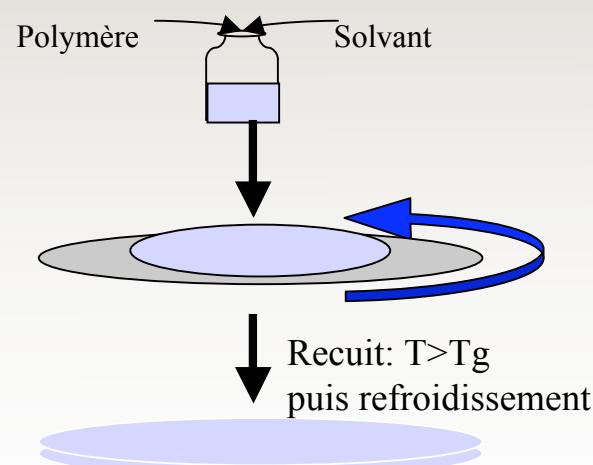


# Structure et transitions dans les films polymères ultra-minces

*Y. Grohens*

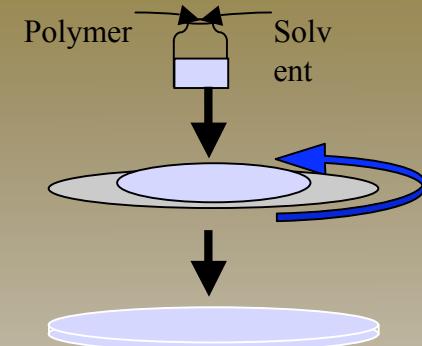


# Plan de l'exposé

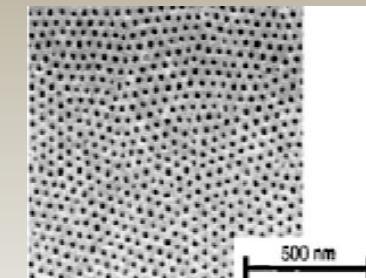
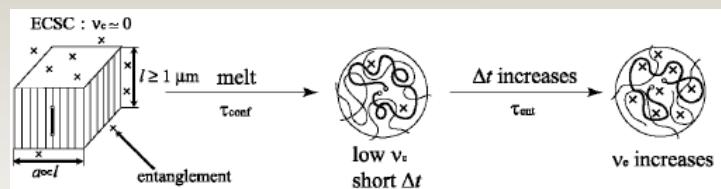
- Historique (15 ans déjà...) de la thématique ' 'transition vitreuse en films minces' ,'
- Que se passe-t-il pendant la préparation des films ultra-minces ?
- Gradients de Tg et stratification aux interfaces
- Coopérativité et confinement: comment expliquer la portée du phénomène ?

# Applications des polymères confinés ?

Films Minces (Système modèle)



Mélanges de polymères et copolymères (nano domaines)



Polymères semi-cristallins (inter-lamellar zones )

Nano-composites, composites (interfaces)

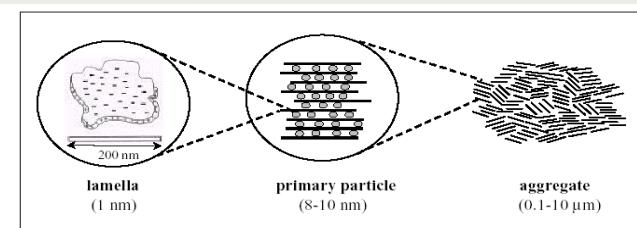
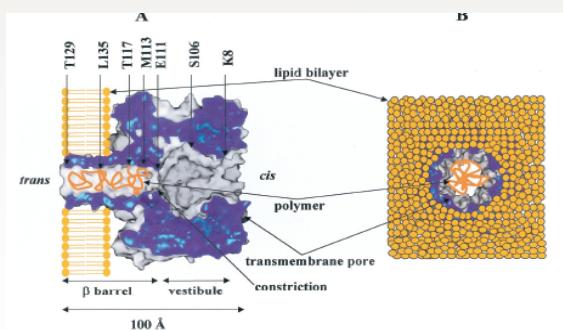
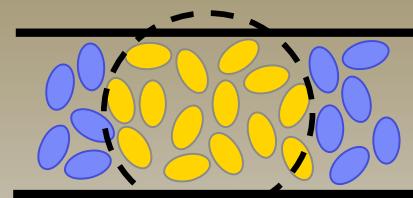


Figure 4. Microstructure of montmorillonite. The grey circles in the primary particle represent the intercalated cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , ...). After ref. 22.

Membranes ou biologie...Etc...



# Taille caractéristique des polymères pour le confinement ? Effet Nano ?



Effet de ‘taille finie’



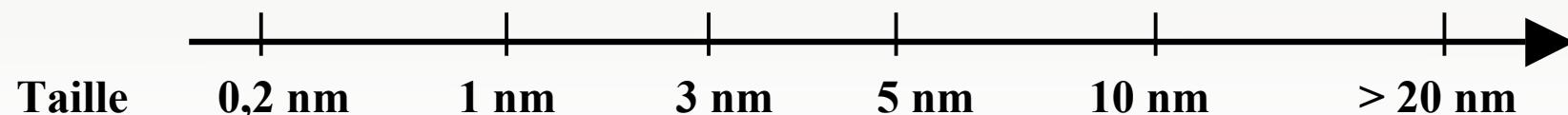
ou ‘confinement’

$$L \sim R_{EE}$$

Quelle dimension est pertinente ?

## Dimensions caractéristiques d'un polymère

liaison    trans/gauche     $\xi$ :CRR     $R_g$      $R_{EE}$ , enchevêtrement    multi-couches

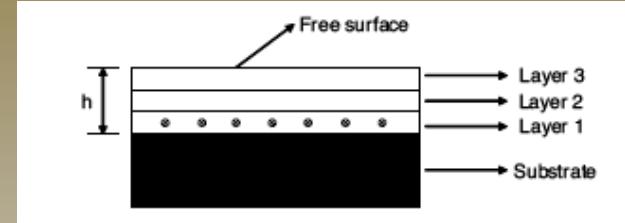


Comment mesure-t-on la Tg en fonction de  
l'épaisseur ?

## Autres techniques d'analyse utilisées en films minces

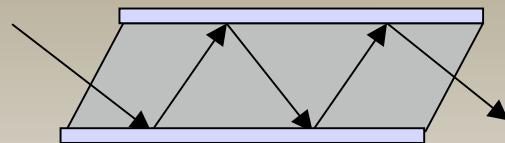
- **Relaxation de fluorescence**

- Sonde fluorescente placée sélectivement dans le film
- Mesure Tg et relaxation structurale



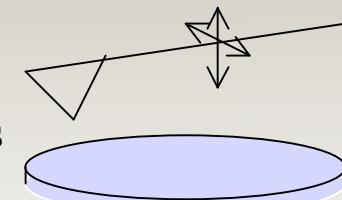
- **IR en mode ATR**

- Densité d'interaction entre le polymère et le substrat
- Conformation des chaînes de PMMA



- **Microscopie à Force Atomique (AFM) :**

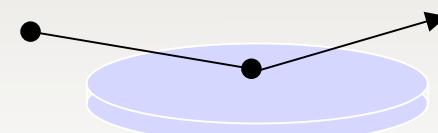
- Mode contact intermittent (« tapping ») : analyse topographique
- Mode friction : coefficient de friction de la surface des films minces



- **Réflectivité de rayons X ou neutrons** : Profils de densité dans les films minces

- Autres techniques :

- Secondary Ion Mass Spectroscopy (SIMS)
- Brilloin Scattering
- Mouillabilité



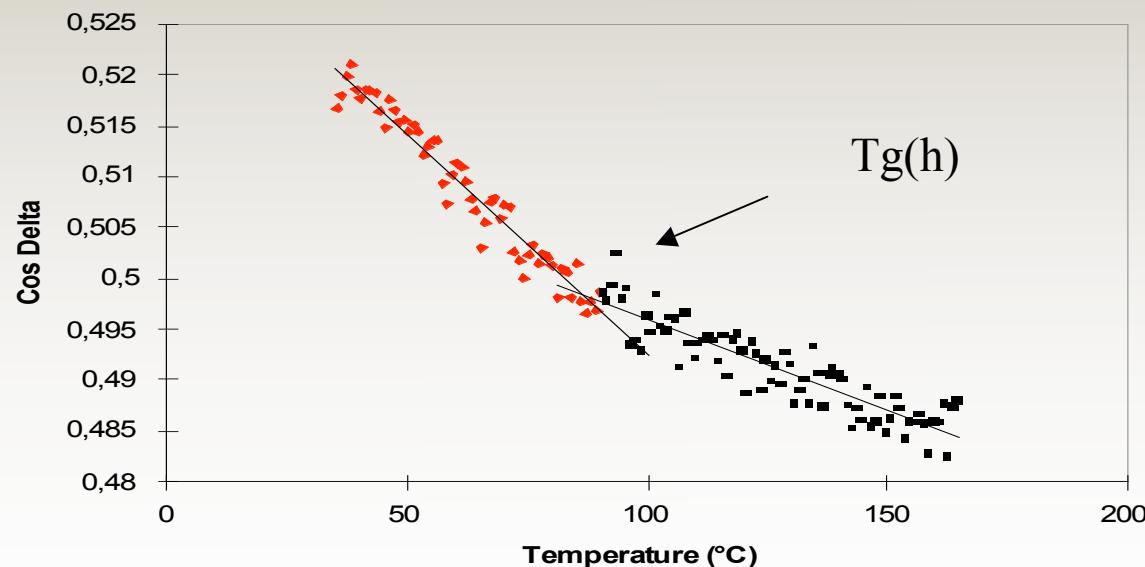
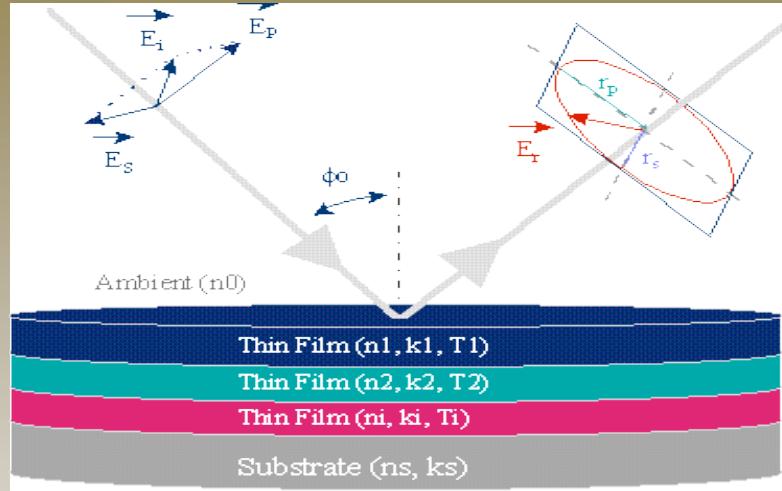
# Mesures de Tg par ellipsométrie (films supportés ou non )

Angles ellipsométriques

Cos Delta ou Tan Psi

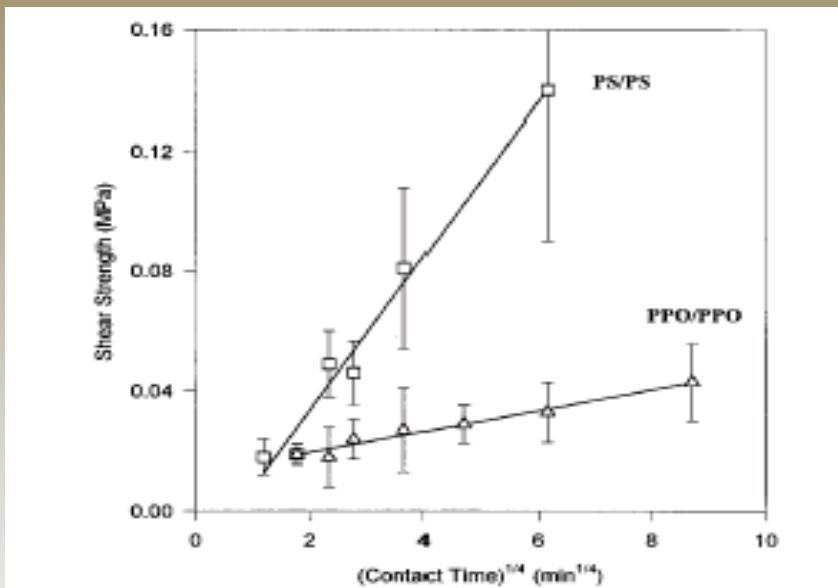
(dépendent de n, k et h)

en fonction de T



# Historique de la thématique ' 'dynamique en films ultra-minces ' '

# Dynamique à l'extrême surface des polymères



**Figure 2.** Shear strength as a function of contact time for PS/PS and PPO/PPO interfaces bonded at  $T_g = 41^\circ\text{C}$  and  $T_g = 126^\circ\text{C}$ , respectively. The error bars correspond to the standard deviation of the mean. Lines through the data correspond to a least-squares analysis.

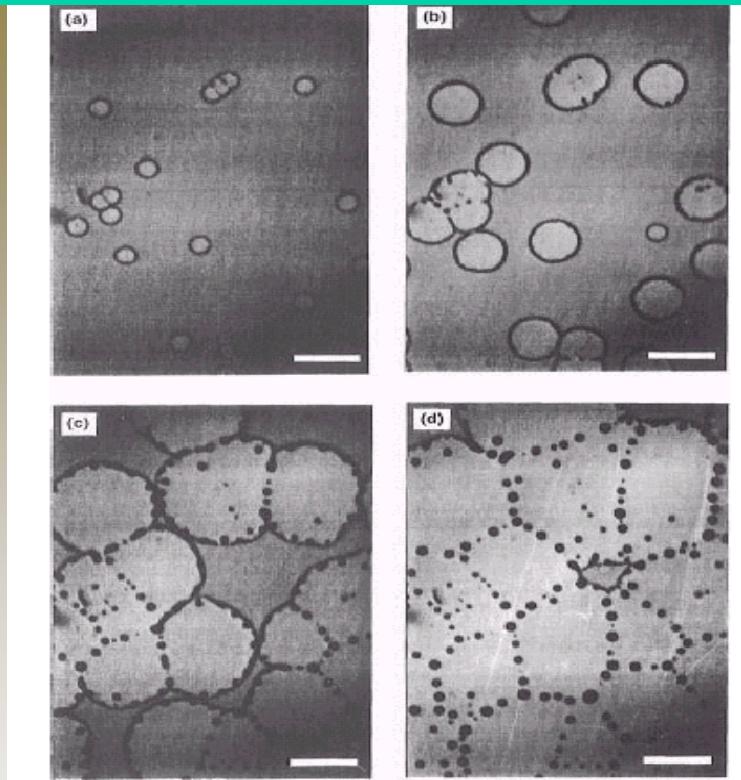
Force de cisaillement,  
pour 2 plaques de PS  
mises en contact à  $60^\circ\text{C}$   
( $T_g - 40^\circ\text{C}$ )

Wool, R. P.; O'Connor, K. M. *Polym. Eng. Sci.* **1981**, *21*, 970.

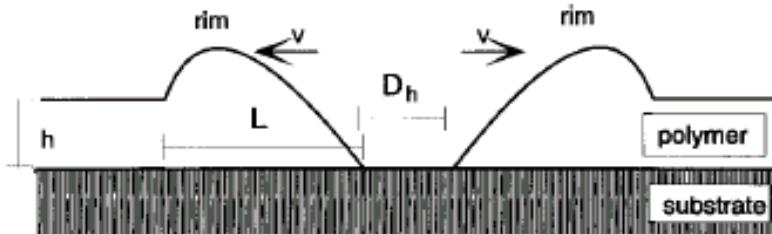
Boiko, Y. M.; Prud'homme, R. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3708-3710

# Démouillage de films minces polymères

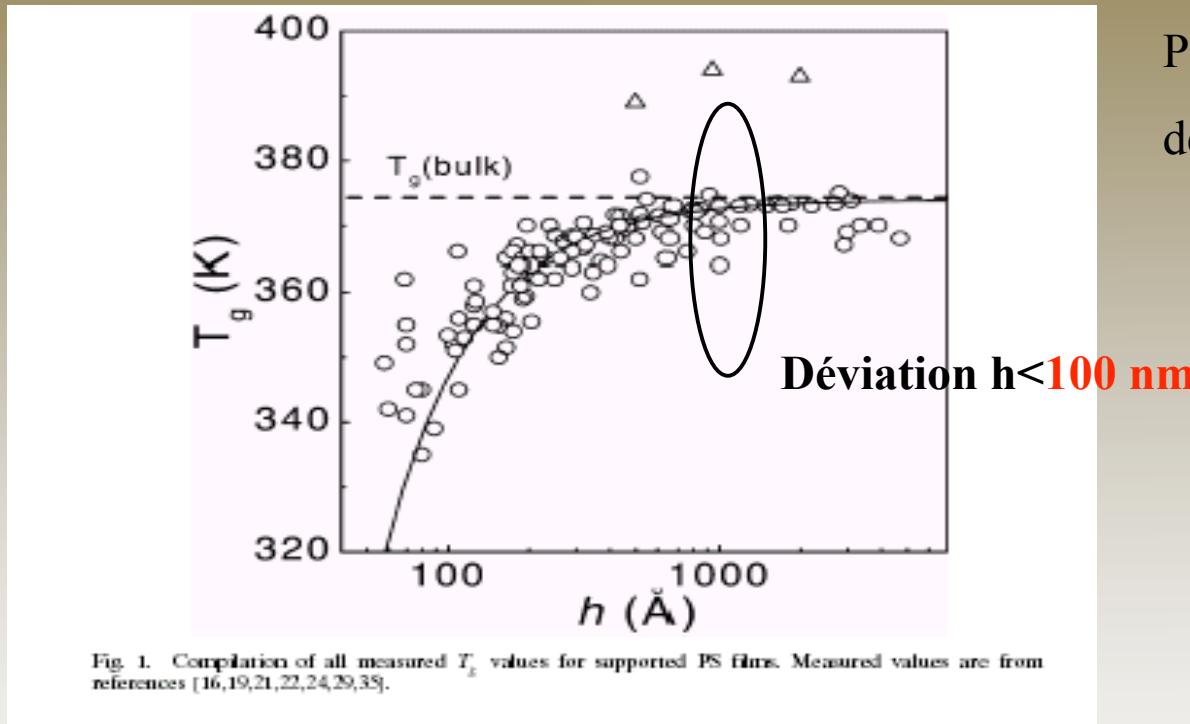
Film de PS d'une épaisseur <100 nm



Chaudage à  $T < T_g \Rightarrow$  mobilité en dessous de  $T_g$



## Mesures de T<sub>g</sub> par ellipsométrie (films supportés)



PS sur wafer  
de silicium

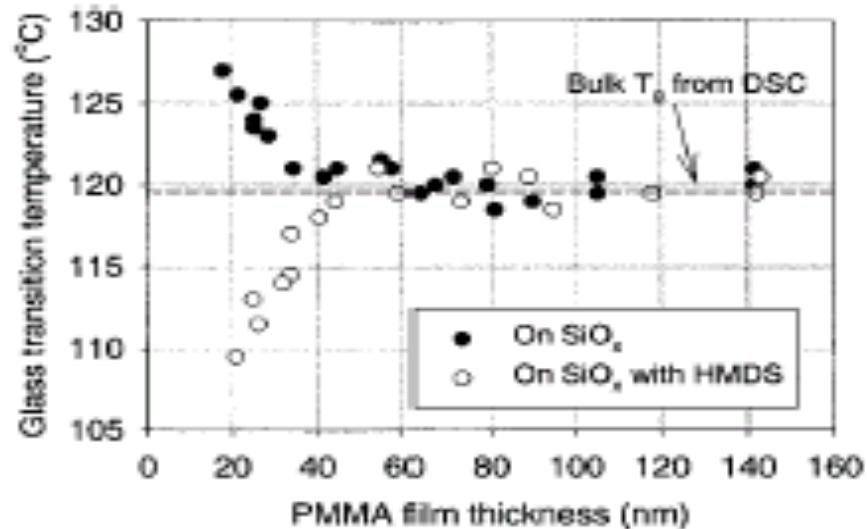
1. G. Beauchage, R. Composto, R.S. Stein, J. Polym. Sci., Polym. Phys. **31**, 319 (1993)

J.L Keddie,; R.A.L Jones; R.A. Cory Europhys. Lett. **27**, 59 (1994)

Relation empirique proposée :  
grandeur caractéristique 'ξ' sans signification ?

$$T_g = T_{g_b} \left[ 1 \pm \left( \frac{\xi}{h} \right)^{\delta} \right]$$

## Mesures de T<sub>g</sub> par ellipsométrie (films supportés)



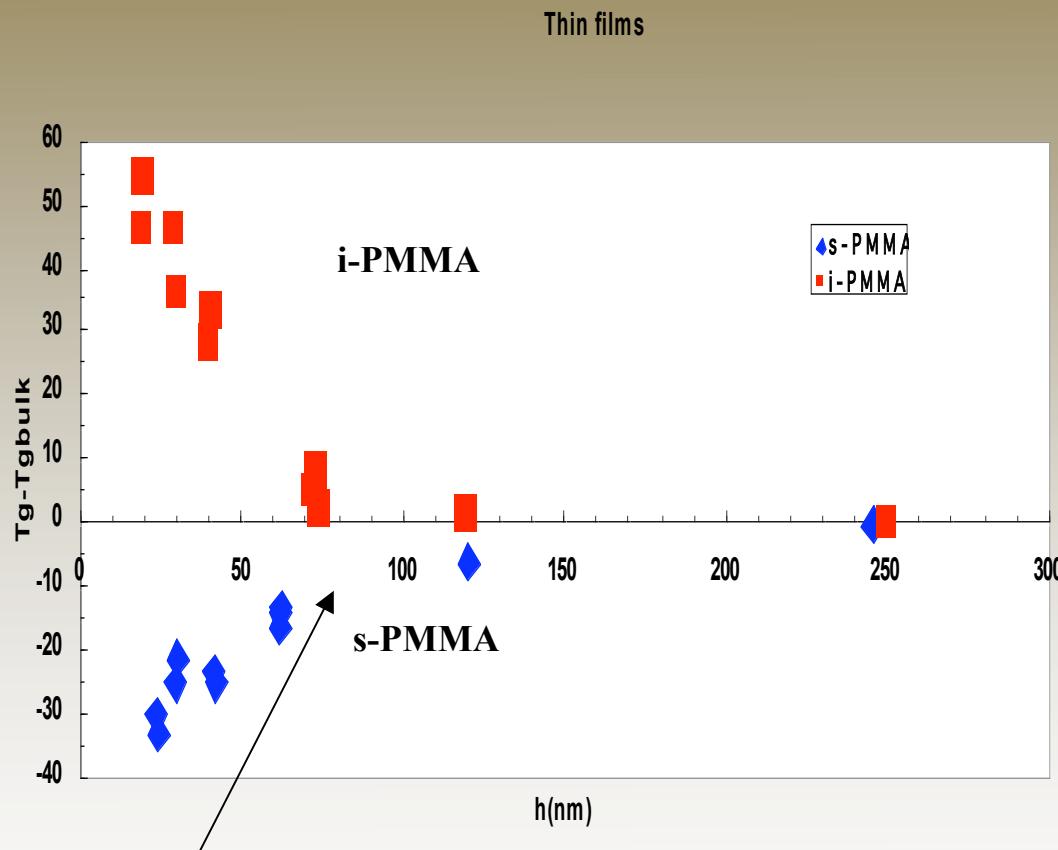
**Figure 8.** Plot of the results from local thermal analysis measurements of the  $T_g$  of poly(methyl methacrylate) films ( $M_w = 100.3$  kg/mol) on substrates of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x$  with HMDS.

Conclusion :

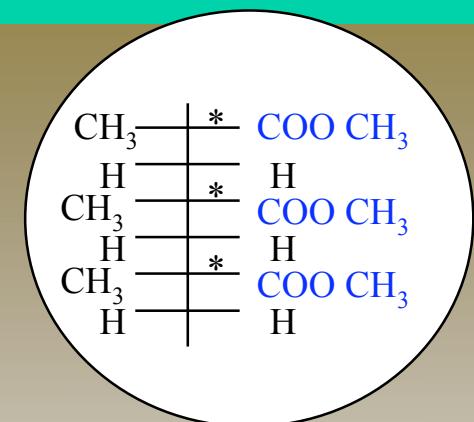
- Interactions fortes T<sub>g(h)</sub> augmente (PMMA, P2VP sur SiO<sub>x</sub>)
- Interactions faibles T<sub>g(h)</sub> diminue (PS/SiO<sub>x</sub>, PMMA/HMDS)

D.S.Fryer, R.D.Peters, E.J.Kim, J.E. Tomaszewski, J.J. de Pablo, P.F.Nealey, C.Cwhite, W.Wu, Macromolecules, **34**, 5627 (2001)

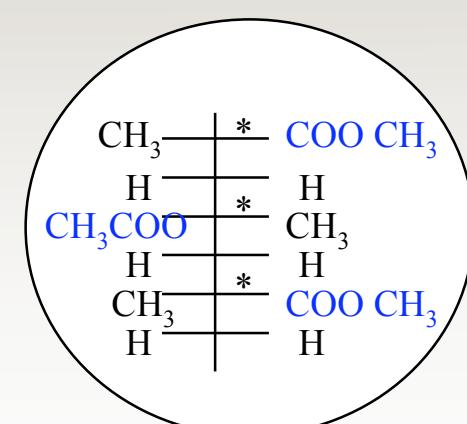
# Transition vitreuse de film minces de PMMA stéréoréguliers



$$h_0 = 70 \text{ nm} = 10 R_g$$

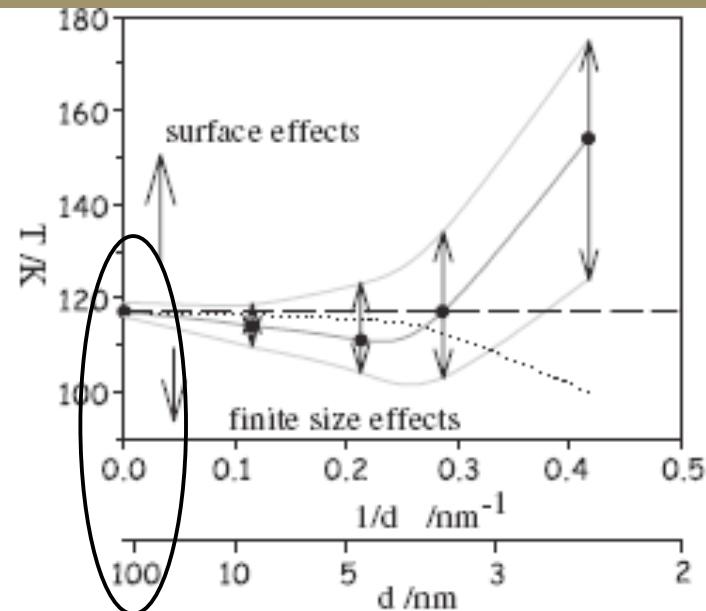
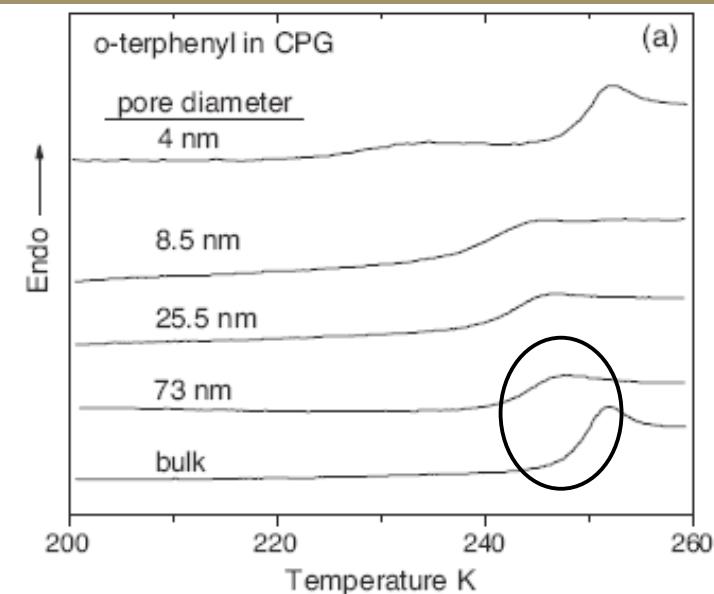


2 PMMA identiques  
chimiquement mais  
tacticité différente



*Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, Y.Holl  
The European Journal Physical Journal E, 8, 217-224, 2002*

# Dynamique des ‘‘petites molécules’’ ou ‘‘glass former’’ confinées



Portée du phénomène < 100 nm ramené à 30 nm (rapport S/V)

Diminution de  $T_g$  mesurée par DSC de O-Terphenyl confiné dans des nano-pores dans des verres de porosité contrôlée (CPG)

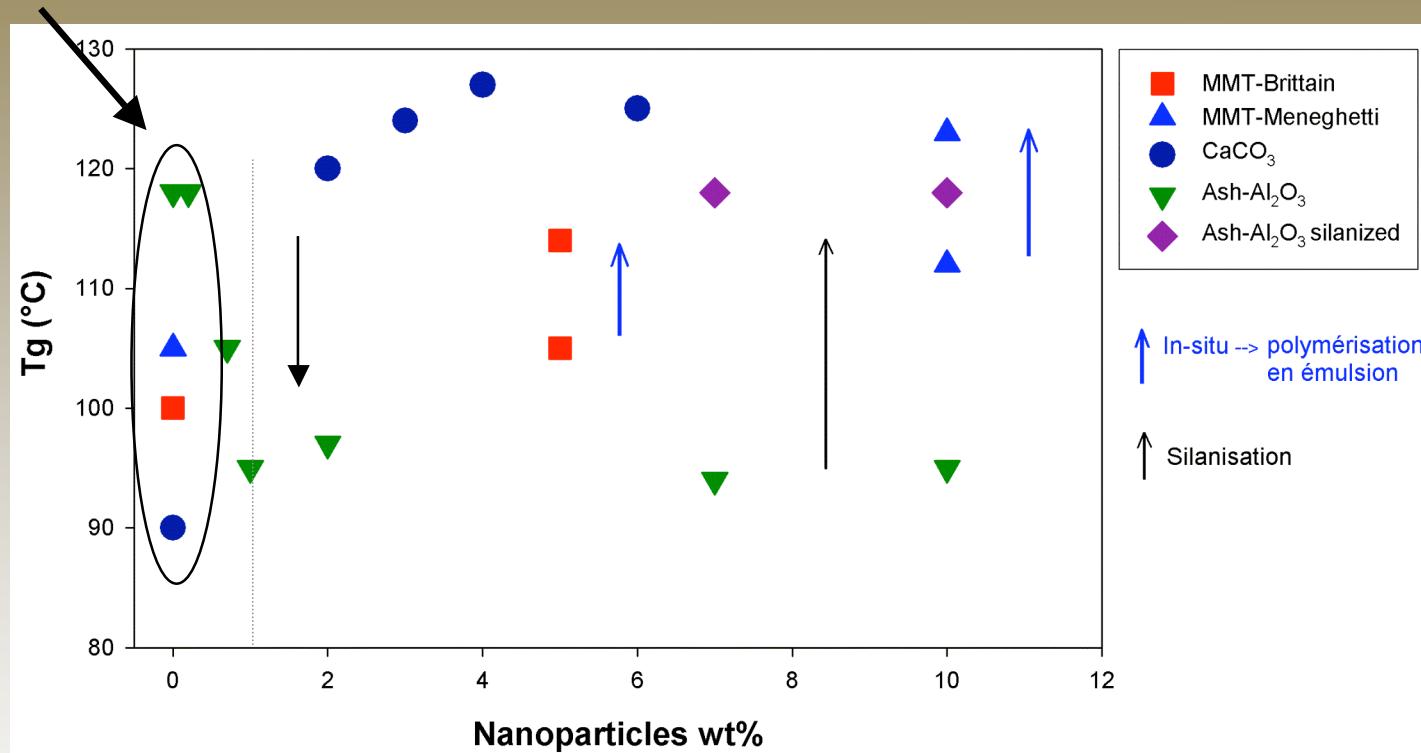
Jackson C L and McKenna G B The glass transition of organic liquids confined to pores *J. Non-Cryst. Solids* **131**, 221 1991

$T_g$  du Toluene confiné dans des mésopores cylindriques

Morineau D, Xia Y D and Alba-Simionescu C *J. Chem. Phys.* 117 8966–72, 2002

# Déviation de Tg dans les nanocomposites

Différents PMMA

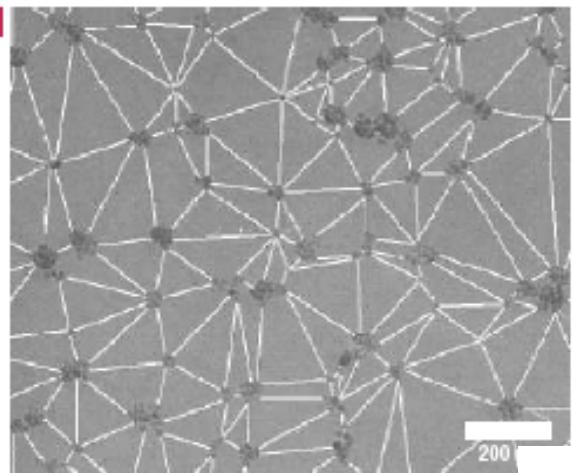


- ✓ Déviation de Tg : diminution ou augmentation possible
- ✓ Déviation débute à 1% de nanocharge (équivalent ~ 100 nm entre particules)

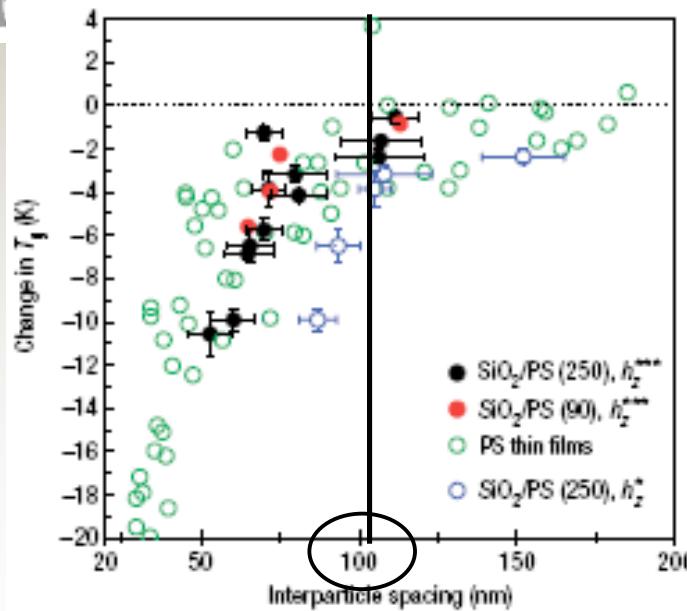
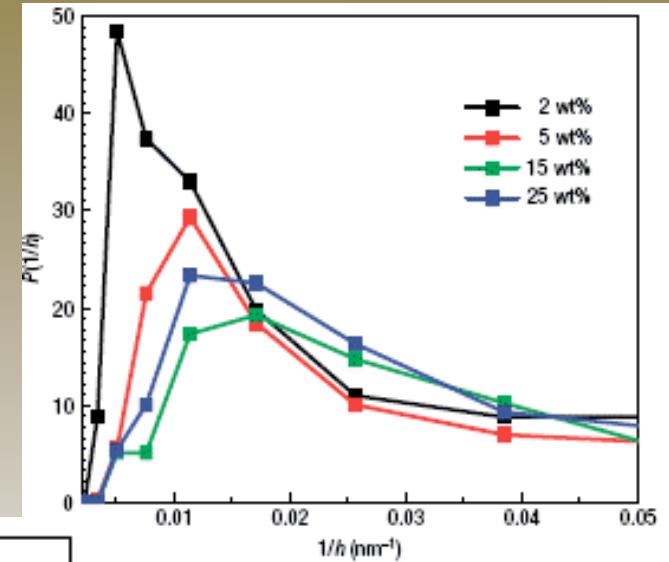
Y.S Lipatov, V.P. Privalko, Polym Sci USSR, 14, 1843, 1972

B.J. Ash, R.W. Siegel, L.S. Schadler, J. Polymer Science Part B: Polymer Physics 42, 4371-4383 (2004)

## Estimation de la distance moyenne interparticules (h)



Estimation MET  
(Nanocomposites SiO<sub>2</sub>)



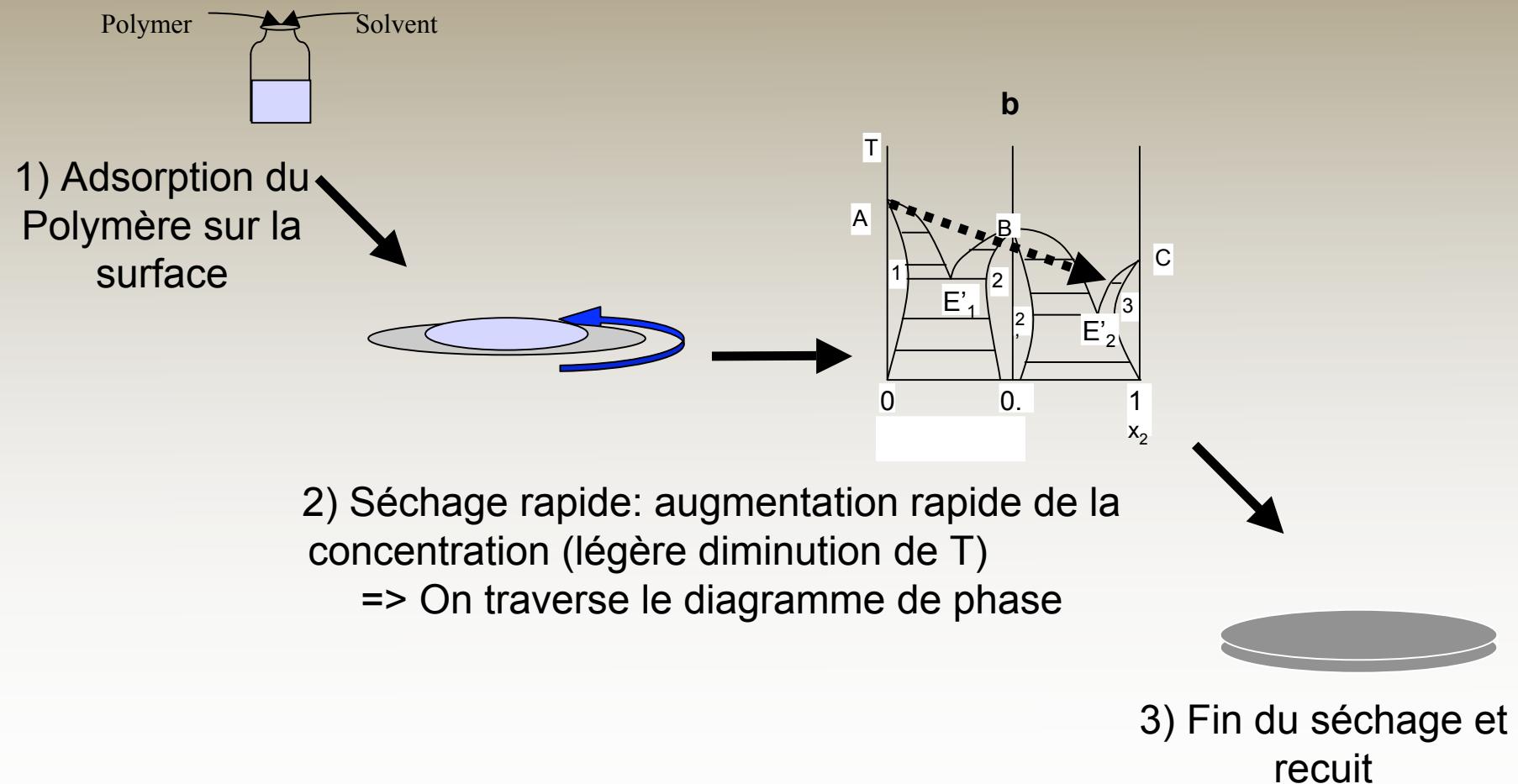
Déviation  $T_g$  pour  $h > 100 \text{ nm}$   
Nanocomposites = Films minces

# **Préparation des films minces et structuration?**

# Préparation des films minces :

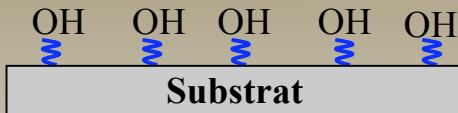
## Une histoire rapide mais qui a de la mémoire...

*Effets de préparation, conformation, recuit, relaxation structurale...*

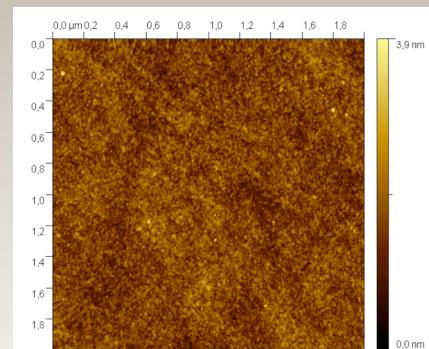
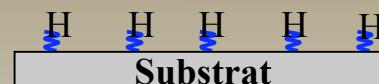


## Préparation de surface (Wafer Si, mica, Al, Au...)

Si traités piranha



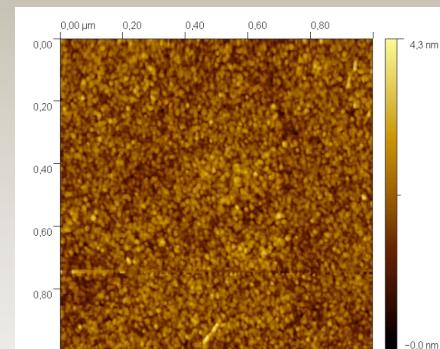
Si traités HF



Si piranha → RMS ~ 4 Å



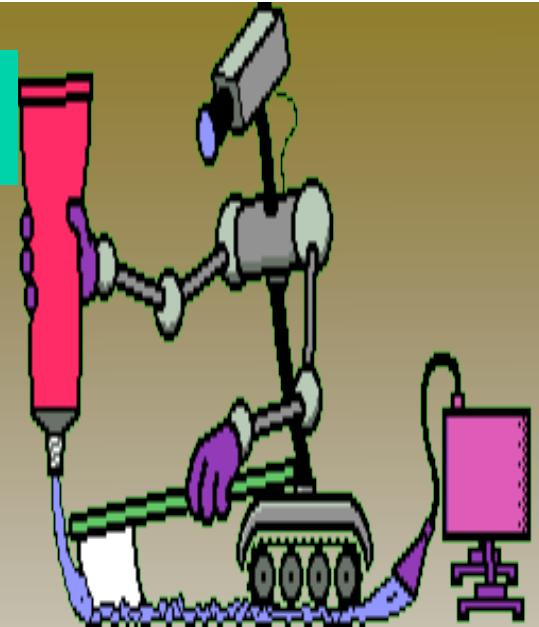
L'angle de contact (eau)=  $3 \pm 2^\circ$



Si HF → RMS ~ 4 Å



L'angle de contact (eau)=  $76 \pm 1^\circ$



Traitement de surface fondamental, pas toujours bien contrôlé....  
voir micro-électronique

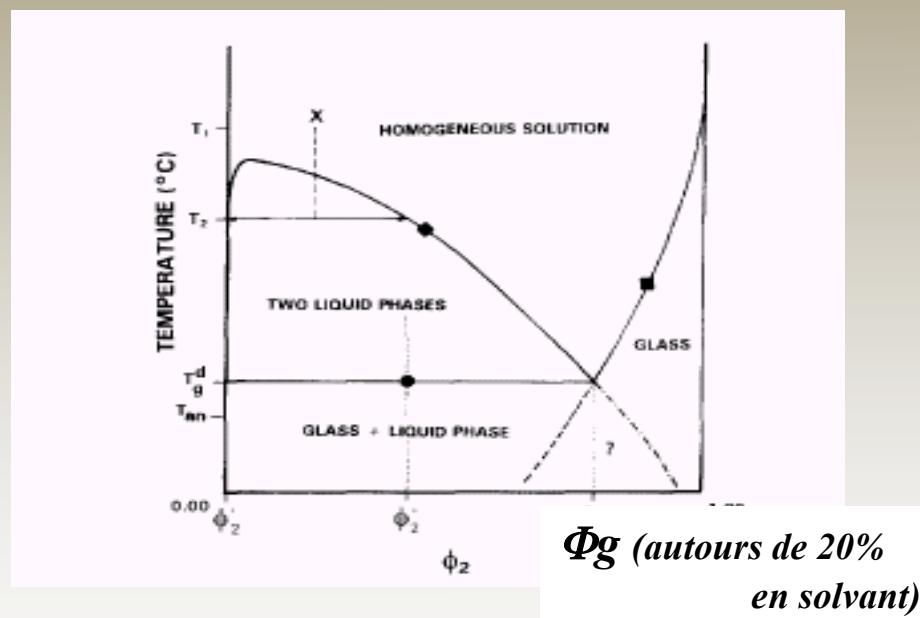
# Préparation des solutions (solvant, additifs, eau...)



PS  
+  
Toluène

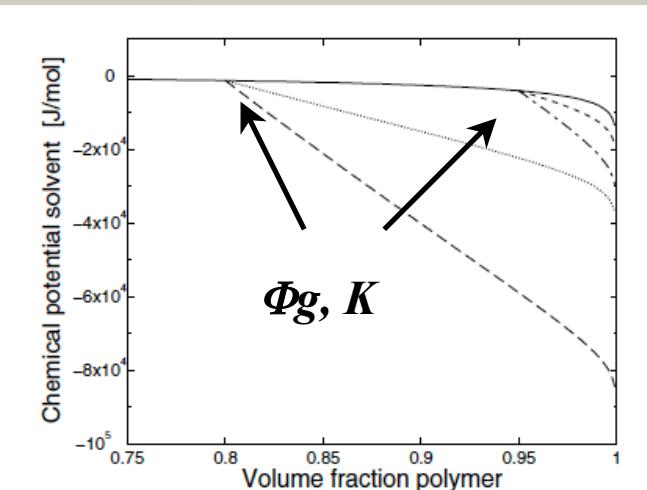
PMMA  
+  
Chloroforme

Potentiel chimique  
Module



Module

$$\mu_{\text{glass}} = -vK \log \left( \frac{\phi_{\text{pol}}}{\phi_g} \right)$$



Avant vitrification: Démixtion liquide-liquide, agrégation possible  
Après vitrification: Diagramme de phase, tension dans le film

# Préparation des films (dip, spin coating...)



## Spin-coating

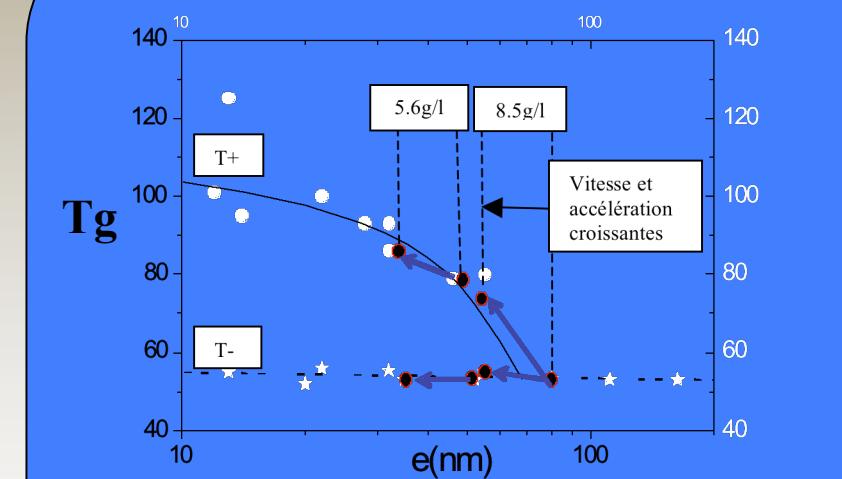
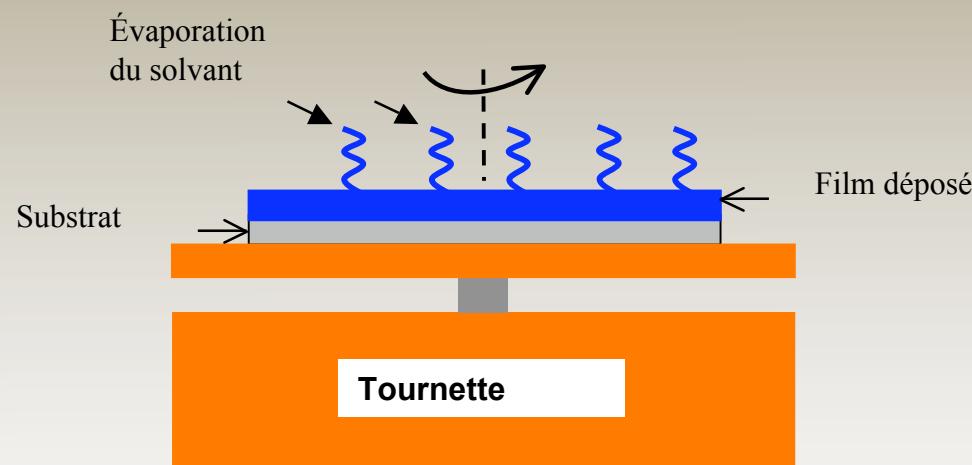


Figure 2. Mesures de  $T_g$  sur des films de iPMMA, pour différentes épaisseurs en variant l'épaisseur et la concentration.

Paramètres ajustables :

Accélération, vitesse de rotation, temps de rotation, concentration...

# Isotherme d'adsorption: pas accessible durant le spin coating

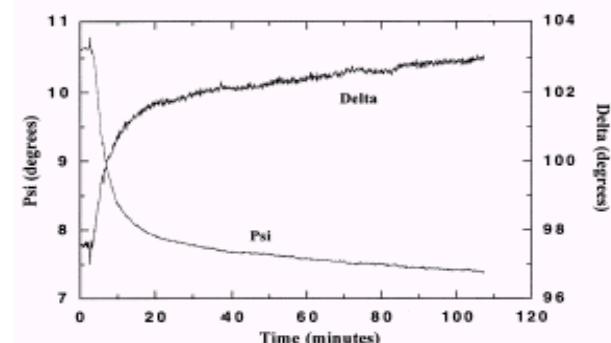
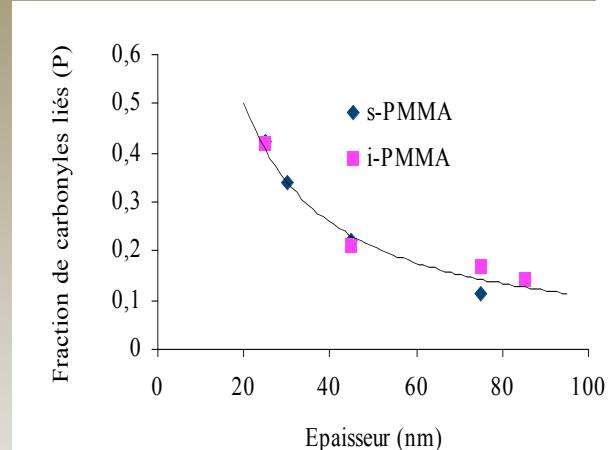
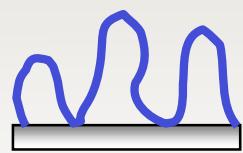


Fig. 3. Kinetics of adsorption of human serum albumin in porous silicon in citrate-HCl buffer (pH 4) measured by in situ ellipsometry at a wavelength of 750 nm. The thickness of the porous layer is 288 nm and the average porosity is 70%.

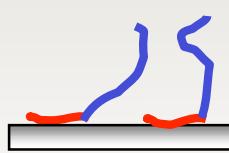
Isotherme d'adsorption par  
ellispométrie en mode statique



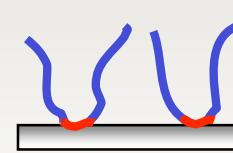
Densité d'intéraction



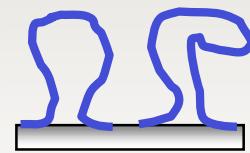
M type



L type



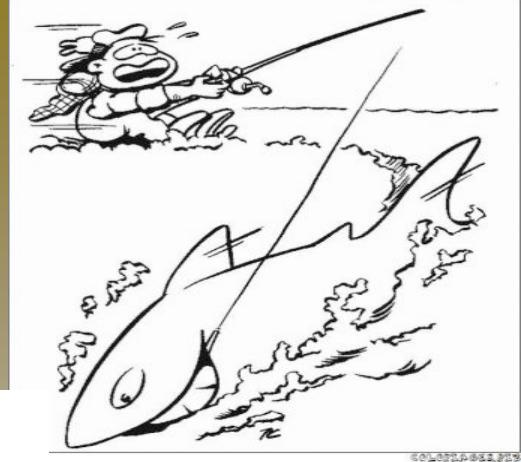
V type



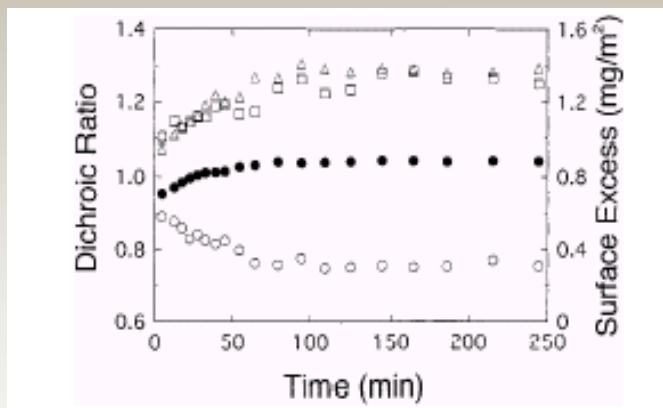
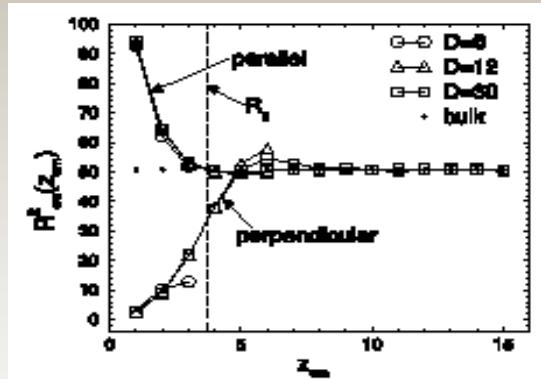
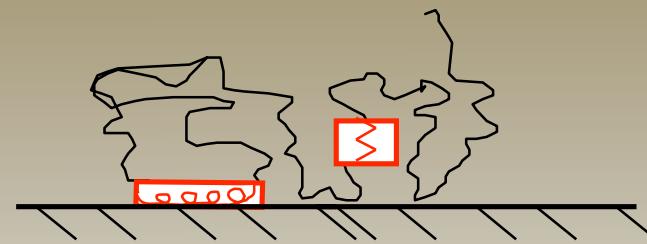
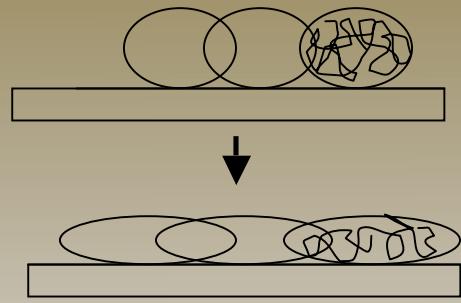
$\Omega$  type

Configuration de la couche adsorbée: difficile d'y accéder car adsorption très rapide et pas d'équilibre : brosses modèles

Arwin, Thin Solid Films, 2000



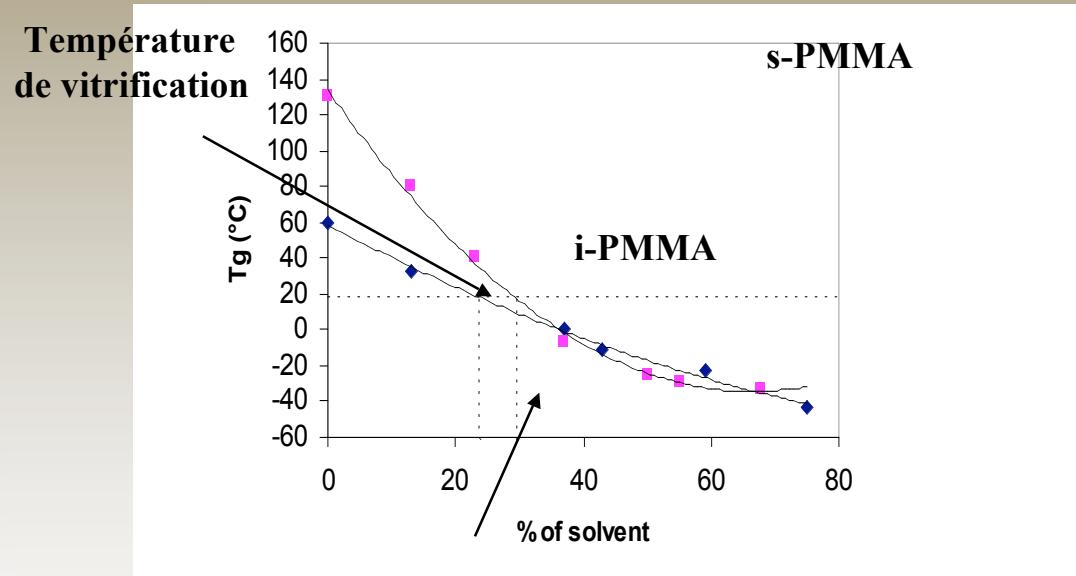
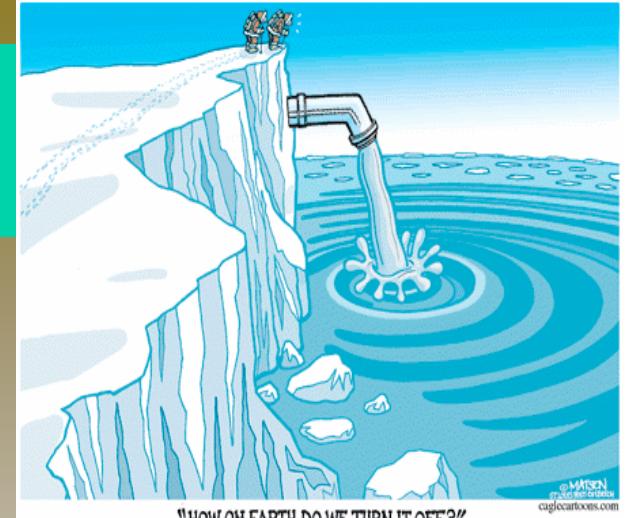
## Orientation moléculaire, forme des pelotes



Orientation des segments de chaînes et distorsion de la forme sphérique des pelotes (forme ellipsoïdale à proximité d'une surface)

Orientation PDMS adsorbé : Granick et al.

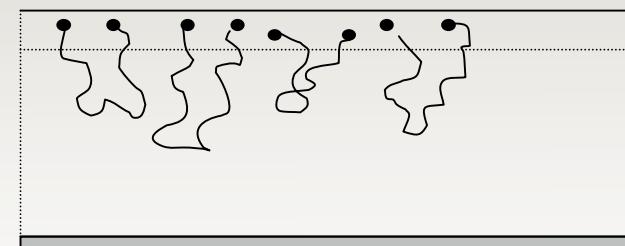
## Evaporation du solvant (rapide mais riche en évènements)



Teneur en solvant à la vitrification : i-PMMA = 25%

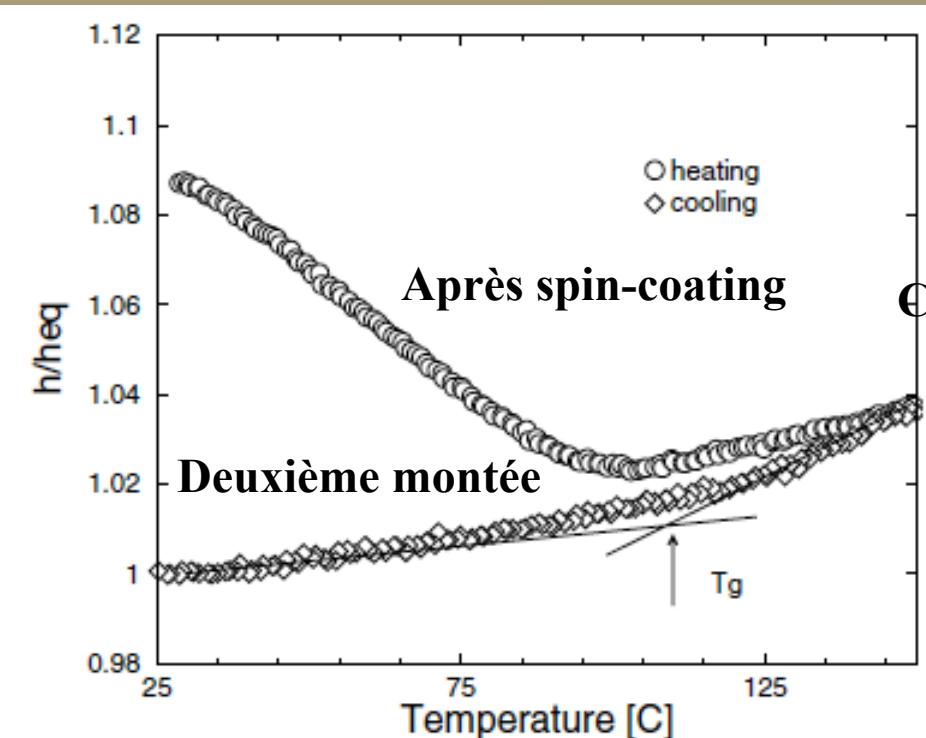
s-PMMA = 30%

Ségrégation des fins de chaînes  
=> T<sub>g</sub> diminue



Que se passe-t-il avant vitrification ? Ségrégation bouts de chaînes  
Situation figée dans un état de non équilibre ? Solvant résiduel, contraintes...

# Evaporation du solvant en phase vitreuse



**Fig. 2.** Temperature dependence of spin-cast PMMA film thickness for heating and cooling at  $2 \text{ K min}^{-1}$ , normalised to the value obtained after cooling,  $h_{eq}$ . Heating commenced 30 min after spin-casting.

Contrainte interne Module

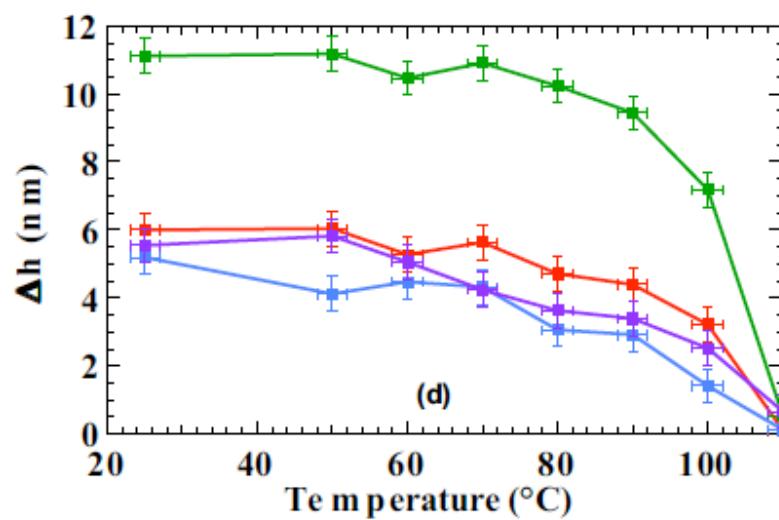
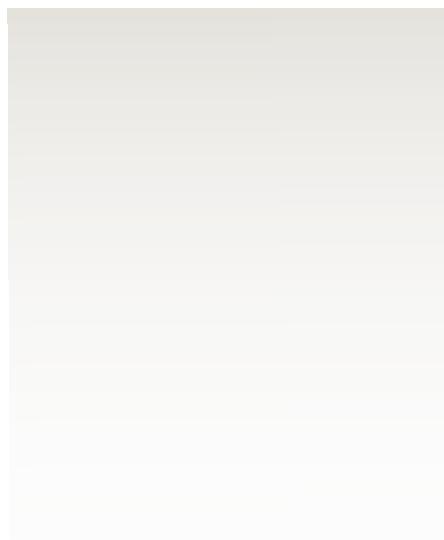
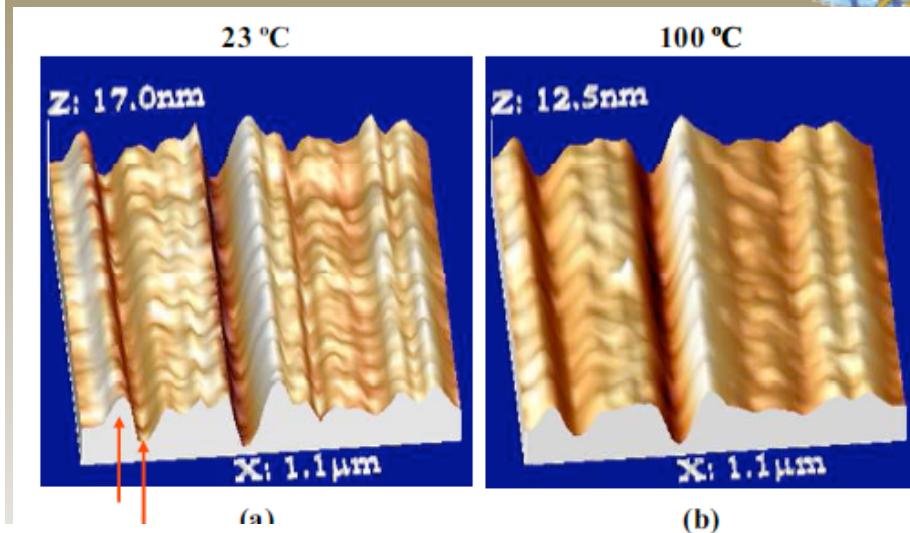
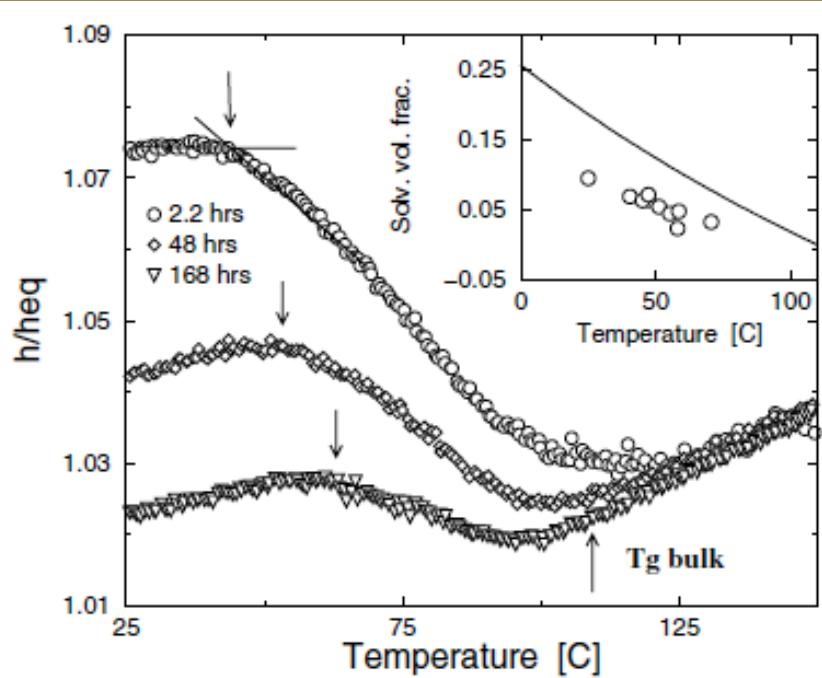
$$E = \frac{K}{2}(\phi_{pol} - \phi_g)^2.$$

Vitrification :  
 $\phi_{pol} > \phi_g$

Eur. Phys. J. E 12, s01 (2003) 021  
H. Richardson, M. Sferrazza, and J.L. Keddie

Recuit après spin coating: solvant résiduel, nano vides, relaxation de contraintes, ...

# Relaxation en phase vitreuse



Relaxation volume et de surface (rugosité)  
Polymère adsorbé ?

# Désenchevêtrement ?

PS solution diluée « freeze dried »

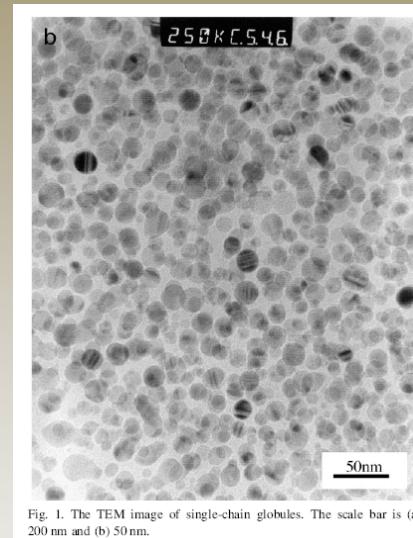
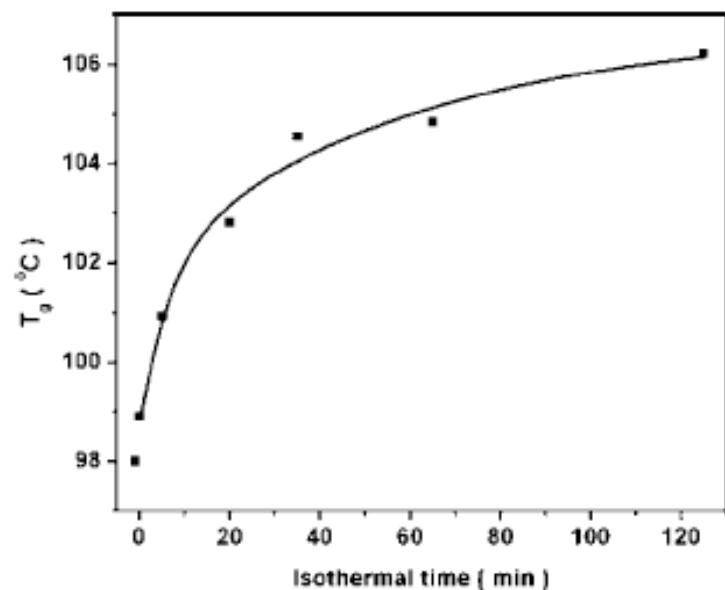
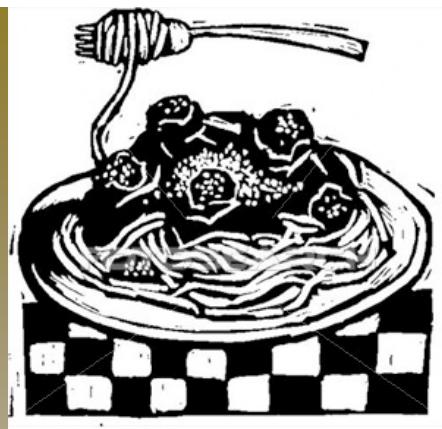


Fig. 1. The TEM image of single-chain globules. The scale bar is (a) 200 nm and (b) 50 nm.



spaghetti www.fotosearch.fr

Diminution enchevêtements intermoléculaire

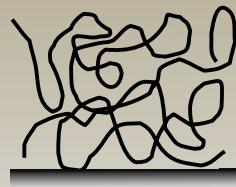
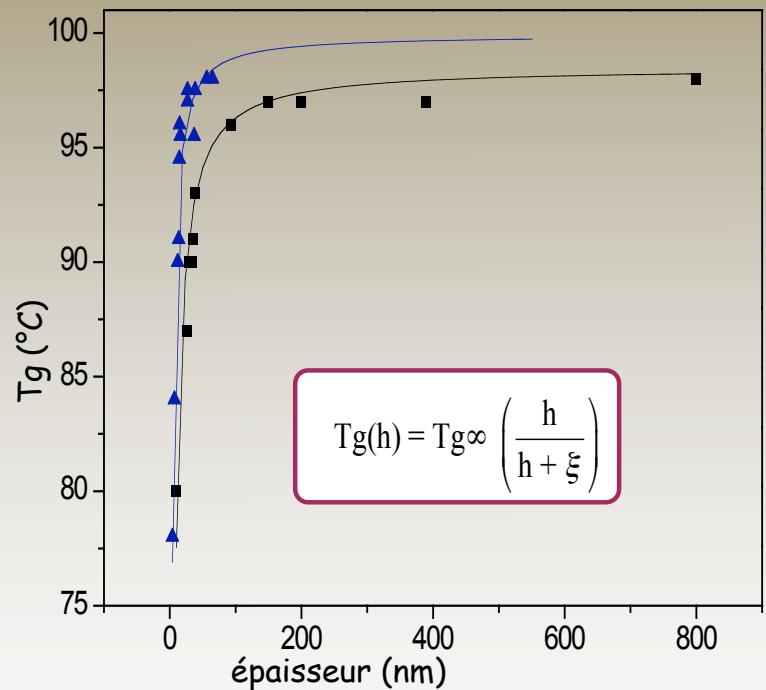
S Gabriele, S Sclavons, G Reiter, and P Damman, PRL 96, 156105 (2006)

L. Si et al., Phys. Rev. Lett. 94, 127801 (2005).

H. Meyer, T. Kreer, A. Cavallo, J. P. Wittmer and J. Baschnagel, J. Phys. IV France 1 (2008)

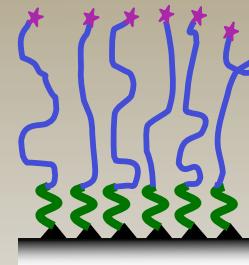
# Désenchevêtrement ?

Tg - mesures ellipsométriques



Spin coating

Enchevêtrements différents

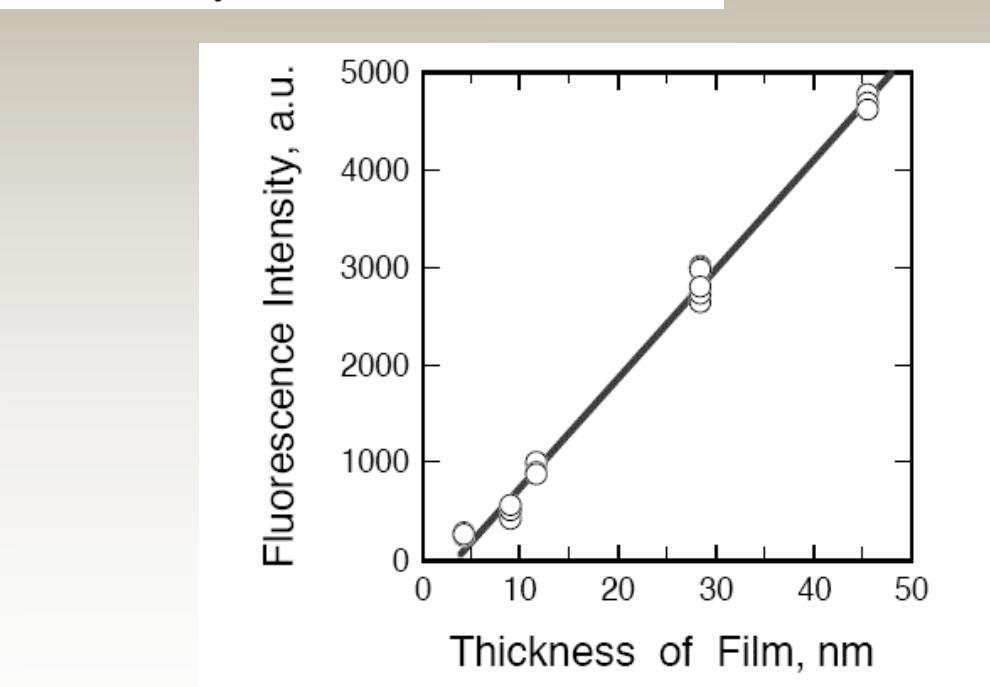
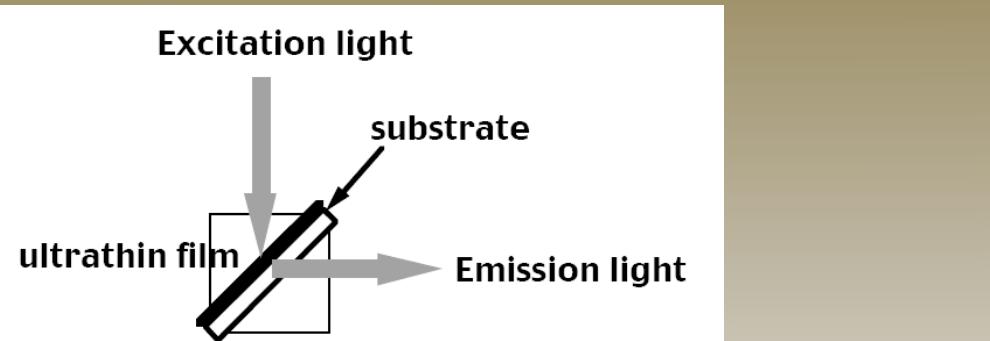


Brosses de PS

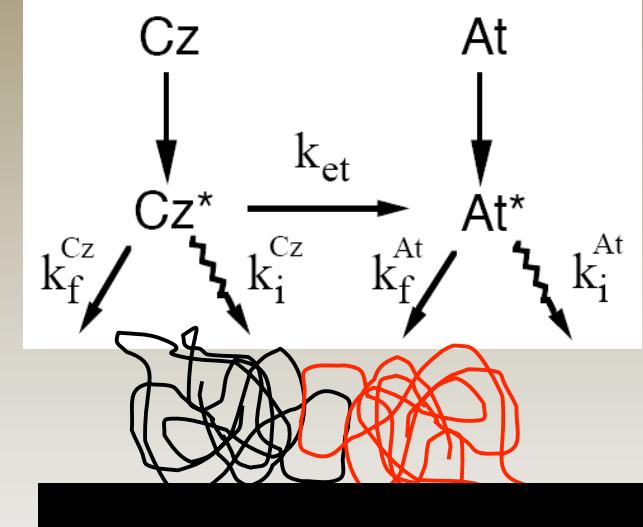
Enchevêtrements intermoléculaire différents  
: Déviation Tg(h) identique



# Pas désenchevêtrement ?



PMMA-Cz



Désenchevêtrement ou  
interpénétration plus faible

Influence sur la relaxation  
structurale ?

# Effets de surface et interfaces: stratification des films

# Existence d'un gradient de Tg

Sondre la dynamique de films minces de PS à partir de mesures d'intensité de fluorescence en fonction de la température  
(Couches contenant des chromophores)

14 nm -32 K

270 nm

Tg-Tgbulk

270 nm

12 nm

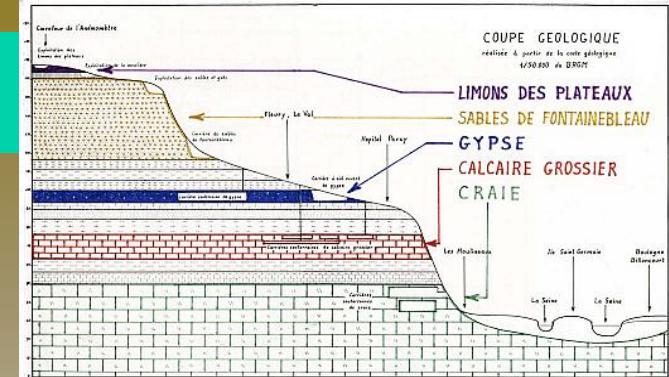
0 K

270 nm

14 nm

270 nm

0 K

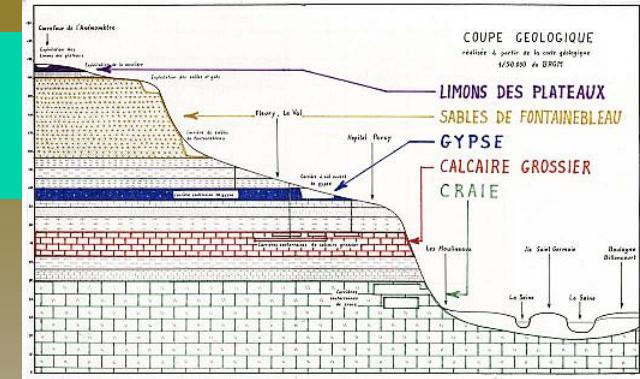


Tg-Tgbulk

La modification de mobilité qui dépend de la zone du film considérée et de la proximité d'une interface

# Plusieurs Tg dans des films supportés ?

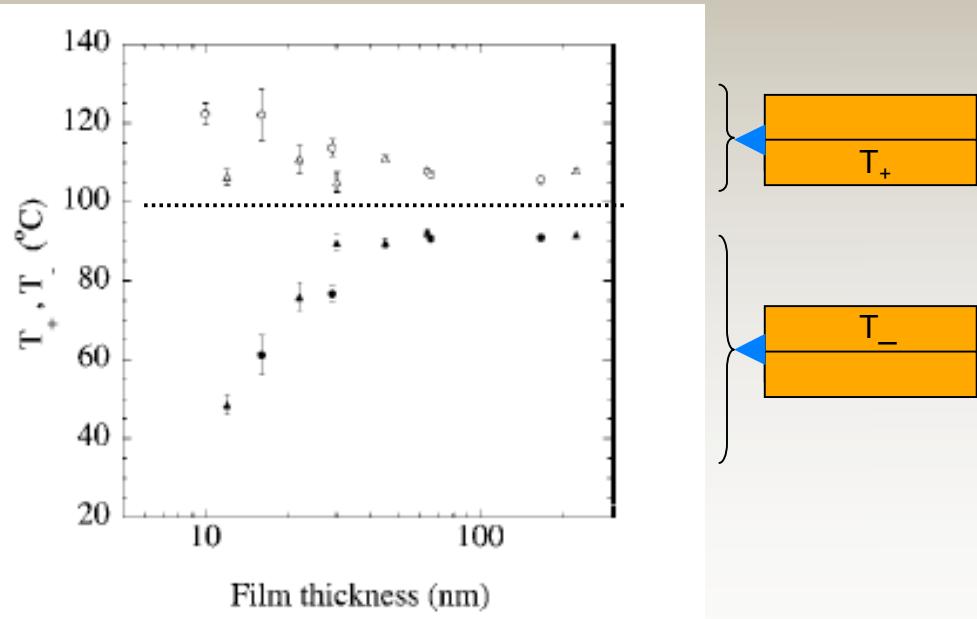
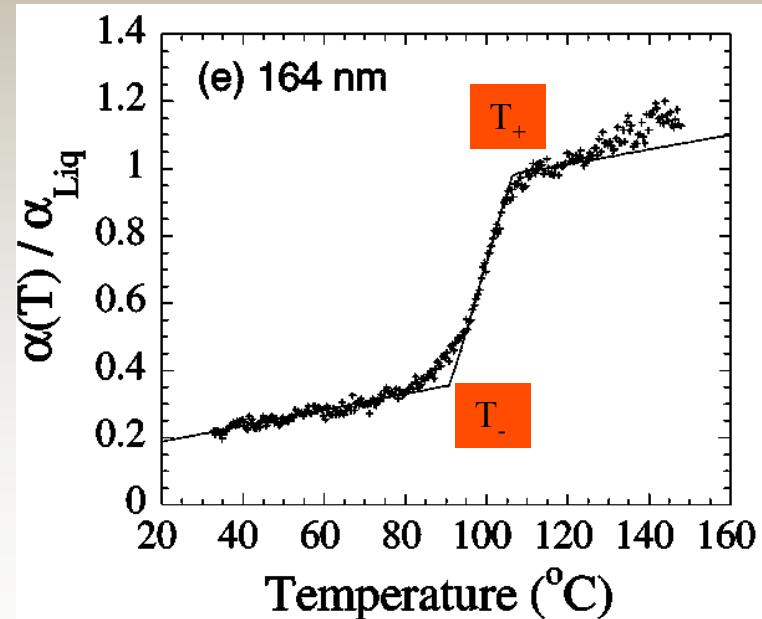
Deux Tg mesurées par ellipsométrie



Dérivé de l'expansion

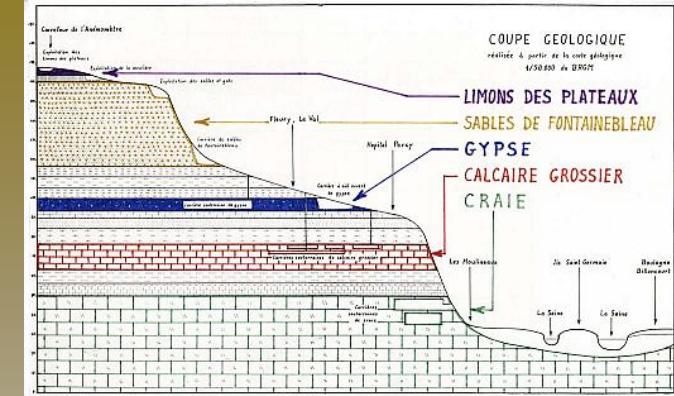
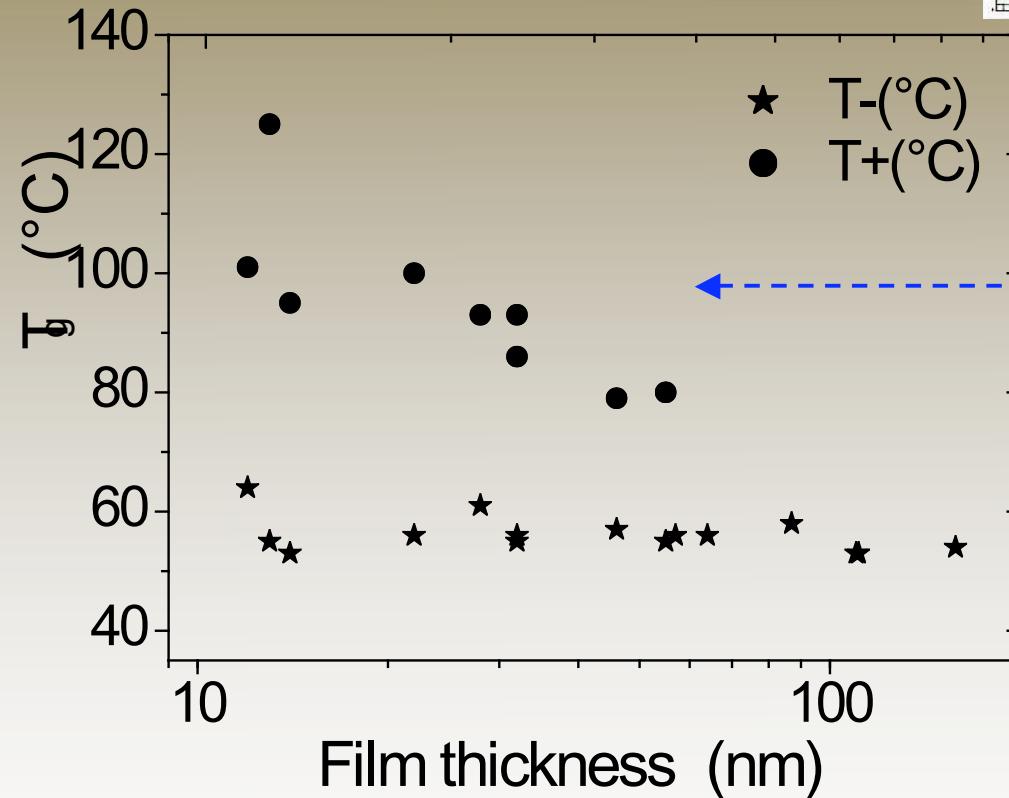
$$\alpha(T) = \frac{h\left(T + \frac{\Delta T}{2}\right) - h\left(T - \frac{\Delta T}{2}\right)}{h_0 \Delta T}$$

$h$  est l'épaisseur du film,  $h_0$  est l'épaisseur référence à 30 °C et  $\Delta T = 4.2$  °C



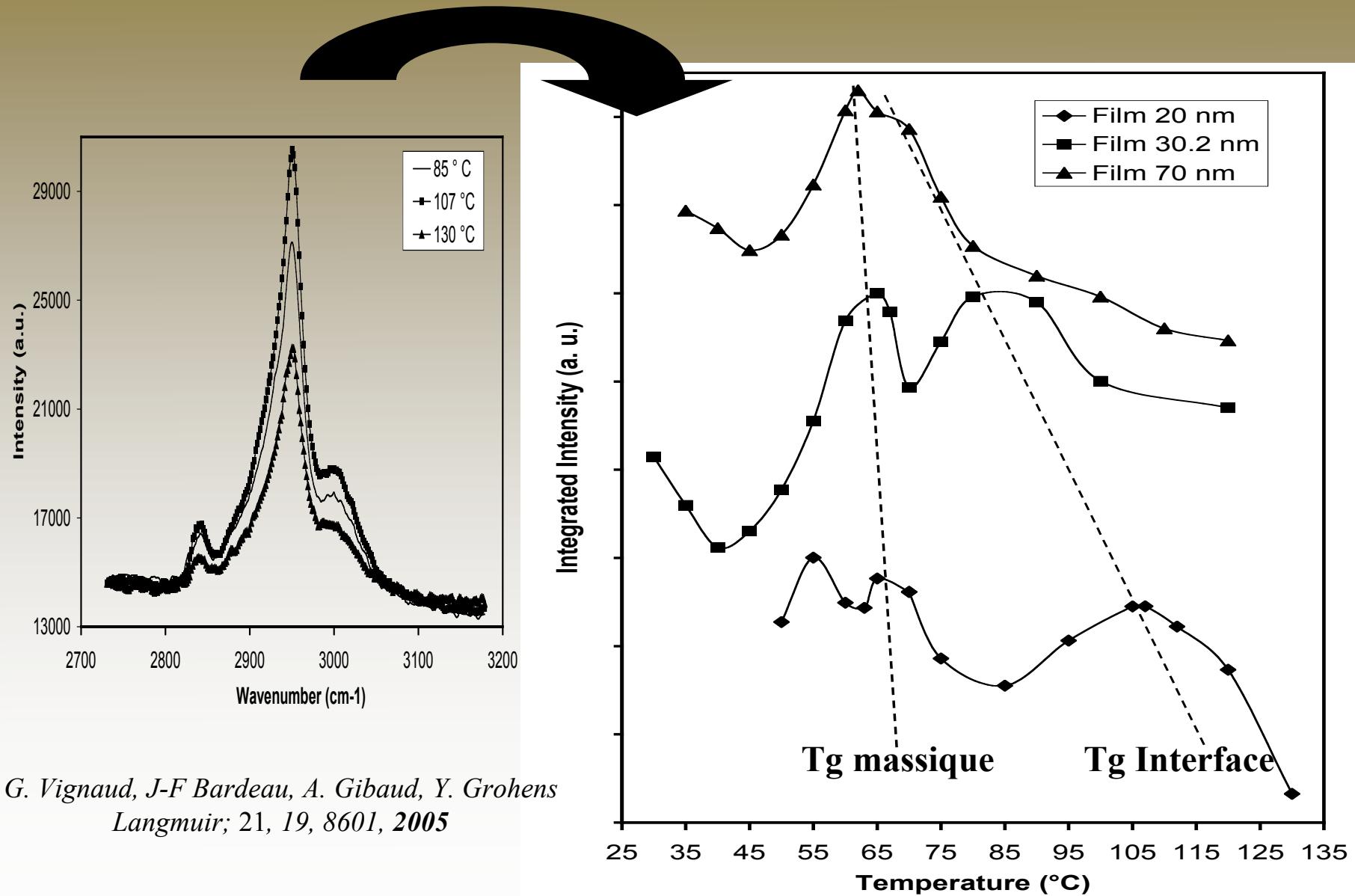
# Stratification bien observable au travers de divergences de T<sub>g</sub>

Film de iPMMA sur des substrats traités piranha



- ✓ Une seule  $T_g = T_{-} = T$  (bulk) pour des films d'épaisseur supérieure à 60 nm.
- ✓ Deux  $T_g$  pour des épaisseurs inférieures à 60 nm.

# Tg multiples mise en évidence par SERS pour i-PMMA sur silicium



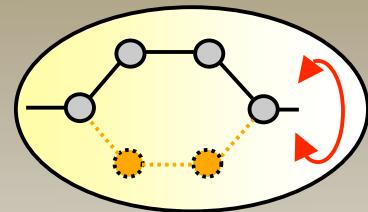
G. Vignaud, J-F Bardeau, A. Gibaud, Y. Grohens  
Langmuir; 21, 19, 8601, 2005

Conformation, coopérativité et confinement ?

# Dynamique locale et coopérativité

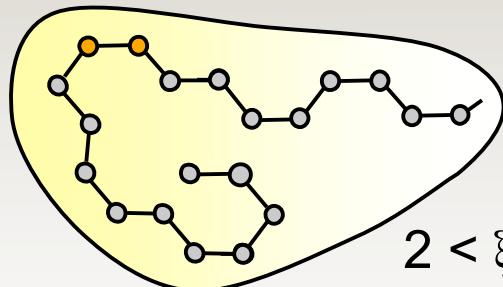
(DMA, spectro-diélectrique, RMN)

Mouvements localisés

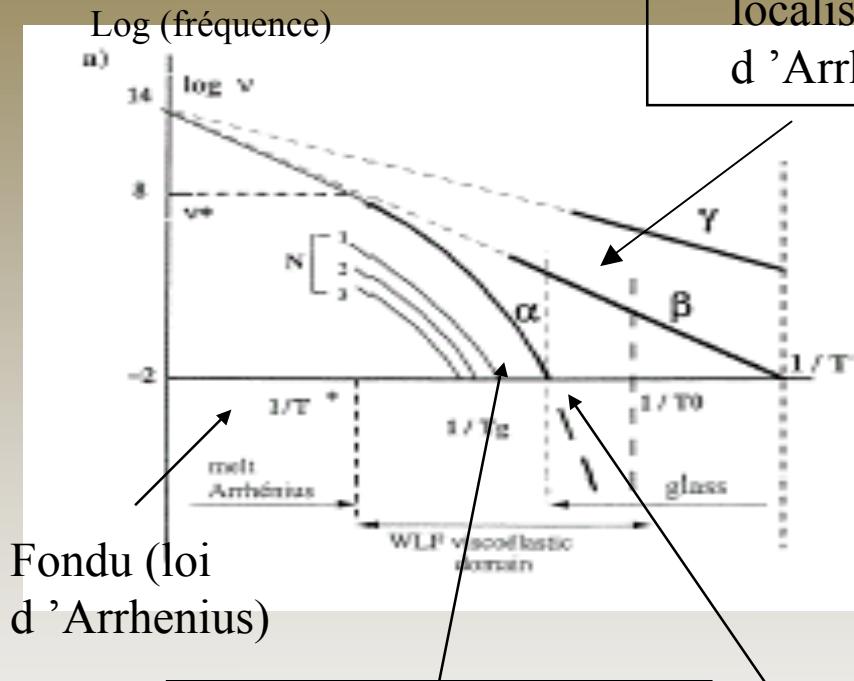


$< 1 \text{ nm}$

Coopérativité



$2 < \xi < 5 \text{ nm}$



Fondu (loi d'Arrhenius)

Mouvements localisés (loi d'Arrhenius)

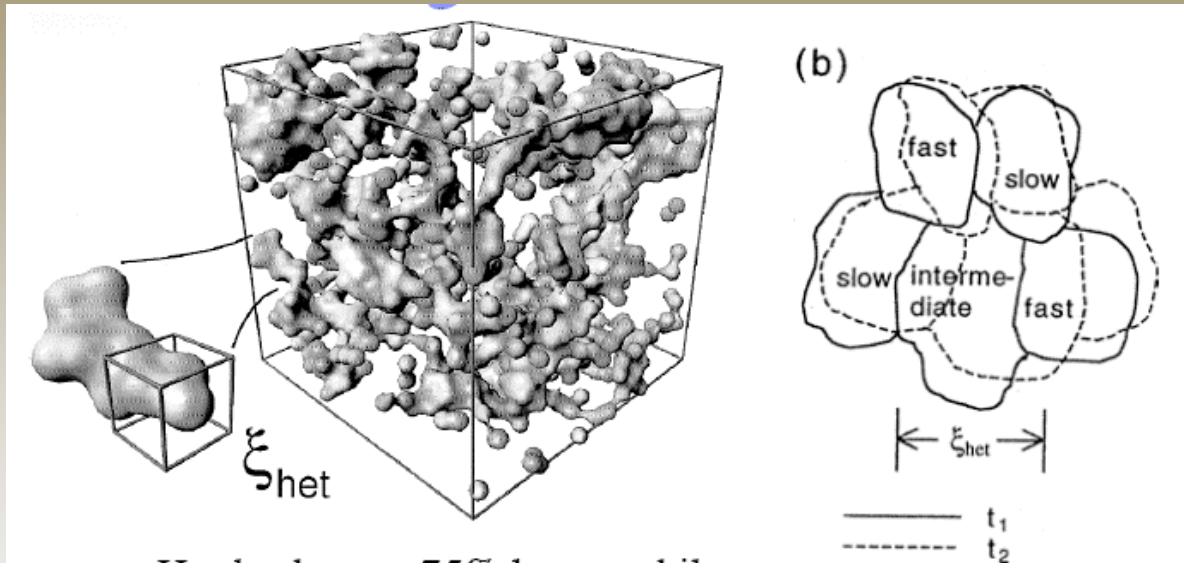
Mouvements coopératifs (loi WLF, VFT)

$$T\alpha = T_g$$
$$10^{-2} \text{ hertz}$$

# T<sub>g</sub> et coopérativité (Adam et Gibbs, Donth) : notion de domaines de réarrangements coopératifs (CRR)

Hétérogénéité dynamique T proche T<sub>g</sub>

Région de forte mobilité



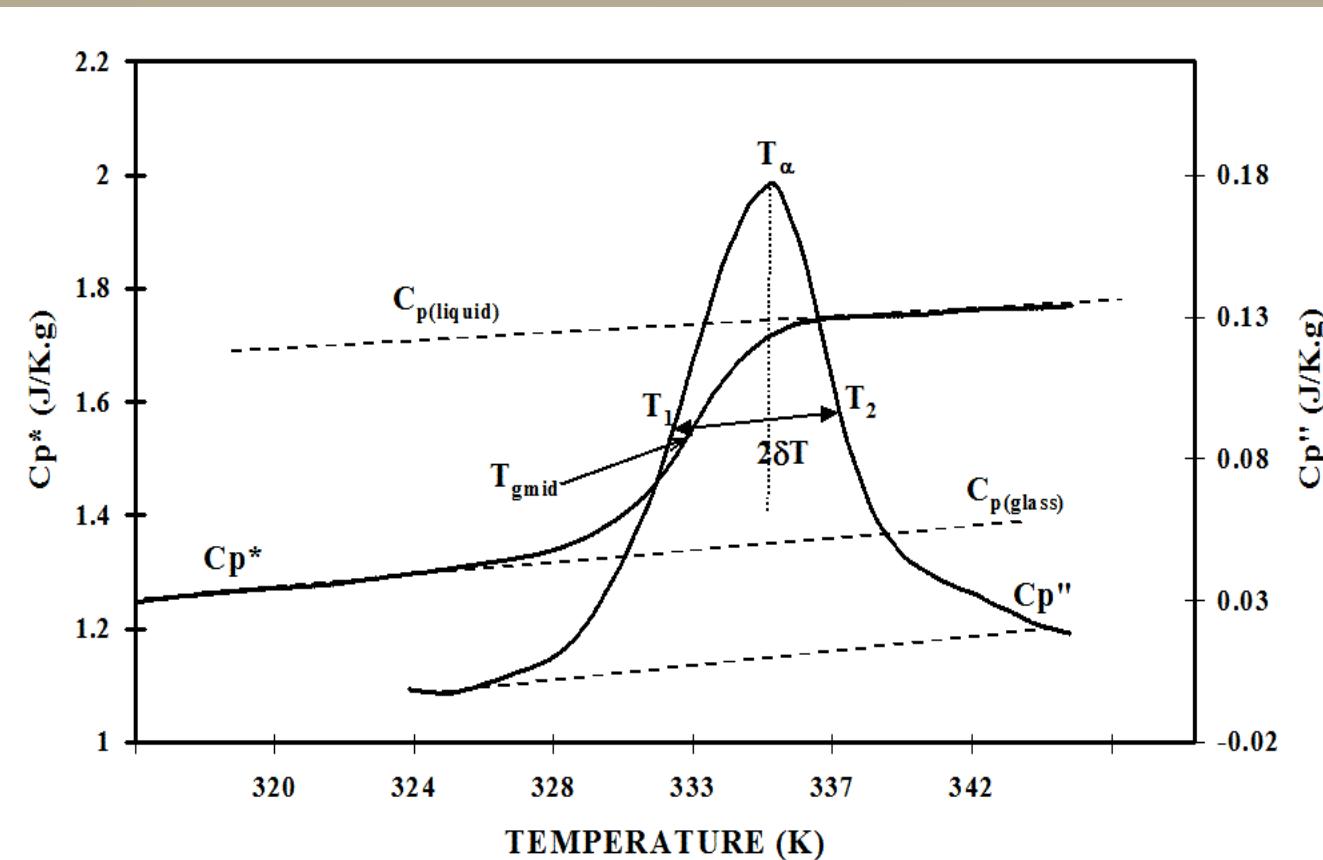
Régions de  
mobilité réduite =  
coopérativité  
obligatoire

**La taille des domaines de CRR est maximale à T = T<sub>g</sub>**  
 $\xi$  (Adam and Gibbs) = 1 à 3 nm

Que se passe-t-il au voisinage d'une interface ? Système stratifié ?

# Calcul taille des domaines de réarrangements coopératifs (CRR) à Tg

## Analyse par DSC à modulation de température (TMDSC)



from E. Donth

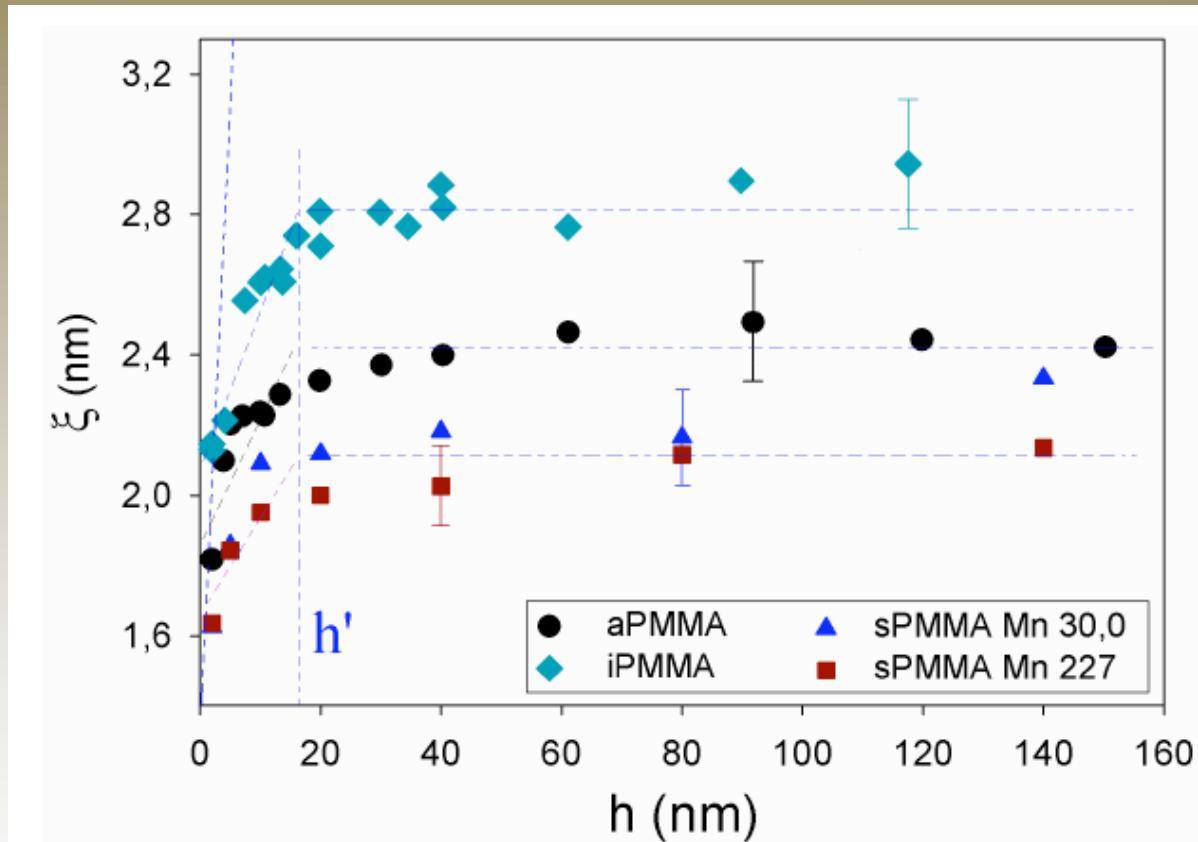
Quantité de matière

$$\xi = \sqrt[3]{k_b T^2 \frac{\Delta(1/C_v)}{\rho \delta T^2}}$$

Distribution de temps

## Evaluation de la taille des CRR (à Tg)

### DSC sur nanocomposites PMMA/MMT

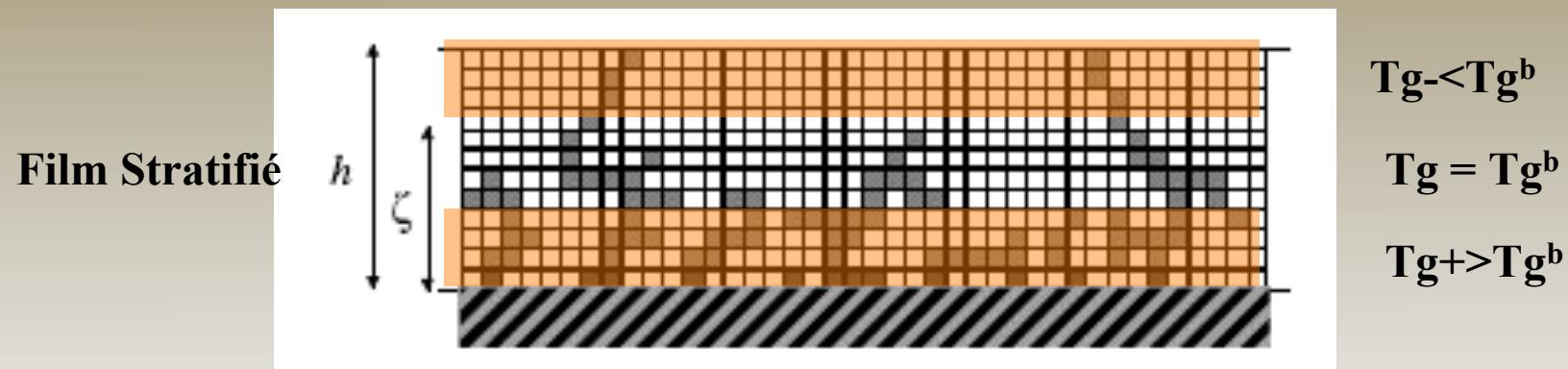


**$h'$ , distance interparticulaire estimée à 20 nm : taille des CRR diminue : baisse de coopérativité**

Tuan Anh Tran, Sylvère Saïd, Yves Grohens  
Macromolecules, 38, 9, 3867; 2005

A. Saiter, H. Couderc and J. Grenet, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 88 (2007) 2, 483

# Stratification, hétérogénéités dynamiques, confinement, percolation



Confinement et percolation différents dans l'épaisseur  $h$  du film  
Confinement dans les différentes strates ?

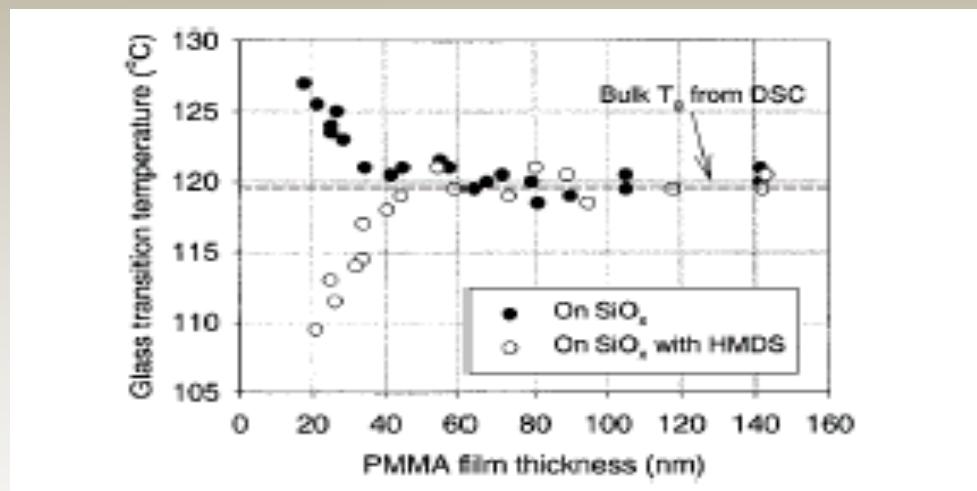
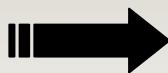
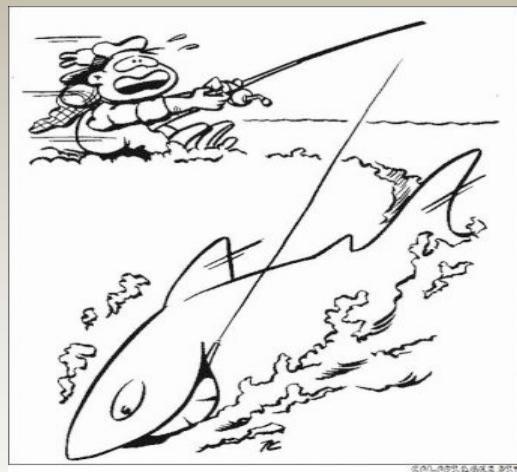
D. Long and F. Lequeux Eur. Phys. J. E **4**, 371–387 (2001)

P. Sotta and D. Long, Eur. Phys. J. E **11**, 375 (2003).

## Conclusions et perspectives

## Conclusions et résumé

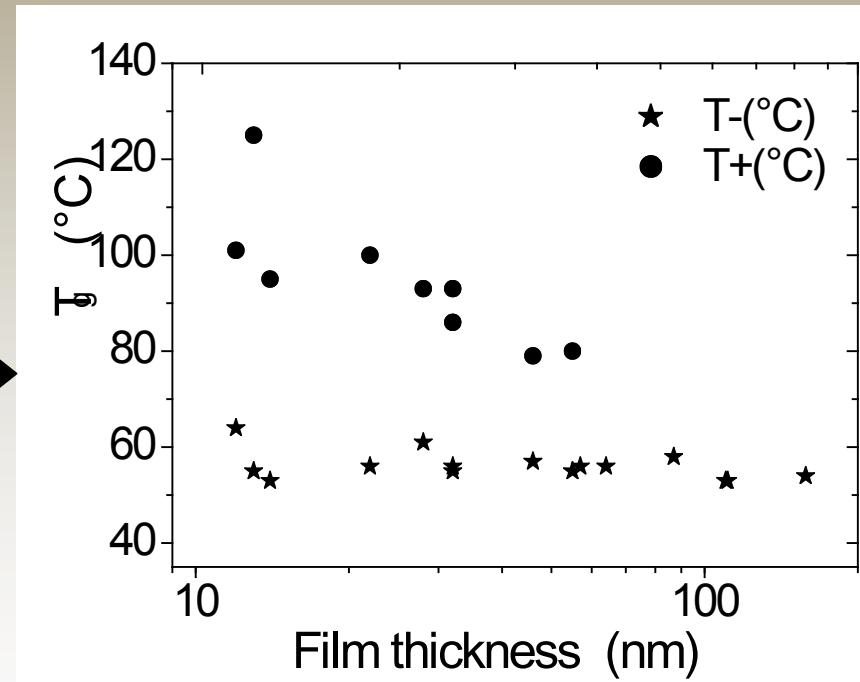
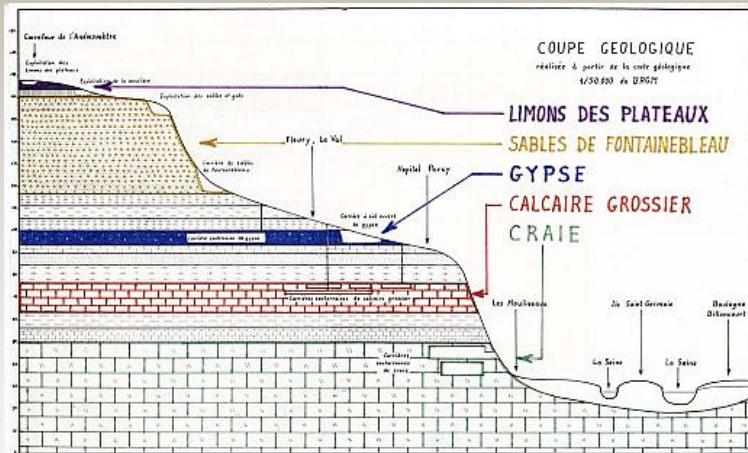
- Films minces présentent une déviation de  $T_g$  pour  $h < 100$  nm
- Importances interactions avec le substrat ou air (augmentation ou baisse de la  $T_g(h)$ )



**Figure 8.** Plot of the results from local thermal analysis measurements of the  $T_g$  of poly(methyl methacrylate) films ( $M_w = 100.3$  kg/mol) on substrates of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  with HMDS.

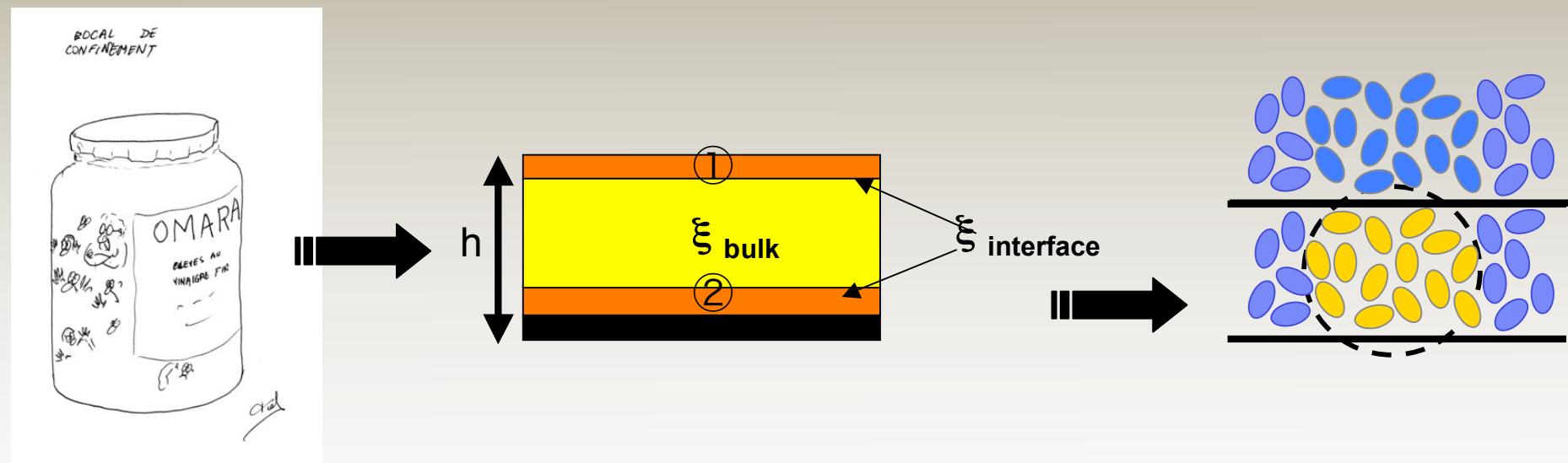
## Conclusions et résumé

- Effet de **stratification très important** dans les films minces
- Gradient de **Tg(h)** dans un film (plusieurs Tg mesurée selon technique)



## Conclusions et résumé

- Conformation et Taille des CRR affectée par le confinement ou interfaces pour  $h < 20 \text{ nm}$
- Percolation des CRR varie selon les strates (effet Nano)



## **Collaborateurs**

---

### **Enseignants -chercheurs**

Maîtres de conférences :

*Sylvère Saïd*  
Guillaume Vignaud  
Eric Balnois

### **DOCTORANTS**

Loic Hamon  
Tuan Anh Tran  
Fabrizio Fordiani  
Ashok Nardarlaskar  
Viorela -Roxana Ostaci  
Abder El Ouaki li