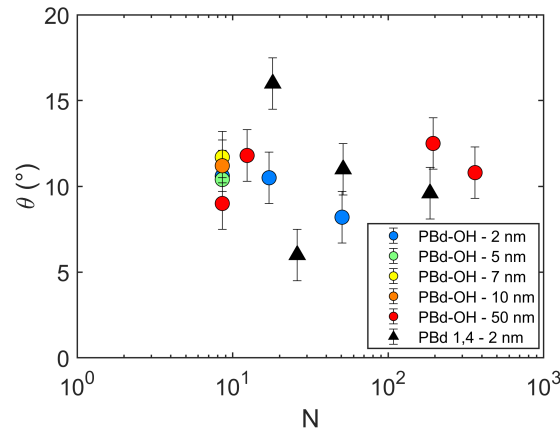


Fig. 4.37 Angle de contact d'équilibre  $\theta$  de gouttes de PBd-OH et de PBd 1,4 de différentes longueurs de chaîne, pour différentes épaisseurs de couche d'oxyde.

Au vu de ces observations, il semble donc difficile de se convaincre que les interactions de van der Waals permettent d'expliquer la présence d'un film secondaire coexistant avec une goutte immobile, et donc le mouillage pseudo-partiel. Ce serait de surcroît en contradiction avec nos observations expérimentales. Nous avons en effet montré, en faisant varier l'épaisseur de silice entre 1.5 et 54 nm, que la présence, la morphologie et la dynamique des films primaire et secondaire ne dépendent pas du signe des interactions de van der Waals. Cette affirmation est corroborée par nos observations de déstabilisation des films secondaires aux temps très longs, présentées Annexe K. En effet, si les interactions de van der Waals étaient dominantes elles devraient tendre à stabiliser les films secondaires puisqu'elles sont répulsives en  $h = h_2$ , ce qui n'est pas le cas.

Revenons maintenant sur l'arrêt de la ligne de contact de la goutte. Nous avons mis en évidence la présence d'une couche de polymère d'environ 1 nm fortement adsorbée sous la goutte, grâce à un rinçage des wafers dans du toluène. Ces résultats sont présentés Annexe K.2. On pourrait alors imaginer que sous la goutte, au contact de la surface, les segments de polymère se structurent différemment du bulk à temps très court, entraînant un arrêt de la ligne de contact.



Une hypothèse concernant la déstabilisation du film secondaire, en lien avec la structuration des segments de polymère sur la surface, est présentée Annexe K.2.

## 4.5 Un bref résumé sur le film secondaire

En amont du film primaire, au niveau du raccord à la goutte dont la ligne de contact est à l'arrêt, se développe un film secondaire. A la différence du film primaire, le film secondaire est un film dense, qui présente un épaulement très marqué avec le temps, et est en forme de marche à l'équilibre. La mesure de ces épaisseurs d'équilibre  $h_2$  pour différents polymères et une large gamme de longueurs de chaînes nous a permis d'observer que  $h_2$  croît comme la racine de la longueur des chaînes  $N$  et vaut environ le double du rayon de giration des chaînes. Cette loi est universelle et ne dépend ni des interactions de van der Waals, ni du rayon de la goutte, ni de la nature chimique du polymère, ni de sa fonctionnalisation, ou encore de l'état de la surface – température et couche d'eau adsorbée notamment. Il n'existe actuellement à notre connaissance pas de cadre théorique dans la littérature permettant d'expliquer cette épaisseur  $h_2$ .

Nous nous sommes également intéressés à la dynamique d'étalement des films secondaires. Nous montrons que la diffusion des chaînes peut être décrite par un coefficient de diffusion tenant compte du frottement des segments de polymère avec la surface, et du frottement des segments entre eux. Lorsqu'une couche d'eau très mobile est présente à la surface du wafer, la dynamique du film est drastiquement augmentée et les chaînes ont alors un mouvement de glissement collectif.

Aux temps longs, nous observons que l'étalement du film secondaire s'arrête, puis le film se déstabilise. Si la raison de l'arrêt du film secondaire n'est pas comprise, il semblerait que sa déstabilisation soit causée par une restructuration des chaînes au sein du film. Nous pensons qu'une couche de polymère s'adsorbe fortement sur la surface une fois le film secondaire immobile, et entraîne un phénomène de démouillage.

Finalement, nous nous sommes attachés à mettre en lien nos résultats avec la littérature théorique et expérimentale existante traitant du mouillage pseudo-partiel. Nous mettons en évidence la nécessité de repenser le cadre théorique existant pour l'étude des films précurseurs, qui ne peut pas être restreint aux seules interactions de van der Waals.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

# Conclusions et perspectives

Au cours de ces travaux, nous avons étudié la dynamique de mouillage de la silice par différents fondus de polymère, afin d'en extraire des informations quantitatives sur les interactions polymère/silice en jeu.

Les substrats modèles utilisés sont des wafers de silicium oxydés, et sont de haute énergie. Ainsi, lorsque que l'on y dépose une goutte, il se forme un film précurseur qui s'étale au-devant de celle-ci. Les fondus de polymère que nous avons considérés (polybutadiène, polystyrène, polyisoprène) sont en mouillage pseudo-partiel sur ces surfaces : une goutte de liquide immobile coexiste avec un film précurseur. L'utilisation de la microscopie ellipsométrique nous a permis de reconstruire avec précision les profils spatio-temporels des films précurseurs, et nous avons montré que ceux-ci se composent de deux parties : le film primaire et le film secondaire.

Le film primaire est d'épaisseur subnanométrique, et la densité de chaînes de polymère y décroît continument vers zéro avec la distance à la goutte. Les chaînes y sont dans un état semi-dilué à 2D, c'est-à-dire qu'elles ne tapissent pas toute la surface, mais peuvent néanmoins interagir entre elles et se recouvrir. L'étude de la dynamique du film primaire nous a permis de mesurer le coefficient de diffusion des chaînes sur la surface, que nous trouvons indépendant de la densité. Les interactions inter-chaînes sont donc négligeables comparativement à celles entre les chaînes et le substrat, faisant du film primaire un système de choix pour sonder les interactions polymère/silice. Nous avons montré que les chaînes diffusent selon un mécanisme de Rouse activé thermiquement, qui peut être décrit par le seul frottement des segments de polymère sur la surface, via une énergie d'activation qui caractérise les interactions polymère/substrat. Nous avons généralisé ce modèle au cas de chaînes possédant un groupement terminal spécifique, dont le frottement sur la surface diffère de celui du reste de la chaîne. Nous avons également observé que lorsque nous conduisons les expériences à une température proche de la transition vitreuse, les variations de mobilité conformationnelle le long de la chaîne influent sur la dynamique de diffusion des chaînes sur la surface. Cela a pu être modélisé par un frottement continument variable le long des chaînes de polymère, plus faible à leurs extrémités.

Le film secondaire raccorde quant à lui le film primaire à la goutte. Les chaînes y sont dans un état dense, et nous avons pu décrire leur dynamique par un coefficient de diffusion tenant compte à la fois du frottement des segments de polymère sur la surface,

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

et du frottement des segments entre eux. Changer l'état de la surface permet de piloter la dynamique du film secondaire. Nous avons par exemple montré que la présence d'une couche d'eau très mobile sur le substrat permet d'accélérer de plus de deux ordres de grandeur la dynamique, et entraîne un mouvement de glissement collectif des chaînes. Nous avons par ailleurs observé que le film secondaire évolue vers un état d'équilibre. En effet, aux temps longs, son étalement s'arrête. Le film secondaire est alors en forme de marche, d'épaisseur proportionnelle à la racine de la longueur des chaînes. De façon remarquable, cette épaisseur est indépendante de la chimie du polymère et de l'état de la surface – température, épaisseur de la couche d'oxyde, présence d'eau adsorbée, etc. Sur des échelles de temps encore plus longues, nous avons observé que le film secondaire en forme de marche d'épaisseur uniforme se déstabilise. Cette déstabilisation pourrait être causée par une restructuration des chaînes au sein du film.

Dans la littérature, le mouillage pseudo-partiel n'a que peu été étudié. D'un point de vue théorique, il est prédit que la présence d'interactions de van der Waals attractives soit responsable de ce régime de mouillage. Nous avons montré au cours de nos travaux, et ce de manière robuste, que le signe des interactions de van der Waals n'a pas d'effet sur la présence, la morphologie et la dynamique des films précurseurs. Au vu de ces observations, il apparaît alors nécessaire de repenser un cadre théorique plus complet pour décrire les films précurseurs.

Si notre étude a permis de quantifier les interactions polymère/silice dans nos systèmes et lever le voile sur beaucoup d'interrogations que nous avons sur les films précurseurs, il n'en reste pas moins que de nombreuses questions restent en suspens. Nous proposons ici d'en dresser la liste.

- Nous avons démontré que les gouttes déposées sur nos surfaces comportent deux populations de chaînes : une couche de chaînes fortement adsorbée sur le substrat d'épaisseur autour du nanomètre, et des chaînes bulk. Cette couche a-t-elle un rôle dans l'arrêt de la ligne de contact de la goutte et donc sur le mouillage pseudo-partiel observé ?
- Par ailleurs, dans la littérature et dans nos expériences, l'arrêt de la ligne de contact de la goutte est toujours associée à la croissance d'un film secondaire. Ce dernier a-t-il lui aussi un rôle dans l'arrêt de la ligne de contact de la goutte ?
- Il n'existe pas à notre connaissance de théorie permettant de décrire les films secondaires tels que nous les mesurons. Quel pourrait être l'effet énergétique à l'origine de la croissance du film secondaire et de son changement de morphologie vers un état d'équilibre en  $h_2 \sim \sqrt{Nb}$  ?
- Par ailleurs, pourquoi le film secondaire arrête-t-il de s'étaler aux temps longs ?
- Nos mesures semblent indiquer qu'une restructuration des chaînes au sein du film secondaire à l'équilibre pourrait être responsable de sa déstabilisation. Comment expliquer que nous observons parfois un ré-étalement de la goutte lorsque le film secondaire se déstabilise ? Il serait intéressant de pouvoir simultanément mesurer

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

les films précurseurs et l'angle de contact de la goutte déposée avec notre montage.

Finalement, bien que les films précurseurs soient un sujet d'étude relativement ancien, les mécanismes physico-chimiques en jeu revêtent encore une part de mystère de par leur complexité et la précision que requièrent les mesures. De nombreuses choses restent donc encore à découvrir sur le mouillage pseudo-partiel!

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

## Annexe A

# Humidité relative dans la cellule

La cellule, de volume environ égal à  $1 \text{ cm}^3$ , est balayée par un flux d'azote qui vient buller dans une solution de sel saturée et se charge ainsi en eau. Cette solution est à une température  $T_v = 20^\circ\text{C}$  et la température de la cellule  $T_c$  peut être ajustée grâce à une circulation d'eau dans un circuit sous la cellule et d'un bain thermostaté. L'humidité relative au sein de la solution saturée  $RH_v$  dépend du sel utilisé. Le Tableau A.1 donne l'humidité relative associée à différents sels. L'humidité relative de la solution et celle de

sel	$RH_v$
LiCl	11
$\text{K}_2\text{CO}_2$	45
$\text{K}_2\text{SO}_4$	97

TABLE A.1 – Différents sels utilisés et humidité relative associée.

la cellule  $RH_c$  peuvent s'écrire comme suit :

$$RH_v = \frac{p_{H_2O,v}}{p_{sat}(T_v)} ; RH_c = \frac{p_{H_2O,c}}{p_{sat}(T_c)} \quad (\text{A.1})$$

avec  $p_{H_2O,v}$  la pression partielle de l'eau dans l'air de la solution,  $p_{H_2O,c}$  celle dans l'air de la cellule, et  $p_{sat}(T)$  la pression de vapeur saturante qui est une fonction croissante de la température [4]. En écrivant l'égalité des concentrations en eau dans la solution et dans la cellule, on arrive à :

$$\frac{p_{H_2O,v}}{T_v} = \frac{p_{H_2O,c}}{T_c} \quad (\text{A.2})$$

Finalement, en combinant les Équations A.1 et A.2, on obtient une relation donnant l'humidité relative dans la cellule en fonction celle de la solution et des températures  $T_v$  et  $T_c$  (Équation A.3).

$$RH_c = RH_v \frac{p_{sat}(T_v)}{p_{sat}(T_c)} \frac{T_c}{T_v} \simeq RH_v \frac{p_{sat}(T_v)}{p_{sat}(T_c)} \quad (\text{A.3})$$

## ANNEXE A. HUMIDITÉ RELATIVE DANS LA CELLULE



## Annexe B

# Caractérisation des polymères

### B.1 Indice de polydispersité, conformation, température de transition vitreuse et viscosité

La longueur des chaînes de polymère et leur polydispersité ont été vérifiées par chromatographie par perméation de gel (GPC). Le polymère est dissout dans du tétrahydrofurane (THF) puis migre dans une colonne poreuse. Plus les chaînes sont longues, plus leur rayon hydrodynamique est important et moins elles pourront pénétrer les pores de la colonne. Par conséquent leur temps de rétention sera plus court que celui des petites chaînes. Ainsi, il est possible d'obtenir la distribution des longueurs de chaînes, caractérisée par leur masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  et l'indice de polydispersité  $IP$  qui traduit la largeur de la distribution en masse.

Dans le cas du PBd et du PI, la chaîne peut adopter différentes conformations. Leur composition relative a été déterminée par résonance magnétique nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ). Les doubles liaisons  $\text{CH}=\text{CH}$  et  $\text{CH}_2=\text{CH}$  n'ayant pas la même fréquence de résonance, les pics présents sur le spectre RMN sont associés à des déplacements chimiques distincts. Il est alors possible de remonter au pourcentage des conformations 1,4 et 1,2.

La température de transition vitreuse  $T_g$  est sensible à la stéréochimie du polymère. Elle a été mesurée par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Une rampe de température est imposée à l'échantillon, qui peut alors subir un changement de phase. Le passage de la  $T_g$ , c'est-à-dire d'un état fondu vers un état vitreux, est associé à un processus endothermique. Par conséquent, un flux de chaleur plus important est nécessaire pour maintenir l'échantillon à température constante. A l'inverse, lorsque la température est réaugmentée au dessus de la  $T_g$ , la flux de chaleur à fournir sera moindre. Nous avons mesuré la température de transition vitreuse pour trois rampe thermiques de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  et  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  puis extrapolé la valeur de  $T_g$  à rampe nulle [30].

La viscosité des fondus de polymère a été mesurée à plusieurs températures avec un rhéomètre et une géométrie cône-plan. Ces mesures sont faites en écoulement dans le régime linéaire.

## ANNEXE B. CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

Le Tableau B.1 reprend ces différentes grandeurs pour les polymères de cette étude.

### B.2 Masse molaire entre enchevêtrements, longueur de Kuhn, masse molaire d'un segment de Kuhn et tension interfaciale

La masse molaire entre enchevêtrements  $M_e$  s'obtient expérimentalement à partir de la valeur du module élastique au plateau caoutchouteux  $G_e = \rho RT/M_e$ , avec  $\rho$  la masse volumique et  $R$  la constante des gaz parfaits. Les valeurs utilisées sont tirées de la littérature [113].

Un segment de Kuhn est une portion de chaîne considérée comme rigide, qui contient au moins un monomère. La chaîne de polymère est une suite de segments de Kuhn, joints librement entre eux. La masse molaire d'un segment de Kuhn est notée  $M_K$ .

La tension interfaciale  $\gamma$  entre nos polymères et l'air a été mesurée par réflexion spéculaire de fluctuations de surface (SFSR) [106]. Le fondu de polymère est placé dans une cuve et un laser vient se réfléchir sur l'interface libre polymère/air. En mesurant les fluctuations de positions du faisceau, qui sont en fait mesurées via des fluctuations de tensions délivrées par une photodiode, il est possible de remonter à la tension interfaciale  $\gamma$  du fluide sondé – et à sa viscosité. Pour la gamme de masses sondée,  $\gamma$  ne dépend pas de la longueur de la chaîne.

Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau B.2.

### B.3 Indice de réfraction, permittivité, constantes de Hamaker

Les indices de réfraction des polymères proviennent soit de la littérature, ou ont été mesurés grâce à l'ellipsomètre (PBd). Dans ce cas, la mesure se base sur la recherche de l'angle de Brewster  $\theta_B$ , angle pour lequel un faisceau non polarisé devient après réflexion uniquement polarisé dans le plan d'incidence (polarisation P). On a dans ce cas  $\tan(\theta_B) = n_{\text{polymere}}/n_{\text{air}}$ .

La constante de Hamaker  $A$ , intervenant dans l'expression des interactions de van der Waals, peut être calculée en fonction de paramètres macroscopiques des matériaux : leur indice de réfraction  $n_i$  et leur permittivité électrique  $\epsilon_i$ . Dans un milieu de permittivité magnétique nulle ( $\mu_r = 0$ ), on a  $\epsilon_i = n_i^2$ . La théorie de Lifshitz [69] prédit la constante de Hamaker dans le cas d'un milieu stratifié comprenant trois matériaux (voir Figure B.1), où les matériaux 0 et 2 interagissent à travers le film composé du matériau 1. L'Équation

### B.3. INDICE DE RÉFRACTION, PERMITTIVITÉ, CONSTANTES DE HAMAKER

polymère	provenance	Mn [g/mol]	IP	% 1,4	% 1,2	$T_g$ [°C]	$\eta$ à 20°C [Pa.s]
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	900	1.06	73	27	-99	0.088
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	1920	1.06	88	12	-106	0.19
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	2730	1.18	90	10	-94	0.5
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	5390	1.07	90	10	-89	1
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	9130	1.02	91	9	-96	11.8
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	19500	1.13	91.5	8.5	-94	47
PBd 1,4	<i>P.S.</i>	37100	1.03	91.5	8.5	-95	800
PBd 1,2	<i>M.P.I.</i>	1600	1.18	9	91	-27	102
PBd 1,2	<i>M.P.I.</i>	3500	1.13	9	91	-25	350
PBd-OH	<i>P.S.</i>	900	1.09	84	16	-99	0.16
PBd-OH	<i>P.S.</i>	1300	1.07	83	17	-93	0.34
PBd-OH	<i>M.P.I.</i>	1800	1.15	87	13	-94	XX
PBd-OH	<i>P.S.</i>	4600	1.04	90	10	-94	5.02
PBd-OH	<i>M.P.I.</i>	5300	1.09	90	10	-94	XX
PBd-OH	<i>P.S.</i>	16160	1.01	90	10	-96	138
PBd-OH	<i>M.P.I.</i>	22800	1.06	93	7	-96	XX
PBd-OH	<i>M.P.I.</i>	39000	1.05	93	7	-93	2090
PI	<i>M.P.I.</i>	1070	1.15	XX	XX	XX	XX
PI	<i>M.P.I.</i>	3600	1.15	XX	XX	XX	XX
PI-OH	<i>M.P.I.</i>	1220	1.13	XX	XX	XX	XX
PI-OH	<i>M.P.I.</i>	2640	1.16	XX	XX	XX	XX
PI-OH	<i>M.P.I.</i>	4570	1.08	XX	XX	XX	XX
PI-OH	<i>M.P.I.</i>	8470	1.08	XX	XX	XX	XX
PI-OH	<i>M.P.I.</i>	22670	1.06	XX	XX	XX	XX
PS	<i>S.A.</i>	470	1.11			-22	2.08 à 70°C
PS	<i>S.A.</i>	920	1.13			10	0.26 à 80°C
PS	<i>S.A.</i>	1140	1.04			30	XX
PS	<i>S.A.</i>	1950	1.12			55	630 à 100°C
PS-OH	<i>P.S.</i>	900	1.13			37	XX
PS-OH	<i>P.S.</i>	1700	1.15			48	XX
PS-OH	<i>P.S.</i>	5200	1.06			80	XX
PDMS	<i>P.S.</i>	39300	1.42			-125	5.5
PDMS	<i>P.S.</i>	80600	1.13			-125	25.5

TABLE B.1 – Caractéristiques des différents polymères utilisés. La provenance des fondus est indiquée : *P.S.* pour *Polymer Source*, *M.P.I.* pour le *Max Planck Institut* et *S.A.* pour *Sigma Aldrich*.  $M_n$  est la masse molaire moyenne en nombre et l'indice de polydispersité  $IP$ . Le pourcentage de conformation 1,4 et 1,2 par chaîne est aussi précisé lorsque cela s'applique.  $T_g$  est la température de transition vitreuse et  $\eta$  la viscosité dynamique bulk.

## ANNEXE B. CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

polymère	Me [g/mol]	b [nm]	$M_K$ [g/mol]	$\gamma$ [mN/m]	$\rho$ [kg/m <sup>3</sup> ]
PBd	1900	0.96	105	$28 \pm 5$	826
PBd-OH		0.96		$40 \pm 3$	
PI	6400	0.82	113	$34 \pm 2$	
PI-OH		0.82		$40 \pm 4$	
PS	17000	1.8	720		969
PDMS 39300	12000	1.3	381	$20.5 \pm 2$	895

TABLE B.2 – Masse molaire entre enchevêtrements  $M_e$  et longueur d'un segment de Kuhn  $b$  tirés de [113] pour les polymères utilisés. Tension interfaciale  $\gamma$  mesurée par SFSR [106] pour le PBd, le PI et le PDMS. Masse volumique  $\rho$  [113].

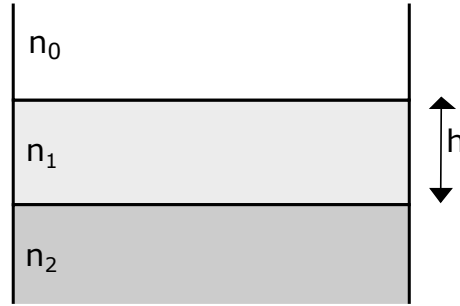


Fig. B.1 Milieu stratifié à 3 couches, d'indices  $n_j$ .

B.1 donne l'expression de  $A$  pour ce système.

$$A = \frac{3}{4}k_B T \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon_0 + \epsilon_1} \right) \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \right) + \frac{3h_p \nu_e}{8\sqrt{2}} \frac{(n_0^2 - n_1^2)(n_2^2 - n_1^2)}{\sqrt{(n_0^2 + n_1^2)(n_2^2 + n_1^2)} \left( \sqrt{n_0^2 + n_1^2} + \sqrt{n_2^2 + n_1^2} \right)} \quad (\text{B.1})$$

Dans cette équation,  $h_p$  est la constante de Planck et  $\nu_e$  la fréquence d'adsorption, valant autour de  $2.10^{15}$  rad/s [69]. Le premier terme est négligeable comparé au second dans le cas de nos films. Lorsque la constante de Hamaker  $A$  est positive, une interaction attractive est présente entre les interfaces du milieu 1. Lorsque  $A < 0$ , l'interaction en jeu est négative. L'Équation B.2 donne l'expression de l'énergie d'interaction de van der Waals en fonction de  $A$  et de l'épaisseur  $h$  de la couche 1.

$$E_{VdW} = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad (\text{B.2})$$

Lorsque le milieu possède une couche supplémentaire, comme c'est le cas pour notre système air/polymère/silice/silicium, l'énergie d'interaction de van der Waals est donnée par l'Équation B.3. Les constantes de Hamaker  $A_{SiO_2}$  et  $A_{Si}$  désignent respectivement celle du système air/polymère/silice et celle du système air/polymère/silicium – voir Tableau

### B.3. INDICE DE RÉFRACTION, PERMITTIVITÉ, CONSTANTES DE HAMAKER

polymère	$n$	permittivity	ref	$A_{SiO_2}$ [J]	$A_{Si}$ [J]
PBd	1.50	2.3	(a),(b)	$5.3 \times 10^{-21}$	$-1.9 \times 10^{-19}$
PI	1.52	2.37	(b)	$8.3 \times 10^{-21}$	$-2.0 \times 10^{-19}$
PS	1.59	2.53	(a),(b)	$2.0 \times 10^{-20}$	$-2.1 \times 10^{-19}$
PDMS	1.40	1.96	(b),(c)	$-6.7 \times 10^{-21}$	$-1.6 \times 10^{-19}$
silica	1.46	2.13	(d)		
silicon	3.939+0.02i	15.5+0.16i	(e)		

TABLE B.3 – Caractéristiques optiques des matériaux (a) mesurées par ellipsométrie à 552 nm; (b) provenant de [10]; (c) provenant de [121]; (d) provenant de la base de données *Sopra SA*; (e) provenant de [57]. Les constantes de Hamaker sont calculées à partir de l'Équation B.1 [69].

B.3. L'épaisseur de la couche de silice est notée  $e_{SiO_2}$ .

$$E_{VdW} = -\frac{A_{SiO_2}}{12\pi h^2} + \frac{A_{SiO_2} - A_{Si}}{12\pi(h + e_{SiO_2})^2} \quad (\text{B.3})$$

Sur la Figure B.2 sont tracées les variations de  $E_{VdW}$  avec  $h$  dans le cas d'une surface de silicium pur, de silice pure et pour différentes épaisseurs de couche d'oxyde. Sur du silicium

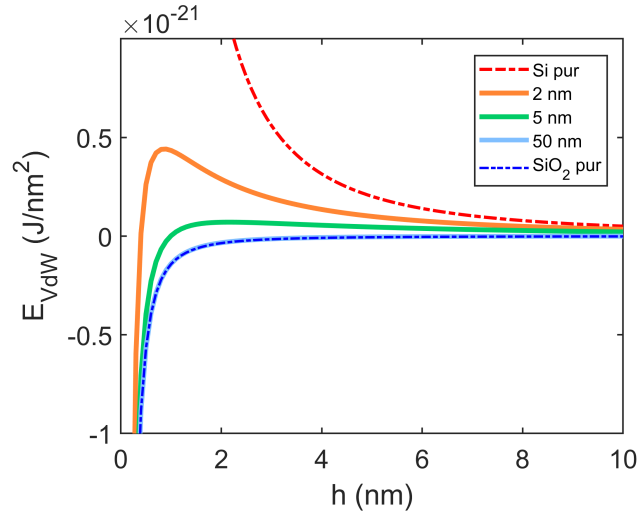


Fig. B.2 Énergie de van der Waals calculée à partir de l'Équation B.3 pour des films de PBd sur un substrat composé de Si pur, de différentes épaisseurs de couche d'oxyde et de SiO<sub>2</sub> pur.

pur, les forces de van der Waals tendent à augmenter l'épaisseur du film afin de minimiser l'énergie du système. Elles sont dites répulsives. Sur de la silice, elles sont attractives et tendent à diminuer l'épaisseur du film. Pour des épaisseurs de silice intermédiaires, le film ressent une force attractive aux basses épaisseurs et répulsive aux plus grandes épaisseurs.

## ANNEXE B. CARACTÉRISATION DES POLYMÈRES

## Annexe C

# Cartographies d'épaisseur en ellipsométrie

### C.1 Ellipsométrie à annulation : calcul

Utilisons le formalisme des matrices de Jones afin de montrer que lorsque l'intensité réfléchie est nulle,  $\Delta = 2P + \pi/2$  et  $\Psi = A$  [9, 52, 132]. Appelons  $\mathbf{L}_{\text{out}}$  le vecteur de Jones de la lumière détectée par la caméra, et  $\mathbf{L}_{\text{in}}$  celui associé à la lumière incidente sur l'échantillon. A chaque polariseur, est associé une matrice de rotation  $\mathbf{R}$ , ainsi qu'une matrice de Jones. L'Équation C.1 donne la relation entre  $\mathbf{L}_{\text{out}}$  et  $\mathbf{L}_{\text{in}}$ .

$$\mathbf{L}_{\text{out}} = \mathbf{A}\mathbf{R}(A)\mathbf{S}\mathbf{R}(-C)\mathbf{C}\mathbf{R}(C)\mathbf{R}(-P)\mathbf{P}\mathbf{L}_{\text{in}} \quad (\text{C.1})$$

Les matrices de Jones du polariseur  $\mathbf{P}$ , du compensateur  $\mathbf{C}$ , de l'échantillon  $\mathbf{S}$  et de l'analyseur  $\mathbf{A}$  sont données Équation C.2, ainsi que le vecteur de Jones  $\mathbf{L}_{\text{in}}$ .

$$\mathbf{P} = \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}; \mathbf{C} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\delta} \end{bmatrix}; \mathbf{S} = \begin{bmatrix} R_p & 0 \\ 0 & R_s \end{bmatrix}; \mathbf{L}_{\text{in}} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (\text{C.2})$$

Les matrices de rotation sont de la forme  $\mathbf{R}(X)$  donnée par l'Équation C.3, avec  $X$  l'angle de rotation.

$$\mathbf{R}(X) = \begin{bmatrix} \cos(X) & \sin(X) \\ -\sin(X) & \cos(X) \end{bmatrix} \quad (\text{C.3})$$

Finalement,  $\mathbf{L}_{\text{out}}$  ne comporte qu'une composante non nulle notée  $E_a$ , donnée par l'Équation C.4.

$$E_a = R_p \cos(A) [\cos(C)\cos(P - C) - e^{-i\delta} \sin(C)\sin(P - C)] \\ + R_s \sin(A) [\sin(C)\cos(P - C) + e^{-i\delta} \cos(C)\sin(P - C)] \quad (\text{C.4})$$

## ANNEXE C. CARTOGRAPHIES D'ÉPAISSEUR EN ELLIPSOMÉTRIE

Annuler l'intensité revient à considérer  $E_a = 0$ , ce qui se réécrit comme suit :

$$\rho = \frac{R_P}{R_S} = -\tan(A) \frac{\tan(C) + e^{-i\delta} \tan(P - C)}{1 - e^{-i\delta} \tan(C)\tan(P - C)} \quad (\text{C.5})$$

Dans notre cas, l'angle de rotation et le déphasage lié au compensateur sont respectivement de  $C = -45^\circ$  et  $\delta = 90^\circ$ . L'Équation C.5 devient alors :

$$\rho = \frac{R_P}{R_S} = \tan(A) \exp[i(2P + 90^\circ)] = \tan(\psi) \exp[i\Delta] \quad (\text{C.6})$$

L'Équation C.6 a pour solution  $\psi = A$  et  $\Delta = 2P + 90^\circ$ . Les valeurs de  $\Delta$  et  $\Psi$  expérimentales sont donc obtenues grâce aux valeurs des angles  $P$  et  $A$  qui permettent localement d'annuler l'intensité.

Dans ce qui suit, nous allons reconstruire les expressions théoriques de  $\Delta$  et  $\Psi$  pour un milieu stratifié comprenant plusieurs couches.

## C.2 Réflexion sur un milieu stratifié

### C.2.1 Milieu stratifié à 3 couches

Considérons pour commencer un milieu composé de 3 couches numérotées de 0 à 2, donc de 2 interfaces (voir Figure C.1) [52]. Appelons  $r_{01}^p = r_{10}^p$  le coefficient de réflexion d'une onde polarisée P sur la première interface,  $t_{01}^p = t_{10}^p$  le coefficient de transmission à la première interface et  $r_{12}^p$  le coefficient de réflexion sur la seconde interface. La lumière, de longueur d'onde  $\lambda$ , traverse le premier milieu d'indice  $n_0$  et impacte la première interface avec un angle d'incidence  $\varphi_0$ . Le milieu entre les deux interfaces est d'épaisseur  $d_1$  et d'indice  $n_1$ . Dans ce cas, le coefficient de réflexion global associé à la polarisation  $p$  est

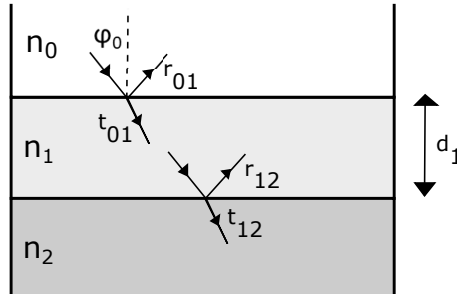


Fig. C.1 Milieu stratifié à 3 couches, d'indices  $n_j$ .

donné par l'Équation C.7.

$$R_p = r_{01}^p + t_{01}^p r_{12}^p t_{01}^p e^{-2i\beta_1} + t_{01}^p r_{12}^p r_{10}^p r_{12}^p t_{01}^p e^{-4i\beta_1} + \dots \quad (\text{C.7})$$



## C.2. RÉFLEXION SUR UN MILIEU STRATIFIÉ

avec  $\beta_1 = \frac{2\pi d_1}{\lambda} n_1 \cos(\varphi_1) = \frac{2\pi d_1}{\lambda} \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2(\varphi_0)}$ . En notant qu'une fonction  $y = a + ax + ax^2 + \dots$  se réécrit  $y = a/(1 - x)$ , on obtient :

$$R_p = r_{01}^p + \frac{t_{01}^p r_{12}^p e^{-2i\beta_1}}{1 - r_{01}^p r_{12}^p e^{-2i\beta_1}} \quad (\text{C.8})$$

dont une forme plus compacte est donnée Équation C.9, en utilisant la relation  $t_{ij}^2 = 1 - r_{ij}^2$ .

$$R_p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{01}^p r_{12}^p e^{-2i\beta_1}} \quad (\text{C.9})$$

### C.2.2 Milieu stratifié à 4 couches

Considérons maintenant un milieu stratifié composé de trois interfaces, ce qui correspond à un milieu composé de 4 couches, comme dans le cas de nos expériences : de l'air, une couche de polymère, une couche de silice et un milieu semi-infini de silicium. Les couches sont numérotées de 0 à 3 – voir Figure C.2. Notons  $n_j$  l'indice de réfraction de la couche  $j$  et  $\varphi_j$  l'angle d'incidence du faisceau dans le milieu  $j$  lorsqu'il atteint l'interface avec le milieu  $j + 1$ . Par analogie avec le cas précédent, le coefficient de réflexion du sous-système

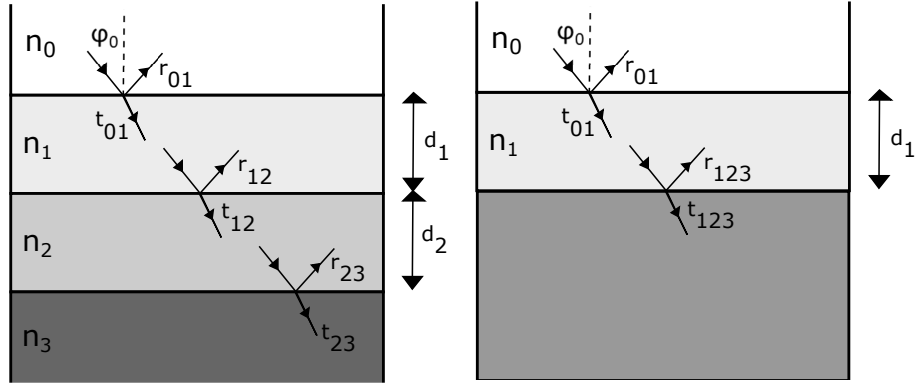


Fig. C.2 Milieu stratifié à 4 couches, d'indices  $n_j$  et modèle utilisé afin de calculer le coefficient de réflexion du système.

composé des couches 1 à 3 pour la polarisation  $p$  s'écrit :

$$r_{p,123} = \frac{r_{12}^p + r_{23}^p e^{-2i\beta_2}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2i\beta_2}} \quad (\text{C.10})$$

avec  $\beta_2 = \frac{2\pi d_2}{\lambda} n_2 \cos(\varphi_2)$ . L'Équation C.11 donne la relation entre  $r_{p,123}$  et le coefficient de réflexion global  $R_p$  pour le système à 4 couches.

$$R_p = \frac{r_{01}^p + r_{p,123} e^{-2i\beta_1}}{1 + r_{01}^p r_{p,123} e^{-2i\beta_1}} \quad (\text{C.11})$$

## ANNEXE C. CARTOGRAPHIES D'ÉPAISSEUR EN ELLIPSOMÉTRIE

En injectant l'Équation C.10 dans l'Équation C.11, on obtient finalement :

$$R_p = \frac{r_{01}^p + r_{12}^p e^{-2i\beta_1} + r_{23}^p e^{-2i(\beta_1+\beta_2)} + r_{01}^p r_{12}^p r_{23}^p e^{-2i\beta_2}}{1 + r_{12}^p r_{23}^p e^{-2i\beta_2} + r_{01}^p r_{12}^p e^{-2i\beta_1} + r_{01}^p r_{23}^p e^{-2i(\beta_1+\beta_2)}} \quad (\text{C.12})$$

De la même manière, il est possible de définir  $R_s$  le coefficient de réflexion global du système à 4 couches pour la polarisation  $s$ .

Définissons maintenant par récurrence les coefficients de réflexion  $r_{j,j+1}^p$  et  $r_{j,j+1}^s$  :

$$r_{j,j+1}^p = \frac{Y_p(j+1) - Y_p(j)}{Y_p(j+1) + Y_p(j)} \quad (\text{C.13})$$

avec  $Y_p(j)$  donné par l'Équation C.14.

$$Y_p(j) = \frac{n_j}{\sqrt{1 - \frac{n_{j-1}^2}{n_j^2} \sin^2(\varphi_{j-1})}} \quad \text{et} \quad Y_p(0) = \frac{n_0}{\cos(\varphi_0)} \quad (\text{C.14})$$

L'angle d'incidence  $\varphi_j$  est quant à lui donné par l'Équation C.15

$$\varphi_j = \text{acos} \left( \sqrt{1 - \frac{n_{j-1}^2}{n_j^2} \sin^2(\varphi_{j-1})} \right) \quad (\text{C.15})$$

De même, on obtient pour la polarisation  $s$  :

$$r_{j,j+1}^s = \frac{Y_s(j) - Y_s(j+1)}{Y_s(j) + Y_s(j+1)} \quad (\text{C.16})$$

et

$$Y_s(j) = n_j \sqrt{1 - \frac{n_{j-1}^2}{n_j^2} \sin^2(\varphi_{j-1})} \quad \text{et} \quad Y_s(0) = n_0 \cos(\varphi_0) \quad (\text{C.17})$$

Finalement,  $\tan(\Psi)$  s'obtient en prenant le module du ratio  $R_p/R_s$  et  $\Delta$  en en prenant l'argument.

C'est en comparant ces valeurs théoriques avec les valeurs expérimentales présentées à la Section C.1 que nous en déduisons l'épaisseur de polymère en tout point de la zone d'observation.

La Figure C.3 présente les variations de  $\Delta$  et  $\Psi$  pour un système composé de PBd sur une surface composée d'une couche d'oxyde de 2 nm d'épaisseur et de silicium. On remarque que sur la gamme d'épaisseurs d'intérêt, les variations de  $\Delta$  sont significativement plus importantes que celles de  $\Psi$ . Par ailleurs,  $\Delta$  varie quasi-linéairement avec l'épaisseur de polymère  $h$ .

## C.2. RÉFLEXION SUR UN MILIEU STRATIFIÉ

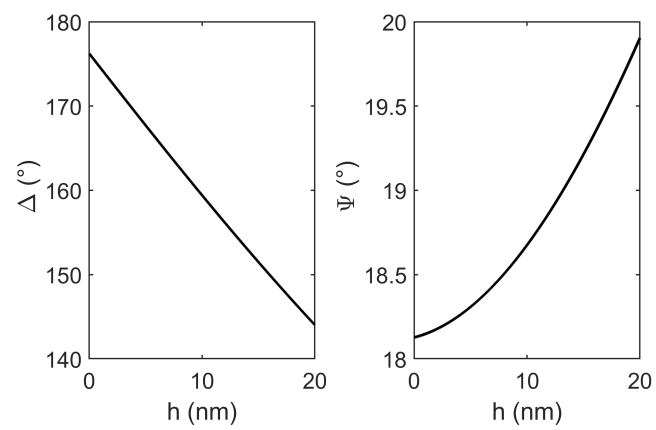


Fig. C.3 Variations de  $\Delta$  et  $\Psi$  pour un système à 4 couches, composé d'un film de PBd d'épaisseur  $h$ , d'une couche de silice de 2 nm d'épaisseur et de silicium.

## ANNEXE C. CARTOGRAPHIES D'ÉPAISSEUR EN ELLIPSOMÉTRIE

## Annexe D

# Présence d'eau sur la surface

En présence d'humidité, une couche d'eau s'adsorbe sur la surface du wafer avant le dépôt de la goutte de polymère. La Figure D.1(a) présente le modèle stratifié correspondant. Pour déterminer l'épaisseur de polymère  $h$  dans un tel système, une première solution est

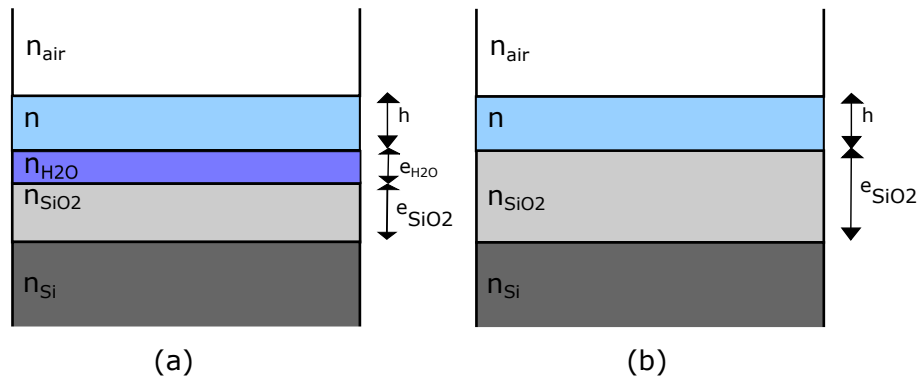


Fig. D.1 Différents matériaux constituant notre échantillon, avec prise en compte d'une couche d'eau adsorbée.

d'utiliser le modèle théorique présenté Annexe C.2 adapté à un milieu à 5 couches, sachant que l'épaisseur de la couche d'eau et de silice doit être recalculée à chaque pas de temps. Plus simplement, il est également possible de considérer un modèle à 4 couches, avec une épaisseur de la couche de silice qui est en fait augmentée de l'épaisseur de la couche d'eau – voir Figure D.1(b). Dans ce cas, une sous-estimation systématique des épaisseurs de polymère de l'ordre de 0.03 nm est observée, comme le montre la Figure D.2.

Notons que ce modèle ne prend pas en compte une éventuelle croissance hétérogène de la couche d'eau aux temps longs, dans le cas par exemple où l'augmentation locale en eau sous le polymère ne serait pas la même que sur une zone sans polymère.

## ANNEXE D. PRÉSENCE D'EAU SUR LA SURFACE

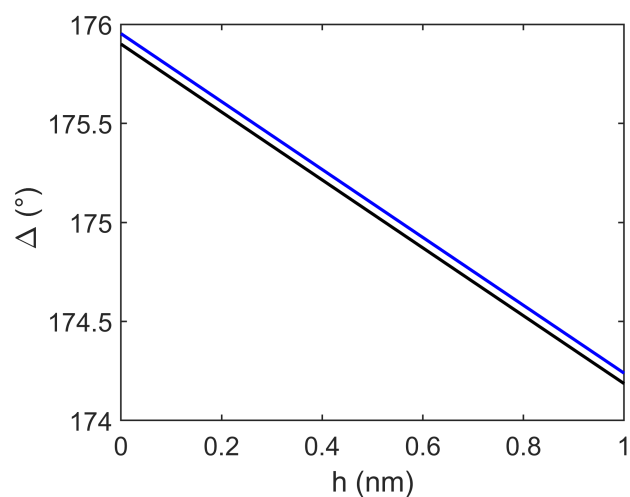


Fig. D.2 Courbe du bas (noire) : évolution de  $\Delta$  avec  $h$  dans le cas d'un modèle à 4 couches avec  $e_{SiO_2} = 2.2$  nm. Courbe du haut (bleue) : évolution de  $\Delta$  avec  $h$  dans le cas d'un modèle à 5 couches avec  $e_{SiO_2} = 2$  nm et  $e_{H_2O} = 0.2$  nm.

## Annexe E

# Milieu effectif moyen et modèle ellipsométrique

Comme expliqué Section 2.3.3, la théorie du milieu effectif moyen permet de recalculer un indice effectif moyen  $n_{eff}$  pour la couche destabilisée de PS, donné par l'Équation 2.4.

La couche destabilisée est composée de nanogouttes de PS sur la surface du wafer. Elle comprend donc deux matériaux : de l'air et du polystyrène. La théorie du milieu effectif moyen nous dit qu'il est équivalent de considérer (a) une couche non destabilisée, d'épaisseur typique 1 nm et d'indice de réfraction  $n$ , et (b) une couche d'indice  $n_{eff}$  et d'épaisseur  $h_{max}$ , correspondant à la hauteur typique des nanogouttes (voir Figure E.1). En utilisant les valeurs du Tableau B.3 et en prenant  $f = 10^{-2}$ , on obtient  $n_{eff} = 1.0051$ . La hauteur typique d'une nanogoutte est autour de 60 nm.

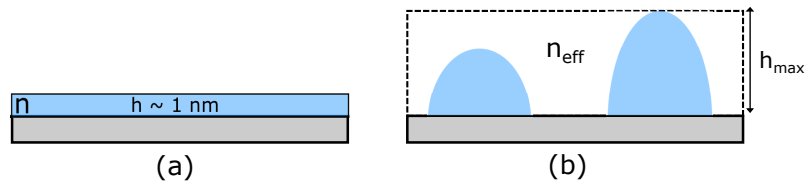


Fig. E.1 *Film non destabilisé de PS et sa version destabilisée. Ces deux représentations sont équivalentes avec la théorie du milieu effectif moyen.*

En utilisant le modèle à 4 couches développé Annexe C.2, on peut tracer les variations de  $\Delta$  avec  $h$  dans les cas (a) et (b), comme le montre la Figure E.2. On obtient effectivement la même valeur  $\Delta = 174.4^\circ$  en  $h = 1 \text{ nm}$  (courbe noire) et en  $h = 58 \text{ nm}$  (courbe rouge).

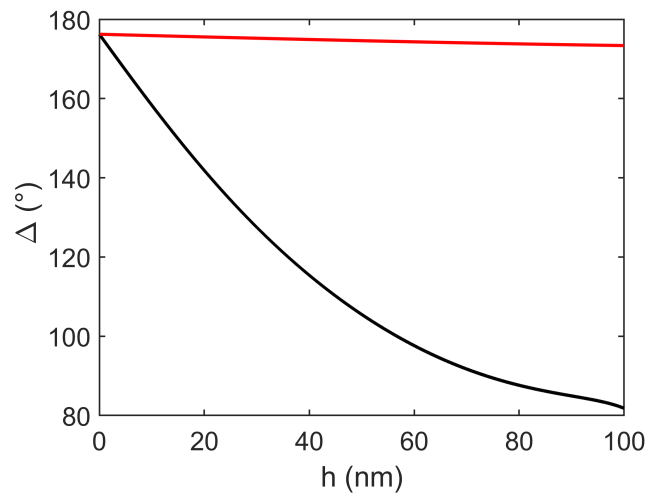


Fig. E.2 Courbe du bas : évolution de  $\Delta$  avec  $h$ , dans le cas (a) de la Figure E.1 (noire). Courbe du haut : cas (b) de la Figure E.1 (rouge).



## Annexe F

# Moyenne des données

Comme mentionné au Chapitre 3, la symétrie de notre système goutte + film précurseur nous permet de moyenner angulairement nos données afin d'en réduire le bruit. Intéressons nous dans un premier temps à l'effet de l'ouverture de la portion d'angle choisie sur le bruit des données. Nous considérons pour cela un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol à 20°C, 30 minutes après le dépôt de la goutte – voir Figure F.1. La Figure F.2 présente l'effet

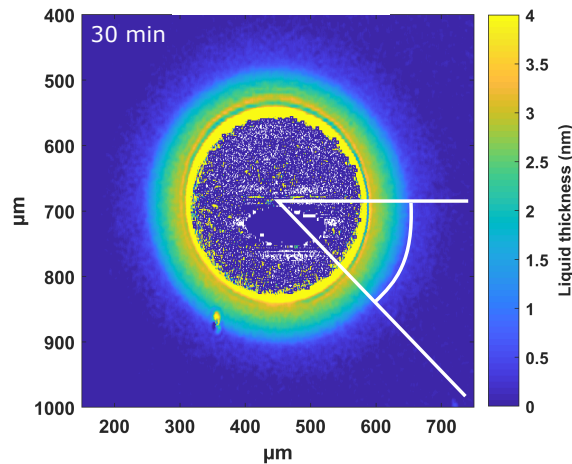


Fig. F.1 Cartographie d'un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol à 20°C, 30 minutes après le dépôt de la goutte.

de ces moyennes pour des angles variant entre 1 et 270°. Nous remarquons qu'à partir d'un angle de 10°, on observe une réduction significative du bruit : ce dernier est réduit de plus d'un facteur 5 par rapport au cas où l'angle vaut 1°. Lorsque le bruit sur les épaisseurs diminue, le bruit sur les variations du coefficient diffusion avec l'épaisseur est également réduit, comme le montre la Figure F.3. En pratique, il est rarement possible de moyenner sur de grandes portions de cercle à cause de la non circularité parfaite de la goutte, de la présence éventuelle d'une poussière ou encore de l'extension du film par rapport à la taille de la fenêtre d'observation. Nous avons donc choisi de fixer l'angle de moyenne à 10° pour toutes nos données. Pour autant, il est possible de réduire le bruit de la mesure sans

## ANNEXE F. MOYENNE DES DONNÉES

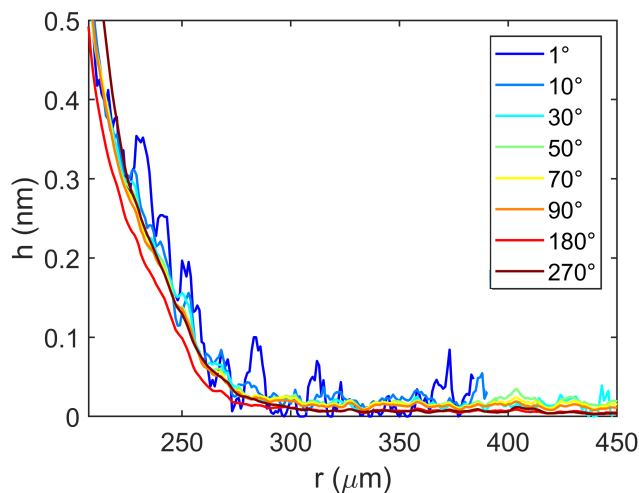


Fig. F.2 Profils d'épaisseur d'un film précurseur primaire de PBd-OH 1300 g/mol en fonction de la distance au centre de la goutte  $r$  pour des moyennes avec différentes valeurs d'angle.

perdre d'information grâce à un lissage des dérivées des profils d'épaisseurs, intervenant dans l'expression du coefficient de diffusion (Équation 3.11), et grâce à un lissage léger des profils d'épaisseur, comme le montre la Figure F.4. Le lissage des données est une moyenne glissante, d'envergure correspondant aux fluctuations restantes après la moyenne angulaire de  $10^\circ$  sur les épaisseurs. L'envergure choisie pour le lissage des dérivées est en général autour de 31 points, et autour de 11 points pour les profils d'épaisseur. La Figure F.5 présente l'effet d'une telle moyenne sur les profils et les dérivées.

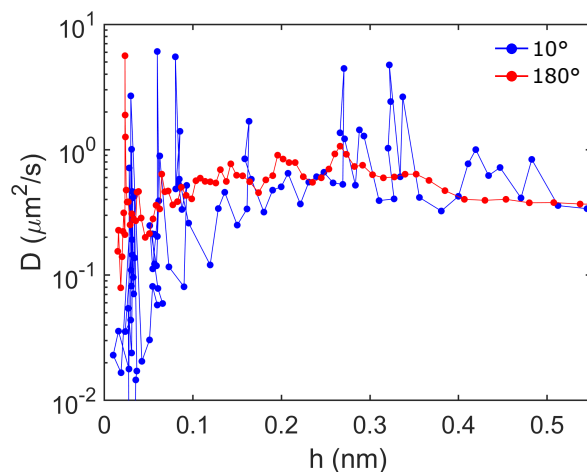


Fig. F.3 Variations de  $D$  avec  $h$  pour une moyenne angulaire sur  $10^\circ$  (bleu) et sur  $180^\circ$  (rouge), avec  $t_2 = 30$  min et  $\Delta t = 10$  min.

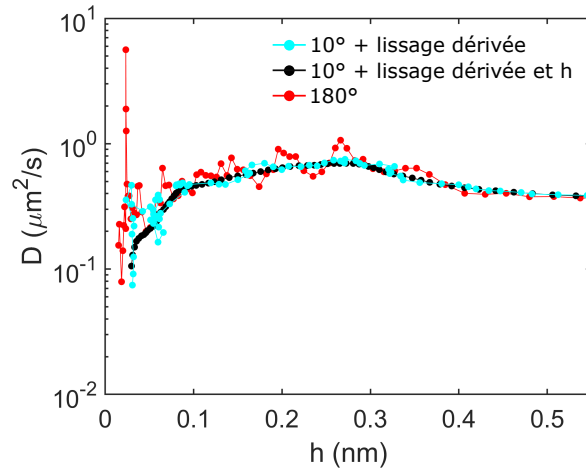


Fig. F.4 Variations de  $D$  avec  $h$  lorsque différentes moyennes sont appliquées, avec  $t_2 = 30$  min et  $\Delta t = 10$  min.

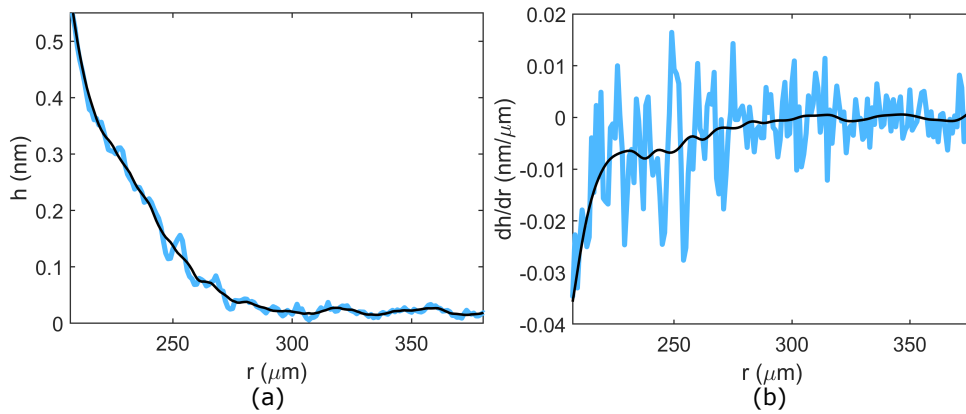


Fig. F.5 (a) Profil d'épaisseur du film primaire moyenné sur  $10^\circ$  (bleu) et moyenné sur  $10^\circ$  puis lissé avec une moyenne glissante d'envergure 11 point (noir). (b) Idem pour la dérivée, avec une moyenne glissante d'envergure 31 points.  $t_2 = 30$  min.

## ANNEXE F. MOYENNE DES DONNÉES

## Annexe G

# Équation de lubrification dans un film de mouillage

Considérons un film de mouillage, d'épaisseur  $h(x, t)$ , par exemple au niveau du raccord avec une goutte – voir Figure G.1. L'Équation G.1 est l'équation de Navier-Stokes

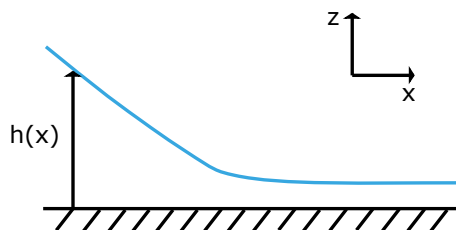


Fig. G.1 Schéma d'un film de mouillage en géométrie plane.

régissant l'écoulement dans le film.

$$\rho \left( \partial_t \vec{v} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{v} \right) = -\vec{\nabla} P + \eta \nabla^2 \vec{v} \quad (\text{G.1})$$

Nous nous plaçons en régime laminaire, le terme convectif  $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{v}$  peut donc être négligé. Par ailleurs, nous sommes dans un régime où le nombre de Reynolds est faible : le terme  $\partial_t \vec{v}$  peut lui aussi être négligé. Finalement, seul le membre de droite de l'Équation G.1 reste. En supposant que le champ de vitesse dans le film s'écrive  $\vec{v} = v(z) \vec{u}_x$ , on obtient finalement :

$$\frac{dP}{dx} = \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \quad (\text{G.2})$$

L'Équation G.3 donne la solution de l'Équation G.2, en prenant pour conditions aux limites : pas de glissement à la paroi ( $v(0) = 0$ ) et une surface libre ( $\partial_z v(h) = 0$ ).

$$v(z) = \frac{1}{\eta} \frac{dP}{dx} \left( \frac{z^2}{2} - hz \right) \quad (\text{G.3})$$

## ANNEXE G. ÉQUATION DE LUBRIFICATION DANS UN FILM DE MOUILLAGE

Considérons maintenant le flux de liquide  $q(x, t)$  traversant le film en une position  $x$  et à un instant  $t$ . Son expression est donnée l'Équation G.4.

$$q(x, t) = \int_0^h v(z) dz = -\frac{1}{3} \frac{h(x, t)^3}{\eta} \frac{dP}{dx} \quad (\text{G.4})$$

La conservation de matière amène à l'Équation G.5.

$$\partial_t h + \text{div}(q) = 0 \quad (\text{G.5})$$

On obtient finalement l'Équation G.6.

$$\partial_t h(x, t) = -\partial_x q(x, t) = \partial_x \left( \frac{1}{3} \frac{h(x, t)^3}{\eta} \frac{dP}{dx} \right) \quad (\text{G.6})$$

Si la pression capillaire est négligée, la pression  $P$  dans le raccord est simplement l'opposé de la pression de disjonction  $\Pi(h)$  :  $P = -\Pi(h)$ . L'Équation G.6 se réécrit alors comme :

$$\partial_t h(x, t) = -\partial_x \left( \frac{1}{3} \frac{h(x, t)^3}{\eta} \frac{d\Pi(h)}{dh} \partial_x h \right) \quad (\text{G.7})$$

Par identification avec l'équation de diffusion générale en coordonnées cartésiennes donnée Équation G.8 :

$$\partial_t h(x, t) = \partial_x (D(h) \partial_x h) \quad (\text{G.8})$$

on obtient finalement l'Équation G.9.

$$D(h) = -\frac{1}{3} \frac{h(x, t)^3}{\eta} \frac{d\Pi(h)}{dh} \quad (\text{G.9})$$

Notons que si la pression capillaire  $P_\gamma$  est maintenant considérée :  $\Pi(h) : P = -\Pi(h) + P_\gamma$ . Cela conduit à l'Équation G.10.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(h) \frac{\partial h}{\partial x} + \frac{h^3}{3\eta} \frac{dP_\gamma}{dx} \right) \quad (\text{G.10})$$

## Annexe H

# Extraction du coefficient de diffusion à partir de la longueur du film

Comme mentionné à la Section 3.11, pour les PS de grandes longueurs de chaînes, il n'est pas possible de suivre l'étalement du film dans le temps à l'ellipsomètre car la température ne peut pas être suffisamment élevée. Nous allons montrer qu'il est néanmoins possible de remonter à une estimation du coefficient de diffusion des chaînes du film primaire sur la surface à partir d'un seul profil spatio-temporel, pourvu que l'approximation d'une géométrie plane soit valide.

En géométrie plane, l'équation de diffusion s'écrit :

$$\partial_t h = D \partial_x^2 h \quad \text{avec} \quad h(x, t) = h_1 \quad \text{et} \quad h(x > 0, t = 0) = 0 \quad (\text{H.1})$$

avec  $x$  la distance au bord de la goutte et  $D$  le coefficient de diffusion. L'Équation H.1 a une solution analytique, donnée par l'Équation H.2.

$$h(x, t) = h_1 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (\text{H.2})$$

En  $h = h_{th}$ , l'extension du film est notée  $L$  et est donné par l'Équation H.3.

$$L = \sqrt{4D \left( \operatorname{erf}^{-1} \left( 1 - \frac{h_{th}}{h_1} \right) \right)^2 t} \quad (\text{H.3})$$

Le coefficient de diffusion associé  $D_L$  est finalement présenté Équation H.4.

$$D_L = 4D \left( \operatorname{erf}^{-1} \left( 1 - \frac{h_{th}}{h_1} \right) \right) \quad (\text{H.4})$$

La Figure H.1 trace l'évolution de  $D_L/D$  en fonction de  $h_{th}/h_1$ . On remarque que lorsque

## ANNEXE H. EXTRACTION DE $D$ À PARTIR DE LA LONGUEUR DU FILM

$h_{th} \simeq h_1/2$ ,  $D_L \simeq D$ . Si le profil spatio-temporel du film à un instant  $t$  est connu, il est

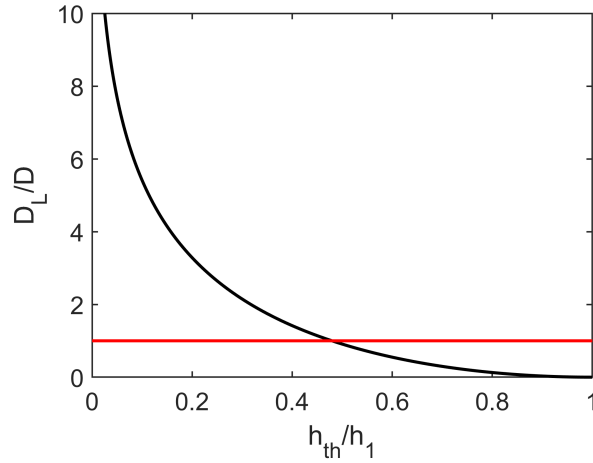


Fig. H.1 Courbe noire : évolution de  $D_L/D$  en fonction de  $h_{th}/h_1$ . Courbe rouge :  $D_L = D$ .

donc possible de remonter au coefficient de diffusion  $D$  des chaînes sur la surface en mesurant l'extension  $L$  en  $h_{th} = h_1/2$  :  $D \simeq L^2/t$ . Cette analyse est uniquement correcte si l'approximation de se placer en géométrie plane est vérifiée. Nous nous attacherons dans ce qui suit à le vérifier.

Nous allons pour cela comparer les solutions de l'équation de diffusion en géométries plane et cylindrique. En travaillant en variables adimensionnées, l'Équation H.2, en géométrie plane, se réécrit comme suit :

$$h^*(u^*) = \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{u^*}{2}\right)\right) \quad (\text{H.5})$$

avec  $h^* = h/h_1$  et  $u^* = x/\sqrt{Dt}$ . En géométrie cylindrique, il n'existe pas de solution analytique à l'Équation H.6, mais il est possible de construire numériquement la solution adimensionnée  $h^*$  en fonction du paramètre  $u^* = (r^*-1)/\sqrt{t^*}$  avec  $r^* = r/r_g$  et  $t^* = tD/r_g^2$ .

$$\partial_t h = \frac{1}{r} \partial_r (rD \partial_r h) \quad \text{avec} \quad h(r_g, t) = h_1 \quad \text{et} \quad h(r > r_g, t = 0) = 0 \quad (\text{H.6})$$

Sur la Figure H.2 sont comparées les solutions adimensionnées de l'équation de diffusion en géométries plane et cylindrique. On remarque que pour des temps réduits  $t^*$  petits, la solution cylindrique est proche de la solution plane. Utiliser la solution de l'équation de diffusion en géométrie plane est donc valide uniquement si nous sommes dans le cas  $t^* \ll 1$ . Lors de nos expériences en cellule sur plaque chauffante, le rayon des gouttes  $r_g$  est de l'ordre de  $500 \mu\text{m}$ , le temps de chauffe  $t$  de l'ordre de la journée. On obtient alors un paramètre  $r_g^2/t \simeq 3 \mu\text{m}^2/\text{s}$ . Par ailleurs, nous nous plaçons au même écart à  $T_g$  que lors de nos expériences à l'éllipsomètre, mais les longueurs de chaînes sont plus importantes. On s'attend donc à  $D < 0.1 \mu\text{m}^2/\text{s}$ . Finalement, on obtient un paramètre  $t^* < 0.03$ . Il est



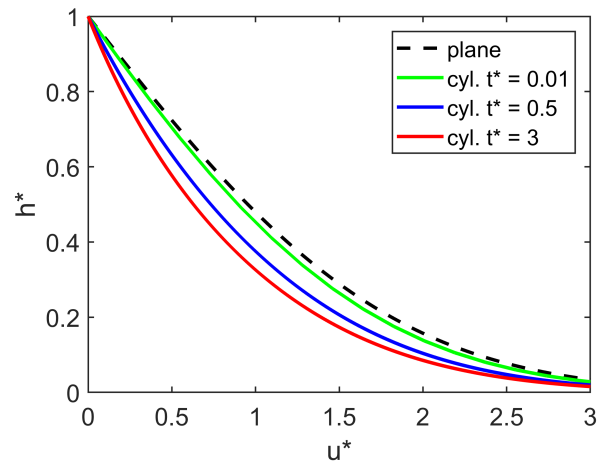


Fig. H.2 Courbe pointillée : solution de l'équation de diffusion en géométrie plane (Équation H.1). Courbes pleines : solutions de l'équation de diffusion en géométrie cylindrique (Équation H.6) pour différents temps réduits  $t^*$ .

donc correct de se placer en géométrie plane et nous pouvons ainsi estimer la coefficient de diffusion des plus longues chaînes de PS sur la surface.

ANNEXE H. EXTRACTION DE  $D$  À PARTIR DE LA LONGUEUR DU FILM

## Annexe I

# Terme capillaire vs terme diffusif

Le but de cette annexe est de comparer les termes capillaire et purement diffusif intervenants dans l'équation de diffusion générale rappelée Équation I.1 (voir aussi Section 4.2), dans le cas de nos profils de films expérimentaux.

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(h) \frac{\partial h}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\gamma}{3\eta} h^3 \frac{\partial h^3}{\partial x^3} \right) \quad (\text{I.1})$$

Nous appellerons dans la suite  $\alpha = -\frac{\gamma}{3\eta} h^3 \frac{\partial h^3}{\partial x^3}$  la partie capillaire. Le ratio des termes capillaire et diffusif est noté  $\mathcal{R}$  et est donné par l'Équation I.2.

$$\mathcal{R} = \left| \frac{\partial \alpha / \partial x}{\partial h / \partial t - \partial \alpha / \partial x} \right| \quad (\text{I.2})$$

Commençons par calculer le ratio de ces deux termes dans le cas d'une solution théorique purement diffusive, dont la forme est rappelée ci-dessous.

$$h(x, t) = h_1 \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right) \quad (\text{I.3})$$

Nous prenons les valeurs  $D = 10 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.5 \text{ nm}$  obtenues pour du PBd 1,4 900 g/mol, ainsi que la viscosité bulk  $\eta$  et la tension de surface  $\gamma$ , précisées Annexe B. L'évolution de  $\mathcal{R}$  avec la distance au bord de la goutte est présentée Figure I.1. Nous obtenons  $\mathcal{R} < 10^{-5}$ , ce qui est attendu puisque la solution théorique testée est purement diffusive. Nous avons montré au Chapitre 3 que dans le cas des films précurseurs primaires, les chaînes diffusent avec un coefficient de diffusion indépendant de l'épaisseur. Les profils sont donc purement diffusifs et par conséquent on a également  $\mathcal{R} \ll 1$ . Le terme capillaire est donc négligeable lorsqu'on s'intéresse à la dynamique des films primaires.

Abordons maintenant le cas des films secondaire. Le terme capillaire présentant une dérivée quatrième, le calcul est extrêmement sensible à la présence de bruit dans nos profils de films expérimentaux. Nous décidons donc d'ajuster les profils d'épaisseur par un polynôme d'ordre 9, comme montré Figures I.2(a) et I.3(a). Il est alors possible de

## ANNEXE I. TERME CAPILLAIRE VS TERME DIFFUSIF

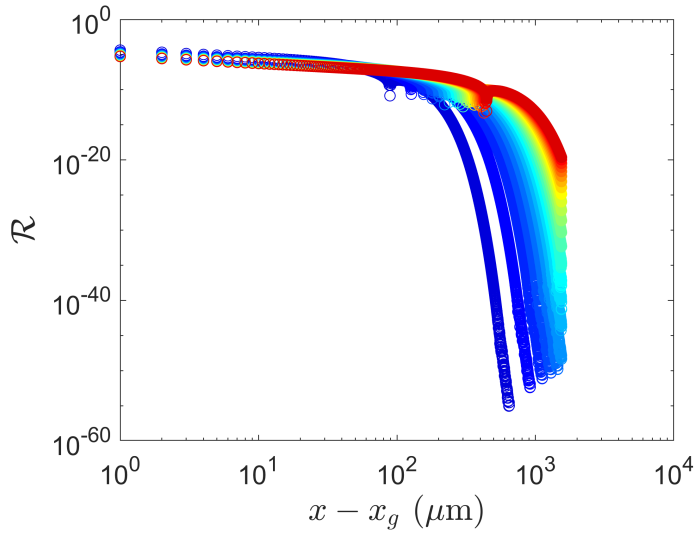


Fig. I.1 Ratio  $\mathcal{R}$  des termes capillaire et purement diffusif dans le cas d'un profil de film purement diffusif à différents temps compris entre 5 min (bleu) et 120 min (rouge). Un intervalle de 5 min sépare chaque courbe.  $D = 10 \mu\text{m}^2/\text{s}$  et  $h_1 = 0.5 \text{ nm}$ .

remonter à la valeur de  $\mathcal{R}$ , visible sur la figure I.2(b). Les fluctuations présentes dans

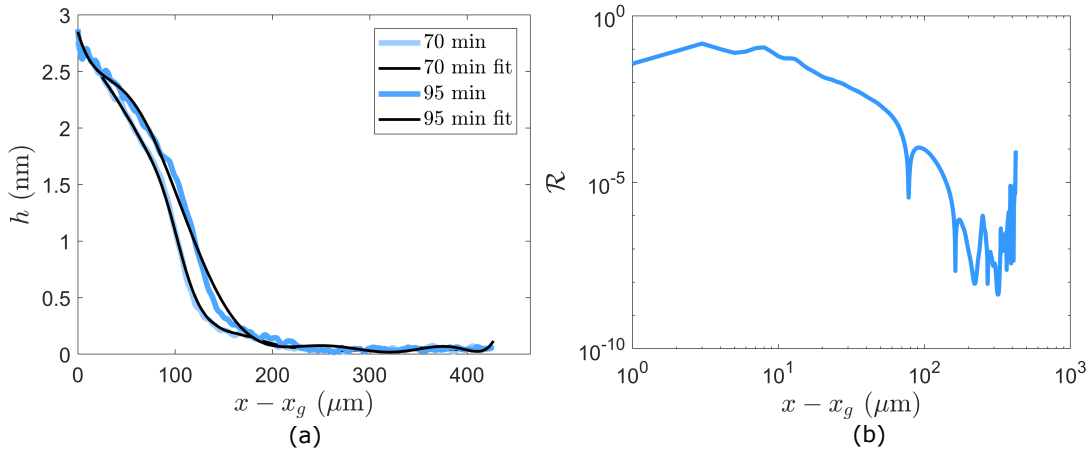


Fig. I.2 (a) Profils d'un film précurseur de PBD-OH 900 g/mol à différents instants après le dépôt de la goutte, et fit par un polynôme d'ordre 9 (noir). Ces profils correspondent à l'expérience présentée Figure 4.6(a). (b) Ratio  $\mathcal{R}$  des termes capillaire et purement diffusif en fonction de la distance au bord de goutte. Les fluctuations proviennent du fit polynomial.

la courbe de  $\mathcal{R}$  proviennent des oscillations de l'ajustement polynomial et ne sont pas à prendre en compte. On obtient qu'à plus de 30  $\mu\text{m}$  du bord de goutte,  $\mathcal{R} < 10^{-2}$ , et à 50  $\mu\text{m}$   $\mathcal{R} < 10^{-3}$ . Lorsque la pousse du film secondaire est plus avancée, et que celui-ci est en forme de marche plus marquée, on a également  $\mathcal{R} \ll 1$ , comme le montre la Figure I.3.

Finalement, ceci nous permet de conclure que ce ne sont pas des effets capillaires qui

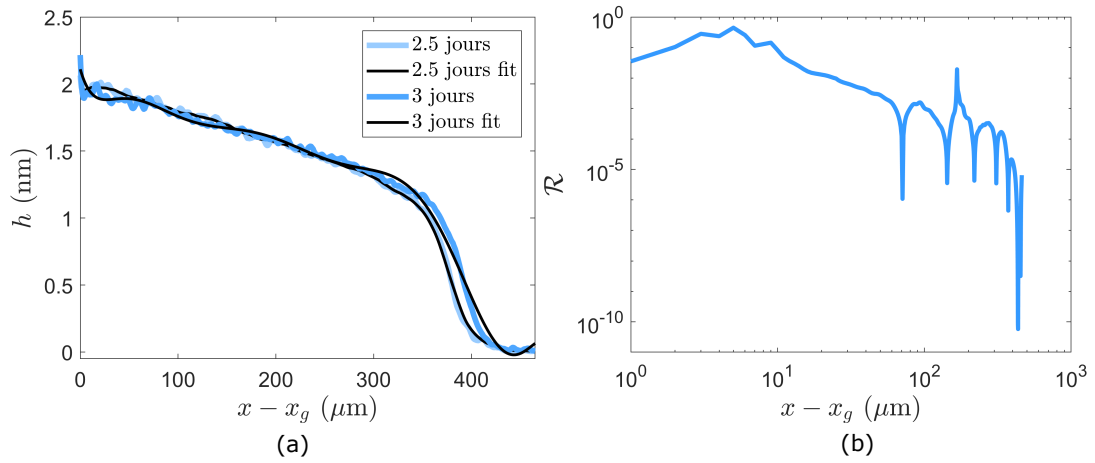


Fig. I.3 (a) Profils d'un film précurseur de PI-OH 1200 g/mol à différents instants après le dépôt de la goutte, et fit par un polynôme d'ordre 9 (noir). Ces profils correspondent à l'expérience présentée Figure 4.3. (b) Ratio  $\mathcal{R}$  des termes capillaire et purement diffusif en fonction de la distance au bord de goutte. Les fluctuations proviennent du fit polynomial.

sont à l'origine de la formation du film secondaire.

## ANNEXE I. TERME CAPILLAIRE VS TERME DIFFUSIF

## Annexe J

# Coefficient de diffusion dans le film secondaire

### J.1 Intervalles de temps $\Delta t$ considérés

Comme pour le film primaire, le coefficient de diffusion  $D(h)$  du film secondaire est calculé à partir de l'Équation 3.11. Pour chaque temps  $t_2$  considéré, on obtient un faisceau de courbes correspondants aux différents intervalles  $\Delta t < t_2$  considérés, comme illustré au Chapitre 4, Figure 4.18. Nous allons dans ce qui suit préciser la gamme de  $\Delta t$  considérée.

Aux temps longs, les films secondaires sont épaulés – voir par exemple Figures 4.2 et 4.3. Pour une grande valeur de  $t_2$  donnée, considérer des  $\Delta t$  trop importants introduit donc des variations supplémentaires pour  $D(h)$ , par rapport au cas où  $\Delta t$  est plus petit. Ceci est explicité Figure J.1 dans le cas d'un film de PBd-OH 1300 g/mol. On y remarque que lorsque  $\Delta t/t_2 = 92\%$ ,  $D(h)$  présente un pic très marqué autour de 1.5 nm. Nous choisissons donc de ne considérer que des valeurs de  $\Delta t/t_2 \leq 25\%$ , afin de s'affranchir de cet artefact de mesure.

### J.2 Lien entre la morphologie du film et l'allure de $D(h)$

Intéressons nous maintenant au lien entre la morphologie du film secondaire et l'allure de la courbe  $\langle D(h) \rangle$ . Les profils d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH s'étalant en présence de vapeurs d'isopropanol sont présentés Figure J.2. On remarque qu'avec le temps le raccord du film à la surface devient de plus en plus abrupte. Cela se traduit par une chute brutale du coefficient de diffusion avec l'épaisseur vers zéro. Nous considérons dans cet exemple que les valeurs de  $\langle D(h) \rangle$  sous 2.5 nm à partir du temps  $t_2 = 15$  min n'ont plus de sens, c'est pourquoi elles sont représentées en pointillés.

ANNEXE J. COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS LE FILM SECONDAIRE

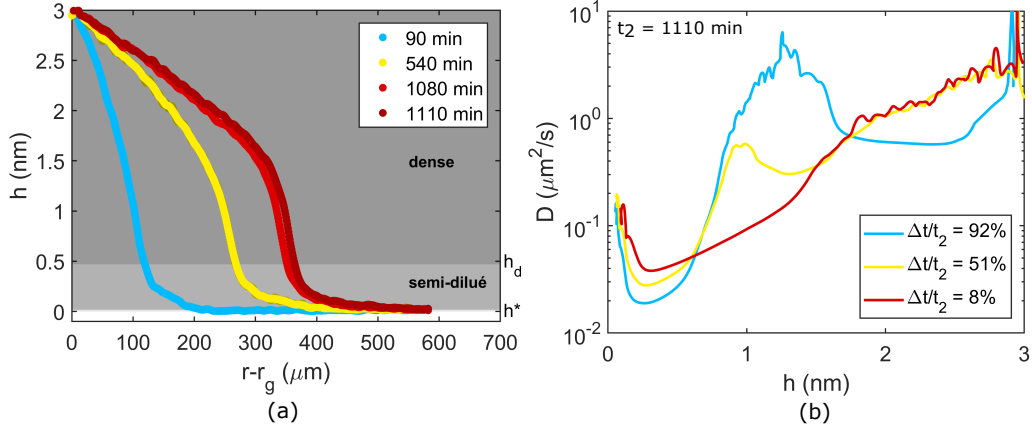


Fig. J.1 (a) Profils d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol fonction de la distance au bord de goutte  $r - r_g$  à différents temps. (b) Coefficients de diffusion  $D$  obtenus pour  $t_2 = 1110$  min et différentes valeurs de  $\Delta t$  correspondants aux profils présentés en (a). Les épaisseurs ont été moyennées sur une portion de cercle de  $10^\circ$ . L'épaisseur de silice vaut  $e_{SiO_2} = 1.9$  nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

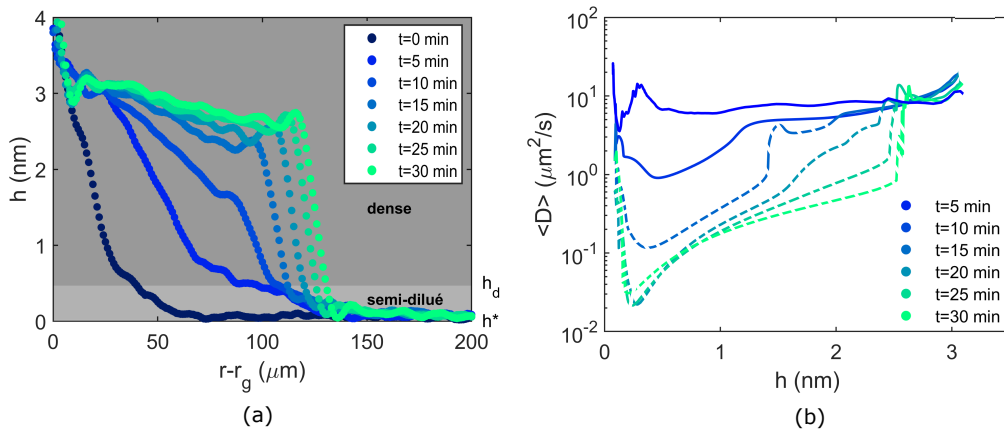


Fig. J.2 (a) Profils d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 1300 g/mol exposé à des vapeurs d'isopropanol à différents temps après le dépôt de la goutte. (b) Courbes  $\langle D(h) \rangle$  associées, avec  $\Delta t/t_2 \leq 25\%$ .  $e_{SiO_2} = 1.9$  nm et  $T = 20^\circ\text{C}$ .



### J.3 Raccord entre le film secondaire et la goutte

Le raccord entre le film secondaire et la goutte est extrêmement raide. Par conséquent, il arrive parfois aux temps courts que la pente soit trop importante pour que l'ellipsomètre la mesure correctement. C'est le cas sur l'expérience présentée Figure J.3, où on remarque que l'épaisseur maximale du film secondaire  $h_{max}$  est légèrement inférieure à  $h_2$  pour  $t_2 < 30$  min. Néanmoins, en traçant  $\langle D(h) \rangle$  en fonction de  $h/h_{max}$  on observe que la valeur du coefficient de diffusion en  $h = 0.85 \times h_{max}$  reste constante.

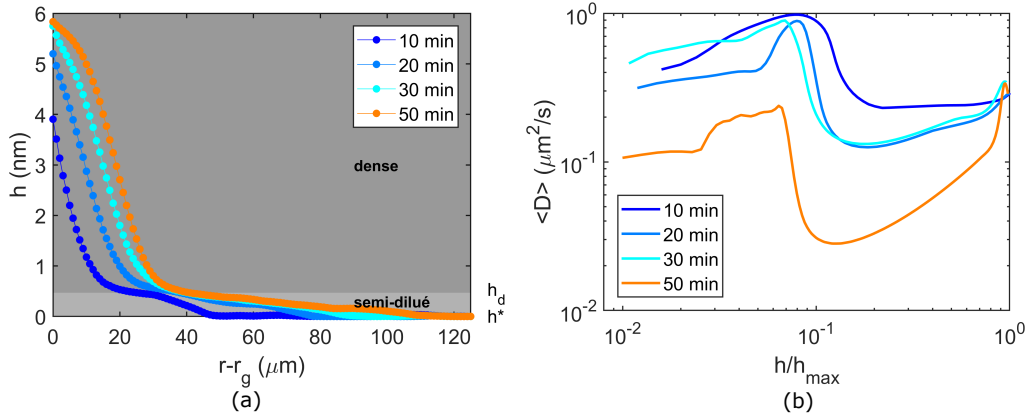


Fig. J.3 (a) Profils d'épaisseur d'un film précurseur de PBd 1,4 5390 g/mol à différents temps après le dépôt de la goutte. (b) Courbes  $\langle D(h) \rangle$  associées, avec  $\Delta t/t_2 \leq 25\%$ .  $e_{SiO_2} = 2.9$  nm,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_c = 11\%$ .

## ANNEXE J. COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS LE FILM SECONDAIRE

## Annexe K

# Film précurseur aux temps longs

### K.1 Déstabilisation du film précurseur

Comme mentionné à la Section 4.4.3, nous observons que les films précurseurs se déstabilisent aux temps longs. On remarque en effet sur la Figure K.1 l'apparition d'une texture ressemblant à de petites gouttes, signe que le film s'est déstabilisé. Notons que le film pri-

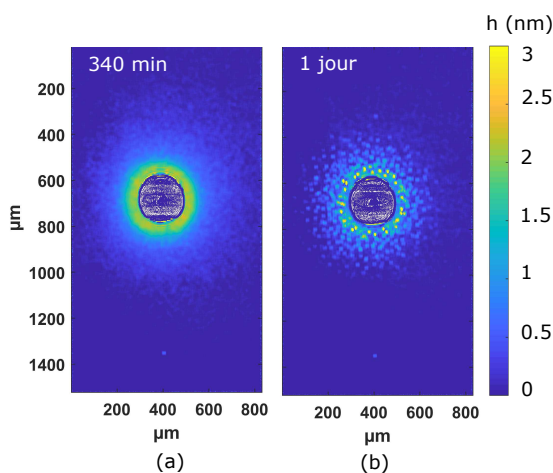


Fig. K.1 Cartographies d'épaisseur de films précurseurs de PBd 1,4 900 g/mol mesurées par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte. (a) 340 min, (b) 1 jour : le film s'est déstabilisé.  $e_{SiO_2} = 2.9$  nm,  $T = 10^\circ C$  et  $RH_v = 11\%$ .

naire semble s'être aussi déstabilisé. La déstabilisation du film secondaire est également observable sur les Figures K.2 et K.3, dans le cas de chaînes de polymère possédant un groupement terminal hydroxyle. Des digitations sont parfois visibles à l'extrémité aval du film secondaire lorsque celui-ci s'est déstabilisé. Elles sont visibles sur la Figure K.4(d).

Par ailleurs, nous avons remarqué que le phénomène de déstabilisation s'accompagne souvent d'une avancée la ligne de contact de la goutte, à l'arrêt pendant l'étalement du film précurseur – le rayon de la goutte est plus grand 56 jours après le dépôt de la goutte sur la Figure K.3(d), et la goutte n'est plus circulaire 6 jours après son dépôt sur la Figure

## ANNEXE K. FILM PRÉCURSEUR AUX TEMPS LONGS

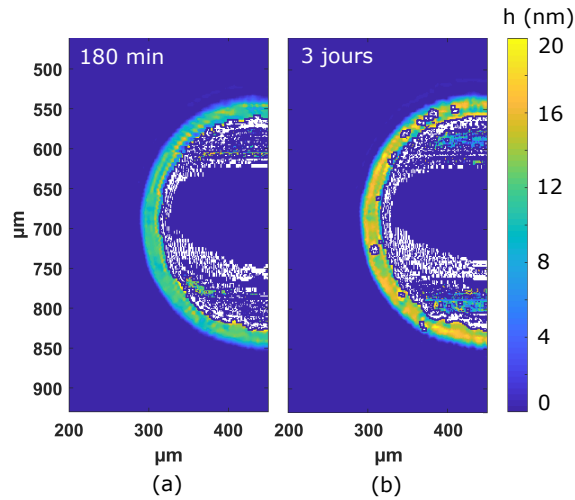


Fig. K.2 Cartographies d'épaisseur d'un film précurseur de PBD-OH 16160 g/mol mesurées par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte. (a)  $t = 180 \text{ min}$ . (b)  $t = 3 \text{ jours}$  : le film s'est déstabilisé.  $e_{\text{SiO}_2} = 1.7 \text{ nm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_v = 11\%$ .

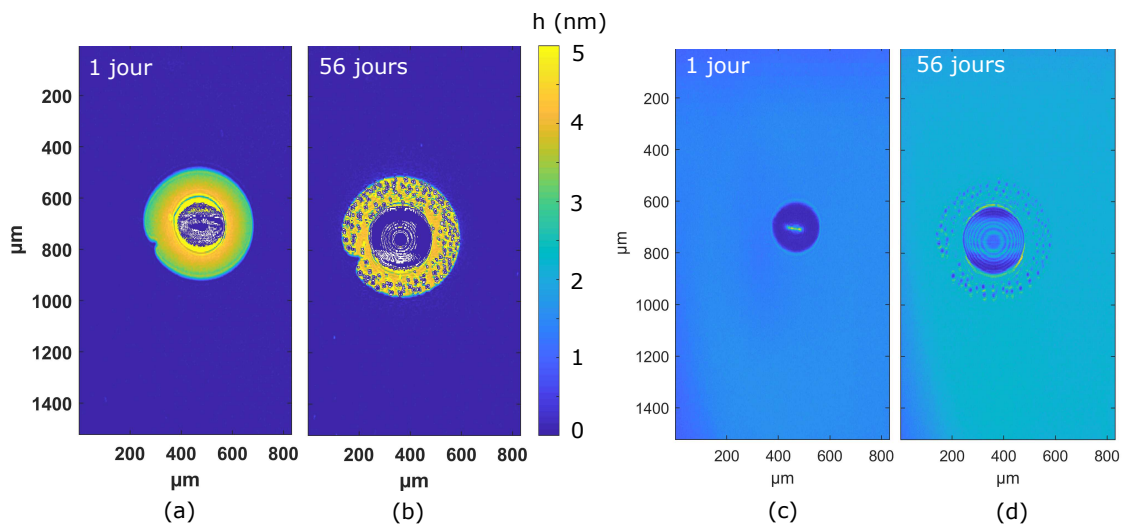


Fig. K.3 Cartographies d'épaisseur et images microscopiques polariseurs décroisés d'un film précurseur de PI-OH 4600 g/mol mesurées par ellipsométrie à différents instants après le dépôt de la goutte. (a,c)  $t = 1 \text{ jour}$ . (b,d)  $t = 56 \text{ jours}$  : le film s'est déstabilisé.  $e_{\text{SiO}_2} = 1.5 \text{ nm}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$  et  $RH_v = 11\%$ .

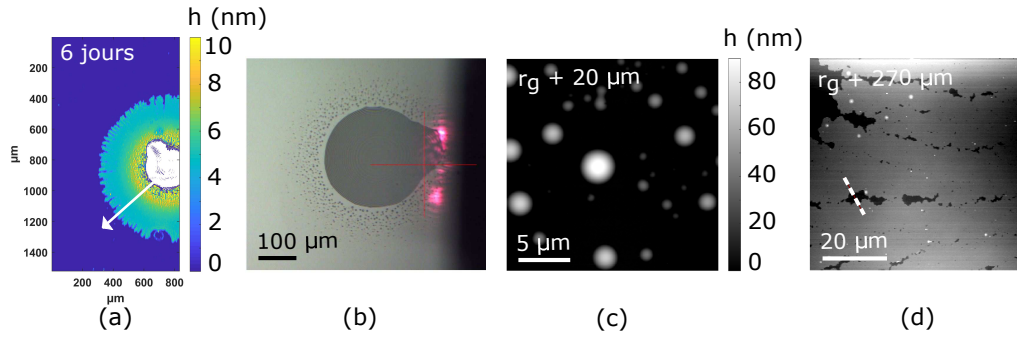


Fig. K.4 (a) Cartographie d'épaisseur d'un film précurseur d'un mélange 50 : 50 en masse de Pbd-OH 1800 et 5300 g/mol mesurée par ellipsométrie 6 jours après le dépôt de la goutte. Le film s'est déstabilisé. (b) Image de la goutte et son film précurseur prise avec la caméra de l'AFM. (c) Topographie AFM du film précurseur déstabilisé à  $r_g + 20 \mu\text{m}$ . (d) Topographie AFM du film précurseur déstabilisé au niveau des digitations, à  $r_g + 270 \mu\text{m}$ . L'épaisseur des digitations est mesurée le long de la ligne pointillée et vaut environ 6 nm. La position angulaire correspondant aux mesures AFM est indiquée par une flèche sur l'image (a).  $e_{\text{SiO}_2} = 1.7 \text{ nm}$  et  $T = 20^\circ\text{C}$ .

K.4(b).

Il faut noter qu'à partir de la longueur d'onde de travail et de l'ouverture numérique de l'objectif, il est possible de remonter à la distance minimale  $\lambda_R$  entre deux objets pour qu'ils puissent être entièrement résolus – critère de Rayleigh. On trouve  $\lambda_R \simeq 3 \mu\text{m}$ , soit environ 3 pixels. Par conséquent, la déstabilisation n'est clairement observable qu'une fois que les motifs ont atteint une taille caractéristique suffisante. Lorsque ceux-ci sont trop petits, l'analyse en champ moyen nous donne l'épaisseur effective associée à la texturation. Lorsqu'elles ont atteint une taille suffisante, les gouttelettes caractéristiques de la déstabilisation sont directement visible par microscopie – voir Figures K.3(d) et K.4(b).

Nous cherchons dans ce qui suit à comprendre pourquoi les films précurseurs se déstabilisent.

## K.2 Origine de la déstabilisation

Nous observons que la Figure K.1(b) que le film primaire s'est lui aussi déstabilisé. Comme évoqué à la Section 2.3 du Chapitre 2, les films d'épaisseurs subnanométriques peuvent être sujets à du démouillage spinodal. Cependant, les films primaires n'étant pas denses, nous écartons cette possibilité. Nous pensons que ces derniers démouillent à cause de la pollution de la surface. Nous avons en effet observé qu'au cours d'une expérience, la dynamique du film primaire ralentit, à mesure que celle-ci se pollue – voir Figure 4.18. Par ailleurs, lorsque la surface n'est pas passée à l'UV-Ozone, le film primaire ne s'étale pas – Figure 4.9.

Le cas du film secondaire semble différent. A l'équilibre le film secondaire est en forme de marche dense d'épaisseur uniforme  $h_2$ . Pour des wafers comportant une couche d'oxyde

## ANNEXE K. FILM PRÉCURSEUR AUX TEMPS LONGS

native de quelques nanomètres, les interactions de van der Waals agissant aux interfaces polymère/air et polymère/surface sont répulsives. Par conséquent elles tendent à stabiliser le film, et ne sont donc pas responsable de la déstabilisation observée.

Afin d'en savoir plus et de sonder la structure des chaînes en contact avec la surface dans la goutte et le film secondaire, nous avons mis en place le protocole suivant : nous déposons une goutte de polymère sur la surface et laissons le film secondaire s'étaler. Nous rinçons ensuite l'échantillon dans du toluène pendant un temps  $t_r$ , le séchons et observons à l'ellipsomètre l'état de la surface. Une première expérience est présentée Figure K.5. Pour regarder l'influence du temps de contact des chaînes avec la surface, nous laissons les

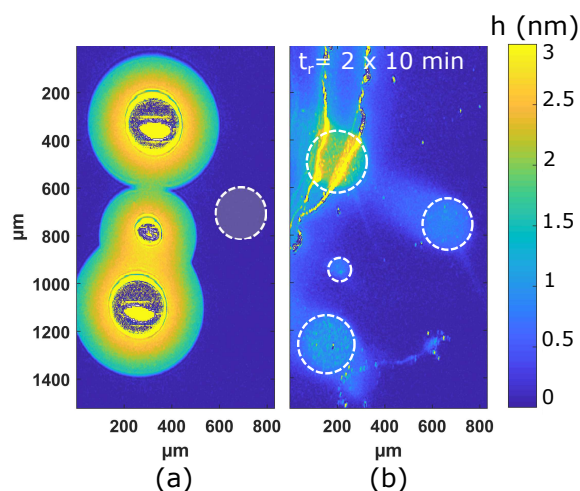


Fig. K.5 (a) Cartographie d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 900 g/mol mesurée par ellipsométrie 100 minutes après le dépôt des 3 gouttes à gauche de l'image. Juste avant le rinçage au toluène une autre goutte a été déposée, à l'endroit représenté en grisé. (b) Cartographie d'épaisseur de la même zone après deux bains de toluène de 10 min.

films s'étaler pendant 100 min, et nous déposons ensuite une goutte immédiatement avant le rinçage. On observe sur la Figure K.5(b) qu'après un rinçage dans deux bains successifs de toluène de 10 min, il persiste une couche de polymère d'environ 1 nm d'épaisseur au niveau des emplacements où les gouttes ont été déposées, peu importe le temps qu'à passé la goutte sur la surface. En revanche, il ne semble pas rester de polymère sous les films secondaires.

Afin de déterminer l'importance du temps de diffusion du solvant dans le polymère, nous reproduisons cette expérience avec un temps de rinçage bien plus court : un bain de 4 min seulement. Les résultats sont présentés Figure K.6(a) et (b). Nous mesurons à nouveau des épaisseurs autour du nanomètre aux endroits où se trouvaient les gouttes. Ensuite, nous re-rinçons la surface présentant des patches de 1 nm dans du toluène pendant 4 min. On remarque sur la Figure K.6(c) que le polymère n'a pas été solubilisé, alors qu'une goutte exposée au même solvant pendant un temps identique l'est pratiquement complètement. Nous en déduisons que lors du dépôt des gouttes sur la surface du wafer, certaines chaînes s'y adsorbent fortement à temps très court. La goutte est donc constituée

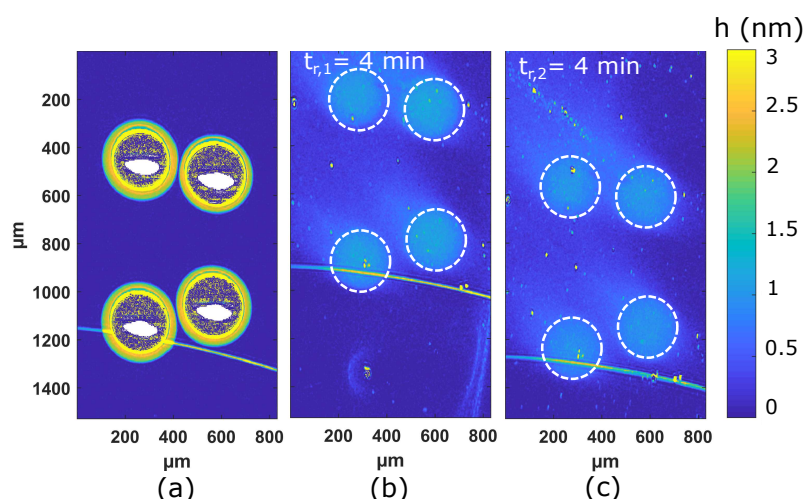


Fig. K.6 (a) Cartographie d'épaisseur d'un film précurseur de PBd-OH 900 g/mol mesurée par ellipsométrie 2 minutes après le dépôt des gouttes. (b) Cartographie d'épaisseur de la même zone après un bain de toluène de 4 min. (c) Cartographie d'épaisseur de la même zone après un second bain de toluène de 4 min.

de deux populations de chaînes : des chaînes bulk, et au contact avec la surface un ensemble de chaînes de conformation différente encrées sur le substrat. Notons que lorsque nous refaisons la même expérience avec du PDMS qui ne présente pas de film secondaire, après un rinçage de 4 min dans du toluène rien ne subsiste sur la surface. Le PDMS étant plutôt un peu moins soluble que le PBd dans le toluène, ce résultat n'est pas attribuable à un effet du solvant [12, 79].

Nous émettons l'hypothèse que les chaînes du film secondaire sont solubilisées à la différence de celles sous la goutte car elles sont en mouvement sur la surface, et n'ont de ce fait pas pu s'y adsorber fortement. En revanche, lorsque le film secondaire atteint son état d'équilibre, il n'avance plus. Nous pensons que sa déstabilisation est associée à une restructuration progressive des chaînes : certaines s'adsorbent fortement sur la surface et forment un tapis. Les autres chaînes ont du mal à pénétrer cette couche, et cela rend le mouillage défavorable à cette interface polymère/polymère à cause d'une répulsion entropique. En conséquence, le film démouille, et c'est pour cela que nous observons à temps longs des motifs caractéristiques du démouillage.

Reproduire ces expériences de rinçage à temps très longs après le dépôt de la goutte permettrait de vérifier la présence d'une couche encrée sur la surface sous le film secondaire à l'arrêt, et ainsi valider notre hypothèse. Néanmoins, cette hypothèse est cohérente avec les travaux de Jiang *et al.* sur le démouillage des films de polystyrène déposés par induction centrifuge [70]. Ils montrent en effet qu'en rinçant leurs wafers après dépôt, une couche adsorbée de PS persiste sur la surface, et ils démontrent qu'elle est responsable de la déstabilisation de leurs films.

ANNEXE K. FILM PRÉCURSEUR AUX TEMPS LONGS



# Bibliographie

- [1] T. ALA-NISSILA, S. HERMINGHAUS, T. HJELT & P. LEIDERER ; «Diffusive spreading of chainlike molecules on surfaces» ; *Physical Review Letters* **76**, p. 4003–4006 (1996). ISSN 00396028. 17
- [2] U. ALBRECHT, O. ACHIM & P. LEIDERER ; «Two-Dimensional Liquid Polymer Diffusion : Experiment and Simulation» ; *PRL* **68**, p. 3192–3196 (1992). ISSN 15441709. 17, 36, 45
- [3] U. ALBRECHT, A. OTTO & P. LEIDERER ; «Diffusive two-dimensional spreading of a polymer» ; *Surface Science* **283**, p. 383–386 (1993). ISSN 00396028. 17
- [4] D. AMBROSE & I. J. LAWRENSEN ; «The vapour pressure of water» ; *J. Chem. Thermodynamics* **4**, p. 755–761 (1972). 119
- [5] D. B. ASAY & S. H. KIM ; «Evolution of the Adsorbed Water Layer Structure on Silicon Oxide at Room Temperature» ; *J. Phys. Chem. B* **109**, p. 16 760–16 763 (2005). 106
- [6] D. ASPNES ; «Local-field effects and effective-medium theory : a microscopic perspective» ; *American Journal of Physics* **50**, p. 704–708 (1982). ISSN 0003-6935 ; **1101.3775**. 41
- [7] M. AUBOUY, G. H. FREDERICKSON, P. PINCUS & E. RAPHAEL ; «End-Tethered Chains in Polymeric Matrices» ; *Macromolecules* **28**, p. 2979–2981 (1995). 109
- [8] D. AUSSERRÉ, A. M. PICARD & L. LÉGER ; «Existence and role of the precursor film in the spreading of polymer liquids» ; *Physical Review Letters* **57**, p. 2671–2674 (1986). ISSN 00319007. 15
- [9] R. AZZAM & N. BASHARA ; *Ellipsometry and polarized light* (Elsevier, Amsterdam) (1978). 31, 127
- [10] J. BANDRUP, E. IMMERGUT & E. A. GRULKE ; *Polymer Handbook 4th Ed* (John Wiley and Sons) (1999). 30, 125

## BIBLIOGRAPHIE

- [11] D. H. BANGHAM & Z. SAWERIS ; «The behaviour of liquid drops and adsorbed films at cleavage surfaces of mica» ; Transactions of the Faraday Society **34**, p. 554–570 (1938). 15
- [12] A. F. BARTON ; *Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters* (CRC Press) (1990). 159
- [13] W. D. BASCOM, R. L. COTTINGTON & C. R. SINGLETERRY ; «Dynamic Surface Phenomena in the Spontaneous Spreading of Oils on Solids» ; Advances in Chemistry p. 355–379 (1964). 15
- [14] D. BEAGLEHOLE ; «Profiles of the precursor of spreading drops of siloxane oil on glass, fused silica, and mica» ; *Journal of Physical Chemistry* **93**, p. 893–899 (1989). ISSN 00223654. 15
- [15] M. BENZAQUEN, P. FOWLER, L. JUBIN, T. SALEZ, K. DALNOKI-VERESS & E. RAPHAËL ; «Soft Matter» ; *Soft Matter* **10**, p. 8608–8614 (2014). 92
- [16] H. BODIGUEL & C. FRETIGNY ; «Reduced Viscosity in Thin Polymer Films» ; *PRL* (2014). 63, 92
- [17] E. G. BORTCHAGOVSKY, A. DEJNEKA, L. JASTRABIK, V. Z. LOZOVSKI & T. O. MISHAKOVA ; «Deficiency of Standard Effective-Medium Approximation for Ellipsometry of Layers of Nanoparticles» ; *Journal of Nanomaterials* (2015). 41
- [18] F. BROCHARD & P. DE GENNES ; «Spreading laws for liquid polymer droplets : interpretation of the « foot » » ; *Journal de Physique Lettres* **45**, p. 597–602 (1984). ISSN 0302-072X. 11, 20, 21, 91, 92, 93, 110
- [19] F. BROCHARD-WYART, J.-M. MEGLIO, D. QUÉRÉ & P.-G. DE GENNES ; «Spreading of Nonvolatile Liquids in a Continuum Picture» ; *Langmuir* **7**, p. 335–338 (1991). 7, 8, 9, 16, 20, 21, 24, 110, 111, 112
- [20] H. R. BROWN & T. P. RUSSELL ; «Entanglements at Polymer Surfaces and Interfaces» ; *Macromolecules* **29**, p. 798–800 (1996). 19, 63, 92, 104
- [21] R. BRUINSMA ; «Slow Spreading of Polymer Melts» ; *Macromolecules* **23**, p. 276–280 (1990). ISSN 15205835. 11, 12, 19, 110
- [22] S. F. BURLATSKY, A. M. CAZABAT, M. MOREAU, G. OSHANIN & S. VILLETTE ; *Spreading of molecularly thin wetting films on solid interfaces* (2000) ; [9607143v1](#). 12, 59
- [23] S. F. BURLATSKY, G. OSHANIN, A. M. CAZABAT & M. MOREAU ; «Microscopic model of upward creep of an ultrathin wetting film» ; *Physical Review Letters* **76**, p. 86–89 (1996). ISSN 10797114. 12, 59

- [24] S. F. BURLATSKY, G. OSHANIN, A. M. CAZABAT, M. MOREAU & W. P. REINHARDT ; «Spreading of a thin wetting film : Microscopic approach» ; *Physical Review E* **54**, p. 3832–3845 (1996). ISSN 1063651X. 12, 59
- [25] A. M. CAZABAT, N. FRAYSSE & F. HESLOT ; «Thin wetting films» ; *Colloids and Surfaces* **52**, p. 1–8 (1991). ISSN 01666622. 14, 15, 16, 50
- [26] A. M. CAZABAT, N. FRAYSSE, F. HESLOT & P. CARLES ; «Spreading at the microscopic scale» ; *Journal of Physical Chemistry* **94**, p. 7581–7585 (1990). ISSN 00223654. 14, 50
- [27] A. M. CAZABAT, N. FRAYSSE, F. HESLOT, P. LEVINSON, J. MARSH, F. TIBERG & M. P. VALIGNAT ; «"Pancakes"» ; *Advances in Colloid and Interface Science* **48**, p. 1–17 (1994). 16
- [28] S.-S. CHOI & I.-s. KIM ; «Filler – polymer interactions in filled polybutadiene compounds» ; *European Polymer Journal* **38**, p. 1265–1269 (2002). 64
- [29] N. V. CHURAEV & V. M. STAROV ; «The Shape of the Transition Zone between a Thin Film and Bulk Liquid and the Line Tension» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **89** (1982). 12, 91, 92, 93
- [30] R. H. COLBY, L. J. FETTERS & W. W. GRAESSLEY ; «Melt Viscosity-Molecular Weight Relationship for Linear Polymers» ; *Macromolecules* **20**, p. 2226–2237 (1987). ISSN 15205835. 121
- [31] S. L. CORMIER, J. D. MCGRAW, T. SALEZ, E. RAPHAËL & K. DALNOKI-VERESS ; «Beyond tanner’s law : Crossover between spreading regimes of a viscous droplet on an identical film» ; *Physical Review Letters* **109**, p. 1–5 (2012). ISSN 00319007. 92
- [32] P. M. COTTS ; «Solution Properties of a Group of Perfluoropolyethers : Comparison of Unperturbed Dimensions» ; *Macromolecules* **27**, p. 6487–6491 (1994). 91
- [33] R. COX ; «The dynamics of the spreading of liquids on a solid surface. Part 1. Viscous flow» ; *J. Fluid. Mech.* **168**, p. 169–194 (1986). 5
- [34] U. D’ORTONA, J. DE CONINCK, J. KOPLIK & J. R. BANAVAR ; «Terraced spreading mechanisms for chain molecules» ; *Physical Review E - Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics* **53**, p. 562–569 (1996). ISSN 1063651X. 12, 59
- [35] J. DAILLANT, J. J. BENATTAR, L. BOSIO & L. LEGER ; «Final stages of spreading of polymer droplets on smooth solid surfaces» ; *Epl* **6**, p. 431–436 (1988). ISSN 12864854. 15, 16, 36, 45

## BIBLIOGRAPHIE

- [36] J. DAILLANT, J. J. BENATTAR & L. LEGER ; «Ultrathin films in wetting evidenced by x-ray reflectivity» ; *Physical Review A* **41**, p. 1963–1977 (1990). ISSN 10502947. 15, 16
- [37] J. DAILLANT & M. ALBA ; «High-resolution x-ray scattering measurements : I . Surfaces» ; Reports on Progress in Physics **63**, p. 1725–1777 (2000). 15
- [38] P. G. DE GENNES ; «Statics and dynamics» ; *Reviews of Modern Physics* **57**, p. 827 (1985). 7
- [39] P. DE GENNES ; «Conformations of Polymers Attached to Interface» ; *Macromolecules* **13**, p. 1069–1075 (1980). 109
- [40] P. DE GENNES ; «Interactions entre deux plaques via un polymère fondu» ; C. R. Acad. Sci. Paris **305**, p. 1181–1184 (1987). 109
- [41] P. DE GENNES & A. CAZABAT ; «Etallement d’une goutte stratifiée incompressible» ; C. R. Acad. Sci. Paris **310**, p. 1601–1606 (1990). 16
- [42] P.-G. DE GENNES, F. BROCHARD-WYART & D. QUÉRÉ ; *Gouttes, bulles, perles et ondes* ; belin édition (2005). 3, 5, 7, 62, 92, 111
- [43] S. DE & J. WHITE ; *Rubber Technologist’s Handbook* (Rapra Technology Limited) (2001) ; ISBN 1859572626. 1
- [44] Y. DING, V. N. NOVIKOV, A. P. SOKOLOV, A. CAILLIAUX, C. DALLE-FERRIER, C. ALBA-SIMIONESCO & B. FRICK ; «Influence of Molecular Weight on Fast Dynamics and Fragility of Polymers» ; *Macromolecules* **37**, p. 9264–9272 (2004). 74, 76
- [45] J. DUDA, Y. NI & J. VRENTAS ; «An Equation Relating Self-Diffusion and Mutual Diffusion Coefficients in Polymer-Solvent Systems» ; *Macromolecules* **12**, p. 459–462 (1979). 62
- [46] L. ESIBOV, D. SARKISOV, U.-S. JENG, M. L. CROW & A. STEYERL ; «Dynamics of pseudo-partial wetting studied by neutron reflectometry» ; *Physica B : Condensed matter* **241-243**, p. 1077–1079 (1998). 21, 89, 111
- [47] L. J. FETTERS, D. J. LOHSE, D. RICHTER, T. A. WITTEN & A. ZIRKEL ; «Connection between Polymer Molecular Weight, Density, Chain Dimensions, and Melt Viscoelastic Properties» ; *Macromolecules* **27**, p. 4639–4647 (1994). 63
- [48] L. J. FETTERS, D. J. LOHSE & W. W. GRAESSLEY ; «Chain Dimensions and Entanglement Spacings in Dense Macromolecular Systems» ; *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics* p. 1023–1033 (1998). 30, 61, 62, 63, 65, 68, 70, 95, 96

- [49] G. FLEISCHER & M. APPEL ; «Chain Length and Temperature Dependence of the Self-Diffusion of Polyisoprene and Polybutadiene in the Melt» ; *Macromolecules* **28**, p. 7281–7283 (1995). ISSN 15205835. 63
- [50] R. FONDECAVE & F. BROCHARD-WYART ; «Polymers as Dewetting Agents» ; *Macromolecules* **31**, p. 9305–9315 (1998). 93
- [51] N. FRAYSSE, M. P. VALIGNAT, A. M. CAZABAT, F. HESLOT & P. LEVINSON ; «The Spreading of Layered Microdroplets» ; (1993). 14, 16, 17, 50
- [52] H. FUJIWARA ; *Spectroscopic ellipsometry* (John Wiley and Sons) (2007) ; ISBN 9780470016084. 31, 127, 128
- [53] N. GARCIA & J. BARRAT ; «Entanglement reduction induced by geometrical confinement in polymer thin films» ; *Macromolecules* **51**, p. 9850–9860 (2018) [arXiv: 1809.03831v1](https://arxiv.org/abs/1809.03831v1). 63, 92, 104
- [54] C. GAY ; «Wetting of a Polymer Brush by a Chemically Identical Polymer Melt» ; *Macromolecules* **30**, p. 5939–5943 (1997). 109
- [55] E. GLYNOS, B. FRIEBERG & P. F. GREEN ; «Wetting of a multiarm star-shaped molecule» ; *Physical Review Letters* **107**, p. 1–5 (2011). ISSN 00319007. 22, 36
- [56] S. GOOSSENS, D. SEVENO, R. RIOBOO, A. VAILLANT, J. CONTI & J. DE CONINCK ; «Can We Predict the Spreading of a Two-Liquid System from the Spreading of the Corresponding Liquid-Air Systems?» ; *Langmuir* **27**, p. 9866–9872 (2011). 13
- [57] M. A. GREEN & M. J. KEEVERS ; «Optical properties of intrinsic silicon at 300 K» ; *Progress in Photovoltaics* **3**, p. 189–192 (1995). ISSN 1062-7995. 30, 125
- [58] A. GUILLERMO & J. COHEN-ADDAD ; «Quantitative nuclear magnetic resonance characterization of long-range chain dynamics : Polybutadiene , polyethylene- oxide solution» ; *The Journal of Chemical Physics* **3141** (2002). 63, 64, 101, 102, 104, 107
- [59] M. HAATAJA, J. A. NIEMINEN & T. ALA-NISSILA ; «Dynamics of the spreading of chainlike molecules with asymmetric surface interactions» ; *Physical Review E* **53**, p. 5111–5122 (1996). ISSN 1063651X. 12, 59
- [60] W. B. HARDY ; «The Spreading of Fluids on Glass» ; *Phil. Mag.* **38**, p. 49–55 (1919). 2, 14
- [61] S. HERMINGHAUS, U. SIGEL, U. ALBRECHT & P. LEIDERER ; «Molecular effects in ultra-thin liquid film spreading dynamics» ; dans «Short and long chains at interfaces : proceedings of the XXXth Rencontres de Moriond, Villars sur Ollon, Switzerland», p. 295–301 (1995). 16

## BIBLIOGRAPHIE

- [62] F. HESLOT, A. M. CAZABAT & N. FRAYSSE ; «Diffusion-controlled wetting films» ; *Journal of Physics: Condensed Matter* **1**, p. 5793–5798 (1989). ISSN 09538984. 15, 16, 36, 45
- [63] F. HESLOT, A. M. CAZABAT & P. LEVINSON ; «Dynamics of wetting of tiny drops : Ellipsometric study of the late stages of spreading» ; *Physical Review Letters* **62**, p. 1286–1289 (1989). ISSN 00319007. 15, 16
- [64] F. HESLOT, A. CAZABAT, N. FRAYSSE & P. LEVINSON. ; «Experiments on spreading droplets and thin films» ; *Advances in Colloid and Interface Science* **39**, p. 129–145 (1992). 16, 18, 21, 89, 111
- [65] F. HESLOT, A. M. CAZABAT, P. LEVINSON & N. FRAYSSE ; «Experiments on wetting on the scale of nanometers : influence of the surface energy» ; *PRL* **65**, p. 599–602 (1990). 16
- [66] F. HESLOT, N. FRAYSSE & A. M. CAZABAT ; «Molecular layering in the spreading of wetting liquid drops» ; *Nature* **338**, p. 640–642 (1989). 16, 17
- [67] R. G. HORN & J. N. ISRAELACHVILI ; «Molecular Organization and Viscosity of a Thin Film of Molten Polymer between Two Surfaces As Probed by Force Measurements» ; *Macromolecules* **21**, p. 2836–2841 (1988). 109
- [68] R. E. ISELE-HOLDER & A. E. ISMAIL ; «Classification of precursors in nanoscale droplets» ; *Physical Review E* **93**, p. 1–8 (2016). ISSN 24700053. 12, 59
- [69] J. N. ISRAELACHVILI ; *Intermolecular and Surface Forces* ; new york a édition (1992). 5, 6, 122, 124, 125
- [70] N. JIANG, J. WANG, X. DI, J. CHEUNG, W. ZENG, M. K. ENDOH, T. KOGA & S. K. SATIJA ; «Nanoscale adsorbed structures as a robust approach for tailoring polymer film stability» ; *Soft Matter* **12**, p. 1801–1809 (2016). ISSN 17446848. 22, 23, 24, 36, 111, 159
- [71] J. JOANNY & P.-G. DE GENNES ; «Upward creep of a wetting fluid : a scaling analysis» ; *Journal de Physique* **47**, p. 121–127 (1986). ISSN 0302-0738. 9, 10, 14, 16, 20, 21, 49
- [72] A. JOHNER, K. SHIN & S. OBUKHOV ; «Nanofluidity of a polymer melt : Breakdown of Poiseuille ' s flow model» ; *EPL* **91** (2010). 12, 110
- [73] T. KERLE, R. YERUSHALMI-ROZEN & J. KLEIN ; «Wetting and Autophobicity of a Polymer Melt on a Network of Itself» ; *Macromolecules* **31**, p. 422–429 (1998). 23
- [74] T. KOGA, N. JIANG, P. GIN, M. K. ENDOH, S. NARAYANAN, L. B. LURIO & S. K. SINHA ; «Impact of an Irreversibly Adsorbed Layer on Local Viscosity of Nanoconfined Polymer Melts» ; *PRL* **107**, p. 1–5 (2011). 92

- [75] T. KOGA, C. LI, M. K. ENDOH, J. KOO, M. RAFAILOVICH, S. NARAYANAN, D. R. LEE, L. B. LURIO & S. K. SINHA ; «Reduced Viscosity of the Free Surface in Entangled Polymer Melt Films» ; *PRL* **104** (2010).
- [76] S. K. KUMAR, M. VACATELLO & D. Y. YOON ; «Off-lattice Monte Carlo simulations of polymer melts confined between two plates» ; *The Journal of Chemical Physics* **89**, p. 5206–5215 (1988). 109
- [77] F. LANGE, P. JUDEINSTEIN, C. FRANZ, B. HARTMANN-AZANZA, S. OK, M. STEINHART & K. SAALWA ; «Large-Scale Diffusion of Entangled Polymers along Nanochannels» ; *ACS Macro Letters* p. 5–9 (2015). 63, 64, 101, 102, 104, 107
- [78] J. LEBLANC ; *Filled Polymers : science and industrial applications* (CRC Press) (2009) ; ISBN 9781439800423. 1
- [79] J. N. LEE, C. PARK & G. M. WHITESIDES ; «Solvent Compatibility of Poly ( dimethylsiloxane ) -Based Microfluidic Devices» ; *Anal. Chem.* **75**, p. 6544–6554 (2003). 159
- [80] N.-K. LEE, D. DIDDENS, H. MEYER & A. JOHNER ; «Local Chain Segregation and Entanglements in a Confined Polymer Melt» ; *PRL* **067802**, p. 1–5 (2017). 19, 63, 92, 104, 105
- [81] N.-K. LEE & A. JOHNER ; «Grand-canonical polymers under confinement : dense solutions» ; *J. Chem. Phys.* **150** (2019). 109
- [82] L. LEGER, M. ERMAN, A. M. GUINET-PICARD, D. AUSSERRE & C. STRAZIELLE ; «Precursor film profiles of spreading liquid drops» ; *Physical Review Letters* **60**, p. 2390–2393 (1988). ISSN 00319007. 15
- [83] A. P. LEGRAND, N. LECOMTE, A. VIDAL, B. HAIDAR & E. PAPIRER ; «Application of NMR Spectroscopy to the Characterization of Elastomer / Filler Interactions» ; *Journal of Applied Polymer Science* **46**, p. 2223–2232 (1999). 64
- [84] J. LEKNER ; «Second-order ellipsometric, coefficients» ; *Physica A* p. 506–520 (1982). 36
- [85] C. LIU, E. BONACCURSO, M. SOKULER, K. A. GÜNTER & H. J. BUTT ; «Dynamic wetting of polyisoprene melts : Influence of the end group» ; *Langmuir* **26**, p. 2544–2549 (2010). ISSN 07437463. 29
- [86] G. LUENGO, F.-j. SCHMITT, R. HILL & J. ISRAELACHVILI ; «Thin Film Rheology and Tribology of Confined Polymer Melts : Contrasts with Bulk Properties» ; *Macromolecules* **30**, p. 2482–2494 (1997).

## BIBLIOGRAPHIE

- [87] J. H. MAAS, G. J. FLEER, F. A. M. LEERMAKERS & M. A. COHEN STUART; «Wetting of a polymer brush by a chemically identical polymer melt : Phase diagram and film stability»; *Langmuir* **18**, p. 8871–8880 (2002). ISSN 07437463. 109
- [88] C. M. MATE; «Anomalous diffusion kinetics of the precursor film that spreads from polymer droplets»; *Langmuir* **28**, p. 16 821–16 827 (2012). ISSN 07437463. 15, 17
- [89] R. MEIER, A. HERRMANN, B. KRESSE, A. F. PRIVALOV, D. KRUK, F. FUJARA & E. ROSSLER; «Long-Time Diffusion in Polymer Melts Revealed by 1 H NMR Relaxometry»; *ACS Macro Letters* p. 0–3 (2013). 63, 64, 101, 102, 104, 107
- [90] B. G. MIN, J. W. CHOI, H. R. BROWN & D. Y. YOON; «Spreading characteristics of thin liquid films of PFPE on solid surfaces.»; *Tribology Letters* **1**, p. 225–232 (1995). 15, 17, 19, 89, 91
- [91] J. MOON, S. GAROFF, P. WYNBLATT & R. SUTER; «Pseudopartial Wetting and Precursor Film Growth in Immiscible Metal Systems»; *Langmuir* **20**, p. 402–408 (2004). ISSN 07437463. 22
- [92] J. MOON, J. LOWEKAMP, P. WYNBLATT, S. GAROFF & R. M. SUTER; «Effects of concentration dependent diffusivity on the growth of precursing films of Pb on Cu (1 1 1)»; *Surface Science* **488**, p. 73–82 (2001). 22, 23
- [93] J. MOON, J. YOON, P. WYNBLATT, S. GAROFF & R. M. SUTER; «Simulation of spreading of precursing Ag films on Ni(1 0 0)»; *Computational Materials Science* **25**, p. 503–509 (2002). ISSN 09270256. 12, 51, 59
- [94] H. MOURI & K. AKUTAGAWA; «Improved tire wet traction through the use of mineral fillers»; *Rubber Chemistry and T* p. 960–968 (1999). 1
- [95] M. MÜLLER, L. G. MACDOWELL, P. MÜLLER-BUSCHBAUM, O. WUNNIKE & M. STAMM; «Nano-dewetting : Interplay between van der Waals- and short-ranged interactions»; *Journal of Chemical Physics* **115**, p. 9960–9969 (2001). ISSN 00219606. 22, 36, 112
- [96] P. MÜLLER-BUSCHBAUM, P. VANHOORNE, V. SCHEUMANN & M. STAMM; «Observation of nano-dewetting structures Observation of nano-dewetting structures»; *Europhysics Letters* **40**, p. 655–660 (1997). 22, 23, 36, 37, 111
- [97] P. MÜLLER-BUSCHBAUM, E. BAUER, O. WUNNICKE & M. STAMM; «The control of thin film morphology by the interplay of dewetting, phase separation and microphase separation»; *Journal of Physics Condensed Matter* **17** (2005). ISSN 09538984. 22, 23, 36, 37, 111
- [98] V. J. NOVOTNY; «Migration of liquid polymers on solid surfaces»; *The Journal of Chemical Physics* **92**, p. 3189–3196 (1990). ISSN 00219606. 15, 17, 51, 60



- [99] T. M. O'CONNOR, Y. R. BACK, M. S. JHON, B. G. MIN, D. Y. YOON & T. E. KARIS ; «Surface diffusion of thin perfluoropolyalkylether films» ; *Journal of Applied Physics* **79**, p. 5788 (1996). ISSN 00218979. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/79/8/10.1063/1.362189>. 15, 19, 89
- [100] T. M. O'CONNOR, M. S. JHON, C. L. BAUER, B. G. MIN, D. Y. YOON & T. E. KARIS ; «Surface diffusion and flow activation energies of perfluoropolyalkylether» ; *Tribology Letters* **1**, p. 219–223 (1995). ISSN 10238883. 15, 17, 19, 60, 89
- [101] G. OSHANIN, J. DE CONINCK, A. M. CAZABAT & M. MOREAU ; «Dewetting, partial wetting, and spreading of a two-dimensional monolayer on solid surface» ; *Physical Review E* **58**, p. R20–R23 (1998). ISSN 1063651X. 12, 59
- [102] G. OSHANIN, J. DE CONINCK, A. M. CAZABAT & M. MOREAU ; «Microscopic model for spreading of a two-dimensional monolayer» ; *Journal of Molecular Liquids* **76**, p. 195–219 (1998). ISSN 01677322 ; [9804271v1](#). 12, 59
- [103] S. S. PATEL & M. TIRRELL ; «Measurement of forces between surfaces in polymer fluids» ; *Annu. Rev. Phys. Chem* **40**, p. 597–635 (1989). 109
- [104] M. N. POPESCU & S. DIETRICH ; «Model for spreading of liquid monolayers» ; *Physical Review E* **69**, p. 19 (2004). ISSN 1063651X. 12, 13, 14, 20, 59, 60
- [105] M. N. POPESCU, G. OSHANIN, S. DIETRICH & A. M. CAZABAT ; «Precursor films in wetting phenomena» ; *Journal of Physics Condensed Matter* **24**, p. 1–51 (2012). ISSN 09538984 ; [1205.1541](#). 9, 12, 15, 36, 45, 59
- [106] B. POTTIER, G. DUCOURET, C. FRÉTIGNY, F. LEQUEUX & L. TALINI ; «High bandwidth linear viscoelastic properties of complex fluids from the measurement of their free surface fluctuations» ; *Soft Matter* **7**, p. 7843–7850 (2011). ISSN 17446848. 30, 122, 124
- [107] G. REITER ; «Dewetting of thin polymer films» ; *Physical Review Letters* **68**, p. 75–78 (1992). ISSN 12928941 ; [0502228](#). 22, 36
- [108] G. REITER ; «Unstable Thin Polymer Films : Rupture and Dewetting Processes» ; *Langmuir* **9**, p. 1344–1351 (1993). ISSN 15205827. 22, 36
- [109] G. REITER ; «Dewetting of highly elastic thin polymer films» ; *Physical Review Letters* **87**, p. 186 101–1–186 101–4 (2001). ISSN 10797114. 22, 36
- [110] G. REITER, P. AUROY & L. AUVRAY ; «Instabilities of Thin Polymer Films on Layers of Chemically Identical Grafted Molecules» ; *Macromolecules* **29**, p. 2150–2157 (1996). 23

## BIBLIOGRAPHIE

- [111] G. REITER & R. KHANNA ; «Kinetics of Autophobic Dewetting of Polymer Films» ; *Langmuir* p. 6351–6357 (2000). 23
- [112] C. M. ROLAND & R. CASALINI ; «Temperature dependence of local segmental motion in polystyrene and its variation with molecular weight» ; *Journal of C* **119**, p. 1838–1842 (2003). 74
- [113] M. RUBINSTEIN & R. H. COLBY ; *Polymer Physics* (New York : Oxford University Press) (2003). 11, 14, 30, 50, 58, 60, 61, 62, 63, 65, 68, 70, 74, 95, 96, 103, 104, 122, 124
- [114] R. SARFATI & D. K. SCHWARTZ ; «Temporally Anticorrelated Subdiffusion in Water Nanofilms on Silica Suggests Near-Surface Viscoelasticity» ; *ACS nano* **14**, p. 3041–3047 (2020) [arXiv:2001.06072v1](https://arxiv.org/abs/2001.06072v1). 106
- [115] A. M. SCHRADER, J. I. MONROE, R. SHEIL, H. A. DOBBS, T. J. KELLER, Y. LI, S. JAIN, M. SCOTT SHELL, J. N. ISRAELACHVILI & H. SONGI ; «Surface chemical heterogeneity modulates silica surface hydration» ; *PNAS* p. 1–6 (2018).
- [116] C. SCHUNE, M. YONGER, B. BRESSON, C. FRETIGNY, L. GUY, T. CHAUSSÉE, F. LEQUEUX, H. MONTES & E. VERNEUIL ; «Combining Ellipsometry and AFM to Probe Subnanometric Precursor Film Dynamics of Polystyrene Melts» ; *Langmuir* **35**, p. 7727–7734 (2019). ISSN 15205827. 36
- [117] C. SCHUNE, M. YONGER, M. HANAFI, J. THIEL, L. GUY, T. CHAUSSE, F. LEQUEUX, H. MONTES & E. VERNEUIL ; «Rouse 2D Diffusion of Polymer Chains in Low Density Precursor Films of Polybutadiene Melts» ; *ACS Macro Letters* **9**, p. 843–848 (2020). 62, 66
- [118] R. SEEMANN, S. HERMINGHAUS & K. JACOBS ; «Dewetting patterns and molecular forces : A reconciliation» ; *Physical Review Letters* **86**, p. 5534–5537 (2001). ISSN 00319007. 7, 22, 23, 36, 37, 111, 112
- [119] R. SEEMANN, S. HERMINGHAUS, C. NETO, S. SCHLAGOWSKI, D. PODZIMEK, R. KONRAD, H. MANTZ & K. JACOBS ; «Dynamics and structure formation in thin polymer melt films» ; *Journal of Physics Condensed Matter* **17** (2005). ISSN 09538984. 22, 36
- [120] A. N. SEMENOV & A. JOHNER ; «Theoretical notes on dense polymers in two dimensions» ; *European Physical Journal E* **480**, p. 469–480 (2004). 48
- [121] J. SEO & L. P. LEE ; «Fluorescence amplification by self-aligned integrated microfluidic optical system» ; *Transducers 2003* **2**, p. 1136–1139 (2003). 30, 125

- [122] L. SI, M. V. MASSA, K. DALNOKI-VERESS, H. R. BROWN & R. A. L. JONES ; «Chain Entanglement in Thin Freestanding Polymer Films» ; *PRL* **127801**, p. 1–4 (2005). 63, 92
- [123] A. SILBERBERG ; «Distribution of Conformations and Chain Ends near the Surface of a Melt of Linear Flexible Macromolecules» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **90** (1982). 19, 63, 92, 104
- [124] A. SILBERBERG ; «Distribution of Segments near the Surface of a Melt of Linear Flexible Macromolecules : Effect on Surface Tension» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **125** (1988). 19, 63, 92, 104
- [125] P. SILBERZAN ; *Etalement de polymères liquides : une étude expérimentale sur surfaces solides de haute énergie et sur surfaces chimiquement modifiées* ; Thèse de doctorat ; Paris 6 (1990). 28
- [126] P. SILBERZAN & L. LÉGER ; «Evidence for a new spreading regime between partial and total wetting» ; *Physical Review Letters* **66**, p. 185–188 (1991). ISSN 00319007. 18, 21, 89, 111
- [127] P. SILBERZAN & L. LÉGER ; «Spreading of High Molecular Weight Polymer Melts High-Energy Surfaces» ; *Macromolecules* **25**, p. 1267–1271 (1992). 19, 90, 91, 111
- [128] P. SILBERZAN & L. LÉGER ; «Etalement de microgouttes de polymères sur surfaces solides de haute énergie» ; *C. R. Acad. Sci. Paris* **312**, p. 1089–1094 (1991). 19
- [129] A. L. SUMNER, E. J. MENKE, Y. DUBOWSKI, J. T. NEWBERG, R. M. PENNER, J. C. HEMMINGER, L. M. WINGEN & B. J. FINLAYSON-PITTS ; «The nature of water on surfaces of laboratory systems and implications for heterogeneous chemistry in the troposphere» ; *PCCP* **6**, p. 604–613 (2004). 106
- [130] T. TAKAHAGI, H. SAKAUE & S. SHINGUBARA ; «Adsorbed Water on a Silicon Wafer Surface Exposed to Atmosphere» ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, p. 6198–6201 (2001). 106
- [131] L. TANNER ; «The spreading of silicone oil drops on horizontal surfaces» ; *J. Phys. D : Appl. Phys* **12**, p. 1473–1484 (1979). 4
- [132] H. TOMPKINS & E. A. IRENE ; *Handbook of ellipsometry* (William Andrew) (2005). 31, 127
- [133] M. F. TONEY, C. M. MATE, K. A. LEACH & D. POCKER ; «Thickness measurements of thin perfluoropolyether polymer films on silicon and amorphous-hydrogenated carbon with X-ray reflectivity, ESCA and optical ellipsometry» ; *Journal of Colloid and Interface Science* **225**, p. 219–226 (2000). ISSN 00219797. 15

- [134] M. P. VALIGNAT, N. FRAYSSE, P. LEVINSON, F. HESLOT & A. M. CAZABAT ; «Some specific aspects of the behaviour of ultrathin films» ; *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **83**, p. 193–197 (1994). ISSN 0927-7757. 14, 16, 50
- [135] M. P. VALIGNAT, G. OSHANIN, S. VILLETTE, A. M. CAZABAT & M. MOREAU ; «Molecular weight dependence of spreading rates of ultrathin polymeric films» ; *Physical Review Letters* **80**, p. 5377–5380 (1998). ISSN 10797114 ; 9804270v1. 14, 16, 17, 18, 50, 71
- [136] M. P. VALIGNAT, M. VOUE, G. OSHANIN & A. M. CAZABAT ; «Structure and dynamics of thin liquid films on solid substrates» ; *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **154**, p. 25–31 (1999). 16, 17, 18
- [137] S. VILLETTE, M. P. VALIGNAT, A. M. CAZABAT, L. JULLIEN & F. TIBERG ; «Wetting on the Molecular Scale and the Role of Water. A Case Study of Wetting of Hydrophilic Silica Surfaces» ; *Langmuir* **12**, p. 825–830 (1996). ISSN 0743-7463. <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la950430g>. 16, 18, 19, 71, 89
- [138] S. VILLETTE, M. P. VALIGNAT, A. M. CAZABAT, F. A. SCHABERT & A. KALACHEV ; «Ultra thin liquid films. Ellipsometric study and AFM preliminary investigations» ; *Physica A* **236**, p. 123–129 (1997). 16
- [139] O. V. VOINOV ; «Hydrodynamics of wetting» ; *Fluid. Dyn.* **11**, p. 714–721 (1976). 5
- [140] M. VOUE, M. P. VALIGNAT, G. OSHANIN, A. M. CAZABAT & J. DE CONINCK ; «Dynamics of Spreading of Liquid Microdroplets on Substrates of Increasing Surface Energies» ; *Langmuir* **14**, p. 5951–5958 (1998). ISSN 0743-7463. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9714115>. 15, 18
- [141] M. VOUE, M. P. VALIGNAT, G. OSHANIN & A. M. CAZABAT ; «Dissipation processes at the mesoscopic and molecular scale. The case of polymer films» ; *Langmuir* **15**, p. 1522–1527 (1999). 16
- [142] M. YONGER ; *Dynamique du mouillage pseudo-partiel de la silice par des fondus de polymere* ; Thèse de doctorat ; ESPCI Paris (2016). 1, 45, 106
- [143] W. ZHAO, M. H. RAFAILOVICH, J. SOKOLOV, L. J. FETTERS, R. PLANO, M. K. SANNYAL, S. K. SINHA & B. B. SAUER ; «Wetting Properties of Thin Liquid Polyethylene Propylene Films» ; *PRL* **70**, p. 1453–1457 (1993). 54



## RÉSUMÉ

---

Les wafers de silicium oxydés sont des surfaces dites de haute énergie : la plupart des liquides recouvrent spontanément la totalité de leur surface. Ainsi, lorsqu'une goutte y est déposée, un film d'épaisseur nanométrique appelé film précurseur s'étale en premier lieu autour de celle-ci. Les liquides que nous considérons sont des fondus de polymères (polybutadiène, polyisoprène, polystyrène) en mouillage pseudo-partiel sur ces surfaces : une goutte de liquide immobile, d'angle de contact non nul, coexiste avec un film. Grâce à la microscopie ellipsométrique, la morphologie et la dynamique de ces films ont pu être étudiées, et cela a permis de sonder de manière quantitative les interactions entre les segments de polymère et la surface. Nous montrons que les films précurseurs sont composés de deux parties : le film primaire, d'épaisseur submoléculaire, et le film secondaire, dense. Dans le film primaire, les chaînes de polymère sont dans un état bidimensionnel semi-dilué : elles ne couvrent pas toute la surface et interagissent entre elles. À partir des profils spatio-temporels des films, le coefficient de diffusion des chaînes sur le substrat peut être mesuré. Celles-ci diffusent selon un mécanisme de Rouse activé thermiquement, qui peut être décrit par le seul frottement des segments de polymère sur la surface, via une énergie d'activation qui caractérise les interactions polymère/substrat. Nous mesurons que celles-ci dominent largement les interactions entre chaînes. Ce modèle a été généralisé au cas de chaînes possédant un groupement terminal spécifique. Il a également été étendu au cas où la mobilité conformationnelle des monomères le long de la chaîne dépend de leur position au sein de la chaîne et module le frottement fixé par les interactions avec le substrat. Le film secondaire raccorde quant à lui le film primaire à la goutte. Les chaînes y sont dans un état dense. Aux temps longs, le film secondaire est en forme de marche d'épaisseur uniforme proportionnelle à la racine de la longueur des chaînes. De façon remarquable, cette épaisseur d'équilibre est indépendante de la chimie du polymère et de l'état de la surface – température, présence d'eau adsorbée, épaisseur de la couche d'oxyde, etc. L'évolution vers cet état d'équilibre peut être modélisée en tenant compte à la fois du frottement des segments de polymère avec la surface et du frottement des segments entre eux. Dans la littérature, les films précurseurs n'ont que peu été étudiés lorsque le liquide est en mouillage pseudo-partiel. Outre la mesure robuste des interactions en jeu à l'échelle des chaînes de polymère, nos travaux mettent en évidence la nécessité de repenser le cadre théorique existant pour l'étude des films précurseurs, et ouvrent de nombreuses perspectives.

## MOTS CLÉS

---

mouillage, mouillage pseudo-partiel, film précurseur, fondus de polymères, silice, diffusion

## ABSTRACT

---

Oxidized silicon wafers are high energy surfaces : most liquids spontaneously spread on the entire surface. When a droplet is deposited, a nanometric film called a precursor film first spreads ahead of the droplet. The liquids that we consider in this study are polymer melts (polybutadiene, polyisoprene, polystyrene) in pseudo-partial wetting condition on these surfaces : a sessile droplet coexists with a film. By taking advantage of ellipsometric microscopy, we study the morphology and dynamics of such films, and quantitatively probe the interactions at stake between the polymer segments and the surface. Two different parts can be distinguished in the precursor films : the primary film of subnanometric thickness, and the secondary film, which is dense. In the primary film, polymer chains are in a 2D semi-dilute state : they do not cover the entire substrate and do not interact with each other. From the spatiotemporal thickness profiles, we measure the diffusion coefficient of the chains on the surface. We show that they diffuse with a thermally activated Rouse motion, that can be described by the sole friction of the chains on the surface, with an activation energy that reveals the interactions at stake. We measure that the polymer/surface interactions largely dominate the polymer/polymer interactions. We generalize this model for polymers with specific terminal groups, and to the case of chains with monomer conformational mobility that depends on the monomer position along the chain. The secondary film connects the primary film to the droplet, and is comprised of chains in a dense state. At long times, its thickness profile is a step of uniform thickness, which is proportional to the square root of the chain length. Remarkably, this equilibrium thickness does not depend on the polymer chemistry nor on the surface state – temperature, water adsorbed, oxide layer thickness, etc. The evolution toward this equilibrium state can be modeled by taking into account both the polymer/surface friction and the polymer/polymer friction. In the literature, only few studies deal with precursor films when the liquid is in pseudo-partial wetting condition. In addition to the robust measurement of the interactions at stake at the scale of the polymer chains, our work highlights the necessity to re-think the theoretical existing framework for precursor films, and opens many perspectives.

## KEYWORDS

---

wetting, pseudo-partial wetting, precursor film, polymer melts, silica, diffusion