



**HAL**  
open science

# Nanostructuration par photolithographie DUV de matériaux organiques

Ali Dirani

► **To cite this version:**

Ali Dirani. Nanostructuration par photolithographie DUV de matériaux organiques. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH3888 . tel-00602406

**HAL Id: tel-00602406**

**<https://theses.hal.science/tel-00602406>**

Submitted on 22 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE**

Année 2010

**THESE**

en vue de l'obtention du titre de  
**Docteur en Chimie – Physique**

Présentée par

**Ali DIRANI**

Maître ès Sciences

---

**NANOSTRUCTURATION PAR PHOTOLITHOGRAPHIE  
DUV DE MATERIAUX ORGANIQUES**

---

Commission d'examen :

Rapporteur externe	O. PARRIAUX	Professeur, Lab. H. Curien Saint-Etienne
Rapporteur externe	P. LECLERE	Docteur, Université de Mons-Hainaut, Belgique
Examineur externe	A. FORT	Directeur de recherche, CNRS, IPCMS Strasbourg
Examineur	C. VIX	Directeur de recherche, CNRS, IS2M Mulhouse
Examineur	L. SIMON	Chargé de recherche, CNRS, IS2M Mulhouse
Directeur de thèse	O. SOPPERA	Chargé de recherche, CNRS, IS2M Mulhouse



## REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée au sein de l'équipe PHOTON à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M-CNRS/LRC 7228). Je remercie tous les personnels qui m'ont permis, de près ou de loin, de mener à bien ce travail dans d'excellentes conditions matérielles et humaines.

Je voudrais remercier vivement Mme. Cathie VIX, M. Alain FORT, M. Olivier PARRIAUX, M. Philippe LECLERE et M. Laurent SIMON, pour avoir accepté de juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils y ont manifesté.

Cette thèse n'aurait vu le jour sans la confiance, la patience et la générosité de mon directeur de recherche, M. Olivier SOPPERA, que je veux vivement remercier. Je voudrais aussi le remercier pour le temps qu'il m'a accordé et la patience qu'il m'a montré tout au long de ces années, d'avoir cru en mes capacités et de m'avoir fourni d'excellentes conditions logistiques. De plus, les conseils qu'il m'a prodigué tout au long de la rédaction, ont toujours été clairs et succincts, me facilitant grandement la tâche et me permettant d'aboutir à la réalisation de cette thèse.

Mes plus sincères remerciements vont également à Colette TURCK, Nelly HOBEIKA et Fernand WIEDER pour avoir pris le temps de lire mon mémoire de thèse et corriger les fautes de frappes et d'orthographe.

Je n'oublie pas les personnes avec qui j'ai collaboré et qui m'ont permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions : l'équipe de Professeur Georges HADZIIOANNOU au Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies à Strasbourg, Mme Raluca TIRON au CEA/LETI à Grenoble, M. Jean-Louis GALLANI à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, Mme. Lydie PLOUX, Mme. Karine ENSELME et M. Vincent ROUCOULES à l'IS2M.

Je remercie infiniment Fernand WIEDER pour son aide technique précieuse.

Merci aussi à tous mes collègues et amis de longue date du laboratoire, en particulier les membres de l'équipe PHOTON, ainsi que mes amis libanais. Je leur exprime ma profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.

Je ne terminerai pas mes remerciements sans avoir une pensée sympathique à mes chers amis Nelly HOBEIKA et Mouhamad KHALIL avec qui j'ai partagé les moments agréables ainsi que les moments difficiles.

Enfin Je remercie mes parents (Samir et Khadija), mes sœurs (Zainab, Hadil, Amal et Maryam) et mes frères (Ismail, Ahmad et Hassan), sans qui je n'aurais pu réaliser ce travail dans de bonnes conditions, et je leur dédie ce travail.

# Chapitre I

## **Nanofabrication photoinduite**

## **I. Introduction**

La nanofabrication est un secteur éminemment stratégique en nanotechnologie et nanosciences. Les principales avancées de la nanotechnologie en effet reposent toutes sur la mise au point de procédés de nanofabrication qui ont permis de créer des nanoobjets ou nanostructures à la base de ces nouveaux développements.

Par définition, une nanostructure, suivant si elle est mono-, bi- ou tri-dimensionnelle, possède au moins une de ses dimensions inférieure à 100 nm. La nanofabrication permet de produire des nanostructures de haute précision et des systèmes complexes fonctionnant avec ces nanostructures. L'enjeu de la mise au point de nouvelles méthodes de nanofabrication est important non seulement pour la microélectronique et la télécommunication mais aussi pour la chimie, la biologie et la recherche biomédicale.

L'intérêt de ces nanostructures est double. D'un point de vue fondamental, leur taille réduite est susceptible de leur donner de nouvelles propriétés (électroniques, magnétiques, optiques...) et l'étude de ces nouvelles propriétés correspond aux nanosciences. D'un point de vue technologique, les nanostructures peuvent contribuer à augmenter les capacités d'intégration dans les composants électroniques ou les densités de stockage dans les mémoires.

Dans le domaine de la nanofabrication, on distingue deux approches pour la réalisation d'ensemble de nanostructures : les approches « top-down » et « bottom-up ». Ces deux approches seront décrites dans la suite de ce chapitre.

## **II. Approche top-down**

Dans l'approche dite « top-down » (allant du plus grand au plus petit), les nanostructures sont réalisées par une succession d'étapes technologiques qui sont en général dérivées de la microélectronique. Les structures, préalablement définies par lithographie, sont transférées dans le matériau voulu par des procédés de gravure, lift-off ou dépôt électrolytique.

L'inconvénient majeur de cette approche est sa limitation en résolution qui dépend des techniques utilisées, de leur optimisation et des matériaux associés. Elle peut atteindre quelques dizaines de nanomètres dans le cas de la lithographie électronique associée à une gravure ou à un procédé de lift-off. Un des critères importants est la possibilité de générer des structures de dimension constante, régulière et reproductible. Dans le cas contraire, les nanostructures ne possèdent pas des propriétés identiques, ce qui limite les applications [1].

Les approches lithographiques permettent toutefois un contrôle de la forme et de la position des structures dans la limite de leur résolution, ce qui constitue un avantage déterminant notamment par rapport aux techniques bottom-up qui seront décrites plus loin.

Les principales techniques de lithographie sont les suivantes : lithographie optique (dont la lithographie interférométrique, lithographie champ proche), lithographie par faisceau d'électrons focalisé (lithographie électronique), lithographie par nanoimpression (nano-imprint).

Selon la méthode de lithographie (écriture parallèle ou séquentielle), les nanostructures sont reproduites sur des surfaces plus au moins grandes en un temps plus ou moins important. Ce critère de temps d'écriture apparaît comme essentiel en vue d'applications pratiques pour lesquelles il est nécessaire de générer un ensemble de nanostructures et non seulement quelques structures discrètes.

La figure I.1 illustre comment les différentes techniques de nanofabrication sont complémentaires en termes de résolution et vitesses d'écriture. En particulier, on s'aperçoit que les techniques DUV, qui ont été utilisées dans le cadre de cette thèse, ont un avantage déterminant quant à leur vitesse d'écriture bien supérieure aux techniques d'écriture point par point (SPM, e-beam), mais en revanche, ce ne sont pas les techniques les plus performantes en résolution.

En guise d'exemple, l'article [2] dresse un bilan des différents réseaux de nanostructures magnétiques obtenus par ces techniques.

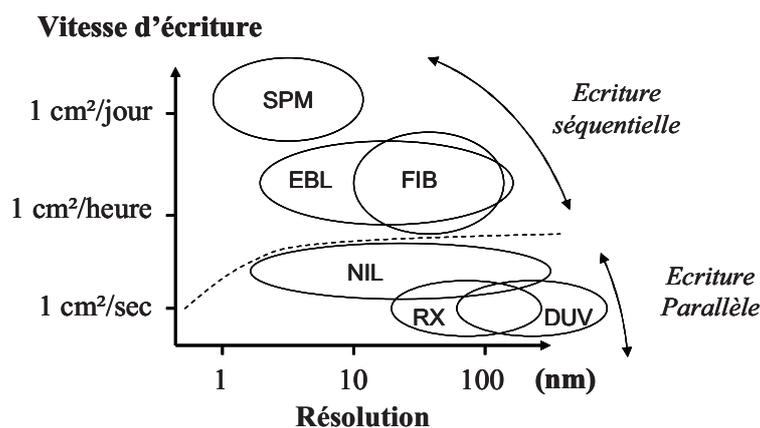


Figure I. 1 : Les critères industriels des différentes techniques lithographiques. (SPM : Scanning Probe Microscop, EBL : Electron Beam Lithography, FIB : Focused Ion Beam, NIL : Nano Imprint Lithography, RX : X-Ray, DUV : Deep UltraViolet).

## II.1 Lithographie optique

La lithographie optique est la technique la plus largement répandue pour la microfabrication et les derniers développements ont permis de l'adapter à l'échelle nanométrique.

La diminution de la longueur d'onde est le paramètre le plus pertinent pour améliorer la résolution d'une technique de lithographie. Depuis les débuts de la lithographie les longueurs d'onde employées sont ainsi passées du rayonnement visible, au rayonnement UV, puis depuis une quinzaine d'années au rayonnement UV profond. Dans l'UV profond les lampes à mercure (longueur d'onde 248 nm), ont été progressivement remplacées par les lasers excimères (248 nm laser KrF, 193 nm laser ArF, 157 nm laser F<sub>2</sub>). Le choix de la longueur d'onde est complexe. En effet, la source de rayonnement doit répondre aux nombreuses exigences de l'outil lithographique (puissance, cohérence, dimensions). La lithographie à immersion ayant retardé l'introduction de la longueur d'onde d'insolation 157 nm, la longueur d'onde envisagée pour atteindre des résolutions inférieures à 32 nm se situe dans le domaine de rayons X mous, il s'agit de la lithographie EUV (13,5 nm).

La photolithographie optique est une technique permettant de projeter à l'aide d'une source lumineuse, une image au travers d'un masque, où est définie l'image du circuit. L'irradiation se fait sur une résine photosensible, préalablement déposée sur une plaque de silicium, afin de l'y imprimer.

Dans cette technique, le masque se trouve séparé du substrat de plusieurs centimètres, évitant ainsi la dégradation du masque liée au contact direct avec la résine. La Figure I. 2 présente un schéma de fonctionnement d'un outil d'exposition. Une source émet des rayonnements à la longueur d'onde appropriée. Actuellement, les deux longueurs d'ondes d'exposition utilisées par l'industrie sont 248 nm et 193 nm (ultraviolet profond DUV) générées respectivement par des lasers KrF et ArF. La lumière passe alors dans un condenseur qui permet de mettre en forme le flux incident sur le masque. Les rayons lumineux traversent ensuite un masque contenant les informations à transférer dans le substrat. Comme les dimensions des motifs présents sur le masque sont faibles par rapport à la longueur d'onde d'insolation, les rayons lumineux sont diffractés selon plusieurs directions. C'est pourquoi il est nécessaire de placer à la sortie du masque, un système optique dit « de projection » constitué de plusieurs lentilles convexes ou concaves qui permet de collecter les ordres de diffraction, et de focaliser le flux lumineux sur le substrat couvert de résine photosensible.

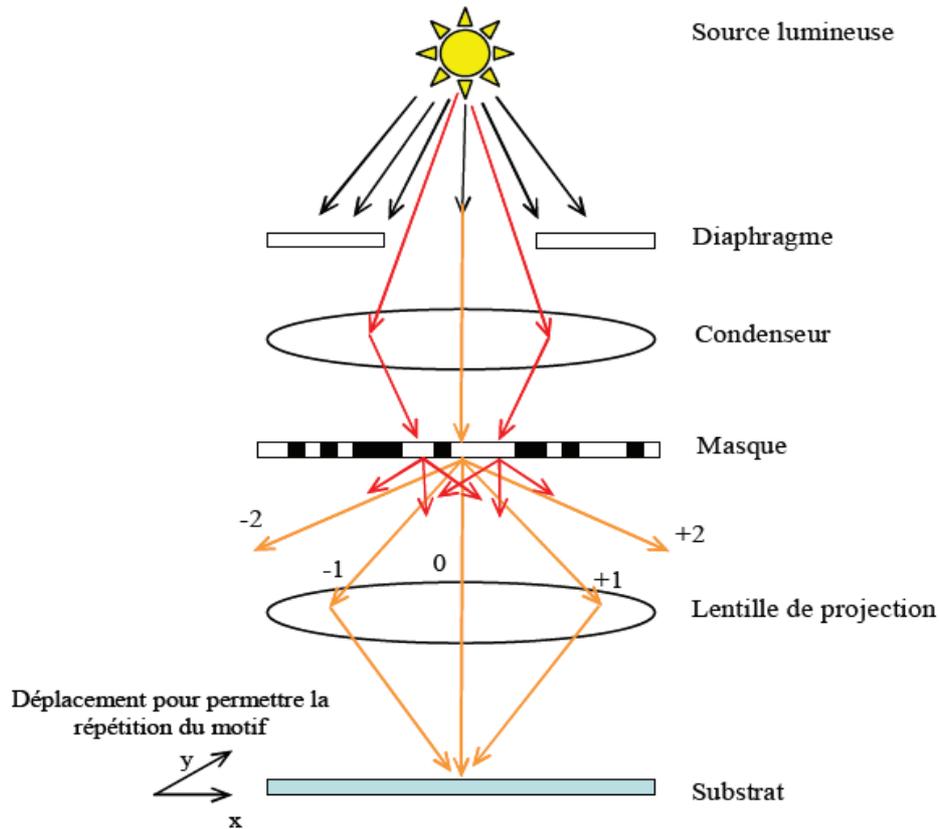


Figure I. 2: Principe de la lithographie optique par projection.

La résolution de la lithographie est donnée par la loi de Rayleigh qui prend en compte les caractéristiques de l'illumination, le type de masque et le détecteur qui est la résine :

$$R = K \cdot \lambda / NA$$

$K$  est un paramètre défini par la résine et l'appareillage,  $\lambda$  est la longueur d'onde de la source et  $NA$  l'ouverture numérique tel que  $NA = n \sin \theta_{\max}$ ,  $n$  l'indice du milieu côté image ou objet et  $\theta_{\max}$  le demi angle maximal du cône de lumière côté image ou objet. A partir de cette relation, on peut aisément comprendre que l'optimisation des performances des procédés de lithographie actuels passe par la diminution de la constante  $K$  et de la longueur d'onde  $\lambda$  et une augmentation de l'ouverture numérique de l'appareil,  $NA$ . Jusqu'à présent le moyen le plus efficace pour faire évoluer  $R$  consiste à diminuer la longueur d'onde d'insolation.

Pour aller plus loin, la lithographie 193 nm à immersion a vu le jour en 2002. Cette technique basée sur la présence d'un liquide entre le dernier élément optique et la plaque de silicium permet de réduire la longueur d'onde effective de la lumière incidente car l'indice optique de

l'eau  $n=1,44$  est supérieur à celui de l'air  $n=1$ . Ce procédé permet d'obtenir des longueurs d'onde effectives de 134 nm après passage du faisceau à travers le liquide.

Une autre stratégie récente connue sous le nom de « double patterning » consiste à augmenter la densité de nanostructures par une photolithographie en deux étapes en tirant parti des possibilités de positionnement extrêmement précis des masques par rapport à l'échantillon entre les deux expositions [3,4,5,6].

## **II.2 Lithographie extrême ultraviolet (EUV)**

Le prolongement naturel de l'évolution vers des longueurs d'onde plus faibles conduit maintenant à envisager une longueur d'onde de 13,5 nm (EUV), la longueur d'onde 157 nm ayant été abandonnée avant même que la technologie soit au point, comme les difficultés pour la développer étaient grandes devant le gain de résolution apporté par ce nouveau changement de longueur d'onde.

La mise en place de cette technique nécessite toutefois de repenser complètement les outils d'exposition actuels (masques, sources, optiques, atmosphère) suite à la grande absorptivité de la plupart des matériaux à cette longueur d'onde. Une conséquence en particulier est que le système optique fonctionne uniquement en réflexion.

De plus, l'ensemble des éléments doit être placé sous vide afin de conserver une intensité de flux EUV incidente suffisante sur le substrat. Le schéma de l'outil est représenté sur la Figure I. 3, il est composé de miroirs de Bragg, une multicouche molybdène/silicium conçu pour maximiser la réflectivité à la longueur d'onde d'utilisation.

Les techniques de production du rayonnement EUV sont effectives depuis de nombreuses années grâce aux accélérateurs de particules de type synchrotron. Cependant, pour que la lithographie EUV soit effective en production il a fallu développer des sources plus compactes, facilement transportables et de coût réduit.

Il existe deux grandes familles de sources de rayonnement EUV : les sources à décharges électriques (le plasma émetteur produit par décharge électrique) et les sources laser (le plasma émetteur est généré par faisceau laser en interaction avec la matière).

Les résines EUV sont réalisées à base de styrène, d'oxygène et de fluor étant des espèces très absorbantes à 13,5 nm. Le cycle styrène est lui peu absorbant à cette longueur d'onde, et il

présente une résistance élevée à la gravure [7]. Cependant il reste un certain nombre de points techniques à optimiser pour rendre possible son entrée en production. En effet, la puissance et la stabilité des sources restent encore insuffisantes, les résines doivent être développées pour contrôler la rugosité de bord et améliorer la sensibilité. Finalement, beaucoup d'efforts restent à fournir pour fabriquer des masques avec un faible taux de défauts et pour contrôler la contamination et la détérioration des optiques.

Enfin, les premières prévisions anticipent que le prix d'un tel système d'exposition approchera les 100 M\$, ce qui justifie de développer des technologies alternatives, de bas coûts mais adaptées à des marchés de niche.

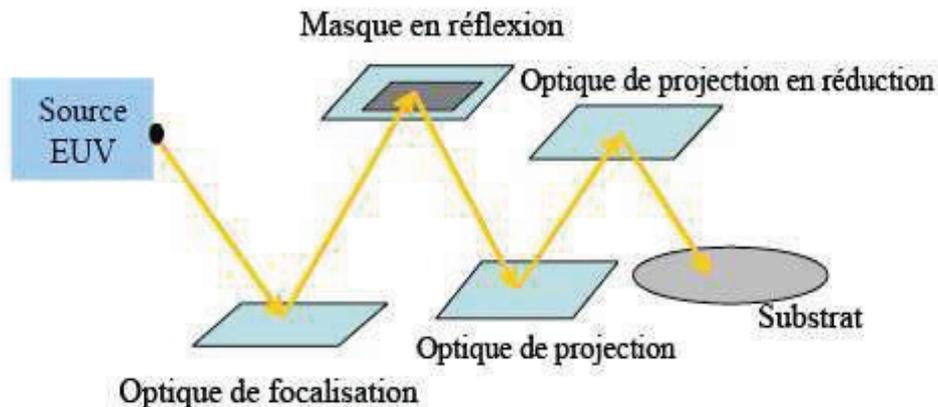


Figure I. 3 : Principe de la lithographie EUV.

### II.3 Lithographie biphotonique

La photolithographie suppose en général de répliquer l'image bidimensionnelle contenue dans un masque primaire sur un substrat lui-même bidimensionnel. Le développement de sources lasers à impulsions ultra-courtes (de l'ordre de la centaine de femtosecondes) a permis de développer des méthodes de photopolymérisation par des processus biphotoniques qui ouvrent la voie vers une fabrication photoinduite tridimensionnelle. Dans ce cas, la polymérisation n'a lieu que dans le voxel correspondant au point focal dans lequel sont induits des phénomènes non-linéaires.

A l'heure actuelle, les possibilités de cette voie en termes de résolution sont encore loin des possibilités des outils de photolithographie DUV mais les possibilités de prototypage 3D (stéréolithographie) s'avèrent séduisantes de même que la possibilité d'édifier des objets miniaturisés de géométries élaborées à des échelles sub-micrométriques dont on peut moduler

de façon considérable le rapport surface sur volume. Ceci a ouvert la voie à la construction de nouveaux cristaux photoniques [8,9] pour les applications de cryptage en télécommunication, au développement de microréacteurs [10] à haut rendement ou de capteurs à temps de réponse ultra court autorisés grâce à l'optimisation de conditions rhéologiques en microfluidique.

La photopolymérisation par voie multi-photonique constitue une technique alternative de stéréolithographie 3D très prometteuse [11].

Cette technique permet d'atteindre des résolutions spatiales sub-micrométriques grâce à des effets d'énergie seuil observés lors de l'étape de photoamorçage.

## **II.4 Lithographie électronique**

C'est une technique de lithographie sans masque et issue des techniques de microscopie à balayage où les motifs ne sont pas transférés dans la résine à l'aide d'un masque classique, comme c'est le cas en lithographie optique.

Elle permet de créer des motifs extrêmement fins en balayant la surface de la résine avec un faisceau d'électrons. Cette technique permet de déposer de l'énergie dans une résine à la sensibilité adaptée dans des zones très localisées et ne nécessite donc pas un masque physique.

D'une façon générale, la lithographie électronique est une lithographie lente, à rendement faible mais permet d'obtenir de très grandes résolutions et de fabriquer facilement des structures complexes à volonté.

La lithographie électronique s'adapte facilement aux résines de tonalité positive et négative, à amplification chimique ou non. Les résines à base de PMMA, de tonalité positive, sont les premiers matériaux photosensibles développés pour la lithographie électronique.

Différentes techniques de lithographies électroniques ont été développées depuis plusieurs années comme la lithographie électronique par projection, la lithographie à multi-faisceaux gaussiens et la lithographie électronique par projection à faible énergie.

La lithographie électronique à multi-faisceaux deviendra sans doute la prochaine technologie en microélectronique et devrait ainsi améliorer le débit de la lithographie électronique standard sans perdre ses avantages en résolution [12].

## II.5 Lithographie par nanoimpression

La technique de nanoimpression est une technique récente et alternative aux technologies optiques actuelles. C'est une technique de lithographie par contact. Elle consiste à utiliser des polymères qui vont remplir le moule et ainsi structurer un matériau polymère par réplication mécanique de l'empreinte d'un moule sur lequel sont définis les motifs à imprimer. Il existe deux méthodes de nanoimpression : la nanoimpression thermique et la nanoimpression assistée par UV.

### II.5.1 Nanoimpression thermique

La technique de nanoimpression a émergé en 1995 suite aux travaux de S. Chou [13,14]. Elle consiste à mettre en forme, mécaniquement, un film polymère mince avec un moule dont les motifs sont définis par l'une des techniques de lithographies conventionnelles et par gravure. Les polymères utilisés sont déposés sous forme de film mince par centrifugation à partir d'une solution. Il s'agit, dans la plupart des cas, de polymères thermoplastiques qui sont déformables au-delà de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Le polymère est alors chauffé au dessus de sa  $T_g$  et une pression est appliquée sur le moule afin d'imprimer les motifs dans le polymère fondu (Figure I. 4). Une fois imprimé, le polymère peut être directement utilisé comme objet ou comme masque pour le transfert des motifs par gravure ou lift-off. Des moules en silicium et des substrats en silicium recouverts d'un polymère thermoplastique, ainsi que d'autres matériaux tels que le nickel, le quartz, le  $\text{SiO}_2$  ou des polymères thermodurcissables sont utilisés dans cette technique.

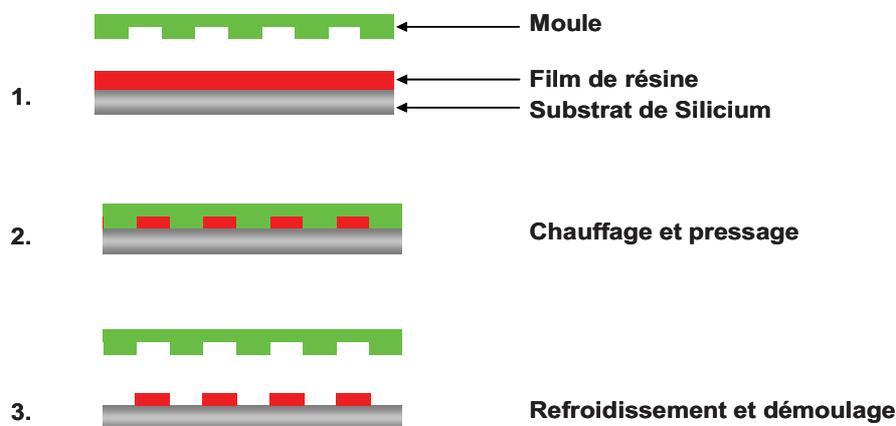


Figure I. 4 : Principe de la technique de nanoimpression thermique.

Cette technique présente certains avantages par rapport aux lithographies conventionnelles. Il s'agit d'une technique flexible qui permet d'atteindre les mêmes résolutions que celles obtenues par lithographie électronique (i.e. la résolution est limitée par celle du moule), tout en étant largement plus rapide et de moindre coût. Un des objectifs de cette méthode est la réalisation de nanostructures sur de grandes surfaces. En 2004, Perret et al. ont montré la capacité d'imprimer d'une façon homogène à grande échelle sur une surface de 200 mm de diamètre [15]. Les principales limitations proviennent des difficultés de démoulage et les défauts engendrés, ce qui limite actuellement les applications.

### II.5.2 Nanoimpression assistée par UV

L'une des évolutions majeures de la nanoimpression est l'association de l'impression et d'une exposition sous ultraviolet, l'UV-NIL [16]. Cette technique consiste à imprimer une résine photosensible avec un moule en quartz puis à l'exposer sous UV pour la faire réticuler (Figure I. 5). Il existe deux approches de cette méthode : soit la résine est mise localement en quantité nécessaire à l'impression d'une puce [16], soit elle est déposée en film mince puis imprimée [17].

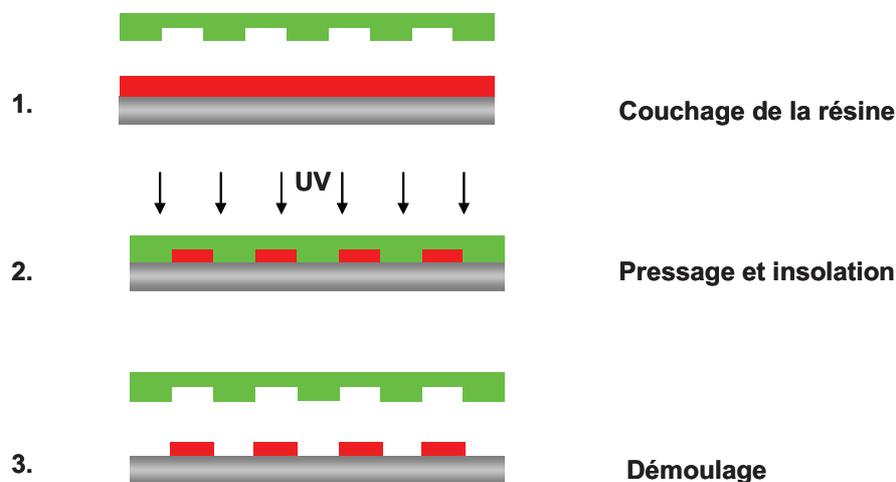


Figure I. 5 : Principe de la technique de nanoimpression assistée par UV.

Cette technique présente plusieurs avantages en comparaison avec le procédé classique de nanoimpression : les résines utilisées sont très peu visqueuses, l'impression ne nécessite alors aucun cycle de chauffe et les pressions à appliquer sont très faibles ( $< 7 \cdot 10^{-2}$  bar) [18]. Cette méthode permet même un alignement niveau à niveau à travers le moule qui est transparent.

Elle apparaît alors comme une technique de lithographie non-conventionnelle prometteuse pour répondre aux exigences requises à la fabrication de circuits intégrés [19]. Contrairement à la nanoimpression thermique cette technique ne peut s'appliquer qu'avec un choix réduit de solution polymère.

Les méthodes non-conventionnelles (NIL, UV-NIL) sont plus compétitives que les méthodes conventionnelles (EUV, 193 nm, e beam) au niveau des résolutions atteintes. Notons que ces dernières sont plus coûteuses, techniquement plus complexes à mettre en œuvre et parfois trop lentes pour permettre une production de masse. Par contre les méthodes non-conventionnelles sont moins chères, plus rapides et plus faciles d'utilisation. La meilleure technique de lithographie permet une bonne résolution et une surface d'exposition suffisante.

### **III. Approche bottom-up**

Contrairement à l'approche top-down, l'approche bottom-up, partant du plus petit pour aller vers le plus grand, s'effectue généralement en une seule étape. Elle repose sur la formation spontanée des nanostructures de forme simple, par regroupement d'atomes ou de nanoobjets, par auto-assemblage [20,21] ou bien par indentation.

L'approche bottom-up exploite cette capacité qu'ont les atomes ou les nanoobjets, sous certaines conditions, de se regrouper pour former des nanostructures. Cette formation spontanée d'îlots à partir de nanoobjets déposés sur une surface homogène (non-structurée) correspond au phénomène d'auto-assemblage. Dans le cas d'un mode de croissance tridimensionnelle, les îlots amorcent leur croissance de manière non simultanée sur des sites de nucléation, qui sont souvent des défauts de surface aléatoirement répartis sur cette dernière. Il en résulte qu'il est difficile de contrôler leur position sur la surface, leur dispersion en taille, leur forme et, dans le cas de nanostructures composées de différents matériaux, leur composition [22]. Malgré cela, les nanostructures présentent toujours une distribution de taille assez large et une répartition aléatoire à la surface du substrat, ou ne présentent tout au plus qu'un ordre à courte distance.

Par contre, les structures obtenues sont d'excellente qualité. Comme elle permet de former instantanément un grand nombre de nanostructures de bonne qualité sur toute la surface d'un échantillon, l'approche bottom-up constitue une méthode réellement efficace.

En raison des avantages intrinsèques de cette approche, de nombreux exemples peuvent être relevés dans la littérature récente. Ils concernent l'auto-organisation d'atomes, nanoparticules métalliques ou polymères, de copolymères à bloc [23,24].

Quelques exemples sont donnés sur la Figure I. 6. Les Figure I. 6.a et Figure I. 6.b montrent des nanodomains du copolymère polystyrène-polybutadiène obtenus par séparation de phase dans des films minces [25]. En modifiant la chimie du substrat, il est possible d'induire des types d'organisation très différents. On constate sur ces figures que les structures présentent un ordre partiel à courte distance. Dans le premier cas, on observe des organisations locales sous forme de réseaux hexagonaux. Dans le deuxième cas, l'alignement de domaines parallèles est réalisé sur quelques motifs. Toutefois, comme on le verra dans le dernier chapitre, un des challenges actuels consiste à obtenir des structures organisées sur des grandes distances.

Cette organisation à grande distance est obtenue dans le cas de la Figure I. 6.c. Il est en effet plus aisé d'obtenir de telles organisations dès lors que les objets sont plus gros. Dans ce cas, la polydispersité en taille des objets, qui est la cause principale de perturbation de l'organisation peut être réduite et des structures parfaitement organisées pour un grand nombre d'objets peut être obtenu. Dans ce dernier cas, les nanoparticules auto-assemblées ont été utilisées comme un masque à travers lequel a été déposée une couche d'or par évaporation. Après élimination, une image en négatif des particules persiste sur le substrat de Si [26].

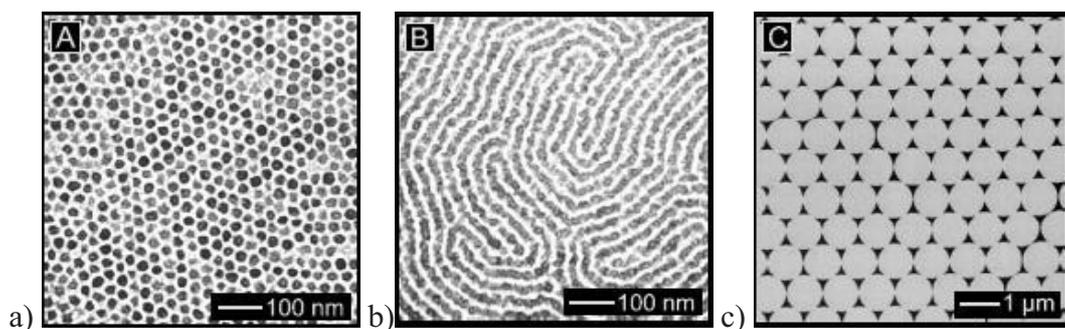


Figure I. 6 : Exemples des motifs obtenus par différentes méthodes de l'approche bottom-up.

Cette voie bottom-up n'a pas été celle privilégiée dans cette thèse. Le point de départ était en effet la photolithographie 193 nm qui s'inscrit dans l'approche top-down. Toutefois, on verra quel peut être l'apport de cette approche pour repousser les limites intrinsèques de la lithographie optique (Chapitre V).

## IV. Applications

### IV.1 Microélectronique

Le développement de technologies telles que l'informatique, l'audiovisuel ou encore les télécommunications (téléphonie, internet mobile), a fait exploser le besoin en microprocesseurs, mémoires ou autres puces électroniques.

Pour parvenir à fabriquer des composants toujours plus performants et économiques, l'industrie de la microélectronique s'est lancée dès ses débuts dans une course à la miniaturisation. En effet, la miniaturisation toujours plus poussée des microcomposants a permis d'augmenter de façon exponentielle depuis les années 60 le nombre de transistors par puce, ce qu'on appelle la densité d'intégration, et donc les performances électriques des circuits imprimés.

La Figure I. 7 représente un extrait de la feuille de route concernant la lithographie. Sur cette feuille de route, nous retrouvons les différents noeuds technologiques à produire, ainsi que les largeurs des grilles de transistors correspondantes (largeur du motif réellement fabriqué), en fonction du temps. A chaque nœud technologique est associée la technique de lithographie qui est le candidat le plus probable pour la réalisation des circuits intégrés.

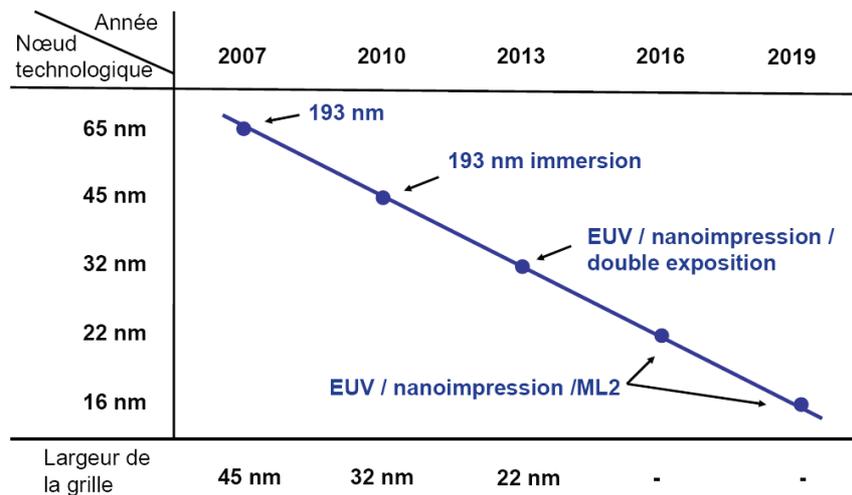


Figure I. 7 : Extrait de la feuille de route de l'ITRS pour la lithographie.

Le transistor constitue l'élément de base d'un circuit intégré, aussi appelé puce électronique, qui est un composant électronique reproduisant une ou plusieurs fonctions électroniques plus

ou moins complexes en intégrant souvent plusieurs types de composants électroniques de base dans un volume réduit. Il faut créer tout un réseau d'interconnexions afin de relier les transistors entre eux et ainsi créer des fonctions logiques.

## **IV.2 Autres domaines**

La manipulation et la structuration des matériaux à l'échelle du nanomètre ouvrent la voie à de nouvelles applications dans de nombreux domaines scientifiques et industriels. Grâce à la nanofabrication et à l'auto-assemblage moléculaire, les bionanotechnologies permettent la production d'échafaudages pour la fabrication de tissus [27] et de cellules [28], de moteurs moléculaires et de biomolécules pour les capteurs [29] ou la délivrance de médicaments [30]. Les biotechnologies peuvent également être utilisées en médecine pour le diagnostic et l'imagerie moléculaire.

Par ailleurs, les scientifiques ont mis au point des techniques permettant de synthétiser et d'utiliser des nanoparticules avec différentes architectures. Ils étudient leur comportement et en développent l'application dans les domaines de la biodétection et de la communication [31]. Un exemple important concerne les biocapteurs pour la détection rapide des organismes pathogènes utilisés comme armes biologiques ou des contaminants environnementaux [32].

L'optoélectronique tend également à la miniaturisation avec l'utilisation de composants comme les puits quantiques ou les afficheurs à cristaux liquides. La fabrication de ces objets impose une précision de l'ordre du nanomètre. Une grande maîtrise de la nanofabrication est requise pour réaliser des boîtes quantiques d'une dizaine de nanomètres avec une précision supérieure à 10% pour des applications en biologie [33,34,35]. Une telle précision impose la fabrication des objets individuels par voie chimique colloïdale avant leur introduction dans différentes matrices. Les nanocristaux semiconducteurs offrent une alternative très séduisante aux marqueurs fluorescents usuels en biologie.

Toujours dans le domaine de la biologie, le contrôle de la chimie et de la topographie des surfaces à l'échelle nanométrique peut être mis à profit pour favoriser ou inhiber au contraire le développement de biofilms.

Concernant le domaine de l'énergie, la nanofabrication intervient pour trouver de nouvelles technologies de fabrication de piles solaires hybrides et organiques.

## V. Objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de développer un montage de lithographie à 193 nm (Deep-UV, DUV), avec comme but d'obtenir des nanostructures de période 100 nm sur des surfaces relativement importantes ( $\text{cm}^2$ ) dans différents matériaux organiques. Ainsi, une partie importante de cette thèse a consisté à mettre en place un interféromètre achromatique pour le DUV, ainsi que des méthodes d'analyse des échantillons à différentes échelles. Toutes ces techniques ont permis de caractériser et contrôler les paramètres physiques et chimiques des films minces de polymère utilisés et étudier de façon quantitative les propriétés des surfaces (topographie, composition chimique). Parmi les techniques de lithographie exposées précédemment, la lithographie 193 nm présente un rendement important, elle permet d'imprimer des motifs avec une largeur de 50 nm sur des grandes surfaces ( $1 \text{ cm}^2$ ) dans un temps relativement court environ 1 minute. Ce critère a justifié les efforts portés sur cette technique.

Ce nouvel outil de lithographie a ainsi pu être valorisé en étudiant les mécanismes de nanostructuration dans deux matériaux polymères distincts fonctionnant suivant des mécanismes moléculaires très différents :

- Des résines positives pour la microélectronique formulées à partir de nouveaux polymères synthétisés présentant différentes compositions chimiques, masses moléculaires, polymolécularités et des structures macromoléculaires contrôlées et variées (linéaires et branchées). La lithographie 193 nm permet l'impression de motifs de très petites dimensions ce qui nous a amené à étudier aussi la rugosité de ligne des motifs à cette échelle. Une partie de ce travail est consacrée à la compréhension des mécanismes aboutissant à la formation de la rugosité des flancs des motifs en identifiant le rôle de chaque composant de la résine.
- Des polymères déposés par voie plasma avec différentes natures de surface pour des applications dans l'optique et la biologie.

En prolongement de ces approches purement photochimiques, un nouveau procédé de nanofabrication a pu être proposé, qui combine la photolithographie DUV avec des procédés d'auto-assemblage.

D'une façon plus générale, c'est une étude fondamentale de nouveaux procédés de nanofabrication qui a été menée, avec un souci constant d'envisager les différentes interactions entre le photopolymère et l'irradiation DUV et leur impact sur les propriétés finales des surfaces nanostructurées.

## VI. Références

- [1] F. Rousseaux, D. Decanini, F. Carcenac, E. Cambril, M. F. Ravet, C. Chappert, N. Bardou, B. Bartenlian, P. Veillet. *Journal of vacuum science and technology B*, 1995, 13, 2787.
- [2] J. I. Martin, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent, I. K. Schuller. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 2003, 256, 449.
- [3] W. Shiu, H. Liu, J. Wu, T. Tseng, C. Te Liao, C. Liao, J. Liu, T. Wang. *Proceedings SPIE*, 2009, 7274, 72740E.
- [4] D. Laidler, P. Leray, K. D'have, S. Cheng. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6922, 69221E.
- [5] W.-K. Ma, J.-H. Kang, C.-M. Lim, H.-S. Kim, S.-C. Moon, S. Lalbahadoersing, S.-C. Oh. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6922, 6922103.
- [6] I. Englard, R. Piech, C. Masia, N. Hillel, L. Gershtein, D. Sofer, R. Peltinov, O. Adan. *Proceedings of SPIE*, 2008, 6922, 6922148.
- [7] N.N. Matsuzawa, H. Oizumi, S. Mori, S. Irie, E. Yano, S. Okazaki, A. Ishitani. *Microelectronic Engineering*, 2000, 53, 671.
- [8] M. Deubel, G. V. Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch, C. M. Soukoulis. *Nature Materials*, 2004, 3, 444.
- [9] H.-B. Sun, S. Matsuo, H. Misawaa. *Applied Physics Letter*, 1999, 74, 786.
- [10] K.-S. Lee, D.-Y. Yang, S. H. Park, R. H. Kim. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17, 72.
- [11] K.-S. Lee, R. H. Kim, D.-Y. Yang, S. H. Park. *Progress in Polymer Science*, 2008, 33, 631.
- [12] T. Chang, M. Mankos, K. Lee, and L. Muray. *Microelectronic Engineering*, 2001, 57–58, 117.
- [13] S. Y. Chou, P. R. Krauss, P. Renstrom. *Applied Physics Letter*, 1995, 67(21), 3114.
- [14] S. Y. Chou, P. R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhung. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1997, 15 (6), 2897.
- [15] C. Perret, C. Gourgon, F. Lazzarino, J. Tallal, S. Landis, R. Pelzer. *Microelectronic Engineering*, 2004, 73-74, 172.
- [16] M. Colburn, S. Johnson, M. Stewart, S. Damle, T. Bailey, B.J. Choi, M. Wedlake, T. Michaelson, S.V. Screenivasan, J. Ekerdt, C.G. Willson. *Proceeding SPIE*, 1999, 3676, 379.

---

[17] M. Otto, M. Bender, B. Hadam, B. Spangenberg, H. Kurz. *Microelectronic Engineering* 2001, 57-58, 361.

[18] <http://www.molecularimprints.com>

[19] D.J. Resnick, W.J. Dauksher, D. Mancini, K.J. Nordquist, T.C. Bailey, S. Johnson, N. Stacey, J.G. Ekerdt, C.G. Wilson, S.V. Sreenivasan, N. Schumaker. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2003, 21 (6), 2624.

[20] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto. *Science*, 1991, 254, 1312.

[21] G. M. Whitesides, B. A. Grzybowski. *Science*, 2002, 295, 2418.

[22] L. P. Zhang, J. Van Ek, U. Diebold. *Physical review B*, 1999, 59, 5837.

[23] J. Chai, J. M. Buriak. *Acs Nano*, 2008, 2, 489.

[24] M. Geissler, Y. Xia. *Advanced Materials*, 2004, 16, 1249.

[25] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson. *Science*, 1997, 276, 1401.

[26] C. L. Haynes, A. D. Macfarland, M. T. Smith, J. C. Hulteen, R. P. Van Duyne. *Journal of physical chemistry B*, 2002, 106, 1898.

[27] J. Southgate, G. Rohman, J. J. Pettit, F. Isaure, N. R. Cameron. *Biomaterials*, 2007, 28, 2264.

[28] F. L. Yap, Y. Zhang. *Biosensors and Bioelectronics*, 2007, 22, 775.

[29] L. Hodgson, E.W. L. Chan, K. M. Hahn, M. N.Yousaf. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129, 9264.

[30] M. C. Branco, J. P. Schneider. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5, 817.

[31] S. Li, E. Goluch, C. Liu, S. Szegedi, K. Shaikh, F. Ahmed, A. Hu, S. Zhao. *Journal of the Association for Laboratory Automation*, 2010, 15, 107.

[32] V. A. Bogdanovskaya, M. R. Tarasevich. *Biosensors and Bioelectronics*, 1996, 11, 853.

[33] X. Gao, Y.Y. Cui, M.L. Richard, W.K.C. Leland, S.M. Nie. *Nature Biotechnology*, 2004, 22, 969.

[34] M. Howarth, K. Takao, Y. Hayashi, A.Y. Ting. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, 102, 7583.

[35] R. Edgar, M. McKinstry, J. Hwang, A.B. Oppenheim, R.A. Fekete, G. Giulian, C. Merrill, K. Nagashima, S. Adhya. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2006, 103, 4841.

# Table des Matières

<u>Introduction générale.....</u>	<u>7</u>
<u>Chapitre I: Nanofabrication photoinduite.....</u>	<u>13</u>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>II. Approche top-down.....</b>	<b>14</b>
II.1. Lithographie optique.....	16
II.2 Lithographie extrême ultraviolet (EUV).....	18
II.3 Lithographie biphotonique .....	19
II.4 Lithographie électronique.....	20
II.5 Lithographie par nanoimpression.....	21
II.5.1 Nanoimpression thermique .....	21
II.5.2 Nanoimpression assistée par UV.....	22
<b>III. Approche bottom-up.....</b>	<b>23</b>
<b>IV. Applications.....</b>	<b>25</b>
IV.1 Microélectronique.....	25
IV.2 Autres domaines.....	26
<b>V. Objectifs de la thèse.....</b>	<b>27</b>
<b>VI. Références.....</b>	<b>29</b>
<u>Chapitre II: Techniques expérimentales.....</u>	<u>33</u>
<b>I. Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>II. Nanofabrication.....</b>	<b>34</b>
II.1 Interférométrie DUV.....	34
II.2 Montage interférométrique à un masque.....	36
II.3 Montage interférométrique achromatique .....	37
<b>III. Analyse topographique.....</b>	<b>42</b>
III.1 Microscopie à force atomique.....	42
III.1.1 Principe .....	43
III.1.2 Mode contact.....	44
III.1.3 Mode contact intermittent (Tapping).....	44
III.1.4 AFM 3D .....	46

III.2 Microscopie électronique à balayage.....	47
<b>IV. Spectroscopies .....</b>	<b>48</b>
IV.1 Ellipsométrie spectroscopique .....	48
IV.2 PM-IRRAS.....	51
IV.2.1 Principe de la spectroscopie PM-IRRAS.....	52
<b>V. Analyse de la chimie de surface.....</b>	<b>53</b>
V.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	53
V.2 Mesures d'angle de contact .....	54
V.3 Courbes de force et imagerie par PFM (Pulsed Force Mode).....	55
V.3.1 Principe.....	55
<b>VI. Conclusion.....</b>	<b>59</b>
<b>VII. Références.....</b>	<b>60</b>

Chapitre III: Mise au point et étude de résines à amplification chimique pour la microélectronique..... 65

<b>I. Introduction.....</b>	<b>66</b>
<b>II. Résines à amplification chimique.....</b>	<b>69</b>
II.1 Historique.....	70
II.2 Principe réactionnel des résines à amplification chimique.....	72
<b>III. Préparation des résines.....</b>	<b>74</b>
III.1 Synthèse des polymères.....	74
III.2 Formulation des résines.....	76
III.2.1 Matrices polymères .....	77
III.2.2 Photogénérateurs d'acide.....	77
III.2.3 Bases.....	78
<b>IV. Procédé de photolithographie .....</b>	<b>79</b>
IV.1 Préparation du substrat.....	80
IV.2 Dépôt du film de résine.....	80
IV.3 Recuit après dépôt (Post Applied Bake).....	81
IV.4 Exposition.....	81
IV.5 Recuit après exposition (Post exposure Bake).....	82
IV.6 Développement .....	83
IV.7 Températures caractéristiques des films.....	83
<b>V. Résultats expérimentaux .....</b>	<b>84</b>

V.1 Polymères linéaires.....	85
V.1.1 Impact de Mn et Ip.....	86
V.1.2 Impact de paramètres du procédé lithographique.....	90
V.2 Polymères hyperbranchés.....	93
V.2.1 Influence de la structure de polymère.....	95
V.2.2 Influence de la masse moléculaire sur la dose optimale.....	97
<b>VI. LER/LWR.....</b>	<b>99</b>
<b>VII. Conclusion.....</b>	<b>101</b>
<b>VIII. Références.....</b>	<b>102</b>

Chapitre IV: Nanostructuration des films de Polymère d'anhydride maléique déposés par voie plasma pulsé.....107

<b>I. Nouvelle méthode de nanofabrication.....</b>	<b>110</b>
<b>II. Impact de la chimie et de la structure du polymère sur la nanostructuration.....</b>	<b>111</b>
<b>III. Caractérisation des films MAPP/ imide par AFM (Mode PFM).....</b>	<b>111</b>
<b>IV. Application en biologie.....</b>	<b>112</b>
<b>V. Références.....</b>	<b>113</b>

Chapitre V: Application à la nanostructuration de copolymères à blocs par auto-assemblage dirigé.....117

<b>I. Introduction.....</b>	<b>118</b>
<b>II. Les copolymères à blocs.....</b>	<b>119</b>
II.1 Introduction .....	119
II.2 Thermodynamique et séparation de phase.....	120
II.2.1 Origine de la séparation de phase dans les copolymères .....	120
II.2.2 Diagramme de phase.....	122
<b>III. Auto-organisation de copolymères à blocs sous forme de films minces.....</b>	<b>123</b>
<b>IV. Partie expérimentale.....</b>	<b>125</b>
IV.1 Préparation des films minces de copolymères.....	125
IV.1.1 Solution de copolymère.....	125
IV.1.2 Dépôt.....	125
IV.1.3 Contrôle de l'épaisseur par ellipsométrie .....	126
IV.2 Auto-organisation des films de P(S-b-MMA).....	126

IV.2.1 Démixtion sur substrat nano-structuré.....	127
IV.3 Préparation des nanostructures d'or .....	127
IV.3.1 Lithographie 193 nm .....	128
IV.3.2 Dépôt d'or et lift-off .....	128
<b>V. Démixtion sur substrat non-structuré.....</b>	<b>129</b>
V.1 Introduction .....	129
V.2 Effet de la température .....	130
V.2.1 Gamme de températures pertinentes.....	130
V.2.2 Taille des nano-domaines .....	131
V.2.3 Alignement des nano-domaines .....	132
V.3 Effet du temps de recuit.....	133
V.4 Correlation temps - température.....	134
V.5 Effet de l'épaisseur.....	135
<b>VI. Auto-organisation des films P(S-b-MMA) dans des volumes nano-confinés.....</b>	<b>139</b>
VI.1 Introduction.....	139
VI.2 Démonstration de la faisabilité.....	139
VI.3 Influence temps- température.....	141
VI.4 Influence de la hauteur des nanostructures d'or.....	142
VI.5 Influence de la largeur de tranchées.....	144
<b>VII. Conclusion.....</b>	<b>147</b>
<b>VIII. Références.....</b>	<b>148</b>
<u>Conclusion générale.....</u>	<u>153</u>

## Introduction générale

Le développement de techniques et de matériaux pour la nanofabrication constitue un secteur hautement stratégique dans le domaine de la microélectronique, de la photonique et de façon générale, dans le domaine des nanotechnologies et des nanosciences. Par exemple, la réduction des dimensions des dispositifs MOS, qui sont les composants de base des systèmes microélectroniques, atteindra ses limites dans quelques années. Pour cette raison, il est nécessaire de développer de nouvelles techniques et de nouveaux matériaux permettant d'aller plus loin dans cette réduction d'échelle. Dans tous les cas, une des étapes clef est la photolithographie. Ainsi, la diminution des dimensions de dispositifs dépend grandement des performances de l'étape de lithographie. Ces performances sont elles-mêmes dépendantes, d'une part des capacités de l'outil d'exposition et du procédé utilisé et d'autre part de la performance des matériaux utilisés.

Aujourd'hui, les techniques lithographiques optiques les plus utilisées en microélectronique fonctionnent à la longueur d'onde 193 nm. La diminution de la longueur d'onde a permis d'augmenter la résolution et d'élargir la performance de l'outil d'exposition mais elle nécessite de développer des nouvelles résines. Au delà de ces objectifs dépendant du secteur de la microélectronique, il apparaît extrêmement pertinent de développer des méthodes et des matériaux de nanostructuration de surface pour des applications en photonique, optique et biologie.

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de développer un montage de lithographie à 193 nm (Deep-UV, DUV), avec comme but d'obtenir des nanostructures de période 100 nm sur des surfaces relativement importantes ( $\text{cm}^2$ ) dans différents matériaux organiques. Ainsi, une partie importante de cette thèse a consisté à mettre en place un interféromètre achromatique pour le DUV, ainsi que des méthodes d'analyse des échantillons à différentes échelles. Toutes ces techniques ont permis de caractériser et contrôler les paramètres physiques et chimiques des films minces de polymère utilisés et étudier de façon quantitative les propriétés des surfaces (topographie, composition chimique).

Ce nouvel outil de lithographie a ainsi pu être valorisé en étudiant les mécanismes de nanostructuration dans deux matériaux polymères distincts fonctionnant suivant des mécanismes moléculaires très différents :

- une résine à amplification chimique à architecture innovante en vue d'application dans l'industrie de la microélectronique,
- un matériau polymère préparé par polymérisation plasma, intéressant dans un contexte de modification de chimie de surface, par exemple pour la biologie.

En prolongement de ces approches purement photochimiques, un nouveau procédé de nanofabrication a pu être proposé, qui combine la photolithographie DUV avec des procédés d'auto-assemblage. Ainsi, les objectifs dépassent ceux de la microélectronique. D'une façon plus générale, c'est une étude fondamentale de nouveaux procédés de nanofabrication qui a été menée, avec un souci constant d'envisager les différentes interactions entre le photopolymère et l'irradiation DUV et leur impact sur les propriétés finales des surfaces nanostructurées.

Plus précisément, le manuscrit de thèse se compose de cinq chapitres.

Le premier chapitre a pour but d'énoncer les enjeux et les techniques de nanofabrication en comparant notamment les deux grandes approches dites « top-down » et « bottom-up ». Dans ce chapitre, une part importante est donnée aux techniques lithographiques dans lesquelles s'inscrit la technique utilisée ici.

Le deuxième chapitre décrit les techniques utilisées, pour la nanofabrication (photolithographie interférentielle DUV) et les méthodes de caractérisation. Ces méthodes de caractérisation concernent à la fois les techniques de relevé topographique à la surface des échantillons nanostructurés (AFM, MEB, AFM-3D) et les techniques de caractérisation de surface ou de films minces (ellipsométrie spectroscopique, PFM, XPS, PM-IRRAS).

Le troisième chapitre expose les résultats obtenus pour des résines positives, dites « à amplification chimique », formulées à partir des nouveaux polymères, et destinées à des applications en microélectronique. Ces polymères, synthétisés par l'équipe du Prof. Hadziioannou, au LIPHT (Strasbourg), dans le cadre d'un projet ANR PNANO (NANORUGO), présentent différentes compositions chimiques, masses moléculaires, polymolécularités et des structures macromoléculaires contrôlées et variées (linéaires et

branchées). Un des critères importants envisagés est la rugosité de bords de ligne des motifs fabriqués par lithographie.

Le quatrième chapitre décrit les résultats obtenus en photolithographie DUV de polymères déposés par voie plasma. Il se présente sous la forme d'une compilation de 4 articles précédés d'une introduction pour expliquer les enjeux de cette démarche.

En particulier, en collaboration avec V. Roucoules (IS2M, Mulhouse), nous avons structuré à l'échelle nanométrique des films de polymère d'anhydride maléique déposés par voie plasma par lithographie 193 nm. C'est une méthode simple et flexible qui permet la génération des nanostructures bien définies.

Une part importante du travail a consisté à étudier les mécanismes de modification de la chimie de surface par irradiation UV profond. Cette caractérisation de la chimie de surface a été réalisée par différentes techniques (XPS, PM-IRRAS, angle de contact). La modification locale de la chimie et la topographie a été étudiée par AFM, en introduisant une nouvelle méthodologie, basée sur l'utilisation de l'AFM en mode PFM (Pulsed Force Mode) et en utilisant des pointes fonctionnalisées par le même procédé de polymérisation par plasma.

Enfin, le cinquième chapitre constitue une ouverture vers une nouvelle technique de nanofabrication qui s'appuie sur la photolithographie 193 nm. Il s'agit d'utiliser une approche hybride de nanofabrication qui repose sur l'auto-organisation de films de copolymères dibloc dans des espaces nanoconfinés, ces derniers étant préparés par lithographie 193 nm. Cette technique permet d'étendre les possibilités données par la lithographie 193 nm en gagnant un facteur 10 en terme de résolution.

## Chapitre IV

# **Nanostructuration des films de Polymère d'anhydride maléique déposés par voie plasma pulsé**

Ces dernières années, la mise au point de matériaux fonctionnels à chimie et topographie contrôlées à l'échelle nanométrique et micrométrique a attiré une grande attention dans la communauté scientifique [1,2]. Aujourd'hui, le défi est d'obtenir d'une façon reproductible :

- Des motifs bien définis allant de l'échelle micrométrique à l'échelle sub-micrométrique avec une chimie uniforme.
- Des structures à chimie bien définie aux échelles micrométrique et sub-micrométrique.
- Ou toute combinaison contrôlée des deux.

Les procédés de modification de surface assistés par plasma ont largement contribué au développement de ces derniers types de revêtements [3]. Aujourd'hui, ils continuent à attirer l'attention, d'une part, à cause de leur versatilité et de leur flexibilité mais, d'autre part, au regard des avantages économiques et écologiques qu'ils procurent.

Cette approche présente plusieurs avantages :

- La fonctionnalisation des surfaces par voie plasma est quasi-indépendante de la nature des substrats.
- Un film mince de polymère déposé par voie plasma offre une bonne adhérence avec la plupart de substrats.
- la densité surfacique des immobilisés espèces moléculaires peut être finement ajustée en variant les paramètres du dépôt.
- l'étape de polymérisation de plasma peut être facilement étendue à des dimensions industrielles.

Dans le cas des procédés de dépôt de films polymères assistés par plasma, un champ électrique est appliqué à travers une enceinte saturée de gaz ou de vapeurs contenant un composé polymérisable. Ceci conduit à l'ionisation d'une fraction des molécules pour former des électrons, des ions, des radicaux, des photons et des molécules, neutres ou excitées et ainsi constituer la phase plasma. La croissance du film polymère peut avoir lieu dans cet environnement.

Traditionnellement, la polymérisation plasma conduit à des structures polymères très réticulées qui ne ressemblent que de très loin à la structure du précurseur utilisé. Afin de répondre à une demande très forte pour contrôler le degré de rétention du monomère utilisé et à la nécessité de concevoir des procédés économiquement et écologiquement favorables à un

développement industriel, les recherches les plus récentes se sont dirigées vers la polymérisation plasma en mode pulsé.

Des études précédentes ont montré qu'il est possible de combiner la polymérisation par voie plasma et la lithographie UV classique pour produire des motifs à l'échelle micrométrique [4].

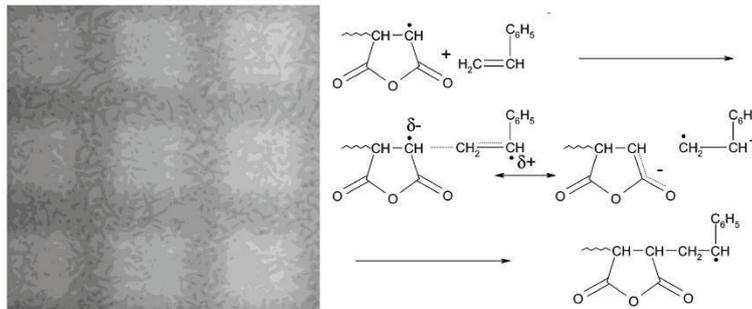


Figure IV. 1 : Image d'un film structuré de polymère d'anhydride maléique déposé par voie plasma après 2h d'irradiation UV [4].

L'utilisation de lampes UV classiques limite cette technique à l'échelle micrométrique. Plus récemment, Brétagnol et al [5] ont mis au point une nouvelle stratégie pour obtenir des motifs basée sur la polymérisation par voie plasma et la lithographie par faisceau d'électrons.

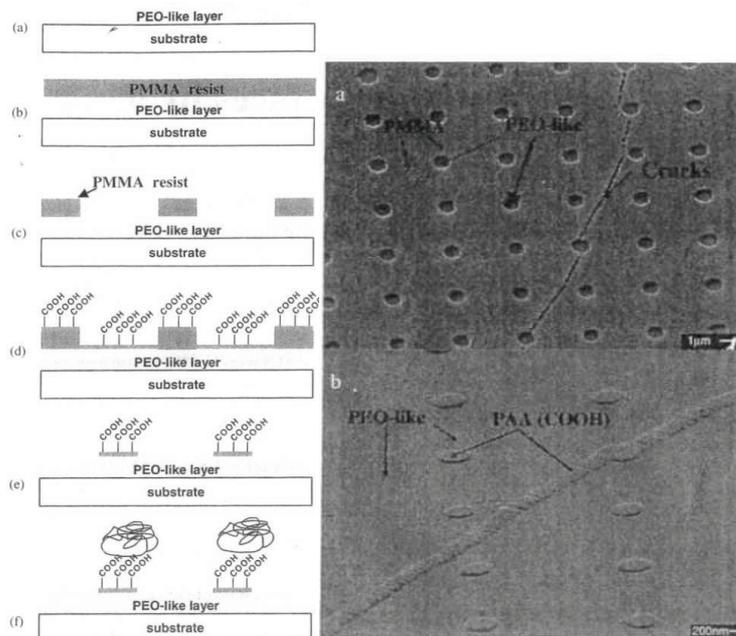


Figure IV. 2 : Procédé de nanostructuration proposé par Brétagnol et al et image MEB des nanostructures obtenues [5].

Ces travaux ont permis de générer des structures complexes de dimension nanométrique mais dans ce cas, le procédé est relativement complexe et long, donc incompatible avec la préparation de grandes surfaces.

L'idée développée ici est de combiner cette méthode très performante de préparation de films minces de polymère avec la méthode de nanostructuration par photolithographie interférométrique 193 nm. Ainsi, une telle voie doit permettre d'atteindre la résolution nanométrique et des surfaces de l'ordre du  $\text{cm}^2$ .

Cette étude a été menée en étroite collaboration avec Vincent Roucoules (IS2M, Mulhouse) qui étudie la polymérisation plasma depuis plusieurs années. Une description exhaustive des conditions de préparation et d'analyse de la structure moléculaire des films de polymère plasma sort des objectifs de ce manuscrit. Tous ces détails peuvent être trouvés dans les articles suivants [6,7,8].

Ce chapitre se compose de 4 articles qui illustrent des aspects complémentaires du travail qui a été mené sur ce sujet :

Le premier (Nanotechnology 2008) démontre la possibilité d'induire des nanostructures sur des films de polyanhydride. Une étude plus systématique présentée dans le second (Plasma Process. Polym 2010) explique plus en profondeur les mécanismes à l'origine de la nanostructuration. Le troisième (Langmuir, soumis) a pour but de démontrer que la chimie à l'échelle nanométrique peut être également contrôlée grâce à l'irradiation DUV. Enfin, le dernier article (Langmuir 2009) présente une application dans le domaine de la biologie de telles surfaces.

## **I. Nouvelle méthode de nanofabrication (Nanotechnology 2008)**

Nous avons démontré que les films de polymère d'anhydride maléique déposés par voie plasma (MAPP) peuvent être structurés à l'échelle nanométrique par lithographie 193 nm en utilisant un laser excimère ArF. C'est une méthode simple et flexible qui permet la génération des nanostructures bien définies avec des périodes qui peuvent être aussi fines que 150 nm.

Nous avons aussi démontré que l'irradiation UV profond modifie la nature chimique de la surface du film, la caractérisation de la chimie de surface ayant été réalisée par différentes techniques (XPS, PM-IRRAS, angle de contact).

Cette étude montre la possibilité de modifier la chimie et la topographie des films de polymère (à l'échelle nanométrique pour la topographie et macroscopique pour la chimie).

## **II. Impact de la chimie et de la structure du polymère sur la nanostructuration (Plasma Process. Polym 2010)**

Nous avons étudié l'impact des paramètres de dépôt et l'exposition à l'amine sur la réponse lithographique des films à l'UV profond. L'étude de la relation entre la structure de polymère et la photosensibilité permet d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes photoinduits. Dans ce cas, la méthode de nanostructuration est détournée pour analyser la structure du matériau.

Les paramètres envisagés sont :

- La modification de la chimie du polymère par imidisation (polymère MAPP-imide)
- Le temps de réaction avec l'amine, qui détermine la profondeur de la fonctionnalisation
- Le rapport cyclique des pulses pendant la polymérisation qui a un impact sur la réticulation des films polymères

L'analyse des modifications photoinduites est menée à la fois en irradiation par faisceau homogène couplée à de l'ellipsométrie ou de l'analyse FTIR ou par interférométrie couplée à des mesures par AFM.

Cette étude permet d'expliquer les phénomènes photoinduits ainsi que de bien contrôler les propriétés finales des films nanostructurés.

## **III. Caractérisation des films MAPP/ imide par AFM (Mode PFM) (Langmuir 2010)**

L'objectif principal de cet article était de démontrer qu'il existe un contraste chimique à l'échelle nanométrique à la surface des films nanostructurés par interférométrie DUV. Pour y parvenir, une nouvelle stratégie pour l'analyse locale chimique a été développée. Elle repose sur l'utilisation de l'AFM en Pulsed Force Mode qui permet de réaliser, en un seul passage, un relevé de la topographie de la surface associé à une image de l'adhésion locale avec la même résolution.

Les pointes utilisées ont été fonctionnalisées en utilisant le même procédé plasma et donc exactement la même chimie. Dans ces conditions, on peut affirmer que la réponse en adhésion est directement caractéristique de la chimie locale.

L'approche a été validée dans un premier temps sur des échantillons macroscopiques qui ont été analysés par les méthodes classiques (angle de contact, PM-IRRAS). Les différentes

chimies de surfaces et de pointes (MAPP, MAPP-imide) ont été envisagées et des mesures à l'air et en liquide ont été menées.

En utilisant cette approche, nous avons démontré pour la première fois que les conditions photoniques peuvent être avantageusement choisies finement pour contrôler les propriétés de surface à l'échelle nanométrique.

#### **IV. Application en biologie (Langmuir 2009)**

Un exemple d'application du travail de nanolithographie sur films polymères plasma de type anhydride est présenté dans cet article. Il s'agit ici d'analyser l'effet d'une structuration de la surface du polymère par irradiation UV ou DUV sur le développement de biofilms.

Deux types de biofilms ont été envisagés : cellules ostéoprogénitrices humaines et bactéries *Escherichia coli* K12.

La prolifération et l'orientation des cellules et des bactéries ont été analysées en fonction de la taille et de la composition chimique des motifs. Le travail de culture cellulaire a été mené par K. Anselme et L. Ploux (IS2M, Mulhouse). Ce travail a montré un comportement intéressant des bactéries et différent de celle des cellules eucaryotes, vis-à-vis la chimie et la topographie de la surface. Ces résultats peuvent être particulièrement utiles dans le domaine des implants médicaux par exemple.

D'un point de vue méthodologique, nous avons souligné la pertinence et la nécessité d'analyser l'adhésion des cellules eucaryotes et des bactéries en parallèle.

Cet article constitue un premier exemple dans le large champ d'applications qui peuvent être envisagées à partir de cette technologie. Une autre voie à développer dans le futur consistera à observer comment ces surfaces nanostructurées en chimie et topographie peuvent être utilisées pour obtenir des dépôts localisés de nano-objets (nanoparticules, boîtes quantiques, etc...).

## V. Références

---

- [1] B. W. Muir, A. Fairbrother, T. R. Gengenbach, F. Rovere, M. A. Abdo, K. M. McLean, P. G. Hartley. *Advanced Materials*, 2006, 18, 3079.
- [2] Z. Nie, E. Kumacheva. *Nature materials*, 2008, 7, 277.
- [3] T. Desmet, R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, E. Schacht, P. Dubruel. *Biomacromolecules*, 2009, 10, 2351.
- [4] D. O. H. Teare, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, J. P. S. Badyal. *Langmuir*, 2003, 19, 2398.
- [5] F. Brétagnot, L. Ceriotti, A. Valsesia, T. Sasaki, G. Ceccone, D. Gilliland, P. Colpo, F. Rossi. *Nanotechnology*, 2007, 18, 135303.
- [6] V. Roucoules, C. A. Fail, W. C. E. Schofield, D. O. H. Teare, J. P. S. Badyal. *Langmuir*, 2005, 21, 1412.
- [7] D. O. H. Teare, C. Spanos, P. Ridley, E. J. Kinmond, V. Roucoules, J. P. S. Badyal. *Chemical Materials*, 2002, 14, 4566.
- [8] G. Oye, V. Roucoules, L. J. Oates, A. M. Cameron, N. R. Cameron, P. G. Steel, B. G. Davis, D. Coe, R. Cox, J. P. S. Badyal. *Langmuir*, 2002, 18, 8996.
- [9] D. O. H. Teare, W. C. E. Schofield, R. P. Garrod, J. P. S. Badyal. *Langmuir*, 2005, 21, 10818.
- [10] I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, J. P. S. Badyal. *Langmuir*, 2003, 19, 3432.
- [11] I. Woodward, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, J. P. S. Badyal. *Plasma Chemicals and Plasma Process*, 2006, 26, 507.
- [12] V. Roucoules, A. Ponche, F. Siffer, U. Ergurrolla, M.F. Vallat. *Journal of Adhesion*, 2007, 83, 875.

## Chapitre II

# **Techniques expérimentales**

## I. Introduction

Comme précisé dans l'introduction, un effort important a été déployé pour développer une nouvelle technique de nanofabrication dans l'équipe PHOTON. L'objectif initial de ce dispositif était de pouvoir proposer un montage de photolithographie 193 nm, relativement simple et proposant une résolution dans une gamme proche de celle des outils de lithographie industriels. A titre de comparaison, le prix actuel pour un scanner 193 nm est de l'ordre de 50 M\$. On comprend ainsi facilement l'intérêt du dispositif d'interférométrie utilisé, dans un contexte de développement de matériaux.

La première partie de ce chapitre décrit la technologie de nanofabrication retenue dans ce projet. Ce chapitre comporte également deux autres parties. L'une est dédiée à la description des outils d'analyse topographique, et la seconde, à l'analyse de la chimie des films minces. L'analyse chimique est primordiale à la fois pour proposer une caractérisation complète des propriétés finales des films polymères nanostructurés. C'est aussi un moyen d'investigation indirect des phénomènes photoinduits à 193 nm.

## II. Nanofabrication

### II.1 Interférométrie DUV

La lithographie interférométrique consiste à exposer la résine à une figure d'interférences. Cette dernière est obtenue par la superposition d'ondes planes cohérentes (issues d'un même laser) donnant lieu à une modulation sinusoïdale de l'intensité lumineuse avec une période dépendant de la longueur d'onde  $\lambda$ , de l'angle d'incidence  $\theta$  et du milieu  $n$  [1].

$$\text{Période} = \lambda / (2n \sin(\theta))$$

Pour générer les deux ondes cohérentes, nous avons utilisé des masques de phase gravés dans la silice fondue, matériau transparent à 193 nm.

L'intérêt de cette technique de nanofabrication est d'être relativement simple à mettre en œuvre, en comparaison avec les systèmes d'insolation industriels nécessaires pour obtenir une résolution du même ordre. Un autre avantage est de pouvoir générer des nanostructures sur une surface relativement grande (typiquement le  $\text{cm}^2$ ). Toutefois, la limite est qu'elle se restreint à la réalisation de réseaux périodiques constitués de motifs à géométrie simple. La taille des motifs dépend de la longueur d'onde utilisée, de la résine (épaisseur, sensibilité et

contraste), du temps d'exposition et des conditions de développement. La période de ces derniers peut varier de moins de 50 à 2000 nm [2,3,4].

Cette technique a ainsi permis d'obtenir des structures inférieures à 100 nm et d'exposer simultanément de grandes surfaces. Des structures magnétiques de 30 nm ont été obtenues par lift-off [3] et des réseaux de structures magnétiques couvrant 250 x 250 mm<sup>2</sup> ont été fabriqués [5].

La résolution, la nature périodique des motifs et le fort rendement de production (en comparaison avec les techniques séquentielles) font de la lithographie interférométrique une technique adaptée pour la nanostructuration de substrat, réalisation de gabarit (template) pour des applications d'auto-organisation [2,1,6,7].

Les matériaux utilisés ici seront décrits dans les deux chapitres suivants. Il est toutefois important de préciser tout de suite que la réponse des résines utilisées est en générale très non-linéaire : Les phénomènes de seuil permettent de générer des motifs à flancs droits à partir d'une répartition d'intensité sinusoïdale (Figure II. 1).

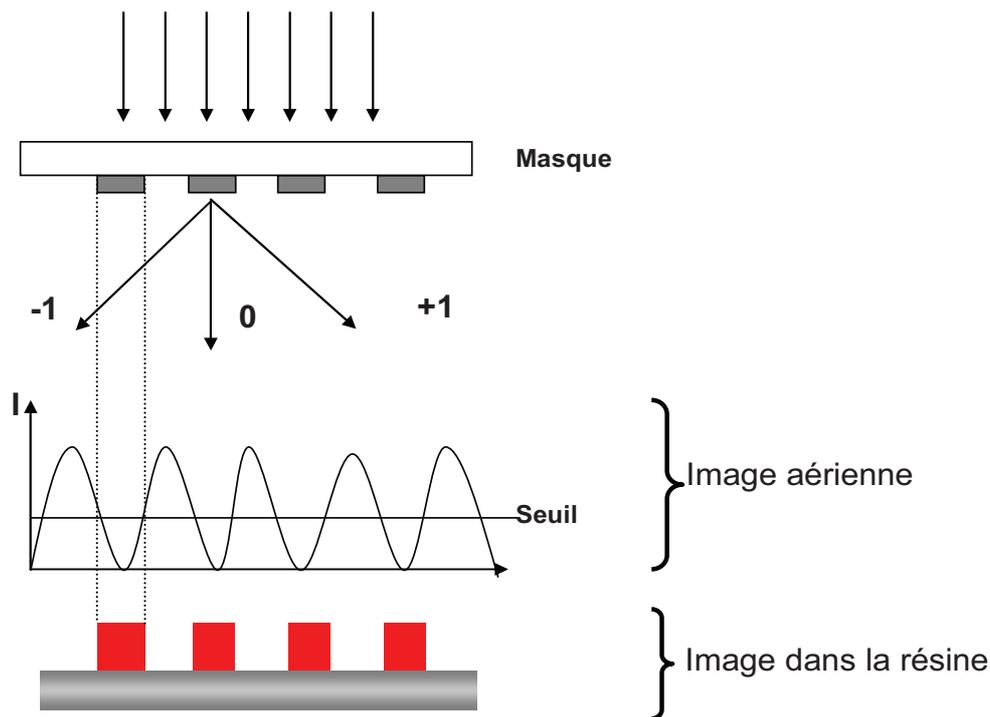


Figure II. 1 : Formation d'une image dans la résine.

Deux types de montages ont été développés dans le cadre de cette thèse. Ils reposent sur l'utilisation d'un laser excimère ArF et utilisent un ou deux masques de phases.

## II.2 Montage interférométrique à un masque

Le dispositif le plus simple à mettre en œuvre qui est un montage interférométrique à un masque a été utilisé pour la lithographie 193 nm. Il s'agit d'un montage (Figure II. 2) où le masque de phase et l'échantillon sont à proximité l'un de l'autre, séparés par des espaceurs. L'ensemble est placé sur des platines de translation micrométriques qui permettent de déplacer l'ensemble sous le faisceau pour faire plusieurs irradiations sur le même substrat. La cohérence du laser ArF utilisé étant faible (500 microns), la distance masque – échantillon est critique.

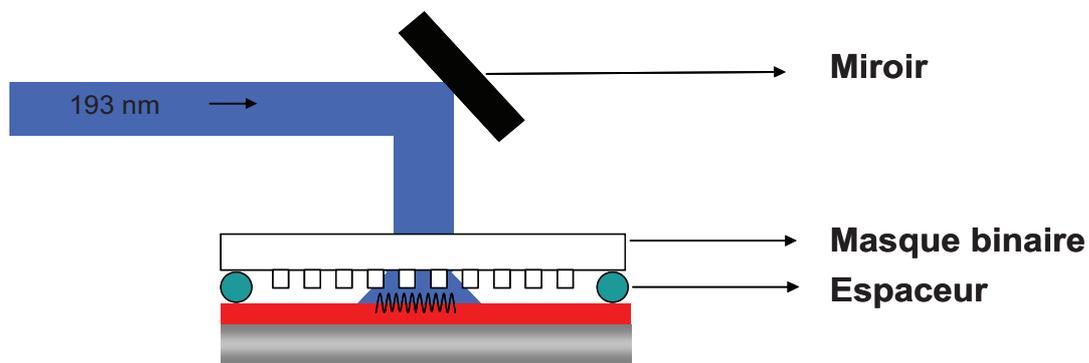


Figure II. 2: Schéma du montage interférométrique à un masque.

Le faisceau laser incident sur le masque est diffracté suivant différents ordres. Par construction des masques, les plus intenses sont les ordres -1 et +1. Les faisceaux se superposent partiellement au niveau de l'échantillon donnant lieu à une modulation sinusoïdale qui permet de créer des motifs dans la résine.

Avec les masques utilisés, ce montage permet d'imprimer des motifs de période entre 150 nm et 500 nm sur une surface de  $3 \times 3 \text{ mm}^2$  en quelques secondes d'irradiation. Il constitue un outil de lithographie à faible coût, facile à manipuler; en revanche il présente des défauts dus à la présence de l'ordre zéro et l'alignement peu précis ce qui brouille le contraste des franges.

En effet, les masques sont conçus pour minimiser la part de l'intensité dans l'ordre zéro. Ce critère peut être atteint pour des périodes de réseau relativement importantes (voir Tableau II.1).

Tableau II. 1 : Pourcentage de l'ordre zéro selon la période du masque.

Période du masque (nm)	Période du réseau imprimé (nm)	Ordre +/- 1	Ordre 0
1000	500	< 48%	< 4%
400	200	< 47%	< 5%
300	150	< 45%	< 10%
200	100	< 22%	< 55%

Pour 300 nm et surtout 200 nm, l'intensité de l'ordre zéro devient non-négligeable. La figure d'interférence est alors perturbée, comme le montre le résultat présenté sur la Figure II. 3.

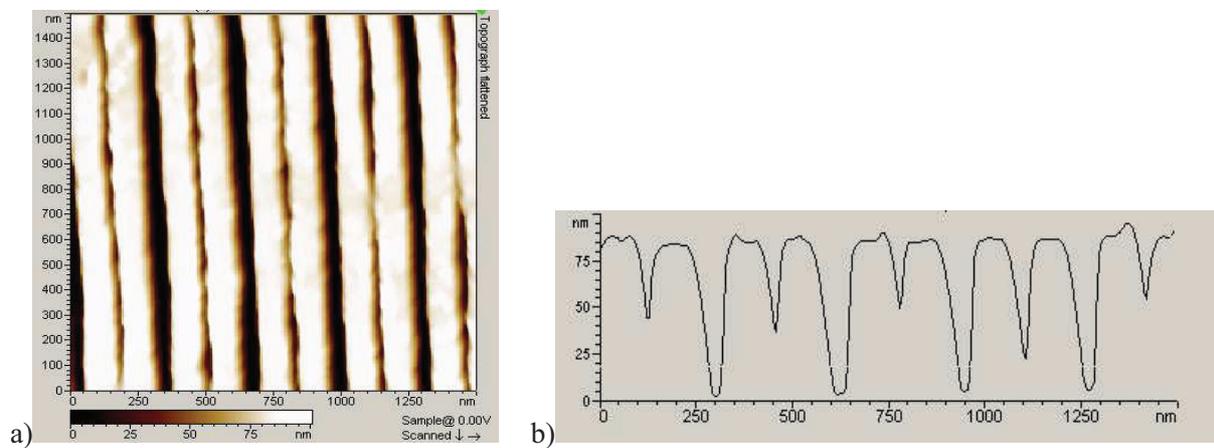


Figure II. 3 : a) Image topographique des lignes denses de période 150 nm imprimées par lithographie interférométrique à un masque dans des films de résine à amplification chimique. b) Profil de patterns d'épaisseur 75 nm.

Ce problème peut être contourné en utilisant des matériaux à indices plus élevés pour fabriquer les masques de phase. Une possibilité serait d'utiliser le LUAG, matériau développé par Schott qui présente le double intérêt d'être transparent à 193 nm et de haut-indice. Nous avons choisi de développer un second interféromètre permettant de couper complètement l'ordre zéro.

### II.3 Montage interférométrique achromatique

Pour échapper au problème d'ordre zéro produit par le montage à un masque, un montage interférométrique dédié à l'étude de la lithographie à 193 nm a été développé au sein de notre

équipe. Il s'agit d'un outil interférométrique achromatique c'est-à-dire insensible aux faibles cohérences spatiale et temporelle du laser ArF utilisé. La lithographie interférométrique achromatique dans l'Ultraviolet provient d'une idée émise par des chercheurs du Massachusetts Institute of Technology dans les années 80 [8]. Le montage achromatique, constitué de deux réseaux, l'un diffractant et l'autre recombinaison permet dans sa version originale l'impression de motifs de période allant jusqu'à 100 nm [9].

Son caractère achromatique en fait un montage adapté à l'impression de lignes denses sur de larges surfaces [10]. Nous verrons par la suite que cela a été confirmé par l'obtention de grands champs très homogènes. L'idée d'interféromètres à réseaux a d'abord été proposée par Weinber et Wood [11] en 1959 puis une étude détaillée sur l'interférométrie en lumière partiellement cohérente a été publiée en 1973 par Leith et Chang [12].

Le dispositif expérimental comprenant le montage interférométrique ainsi que son environnement optique est schématisé dans la Figure II. 4. Le laser est un laser excimère 193 nm. Un obturateur électronique est placé en sortie du laser (Braggstar, Coherent) pour contrôler le temps d'exposition. Le contrôle de l'énergie cumulée lors d'une exposition par un obturateur permet de faire laser en continu la source ce qui assure une meilleure stabilité en énergie et un contrôle plus précis de l'énergie incidente sur la résine. La dose d'exposition exprime la quantité d'énergie du faisceau lumineux arrivant sur la résine par unité de surface de résine exposée en  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ .

Un extenseur de faisceau de grandissement 5x est placé sur l'axe optique pour augmenter la surface exposée et homogénéiser la tache, réduire la divergence du faisceau et augmenter sa cohérence spatiale. Il est constitué de deux lentilles montées en système afocal, c'est-à-dire que l'on fait coïncider le foyer image de la première lentille avec le foyer objet de la seconde. Un système de miroirs renvoie le faisceau dans l'interféromètre.

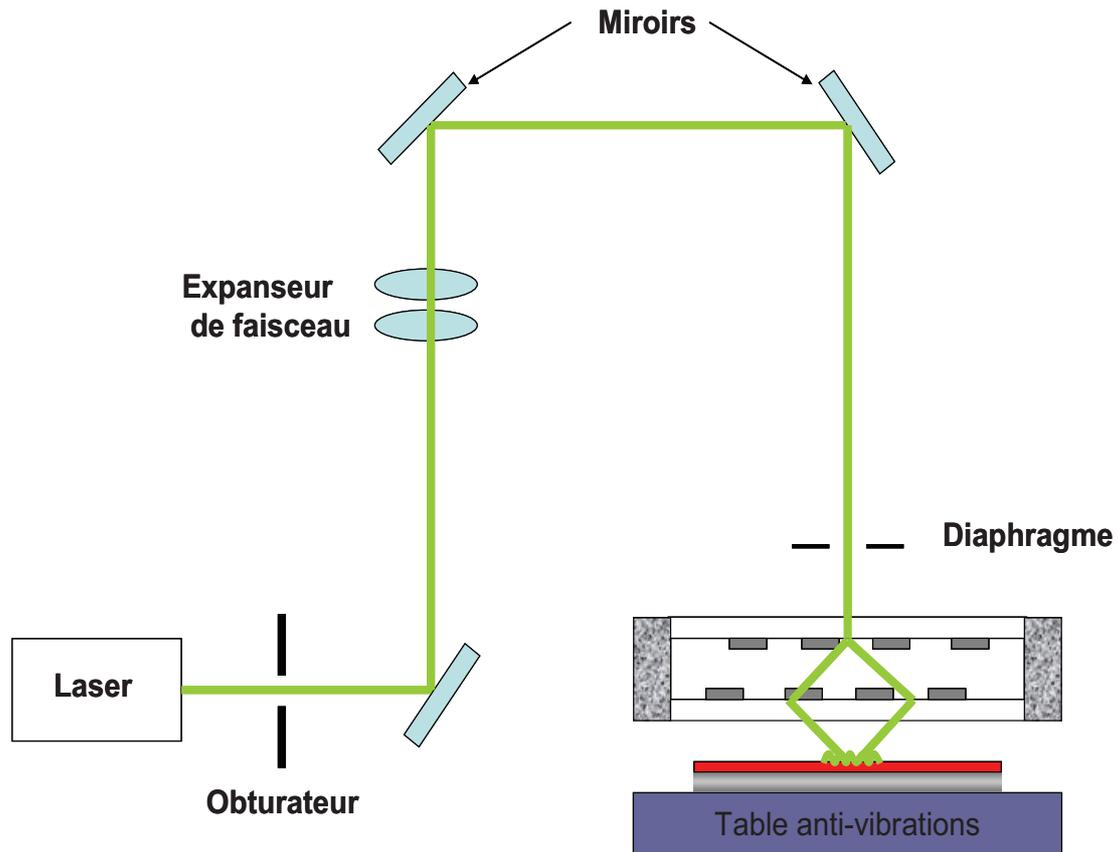


Figure II. 4: Schéma de principe de l'interféromètre achromatique 193 nm.

Le montage interférométrique est constitué de deux réseaux de phase montés dans un support métallique (Figure II. 5). L'échantillon est posé sur un système de translation 3D motorisé qui permet de positionner l'échantillon dans la zone d'interférences et le déplacer entre deux irradiations.

Le faisceau laser incident sur l'interféromètre est diffracté en ordres -1 et +1 par le premier réseau. L'ordre zéro est bloqué à la sortie du réseau par un film de polypropylène, matériau opaque à 193 nm. Les ordres de diffraction -1 et +1 arrivent alors sur le deuxième réseau qui les recombine au niveau de la plaquette par diffraction à l'ordre 2.

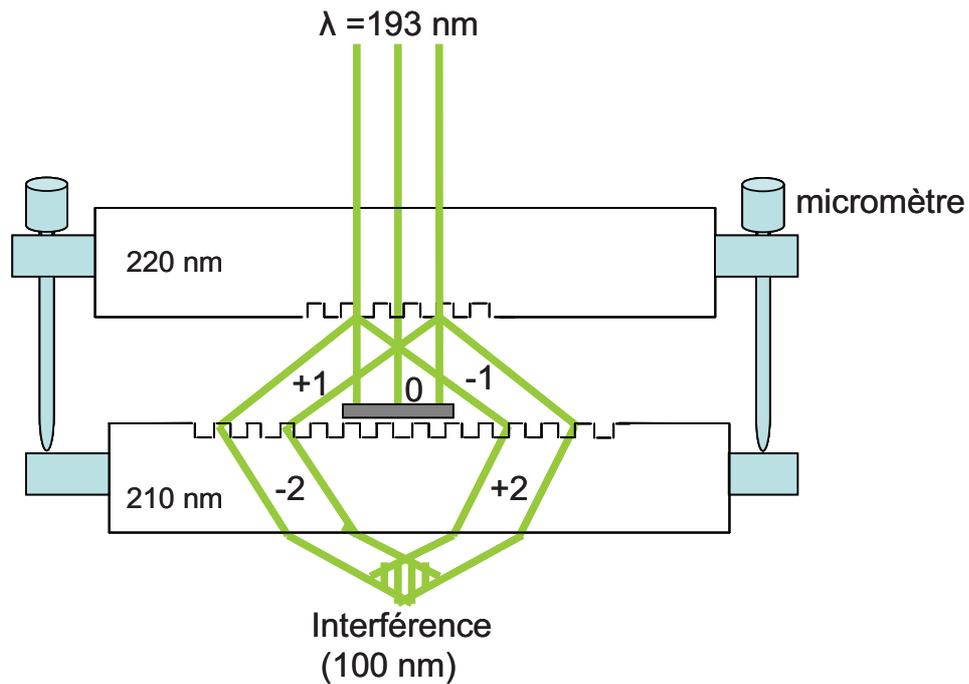


Figure II. 5 : Montage interférométrique à deux masques.

Nous avons utilisé des réseaux disponibles dans le commerce. Les réseaux utilisés ont été fabriqués par la société Ibsen Photonics, par holographie puis transfert par gravure plasma sur des substrats de silice fondue de 2 mm d'épaisseur. L'efficacité de diffraction à 193 nm des réseaux Ibsen est contrôlée en temps réel pendant l'étape de gravure.

Les réseaux diffractants disponibles permettent d'imprimer des lignes denses de différentes périodes : 600 nm (combinaison des masques de 400 et 300 nm de période) et 100 nm (combinaison des masques de 220 et 210 nm de période) dans des résines à amplification chimique (résine fournie par Rhom and Haas Microelectronic).

D'après les formules suivantes on peut calculer la période de lignes denses qu'on va obtenir selon les masques utilisés :

$$1/Q = X/P_2 - 1/P_1$$

$$\text{Période} = Q/2 \text{ [9]}$$

Avec  $P_2$  la période du deuxième masque et  $P_1$  la période du premier masque.

X est égale à 1 si le deuxième masque diffracte la lumière selon le premier ordre et à 2 selon le deuxième ordre.

Un support mécanique a été conçu et monté pour permettre l'assemblage des deux réseaux pour que les deux masques soient parfaitement parallèles. Le parallélisme des réseaux de l'interféromètre est un paramètre important car il joue sur la profondeur de champ (DOF) du système (DOF= 30  $\mu\text{m}$  dans le cas de P1=220 nm et P2=210 nm [13]).

Tout comme le parallélisme, le réglage de la perpendicularité du faisceau sur le montage ainsi que la planéité et le parallélisme des substrats de silicium sont des paramètres très importants car ils jouent sur la profondeur de champ du système et donc sur la réponse au niveau de la résine irradiée.

Les résultats, présentés en Figure II. 6 témoignent des excellentes performances de ce montage interférométrique pour les deux périodes de 600 nm et 100 nm.

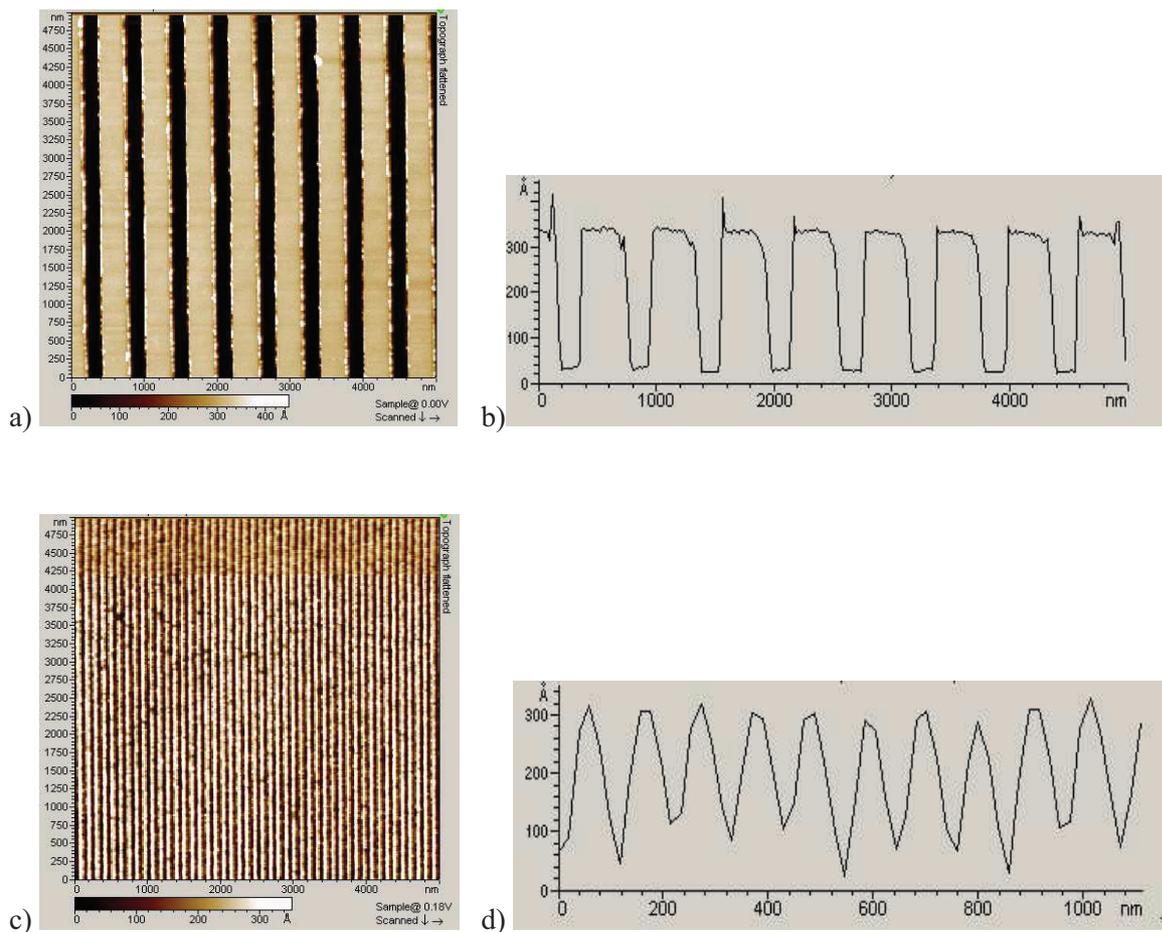


Figure II. 6: a) Image topographique des lignes d'or de période 600 nm imprimées à l'aide d'un montage achromatique à deux masques. b) Profil de nanostructures d'or d'épaisseur 30 nm. c) Image topographique des motifs de résine à amplification chimique de période de 100 nm. d) Profil des motifs de résine.

### **III. Analyse topographique**

#### **III.1 Microscopie à force atomique**

La microscopie à force atomique fait partie des techniques de microscopie à sonde locale dérivant du microscope à effet tunnel. Depuis son invention en 1986, l'application et le développement de la microscopie à force atomique (AFM) [14] comme outil d'analyse de surfaces ne cessent de croître. Elle est devenue une technique incontournable en science des matériaux et spécialement pour l'étude des polymères [15]. Ce développement est lié d'une part à la haute résolution (résolution à l'échelle atomique) [16] de cette technique et d'autre part à sa capacité de mesurer et cartographier à l'échelle nanoscopique les propriétés physiques [17], physico-chimiques [18] et chimiques [19] de matériaux déposés sur différents substrats de Silicium [20,21], de mica [22], de graphite [23,24,25] ou d'or [21]. Un des grands avantages de l'AFM est sa grande souplesse d'utilisation. En effet, il peut fonctionner dans l'atmosphère, sous vide, sous atmosphère contrôlée ou en milieu liquide. Ce dernier avantage facilite son application à l'étude de matériaux fragiles tels que les systèmes biologiques. Il permet, entre autres, l'analyse de matériaux biologiques dans des conditions semblables à celles "in vivo", c'est-à-dire dans un environnement physiologique. De nombreuses propriétés locales sont accessibles par AFM, telles que les modules élastiques [26] et viscoélastiques des surfaces de polymères ou de nanomatériaux, les propriétés de friction [27] et d'adhésion [28], la composition chimique, les charges électrostatiques, les propriétés magnétiques. En mars 2007, Sugimoto et al [29] montre la capacité de l'AFM d'identifier les atomes dans un alliage de Si, Sn et Pb.

Pour mesurer par AFM toutes ces propriétés, plusieurs modes de fonctionnement ont été développés (mode contact, mode contact intermittent « AC-AFM », modulation de force, mode de force latéral ou friction, mode en non contact « NC-AFM », mode de force pulsé « PFM »).

L'appareil que nous avons utilisé dans notre étude est un AFM commercial (PicoPlus de Molecular imaging). Cet appareil sera utilisé comme un outil de caractérisation de surface (topographie, rugosité) et pour mesurer les propriétés des matériaux (adhésion, énergie de surface).

### III.1.1 Principe

Le principe de l'AFM consiste à mesurer des interactions intermoléculaires entre une pointe et une surface. Une pointe est en fait constituée d'un corps sur lequel est fixé un levier sous forme d'une poutre longitudinale. A l'extrémité du levier se trouve la vraie pointe, qui est en forme de pyramide ou cône orienté vers l'échantillon. Les interactions entre la pointe et la surface étudiée donnent lieu, selon les distances pointe-surface, à des forces répulsives ou attractives qui provoquent une déflexion verticale du levier qui supporte la pointe. Ces forces sont caractérisées par la mesure de la déflexion du levier. Un laser est focalisé sur le levier et vient se réfléchir sur une photodiode à 4 quadrants. Le signal détecté est ensuite transmis au système d'acquisition. Une céramique piézoélectrique permet de déplacer la pointe dans les trois dimensions de l'espace. La Figure II. 7 représente le principe et les différents éléments du microscope à force atomique.

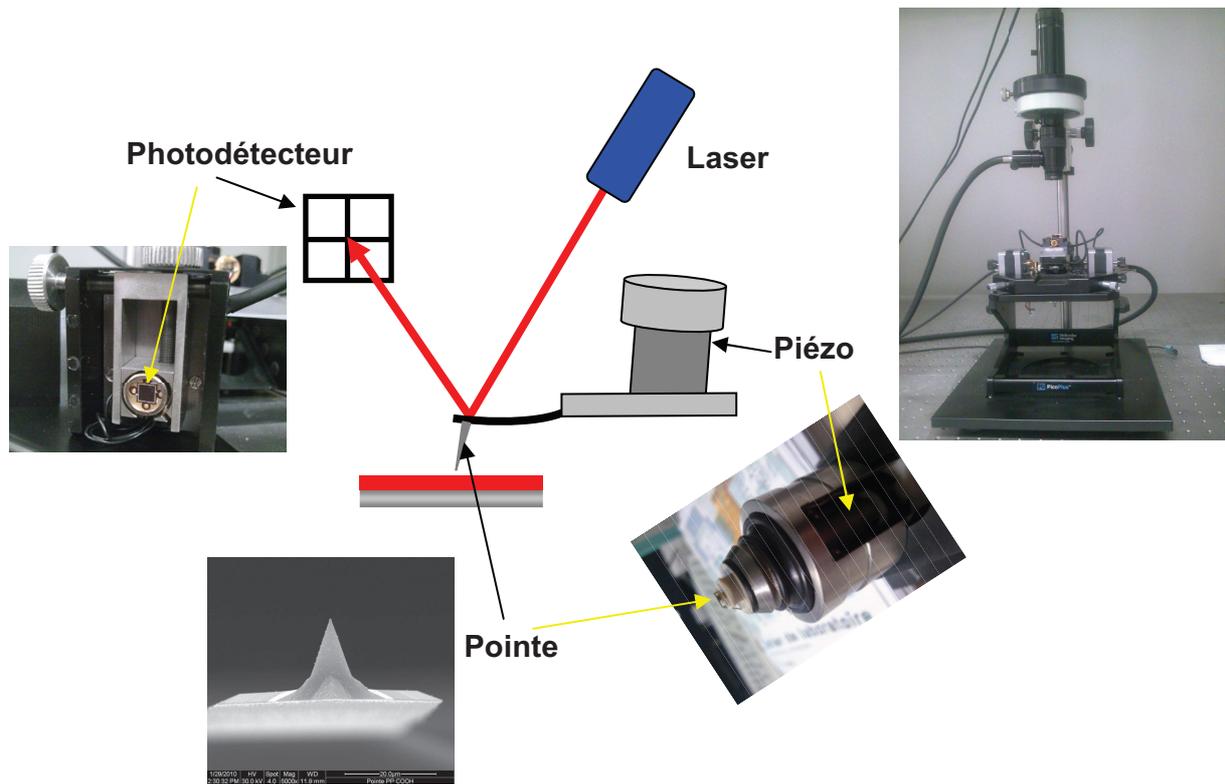


Figure II. 7 : Le principe de la microscopie à force atomique et les différentes parties de l'appareillage.

La très grande sensibilité de l'AFM permet de l'utiliser, soit pour faire des relevés topographiques, soit pour sonder les propriétés de chimie de surface des échantillons. Ce

dernier aspect sera décrit plus loin. Concernant les mesures de topographie, deux modes ont été utilisés : le mode contact et contact intermittent.

### III.1.2 Mode contact

Dans ce mode, la pointe est en permanence en contact avec la surface et agit comme un dispositif palpeur. Au cours du balayage de la surface, le levier se déforme élastiquement, les déflexions étant directement reliées aux variations de la hauteur de la position de la pointe. La déflexion du levier est maintenue constante grâce à l'ajustement de la position en hauteur de la pointe AFM (Figure II. 8). La déflexion verticale du levier est donc utilisée comme valeur de consigne pour la régulation. Les déplacements en Z de la pointe sont alors enregistrées à chaque couple de point (X, Y) ce qui permet de reconstruire la topographie de la surface observée.

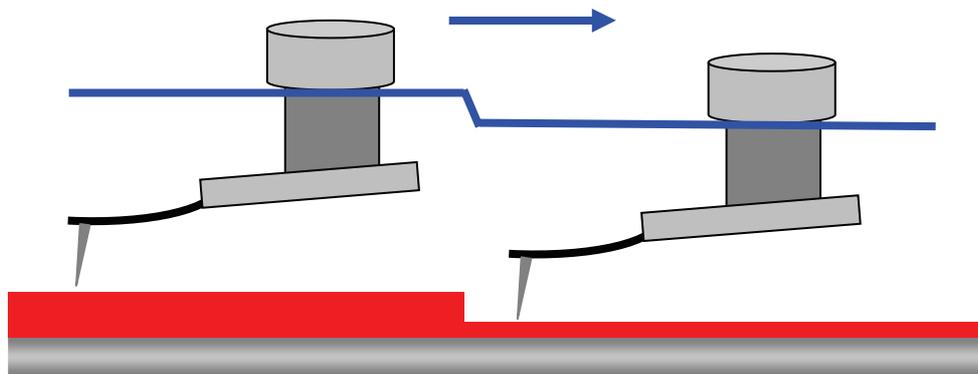


Figure II. 8 : Le principe du mode contact.

Les pointes AFM Nanosensors en nitrure de silicium avec une fréquence de résonance (70 kHz) et de constante de force (2 N/m) ont été utilisées pendant nos études.

Le principal inconvénient de ce mode de fonctionnement est que le contact de la pointe avec la surface peut engendrer de l'usure et des déformations, dégradant ainsi la qualité de l'image, en particulier sur des échantillons mous de type polymère.

### III.1.3 Mode contact intermittent (Tapping)

Ce mode a été développé pour éviter les inconvénients dus au contact physique entre la pointe et la surface dans le cas du mode contact.

Le mode contact intermittent consiste à venir taper la surface par intermittence (Figure II. 9). L'idée est de travailler loin de la surface sans la toucher et d'utiliser les forces attractives.

Pour détecter la surface sans la toucher, on utilise les propriétés mécaniques de l'oscillateur levier-pointe. L'ensemble levier-pointe est excité à une fréquence proche de sa fréquence propre de résonance (typiquement de l'ordre de la centaine de kHz) à proximité de la surface. Les propriétés de l'oscillateur vont être modifiées par le gradient de la force d'interaction pointe-surface qui provoque un changement de l'amplitude, de la phase et /ou un décalage en fréquence de l'oscillation. La régulation s'effectue sur la distance pointe-surface afin de maintenir une amplitude d'oscillation constante. La force moyenne exercée est de l'ordre de 10pN (environ 1000 fois plus faible qu'en mode contact) ce qui permet d'imager des échantillons fragiles. Les pointes AFM Nanosensors en nitrure de silicium avec une fréquence de résonance (285 kHz) et de constante de force (40 N/m) ont été utilisées pendant nos études.

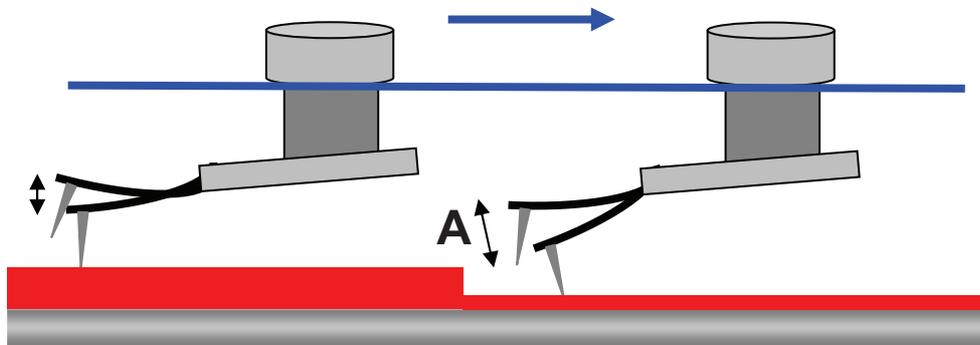


Figure II. 9 : Le principe du mode tapping. A est l'amplitude du microlevier oscillant.

Au cours du balayage de l'échantillon, ce mode est généralement utilisé à une fréquence d'oscillation constante. L'enregistrement de l'amplitude d'oscillation est utilisé comme signal d'erreur pour détecter les modifications de la topographie de la surface de l'échantillon. En imagerie de phase, le retard de phase du levier par rapport à l'oscillation forcée appliquée au piézo est enregistré simultanément par un module électronique complémentaire de l'appareillage (Phase Extender Module). Ce qui rend possible la reconstitution d'une seconde image de la surface, baptisée « image en contraste de phase ». L'image topographique donne des informations sur la morphologie et la rugosité du substrat et l'image en contraste de phase reflète l'homogénéité du substrat du point de vue mécanique. La Figure II. 10 montre une image topographique et en contraste de phase pour un film de copolymère dibloc polystyrène (PS)-polyméthacrylate (PMMA) obtenus par mode tapping.

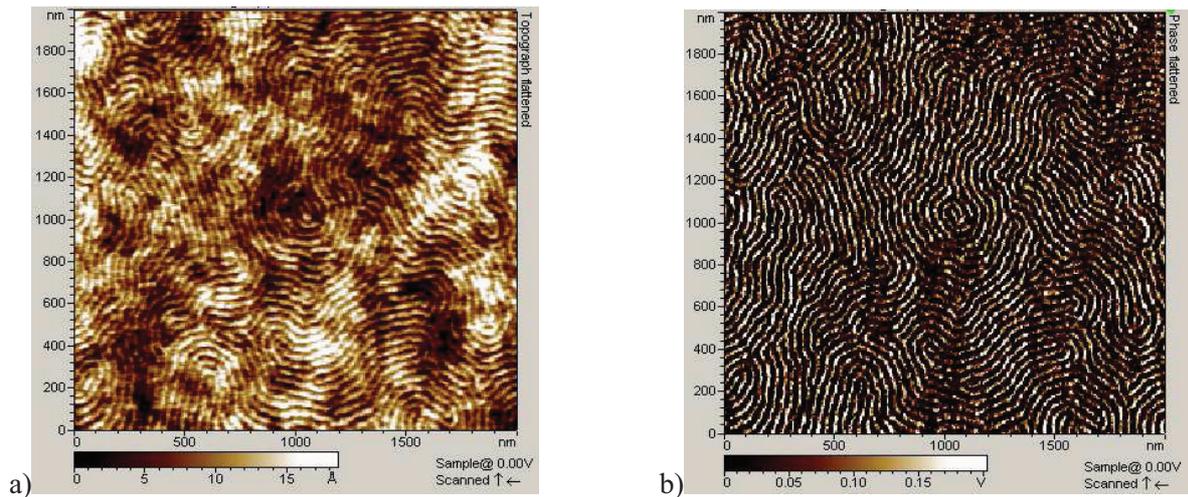


Figure II. 10 : Images AFM en variation d'amplitude a) topographique, b) en contraste de phase (les zones claires correspondent aux blocs PS et les zones sombres correspondent aux blocs PMMA).

L'avantage de ce mode est que les forces appliquées à l'échantillon peuvent être très réduites et le temps de contact très court n'induit pratiquement pas de forces de frottement sur l'échantillon.

### III.1.4 AFM 3D

Le principe de conception de l'AFM induit certaines limitations quand aux informations topographiques qu'il est possible de récolter, en particulier quand il s'agit de caractériser les flancs d'objets complexes.

Pour surmonter cet inconvénient majeur, certaines mesures ont été effectuées en utilisant l'AFM 3D (CEA/LETI). Cet appareil permet d'imager les flancs de structures tridimensionnelles et s'avère ainsi particulièrement intéressant pour mesurer des rugosités de bords de motifs par exemple.

Ce système repose sur une pointe spéciale dite « en patte d'éléphant », dont la forme est schématisée sur la Figure II. 11. Le balayage est fait selon les trois axes X, Y et Z. La forme de la pointe est spécialement étudiée pour accéder aux différentes parties des motifs.

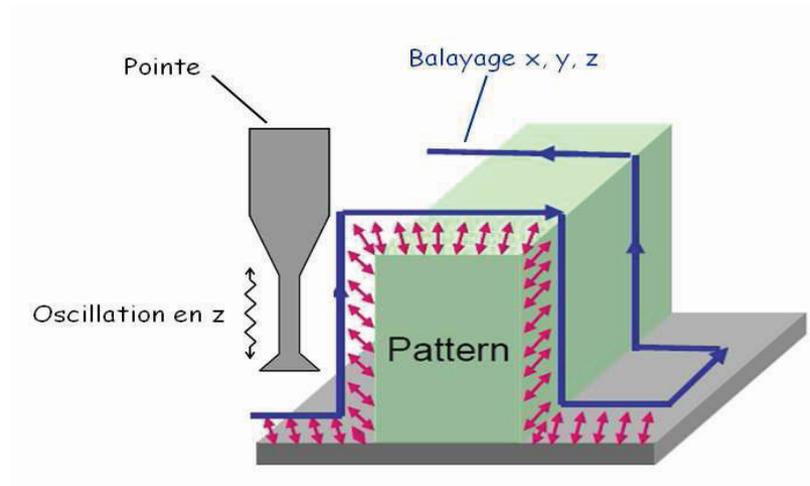


Figure II. 11 : Principe de l'AFM 3D.

La mesure en AFM 3D se déroule en un cycle de trois étapes :

- 1) **Approche** : la pointe est approchée de la surface à l'aide d'un piézoélectrique. Lorsque les forces d'attraction deviennent supérieures à la force de rappel du levier, la pointe se colle à la surface (on parle de "saut au contact"). L'amplitude devient nulle
- 2) **Retrait** : le piézoélectrique retire la pointe de la surface perpendiculairement à la pente locale. La pointe retrouve son amplitude libre.
- 3) **Déplacement** : la pointe est déplacée pour effectuer un nouveau cycle de mesure. Le déplacement se fait parallèlement à la pente locale mesurée par les points de mesures précédents.

### III.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM, de l'anglais Scanning Electron Microscope) permet d'observer et de caractériser la surface de matériaux et de dispositifs électroniques par le balayage d'un faisceau d'électrons. L'interaction des électrons du faisceau avec l'échantillon produit des signaux d'origines diverses pouvant être captés et analysés [30,31] : rayons X, électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, photons, phonons, électrons Auger. Tous ces signaux apportant différentes informations sur l'échantillon ont permis le développement de nombreuses techniques de caractérisation pour l'analyse structurale et chimique des matériaux. Pour la microscopie électronique, les signaux les plus intéressants sont les électrons secondaires (électrons arrachés aux atomes du matériau

constituant la surface par ionisation) et les électrons rétrodiffusés puisqu'ils permettent de visualiser respectivement la topographie de la surface et la composition chimique du matériau soumis à l'exposition avec une bonne résolution (la longueur d'onde associée aux électrons étant faible) et une grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres). Dans le contexte actuel de la microélectronique où la taille des dispositifs est sans cesse réduite à des dimensions sub-micrométriques et même nanométriques, le MEB est alors un outil de caractérisation indispensable pour comprendre les défauts des procédés de fabrication et bien sûr, pour mesurer les dimensions critiques des dispositifs.

Dans le cadre de cette thèse, le MEB a été utilisé ponctuellement pour imager des nanostructures et les comparer aux images AFM (Figure II. 12). L'avantage de cette technique de caractérisation par rapport à l'AFM est de proposer une visualisation directe des motifs, sans problème de convolution avec la forme de la pointe. En revanche, il est à noter que la résine utilisée pour la photolithographie est elle-même sensible au faisceau électronique, ce qui oblige à prendre des précautions lors de l'imagerie MEB pour ne pas modifier de façon significative les dimensions des motifs. Ce critère est d'autant plus important que des champs électriques élevés sont utilisés (correspondant à des hautes résolutions).

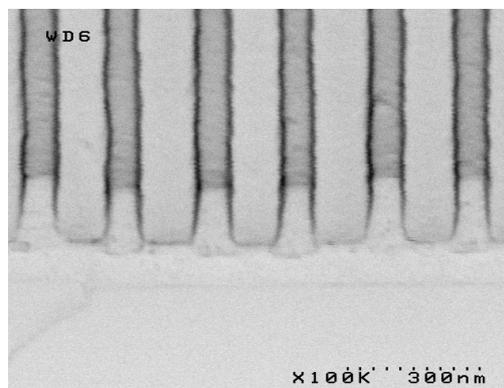


Figure II. 12 : Motifs imprimés par lithographie 193 nm et visualisés par SEM cross section.

## IV. Spectroscopies

### IV.1 Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie spectroscopique est une technique [32,33,34] qui permet de mesurer l'épaisseur et l'indice de refraction de films minces en scrutant simultanément l'ensemble des modifications des états de polarisation de la lumière incidente à la réflexion sur une surface

plane d'un échantillon. On passe d'une polarisation linéaire à une polarisation elliptique (Figure II. 13). L'analyse de la modification de la polarisation permet de déterminer les paramètres optiques (calcul d'indice) de nos échantillons (couches fines déposées sur un substrat) ainsi que leur épaisseur.

Cette technique possède de nombreuses applications dans des domaines tel que la microélectronique, l'optoélectronique, la chimie, la métallurgie,... C'est une technique d'analyse facile à mettre en oeuvre, non destructive, non perturbatrice, non contaminante et qui permet de mesurer les épaisseurs avec une excellente sensibilité (de l'ordre du nm), la seule contrainte pour l'application de cette méthode réside dans le fait qu'au départ, il faut avoir une bonne idée de la composition de l'échantillon.

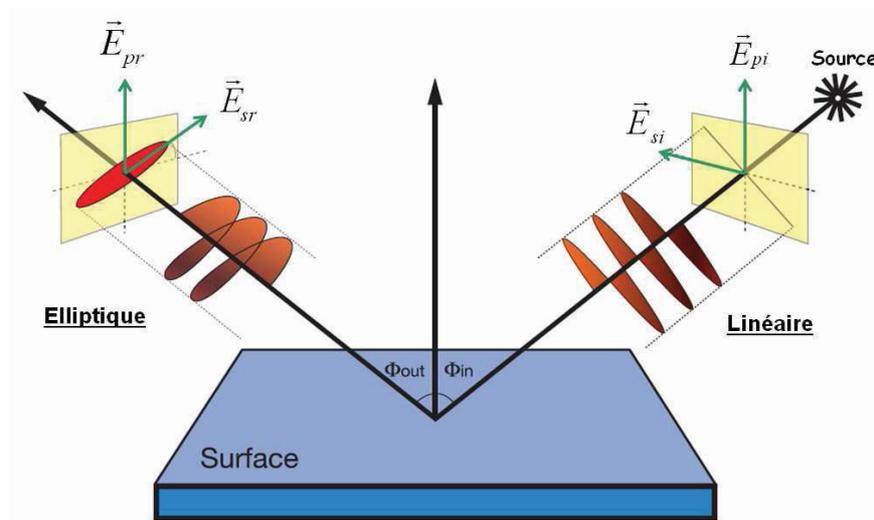


Figure II. 13 : Changement de polarisation de la lumière après réflexion sur une surface.

La lumière incidente est caractérisée par un champ électrique incident  $E_i$  qui peut être décomposé suivant deux cas :

- $E_{pi}$ , parallèle au plan d'incidence
- $E_{si}$ , perpendiculaire au plan d'incidence

La modification du champ électrique après réflexion sur la surface peut être caractérisée par deux coefficients :

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation parallèle au plan d'incidence :

$$r_p = \frac{E_{pr}}{E_{pi}}$$

- le coefficient de réflexion du matériau pour une polarisation perpendiculaire au plan d'incidence :

$$r_s = \frac{E_{sr}}{E_{si}}$$

L'ellipsométrie permet de déterminer le rapport  $\rho$ , qui dépend de la longueur d'onde du faisceau incident.

$$\rho = \frac{r_p}{r_s}$$

La connaissance de cette grandeur complexe permet de remonter, soit en utilisant des spectres de références et l'approximation du milieu effectif de Bruggemann, soit en s'appuyant sur des modèles de dispersion, à différents paramètres optiques tels que l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, et les autres quantités qui en découlent. A côté de l'épaisseur, le rapport  $\rho$  permet également la détermination de certaines caractéristiques structurales telles que la porosité, le degré de cristallisation ou la fraction amorphe.

Un ellipsomètre (Figure II. 14) est principalement constitué d'une source lumineuse polarisée linéairement. Après réflexion sur la surface, le rayonnement passe par un polariseur (l'analyseur) puis arrive sur le détecteur.

La différence de phase entre les coefficients de réflexion parallèle et perpendiculaire entraîne une modification de l'ellipse de polarisation dont l'analyse permet de remonter aux propriétés optiques de la couche.

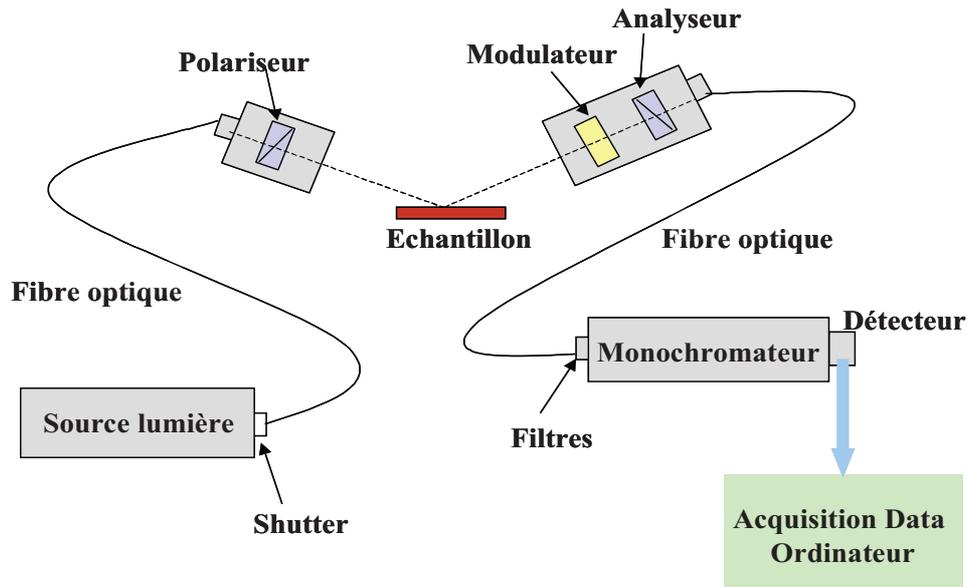


Figure II. 14 : Schéma du montage de l'ellipsomètre.

Un ellipsomètre spectroscopique, permettant de faire des acquisitions sur une gamme de longueurs d'onde, commercialisé par la société Jobin-Hyvon (modèle UVISEL) a été utilisé au cours de cette thèse essentiellement pour contrôler l'épaisseur des films étudiés (films de polymère sur substrats de Silicium, couches d'or sur substrats du verre ou du Silicium)

## IV.2 PM-IRRAS

La spectroscopie infrarouge s'est particulièrement développée ces dernières années grâce notamment à l'utilisation de spectromètres infrarouge à transformée de Fourier. La spectroscopie IRRAS (InfraRed Reflexion-Absorption Spectroscopy) est devenue une technique très utilisée pour l'étude de films minces sur substrat métallique. Pour les films minces (<100 nm), les techniques en absorption ne sont pas adaptées car le rapport signal est trop faible, ce qui justifie le développement de technique alternative telle que le PM-IRRAS. L'anisotropie et l'exaltation du champ électrique créées à la surface d'un métal sont exploitées pour tirer des informations sur l'orientation des molécules à la surface. Cependant, cette méthode ne permet pas de discriminer les absorptions surfaciques des absorptions volumiques. Il est donc nécessaire de normaliser le spectre de l'échantillon par le spectre du substrat seul afin de faire ressortir les absorptions dues uniquement au film. L'enregistrement

non simultané des deux spectres introduit des fluctuations inévitables du montage optique et de l'environnement qui affecte la qualité du spectre IRRAS.

#### **IV.2.1 Principe de la spectroscopie PM-IRRAS**

La spectroscopie PM-IRRAS combine les trois techniques suivantes :

- La réflectivité en lumière polarisée et sous incidence quasi-rasante (IRRAS).
- La modulation rapide de la polarisation du faisceau incident entre les polarisations linéaires p (dans le plan d'incidence) et s (normale au plan d'incidence).
- Le filtrage, la démodulation et le traitement mathématique de l'intensité détectée, afin d'obtenir les signaux ( $R_p - R_s$ ) et ( $R_p + R_s$ ), puis le signal de réflectivité différentielle normalisé :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_p - R_s}{R_p + R_s}$$

En plus du gain en détectivité de plusieurs ordres de grandeur et de la normalisation en temps réel réduisant considérablement les effets de dérive et d'instabilités (source, interféromètre, système de purge...), par rapport à l'IRRAS, cette méthode présente les avantages suivants :

- la réalisation d'étude in-situ, le montage optique étant disposé à l'air libre.
- l'exaltation à incidence quasi-rasante du champ électrique perpendiculaire à la surface pour la lumière polarisée s dans le cas d'un très bon conducteur.
- les règles de sélection de surface impliquant une relation entre l'orientation des moments de transition des modes de vibration et l'intensité et la direction des bandes correspondantes sur les spectres PM-IRRAS.

L'instrument utilisé dans ce travail est un spectromètre Bruker IFS 66/S équipé avec un modèle de modulation de polarisation PMA 37 et un détecteur MCT refroidi à l'azote.

## V. Analyse de la chimie de surface

### V.1 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X [35,36] appelée également XPS (X-Ray Photoelectrons Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), est une technique d'analyse de surface. Cette technique, non destructive, permet d'analyser tout type de solides et éventuellement les liquides et les gaz. Elle permet des analyses qualitatives et quantitatives de tous les éléments chimiques à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

La spectroscopie XPS est basée sur l'émission des électrons par des atomes de la surface de l'échantillon (quelques dizaines d'angströms) sous l'effet des rayons X doux (200-2000 eV) (Figure II. 15). L'énergie cinétique des électrons émis (KE) est reliée à l'énergie de liaison (Binding Energy, BE) selon la formule:  $KE = h\nu - BE$ . L'énergie BE est la caractéristique de l'élément et de l'orbitale; elle est fonction du degré d'oxydation de l'élément et de l'environnement chimique local. La position du pic informe donc sur des éléments présents dans l'échantillon et sur leur état chimique alors que l'intensité des pics est associée à leur concentration, ce qui permet de déterminer la composition de la couche superficielle de l'échantillon. Différents effets doivent être pris en compte, par exemple l'effet de charge (les surfaces non-conductrices deviennent chargées positivement au cours de l'émission des électrons).

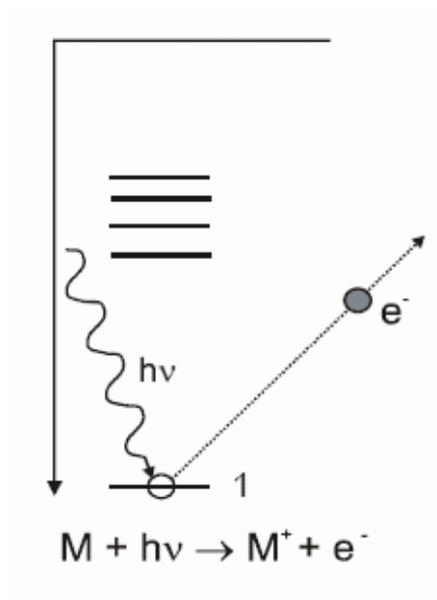


Figure II. 15 : La photoémission.

Les principales caractéristiques de cette technique sont les suivantes :

- Méthode directe, application universelle et artefact réduit.
- La plus quantitative des techniques d'analyse de surface.
- Déplacement chimique permettant de déterminer et de doser les fonctionnalités chimiques des éléments en surface.
- Technique peu dégradante.
- Analyse des isolants grâce à une bonne compensation des effets de charge.

L'instrument utilisé dans ce travail est un spectromètre Gamma SCIENTA SES 200-2 utilisant un analyseur en énergie des électrons hémisphérique et travaillant dans un vide à  $10^{-9}$  mbar. Il est équipé d'une source X monochromatique Al  $K\alpha$  (1486.6 eV).

## V.2 Mesures d'angle de contact

La mouillabilité caractérise la facilité avec laquelle une goutte de liquide s'étale sur une surface solide. C'est un paramètre fondamental dans un grand nombre d'applications industrielles comme l'automobile, les textiles, les peintures et les adhésifs. La mouillabilité est caractérisée par l'angle de contact ( $\theta$ ) du liquide sur le solide. Les moindres impuretés de surface peuvent modifier les propriétés du mouillage. La mouillabilité d'un support solide peut être modifiée par traitement chimique de la surface en modifiant sa composition c'est-à-dire en fonctionnalisant l'interface par des molécules à propriétés chimiques différentes, et/ou en formant un film mince sur la surface.

Tout au long de ma thèse, j'ai caractérisé les surfaces avant et après traitement (fonctionnalisation, irradiation UV) à l'aide d'un instrument optique récent type Krüss apparatus.

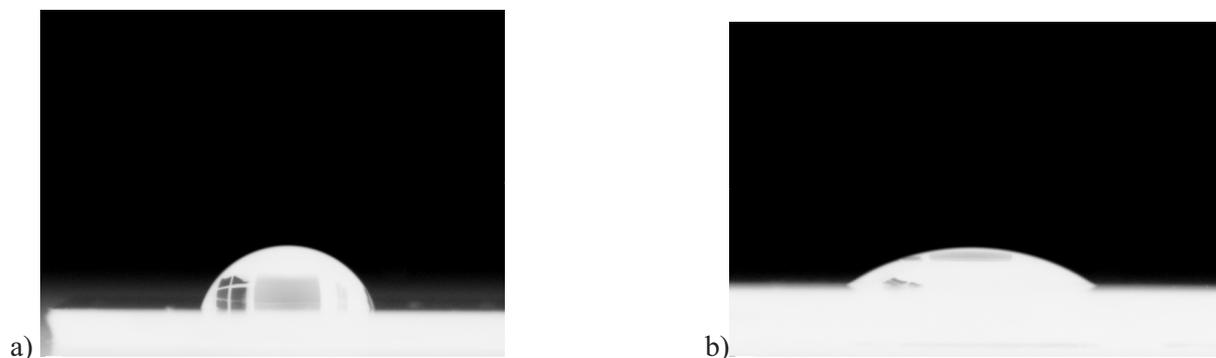


Figure II. 16 : Images de gouttes d'eau sur une surface de polymère plasma a) avant irradiation UV ( $\theta=75^\circ$ ) b) après irradiation UV ( $\theta=16^\circ$ ).

Les mesures d'angles sont effectuées à l'intérieur d'une chambre thermostatée à 25 °C afin de réduire au maximum l'évaporation de la goutte et de maintenir un taux d'humidité constant. Une goutte d'eau de volume donné (2 µL, pH~6) est déposée à l'aide d'une micropipette. L'image de la goutte est capturée par une caméra vidéo. L'angle de contact à droite et à gauche est alors mesuré et tabulé. Une moyenne des deux mesures est calculée ainsi que l'écart-type correspondant. Ces valeurs sont calculées et affichées sur l'ordinateur pilotant l'instrument. On vérifie les mesures en déposant au moins deux gouttes de liquide à des endroits différents de la surface.

### **V.3 Courbes de force et imagerie par PFM (Pulsed Force Mode)**

Le PFM (Pulsed Force Mode) constitue un outil de caractérisation et d'analyse de chimie de surface des polymères et permet de mesurer et de cartographier les propriétés de surfaces et des nanostructures de polymères comme la topographie, l'élasticité, l'adhésion, la viscosité, l'énergie dissipée et le temps de contact.

#### **V.3.1 Principe**

Le mode force pulsé est un mode non résonnant qui a été développé par Marti et al [37] et commercialisé par WITEC.

Le principe de PFM est très similaire au mode contact mais un mouvement vertical additionnel de la pointe évite l'endommagement de la pointe et l'échantillon. De plus, comparé au mode contact intermittent qui permet l'analyse des surfaces, le mode de fonctionnement PFM représente un outil puissant car il fournit une caractérisation simultanée de la topographie, de l'adhésion et de la rigidité [38].

Le microscope utilisé ici est un modèle PicoPlus de Molecular Imaging et la modulation de force est pilotée par une unité extérieure (WITEC). Les pointes AFM Nanosensors en nitrure de silicium avec une fréquence de résonance (70 kHz) et de constante de force (2 N/m, 0,2 N/m) ont été utilisées pendant nos études. En PFM, une basse fréquence (typiquement 500 Hz à 1 kHz, pour une amplitude choisie entre 10 et 500 nm) est appliquée au piézo en Z pour assurer ou non le contact entre la pointe et l'échantillon.

Le principe de PFM est illustré dans la Figure II. 17. On y retrouve les mêmes phénomènes que pour les courbes approche-retrait.

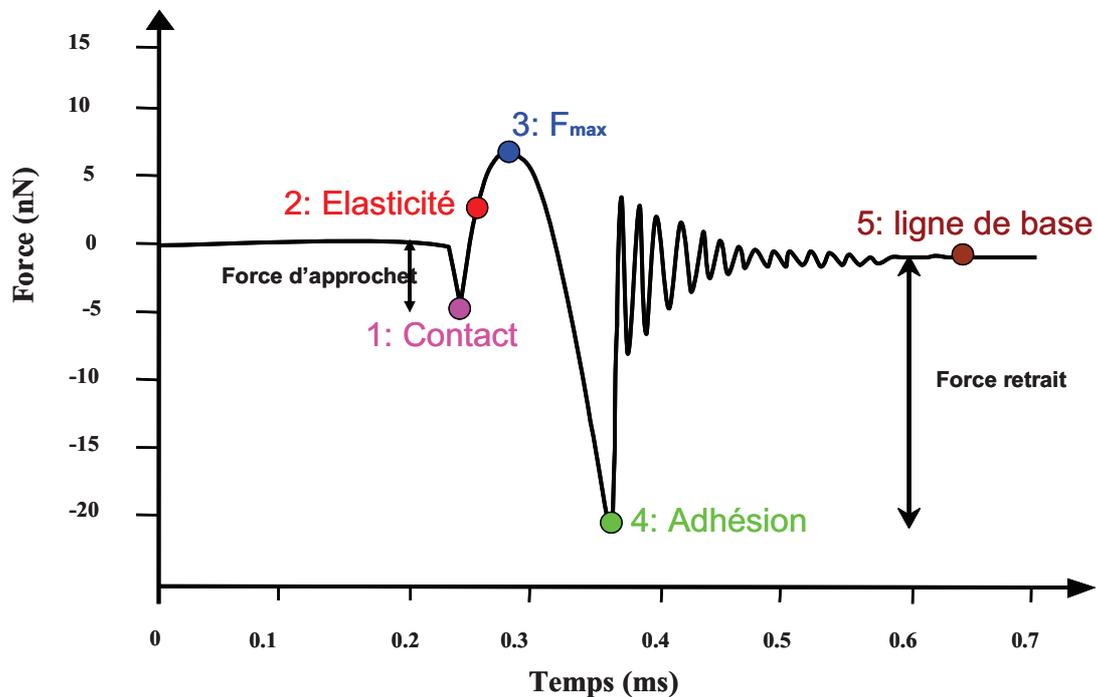


Figure II. 17 : Principe de mode force pulsé.

La pointe entre en contact avec l'échantillon au point 1. La force agissante sur la pointe augmente, comme le piézo pousse la pointe en Z, jusqu'au point 3, où une force maximale est atteinte. Cette force maximale est fixée par l'opérateur et utilisée comme paramètre de rétroaction par le contrôleur de l'AFM pour fournir le signal topographique lors du balayage de l'échantillon en X et Y. L'indentation est donc réalisée avec une force constante et la profondeur de l'indentation sera directement liée à la rigidité de l'échantillon. Puis le piézo tire la pointe. Au point 4, la pointe se détache de la surface de l'échantillon et les oscillations libres du levier sont amorties. Le point 5 constitue le début du cycle suivant. La rigidité et l'adhésion ont été extraites sous forme de quantités physiques statiques de chaque cycle de modulation. La pente entre les points 2 et 3 a été utilisée pour cartographier les variations de rigidité à la surface, tandis que la force de retrait de la pointe au point 4 a été mesurée afin d'obtenir l'adhésion entre la pointe et la surface.

Le PFM a été utilisé en deux modes de fonctionnement différents [39] :

- En mode spectroscopique : la pointe AFM se déplace dans un endroit local de l'échantillon et le signal de PFM est enregistré. La pointe ne balaye pas la surface de l'échantillon. Dans ce cas, une carte d'acquisition a été utilisée pour enregistrer le signal sur plusieurs cycles. Cette approche est équivalente à l'enregistrement des courbes d'approche retrait. Tracer le signal PFM par rapport au déplacement sinusoïdal du piézo permet de reconstruire facilement la courbe de force [40].
- En mode balayage : la pointe balaye la surface en modulation sinusoïdale continue selon l'axe Z. Dans ce cas, seuls les paramètres pertinents sont extraits de la courbe de PFM à chaque cycle. Le résultat est l'acquisition des images de topographie, d'adhésion et de rigidité.

Nous nous sommes essentiellement intéressés à des mesures d'adhésion. En effet, les films minces de polymère étudiés voient leur chimie de surface modifiée sous irradiation.

Pour quantifier les forces d'interaction entre la pointe et la surface, il faut multiplier la déflexion du levier mesurée expérimentalement en Volt par la sensibilité  $S$  (nm/V) et par la constante de raideur du levier. La source d'incertitude à ce stade est la connaissance de la valeur correcte de la constante de raideur du levier. Plusieurs méthodes ont été proposées dans la littérature. Cleveland et al [41] puis Senden et al [42] ont utilisé une méthode qui consiste à ajouter une masse (calibrée en tungstène) au bout du cantilever et de suivre la variation de la fréquence de résonance du cantilever. Il existe d'autres méthodes non destructives, telles que la méthode qui se base sur le bruit thermique [43] ou celle qui utilise un levier pré-calibré [44,45].

Les forces d'adhésion sont calculées par la loi de Hooke.

Les paramètres PFM sont maintenus constants pour permettre une comparaison directe entre les différents échantillons. En outre, depuis que les forces de capillarité sont connues pour jouer un rôle important dans les forces de retrait, toutes les mesures ont été effectuées à l'air sous une humidité contrôlée (entre 25 et 30%) ou bien en milieu liquide.

Dans le cadre de cette thèse, on verra comment la technique PFM permet de différencier, à l'échelle nanométrique, avec une pointe modifiée chimiquement les différents groupes fonctionnels sur une surface gravée par lithographie 193 nm qui contient des régions hydrophobes et hydrophiles. Dans la Figure II. 18, les zones claires correspondent à des

régions hydrophobes qui montrent une force d'adhésion élevée et les zones sombres à des régions hydrophiles avec une résolution nanométrique.

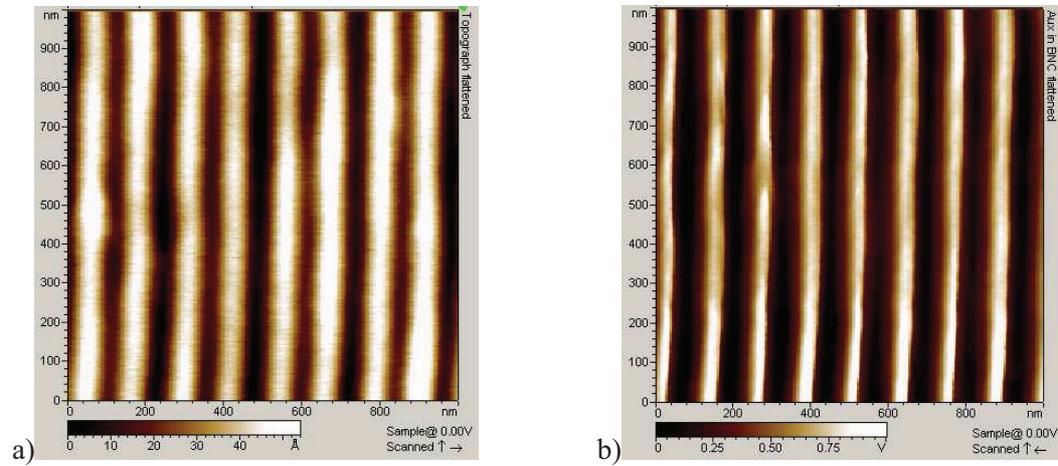


Figure II. 18 : Images AFM (à l'air) en mode PFM a) topographie, b) adhésion des motifs dans un film de polymère plasma (période 150 nm). (Voir chapitre IV pour plus de détails).

## **VI. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes techniques de nanofabrication et de caractérisation physico-chimiques utilisées au cours de ces travaux de thèse.

La mise au point et la maîtrise de l'interféromètre 193 nm a été le point déterminant des travaux de cette thèse. Il est à noter que cet outil a été en constante évolution et amélioration tout au long de la thèse.

La technique de caractérisation principale a été l'AFM dont l'intérêt principal est de proposer une caractérisation non-destructive de la topographie de l'échantillon sans aucun traitement supplémentaire.

Les techniques de caractérisation chimiques (XPS, PM-IRRAS, PFM, ellipsométrie spectroscopique) ont permis de caractériser les modifications chimiques et les différents paramètres des films minces de polymère étudiés. Deux types de matériaux ont principalement été envisagés : résines à amplification chimique pour la microélectronique et polymères plasma. L'étude de la nanofabrication dans ces matériaux est l'objet des deux chapitres suivants.

## VII. Références

---

- [1] IBM Almaden Research Center: Sub-100nm interferometric lithography. <http://www.almaden.ibm.com/st/nanoscale/science/nanofabrication/sub100nm/objectives/il/index.shtml>, 1999.
- [2] H. Solak, C. Padeste, D. Grützmacher, J. Gobrecht, S. O. Kim, M. Stoykovich, P. Nealey : Selfassembly on templates prepared by x-ray interference lithography. In EMRS, 2004.
- [3] A. Savas, M. Farhoud, H. I. Smith, M. Hwang, C. A. Ross. Journal of Applied Physics, 1999, 85, 6160.
- [4] M. Thielen, S. Kirsch, H. Weinforth, A. Carl, E. F. Wassermann. IEEE Transactions on Magnetism, 1998, 34, 1009.
- [5] M. A. M. Haast, I. R. Heskamp, L. Abelmann, J. C. Lodder, T. J. A. Popma. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999, 193, 511.
- [6] J. I. Martin, J. Noguès, K. Liu, J. L. Vicent, K. Schuller. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 256, 449.
- [7] L. Pang, W. Nakagawa, Y. Fainman. Applied Optics, 2003, 42, 5450.
- [8] E. H. Anderson, K. Komatsu, H. I. Smith. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1988, 6(1), 216.
- [9] A. Yen, E. H. Anderson, R. H. Ghanbari, M. L. Schattenbrug, H. I. Smith. Applied Optics, 1992, 31(22), 4540.
- [10] T. A. Savas, M. L. Schattenburg, J. M. Carter, H. I. Smith. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1996, 14(6), 4167.
- [11] F. J. Weinberg, N. B. Wood. Journal of Scientific Instruments, 1959, 36, 227.
- [12] E. N. Leith, B. J. Chang. Applied Optics, 1973, 132(8), 1957.
- [13] Thèse Anne Laure Charley, Institut national polytechnique de Grenoble, 2006.
- [14] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber. Physical Review Letter, 1986, 56, 930.
- [15] S. N. Magonov, Encyclopedia of Analytical chemistry, éd. Meyers R.A. (Wiley and Sons, Chichester), 2000, 7432.
- [16] D. M., Eigler, E. K., Schweizer. Nature, 1990, 344, 524.
- [17] J. L. Duvail, P. Rétho, C. Godon, C. Marhic, G. Louran, O. Chauvet, S. Cuenot, B. Nysten, L. Dauginet-De Pra, S. Demoustier-Champagne. Synthetic Metals, 2003, 135-136, 329-330.
- [18] B. Cappella, G. Doelter. Surface Science Reports, 1999, 34, 1.

- [19] S. Cuenot, A.-S. Duwez, P. Martin and B. Nysten. *Chimie Nouvelle*, 2002, 20 (79), 89.
- [20] R. McKendry, W. T. S. Huck, B. Weeks, M. Florini, C. Abell, T. Rayment. *NanoLetters*, 2002, 2, 713.
- [21] H. Zhang, R. Elghanian, N. A. Amro, S. Disawal, R. Eby. *NanoLetters*, 2004, 4, 1649.
- [22] J. Hellmann, M. Hamano, O. Karthaus, K. Ijio, M. Shimomura, M. Irie. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1998, 37, L816.
- [23] S. S. Sheiko, G. Eckert, G. Ignat'eva, A. M. Muzafarov, J. Spickermann, H. J. Rader, M. Möller. *Macromolecules Rapid Communications*, 1996, 17, 283.
- [24] W. T. S. Huck, F. C. J. M. van Veggel, S. S. Sheiko, M. Moller, D. N. Reinhoudt. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1998, 11, 540.
- [25] (a) W. Stocker, B. Karakaya, B. L. Schürmann, J. P. Rabe, A. D. Schlüter. *Journal of American Chemical Society*, 1998, 120, 7691. (b) D. J. Liu, H. Zhang, P. C. M. Grim, S. De Feyter, U. M. Wiesler, A. J. Berresheim, K. Müllen, F. C. De Schryver. *Langmuir*, 2002, 18, 2385.
- [26] E. Tomasetti, R. Legras, B. Nysten. *Nanotechnology*, 1998, 9 (4), 305.
- [27] B. Bhushan, G. Wei, P. Haddad. *Wear*, 2005, 259, 1012.
- [28] O. Noel, M. Brogly, G. Castelein, J. Schultz. *Langmuir*, 2004, 20, 2707.
- [29] Y. Sugimoto, P. Pou, M. Abe, P. Jelinek, R. Perez, S. Morita, O. Custance. *Nature*, 2007, 446, 64.
- [30] J. Beauvais, R. Gauvin, D. Drouin. *SPIE Critical Review of Optical Science and Technology*, CR 69, 1997.
- [31] J. I. Goldstein. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Plenum Press, 2nde édition, 1992.
- [32] S. N. Jasperson, S. E. Schnatterly. *Review of Scientific Instruments*, 1969, 40, 761.
- [33] R. M. A. Azzam, N. M. Bashara. *North Holland Publishing Company*, 1977.
- [34] B. Drevillon, J. Perrin, R. Marbot, A. Violet, J. L. Dalby. *Review of Scientific Instruments*, 1982, 53, 969.
- [35] D. Briggs, M. P. Seah. *Practical surface analysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. Wiley, 1983.
- [36] J. F. Watts, J. Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES* Wiley, 2003.

- 
- [37] A. Rosa-Zeiser, E. Weilandt, S. Hild, O. Marti. *Measurement Science and Technology*, 1997, 8, 1333.
- [38] M. Csete, N. Kresz, C. Vass, G. Kurdi, Z. Heiner, M. Deli, Z. Bor, O. Marti. *Materials Science and Engineering C*, 2005, 25, 813.
- [39] S. Jradi, O. Soppera, D.J. Lougnot. *Journal of Microscopy*, 2008, 229, 151.
- [40] O. Soppera, M. Feuillade, C. Croutxé-Barghorn, C. Carré. *Progress in Solid State Chemistry*, 2006, 34 (2-4), 87.
- [41] J.P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, P.K. Hansma. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64, 403.
- [42] T.J. Senden, W.A. Ducker. *Langmuir*, 1994, 10, 1003.
- [43] J.L.Hutter, J.Bechhoefer. *Review of Scientific Instruments*, 1993, 64, 1868.
- [44] A. Torii, M. Sasaki, K. Hane, S. Okuma. *Measurement Science and Technology*, 1996, 7, 179.
- [45] M. Tortonese, M. Kirk. *Micromachining and Imaging*, 1997, 3009, 53.

## Chapitre III

# **Mise au point et étude de résines à amplification chimique pour la microélectronique**

## I. Introduction

La photolithographie permet d'imprimer des motifs dans une couche de résine photosensible déposée sur un substrat. Les motifs ainsi créés vont alors servir de masque lors des étapes technologiques suivantes comme la gravure plasma ou l'implantation ionique. Les plateformes chimiques développées sont de plus en plus complexes afin de répondre aux exigences de la miniaturisation. Les résines doivent non seulement satisfaire aux critères de la photolithographie, mais également à ceux des étapes suivantes.

En photolithographie, l'un des critères de sélection d'une résine est sa résolution, c'est-à-dire sa capacité d'imprimer les dimensions souhaitées. Ensuite, il est capital que la résine présente une sensibilité suffisante au rayonnement (pour limiter les temps d'exposition) et également une transparence adéquate afin d'éviter toute inhomogénéité de l'intensité lumineuse lors de l'exposition.

Aussi on pourra citer d'autres paramètres importants en lithographie tels que le contraste, la rugosité de ligne ou l'adhérence au substrat. Ces différents critères ont entraîné des modifications importantes des chimies des résines, notamment lors du passage à la lithographie à 193nm, induisant indirectement d'autres problèmes notamment pour l'étape de gravure. Les résines photosensibles apparaissent donc comme des matériaux clés dans les deux grandes étapes de fabrication des transistors qui sont la photolithographie et la gravure plasma.

Actuellement, les meilleures résines photosensibles présentent aujourd'hui des rugosités de bord de trait de l'ordre de 5 à 7 nm. Cette rugosité génère, entre autres, des problèmes de contrôle de la longueur de grille du transistor et d'augmentation de ses courants de fuite [1,2,3,4].

En microélectronique, les rugosités sont souvent évaluées en termes de rugosité de ligne, la LER (Line Edge Roughness) et de variation de la largeur d'une ligne, la LWR (Line Width Roughness). La LER permet de quantifier la déviation classique d'un bord de motif par rapport à la position moyenne de celui-ci, alors que la LWR quantifie les variations de largeur du motif (Figure III. 1).

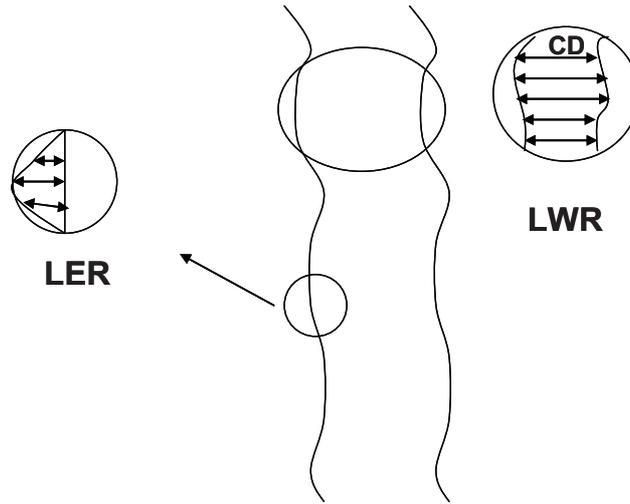


Figure III. 1 : Représentation de la LER et de la LWR sur une ligne de résine.

Selon les prévisions de l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors), les dimensions des motifs deviennent critiques et approchent l'échelle moléculaire. Le contrôle de la rugosité devient donc de plus en plus compliqué et la contribution de chaque étape du procédé sur la valeur finale de LER est d'autant plus difficile à mettre en évidence.

Pour subvenir aux exigences technologiques, il faudra comprendre les mécanismes gouvernant la formation de la LER et déterminer les facteurs pouvant les influencer.

Récemment plusieurs groupes de recherche ont étudié l'influence des systèmes d'imagerie et d'exposition, comme la variation de la dose d'exposition [5] et du contraste de l'image aérienne [6,7,8] sur la valeur de la LER. Egalement, des études orientées matériaux montrent que la rugosité provient directement de la formulation de la résine et de la présence d'agrégats de polymère [9,10], de la qualité de diffusion de l'acide [11], de la quantité de quencheur/base [12,13], sans oublier l'interaction de la résine avec le développeur [14,15,16]. Les conditions du procédé lithographique, comme la température et le temps de recuit après exposition, ont été également étudiées [17,18]. En conclusion, aussi bien le procédé lithographique (exposition ou encore recuit) que la résine en soi ont un impact non négligeable sur la rugosité. Il est donc nécessaire d'étudier chaque facteur séparément afin d'atteindre des valeurs de LER les plus faibles possible.

Ainsi, la taille des polymères utilisés en formulation des résines photosensibles joue probablement un rôle dans la formation de la LER car le rayon de giration des polymères et la rugosité des motifs sont du même ordre de grandeur. Le rayon de giration d'une macromolécule est effectivement un paramètre lié à la longueur des chaînes, typiquement de 2

à 10nm. Ceci peut avoir une influence sur la résolution des résines pour les dimensions des motifs (CD) de quelques dizaines de nanomètres. Dans ce cas, un motif peut donc contenir seulement quelques molécules de polymère. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un bon contrôle de la masse et de la polydispersité des chaînes pour maîtriser la valeur de la LER. Les recherches actuelles montrent que l'utilisation de polymères ayant de faibles masses molaires permet d'améliorer la résolution des motifs et donc la LER. Des nouveaux types de résines appelées « Molecular Glass » ont été développés à base de macromolécules de la taille d'un oligomère [19].

Une fois l'étape de lithographie terminée, les résines vont subir les étapes dites d'intégration qui sont la gravure plasma et l'implantation ionique. La résistance à la gravure est un paramètre important des résines pour leur application en microélectronique. La résine doit résister à une attaque plasma suffisamment longtemps pour permettre le transfert des motifs dans le silicium ou dans le masque dur. L'épaisseur de résine ne peut toutefois être trop importante car :

- elle fait augmenter le facteur de forme (rapport hauteur/largeur), ce qui peut provoquer un effondrement ou arrachement des motifs lors du développement à cause des forces capillaires ou des défaillances d'adhésion des motifs ;
- elle fait diminuer la profondeur de champ, qui ne sera peut être plus suffisante pour éviter une distorsion des motifs.

Le deuxième point important pour le transfert des motifs dans le substrat pendant la gravure est leur forme. Or, la forme des motifs peut être altérée dans les résines à amplification chimique à cause d'une contamination de la résine par des éléments chimiques, provenant du BARC (Bottom Anti Reflective Coating) ou de l'air ambiant, qui neutralisent le catalyseur.

Des polymères ayant des différences en compositions chimiques, en masses moléculaires, en indices de polymolécularité et en architectures ont été synthétisés par différentes techniques de polymérisation, par nos partenaires du LIPHT.

Le but de cette étude est de comprendre les mécanismes physico-chimiques conduisant à la rugosité de bord de trait et d'optimiser le procédé photolithographique afin de ramener ce critère à des valeurs acceptables en se focalisant sur les paramètres liés au polymère utilisé.

Cette étude a été menée dans le cadre d'un projet ANR en collaboration avec le laboratoire d'ingénierie des polymères pour les hautes technologies (LIPHT) responsable de la synthèse

des polymères, le laboratoire de lithographie au CEA/LETI responsable de l'étude des performances lithographiques des résines et les mesures de rugosité, RHOM and HAAS electronic materials pour l'optimisation du processus photolithographique et les mesures de rugosité et ST microelectronics pour la caractérisation physico-chimique des matériaux et résines lithographiques.

## II. Résines à amplification chimique

L'insolation de la résine sous un rayonnement monochromatique conduit à des modifications chimiques locales des macromolécules qui modifient la solubilité de la résine dans le développeur. Selon la tonalité de la résine, ces modifications photo-induites peuvent rendre le matériau soluble ou insoluble. Ainsi, après l'étape de développement, l'image que l'on obtient peut être la réplique exacte de celle du masque ou son négatif.

C'est pourquoi les résines sont classées en deux catégories : les résines positives et les résines négatives (Figure III. 2). Une résine positive non exposée a une très faible solubilité dans le développeur, mais devient soluble lorsqu'elle est exposée à une radiation. A l'inverse, une résine négative non exposée est soluble dans le développeur et perd sa solubilité lorsqu'elle est exposée.

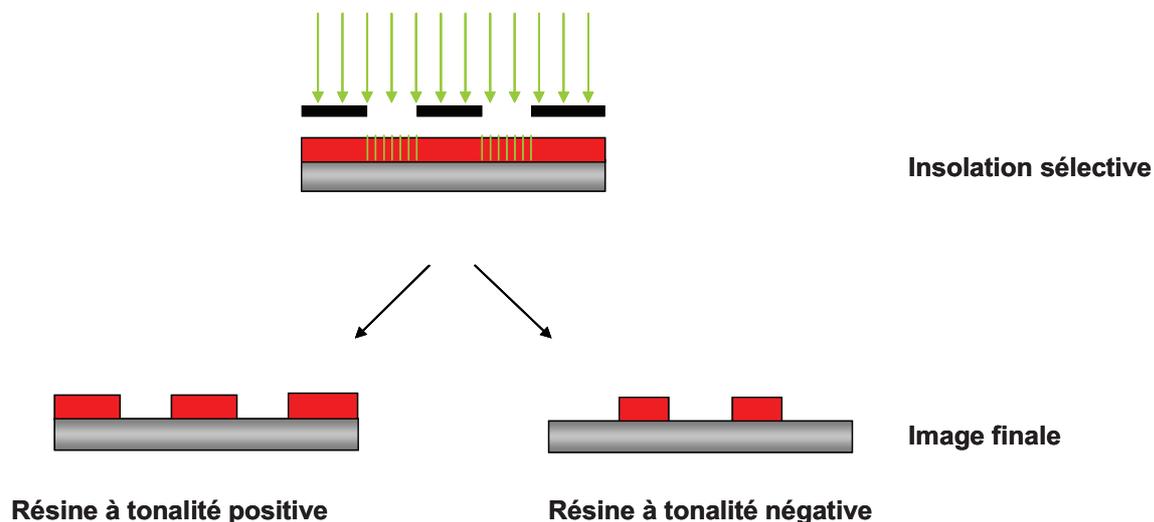


Figure III. 2 : Polarité d'une résine lithographique.

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

Les résines photosensibles utilisées dans les circuits intégrés sont caractérisées par :

- leur facilité d'application.
- leur capacité d'adhésion pour garantir une résistance au décollement après séchage.
- la photosensibilité qui est l'énergie par unité de surface (ou dose) qu'un photo-répéteur doit fournir pour obtenir après développement un transfert de l'image de masque. Plus la résine est photosensible et plus la dose d'exposition à appliquer pour obtenir une image est faible, ce qui équivaut à un temps d'exposition plus court.
- la transparence à la longueur d'onde d'exposition, c'est un paramètre critique car si la transparence est trop faible, elle conduit à une dégradation de la qualité de motifs, ainsi qu'à une diminution de la sensibilité de la résine. En effet, si la résine est absorbante on observe une hétérogénéité de la dose d'exposition entre le haut et le bas du film de résine.
- leur facilité d'élimination en fin de processus.

Dans ce chapitre nous nous sommes particulièrement intéressés aux résines dites « à amplification chimique » ("Chemically Amplified Resists" ou CAR) de tonalité positive. Ce paragraphe présente l'historique et le principe des résines à amplification chimique utilisées.

## **II.1 Historique**

Le développement des résines photosensibles est lié à l'invention de la photographie au 19ème siècle [20]. Dans les années 1826, Nicéphore Niepce réalise ses photographies à partir de Bitume de Judée, un hydrocarbure qui réticule lors de son exposition à la lumière. Les zones non exposées sont ensuite dissoutes et le transfert de l'image sur de la pierre, du cuivre ou de l'étain est effectué par traitement avec un acide. Cette technique est une analogie exacte du procédé utilisé dans la fabrication des dispositifs microélectroniques d'aujourd'hui.

Depuis, les matériaux photosensibles ont beaucoup été développés afin d'améliorer leur sensibilité. Les gélatines bichromatées ont été utilisées au milieu du 19ème siècle et les premières ont été industrialisées au début du 20ème siècle pour la fabrication de circuits

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

Ainsi, le concept d'utilisation d'un mélange de deux composants, une matrice et un produit photo-actif, a permis le développement des résines « Novolac » (littéralement "nouvelle résine"). En s'inspirant de la technologie des colorants azoïques, Oscar Süss combine une résine phénolique synthétique avec de la Diazonaphtoquinone (DNQ) [21]. Avant exposition, la DNQ empêche la dissolution du poly(phénol) mais dès l'irradiation dans l'ultraviolet, la DNQ se réarrange et réagit avec l'eau, produisant de l'acide carboxylique qui solubilise le poly(phénol) dans le développeur aqueux basique.

Les résines à base de ce type de matériaux ont eu un succès colossal, notamment dans l'industrie des semi-conducteurs [22].

Le concept d'amplification chimique a été proposé par Ito, Willson et Fréchet en 1982 [23, 24, 25] pour surmonter les limites, en terme de sensibilité de résines, liées à l'utilisation de longueurs d'onde de plus en plus petites. En effet, pour des doses d'exposition constantes, la quantité de photons disponibles pour induire des modifications chimiques diminue avec la longueur d'onde et la photosensibilité des résines devient insuffisante. A partir de la lithographie 248 nm, la plupart des résines utilisées par l'industrie microélectronique ont été à amplification chimique de tonalité positive. Typiquement, les résines à base de DNQ ont besoin de plusieurs photons (trois ou cinq) pour amorcer la transformation chimique de la résine. Dans les résines à amplification chimique, un catalyseur est généré lors de l'étape d'irradiation et va ensuite déclencher une cascade de réactions chimiques rendant la résine soluble dans le développeur. Ce concept repose sur le fait qu'un photon peut engendrer plusieurs événements chimiques, ce qui permet d'améliorer la sensibilité de la résine.

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

## II.2 Principe réactionnel des résines à amplification chimique

Les molécules de la matrice polymère d'une résine à amplification chimique positive possèdent des groupements chimiques inhibiteurs de dissolution, appelés groupements protecteurs. Ces groupements hydrophobes, qui limitent la solubilité du polymère dans le développeur, sont éliminés en présence d'acide.

Sous exposition UV, le photogénérateur d'acide (PAG), va être excité et libère un acide fort dans les zones exposées.

Le mécanisme de génération d'acide par le triphényl sulfonium (PAG) est représenté sur la Figure III. 3.

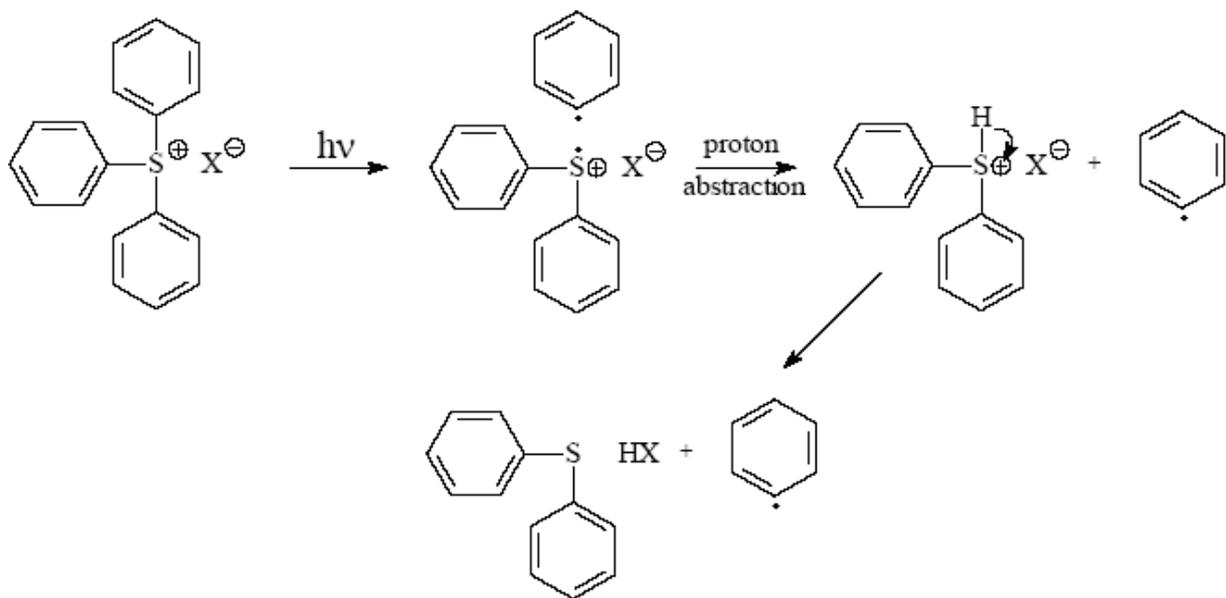


Figure III. 3 : Mécanisme de photolyse des PAG à base de sels de triphényle sulfonium.

A cette étape du procédé aucune modification des propriétés de dissolution de la résine n'a encore eu lieu.

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

La réaction de déprotection de la matrice polymère est une réaction catalytique. En effet, les groupements protecteurs réagissent chimiquement avec l'acide et une nouvelle molécule d'acide est régénérée en fin de réaction de déprotection. Ainsi, un nouvel acide est capable de générer une nouvelle déprotection après sa diffusion dans la résine. Ce mécanisme est appelé amplification chimique, bien que la concentration d'acide soit constante au cours de la réaction car une molécule déprotégée consomme et régénère une molécule d'acide simultanément (Figure III. 4).

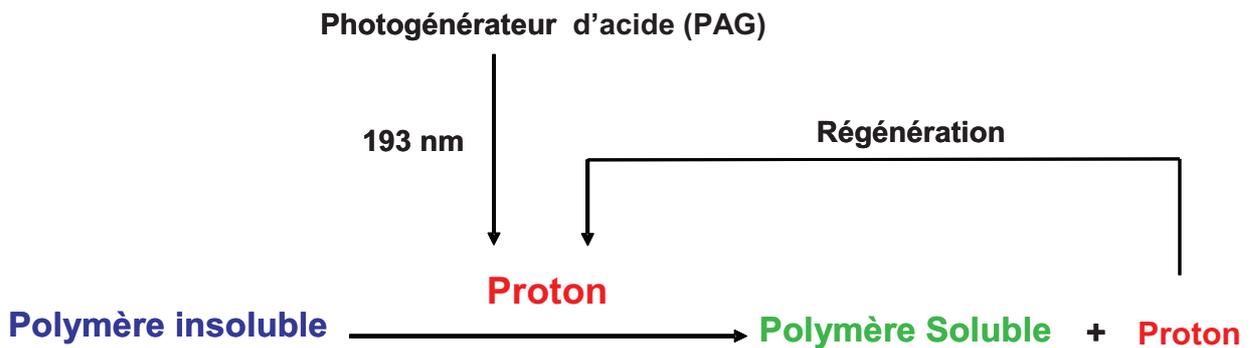


Figure III. 4 : Représentation schématique de l'amplification chimique.

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

### III. Préparation des résines

#### III.1 Synthèse des polymères

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

De manière générale, une résine 193 nm doit contenir une matrice de polymère de type acrylique ou méthacrylique afin d'être transparente au rayonnement d'irradiation et doit aussi comporter différents groupements (Figure III. 5) :

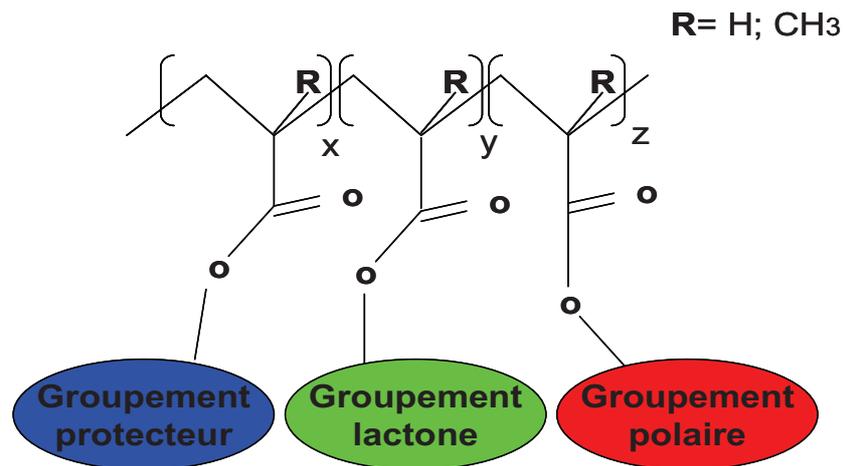


Figure III. 5 : Structure générale d'une résine 193 nm.

- le groupement protecteur qui sert à augmenter la résistance à la gravure et qui est capable de participer à la réaction d'amplification chimique en présence du PAG. Il détermine en même temps la température de recuit après exposition en fonction de l'énergie d'activation de la réaction de déprotection.
- le groupement lactone sert à augmenter la solubilité de la résine dans le développeur aqueux basique et aide à contrôler la température de transition vitreuse.

- le groupement polaire permet de contrôler l'adhésion de la résine sur le substrat, la polarité et donc la solubilité du PAG dans le polymère. Il peut aussi améliorer la solubilité de la résine dans le développeur.

#### **a) Synthèse des polymères par polymérisation radicalaire**

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

#### **b) Synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée**

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

Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) sont définies comme suit :

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

L'indice de polymolécularité (Ip) s'écrit :

$$I_p = \frac{DP_w}{DP_n} = \frac{M_w}{M_n}$$

Avec :

- $DP_n$  degré de polymérisation moyen en nombre.
- $DP_w$  degré de polymérisation moyen en masse.
- $M_n$  masse molaire moyenne en nombre /  $\text{g.mol}^{-1}$
- $M_w$  masse molaire moyenne en masse /  $\text{g.mol}^{-1}$
- $n_i$  nombre de chaînes macromoléculaires de masse molaire  $M_i$

### III.2 Formulation des résines

Les résines photosensibles ont été préparées au sein de notre équipe à Mulhouse, une résine photosensible est constituée de plusieurs composés :

- **Un solvant** : il donne à la solution les propriétés filmogènes nécessaires pour une répartition homogène de la résine sur le substrat. Après dépôt de la résine il est éliminé par évaporation (recuit) et n'intervient plus dans le procédé lithographique.
- **Une matrice polymère** : il s'agit du squelette de la résine et doit présenter les qualités de transparence, de résistance à la gravure et de stabilité thermique requises par les étapes post-lithographiques.
- **Un photogénérateur d'acide** : ce composé possède un groupe chromophore sensible à la longueur d'onde d'exposition. Il est présent en faible quantité (3% de la masse solide de solution).

- **Divers additifs** : les résines photosensibles commerciales possèdent de nombreux additifs présents en très faibles quantités, permettant d'améliorer les propriétés filmogènes de la résine, l'adhérence du film de résine sur le substrat, ou de modifier les propriétés optiques de la résines (colorants)...

### III.2.1 Matrices polymères

Les polymères acryliques sont les matrices polymères retenues pour les expositions à 193 nm grâce à leur transparence à cette longueur d'onde. Dans les formulations commerciales la matrice polymère utilisée est composée d'une chaîne acrylique et des groupements alicycliques [26,27] pour la résistance à la gravure et lactone comme groupement protecteur, inhibiteur de dissolution.

### III.2.2 Photogénérateurs d'acide

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

- Une absorption à la longueur d'onde d'exposition suffisamment élevée pour permettre la photosensibilisation de la résine. Généralement, le PAG est présent en très faible quantité dans le film de résine car il absorbe la lumière. Si la résine est trop chargée en PAG, elle va devenir opaque et le profil vertical des motifs se dégradera progressivement.
- Un rendement quantique important lors de la réaction de photogénération d'acide.
- Une grande réactivité avec les groupements protecteurs de la matrice polymère pour augmenter la sensibilité globale de la résine et réduire les doses incidentes nécessaires.
- Une taille ainsi qu'une longueur de diffusion adaptée, pour un meilleur contrôle de sa migration et de ses propriétés de solubilité dans la matrice polymère.

Les principaux générateurs d'acide peuvent se diviser en deux types : ioniques et non ioniques. Parmi les PAGs ioniques on trouve les sels d'onium [28,29] tel que le triphényl sulfonium triflate.

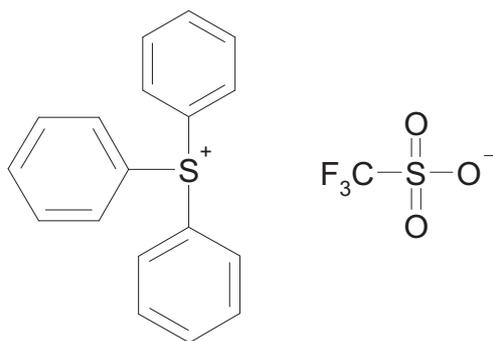
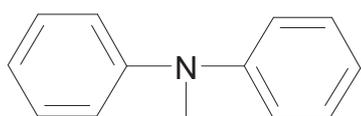


Figure III. 6 : Exemple de PAG ionique : le triphenyl sulfonium triflate.

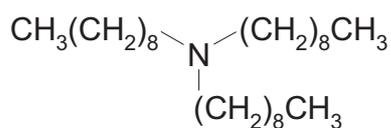
### III.2.3 Bases

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

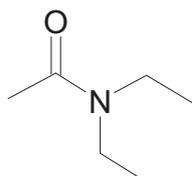
Quelques exemples rencontrés dans les formulations de résines 193 nm sont donnés sur la Figure III. 7 :



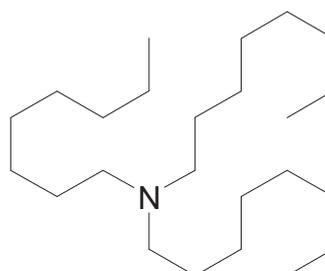
N,N-Dicyclohexylméthylamine



Trinonylamine



N,N-Diéthylpropionamide



Trioctylamine

Figure III. 7 : Exemples de bases utilisées dans les formulations de résines 193 nm.

La principale propriété de ces molécules est de réduire la longueur de diffusion de l'acide dans la couche de résine. La quantité de quencheurs d'acide introduite dans la résine influence sa sensibilité. Des doses d'exposition plus importantes sont alors nécessaires pour déprotéger la résine. Pour ne pas avoir d'effet d'inhibition totale du PAG par la présence de quencheurs, de nouvelles molécules, qui perdent leur capacité à capter un proton lorsqu'elles sont irradiées, voire qui produisent un acide, ont été développées [30].

#### IV. Procédé de photolithographie

Le procédé lithographique regroupe une succession d'étapes élémentaires. Toutes ces étapes sont résumées sur la Figure III. 8.

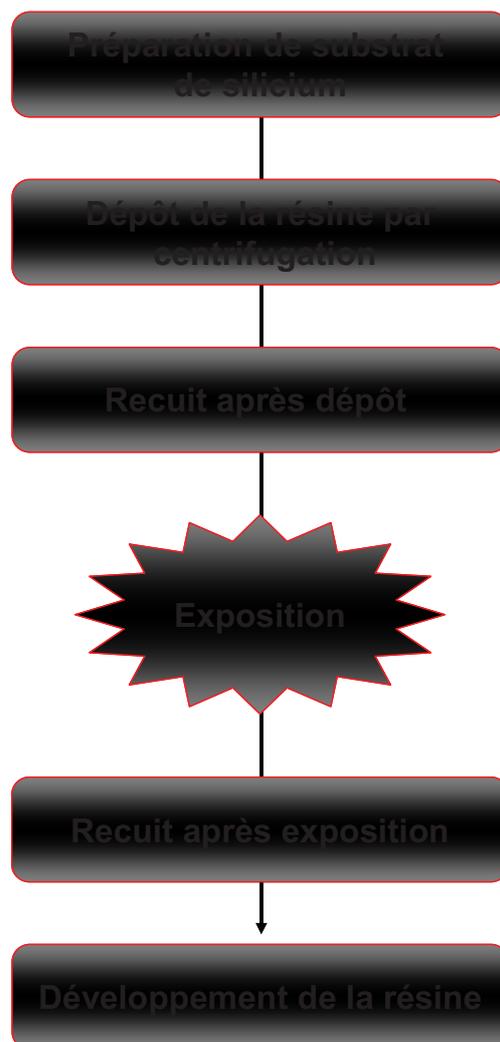


Figure III. 8 : Les différentes étapes du procédé lithographique.

## IV.1 Préparation du substrat

La préparation du substrat vise à avoir une bonne adhérence entre le film de résine et le substrat ainsi qu'une bonne uniformité de la couche de photorésine. Pour cela, la surface du substrat doit être intacte, très propre et exempte d'impureté pour que la photorésine qui sera déposée, adhère parfaitement.

En effet, la surface des substrats de silicium est couverte d'une fine couche d'oxyde natif sur laquelle des molécules d'eau peuvent se physisorber grâce aux doublets non liants des atomes d'oxygène. Après dépôt du film de résine, leur présence permet à des molécules d'eau ou de solvant de pénétrer à l'interface résine/substrat (au cours de développement ou du rinçage) ce qui entraîne une diminution de l'adhérence du revêtement polymère.

Tous nos substrats ont été traités (nettoyage à l'éthanol) avant de déposer les films de résine pour éviter ce phénomène.

## IV.2 Dépôt du film de résine

Une fois les substrats nettoyés, la résine est déposée par centrifugation avec différentes vitesses de rotation. Le choix optimisé de la vitesse de rotation et de la quantité de solvant présent dans les résines permet de déposer des films de résine d'épaisseurs variables. En effet, l'épaisseur et l'homogénéité de la couche de résine dépendent de la vitesse de centrifugation, de la viscosité de la solution ainsi à un certain degré, de la température et de l'humidité ambiante.

L'épaisseur du film formé est liée à la viscosité de la solution et à la vitesse de rotation de substrat selon l'équation suivante :

$$e = a.v^{-1/2}$$

Avec  $e$  l'épaisseur du film de résine (en nm),  $v$  la vitesse de rotation du substrat (en rotation par minute, rpm) et  $a$  une constante indépendante de la vitesse de rotation de la tournette (en nm.rpm<sup>-1</sup>).

Le substrat est maintenu par aspiration sous vide sur un support en rotation, puis quelques gouttes de résine sont déposées au centre du substrat.

Le film de résine résultant de ce dépôt est instable physiquement. Au cours de l'étalement le solvant s'est partiellement évaporé de telle sorte que le film obtenu contient près de 20% de volume libre.

### **IV.3 Recuit après dépôt (Post Applied Bake)**

Dans l'étape de recuit après dépôt (Soft Bake SB, ou Post Applied Bake PAB en anglais), les films de résine contenant du solvant sont recuits afin d'éliminer le solvant résiduel et de les stabiliser physiquement en réduisant le volume libre créé lors de l'étape de dépôt. Ce recuit s'effectue sur une plaque chauffante de température bien contrôlée afin d'assurer une uniformité du recuit sur toute la surface du substrat et d'obtenir un film de résine plus dense sans ignorer l'amélioration de l'adhésion au substrat.

Cette compaction du film de résine a une grande influence sur les performances lithographiques de la résine à amplification chimique. En effet, la diffusion du photo-acide généré dans le film de résine est d'autant plus favorisée que le volume libre est important.

Ainsi, pour contrôler spatialement la réaction de déprotection de la matrice polymère, les paramètres de recuit doivent être optimisés.

### **IV.4 Exposition**

Dans le cas de lithographie 193 nm, les molécules acides sont générées grâce à l'interaction directe des photons avec les molécules de PAG dans les zones exposées de la résine [31], créant une image latente dans la résine.

En lithographie optique à 193 nm, des ondes stationnaires peuvent être générées dans le film de résine suite aux interférences résultant d'une interaction entre la lumière incidente et la lumière réfléchiée par le substrat. Les ondes stationnaires induites correspondent à une distribution périodique de l'intensité lumineuse dans l'épaisseur du film de résine.

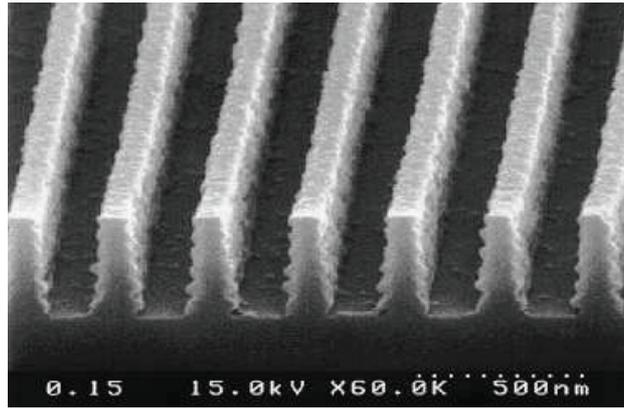


Figure III. 9 : Effet des ondes stationnaires sur les motifs de résine [32].

Ces phénomènes d’ondes stationnaires peuvent être réduits, voire éliminés, par optimisation des conditions de recuit après exposition ou par dépôt d’une couche anti-reflet organique (BARC). L’utilisation d’un BARC permet de limiter la réflectivité et les interférences induites dans la résine. La lumière incidente pénètre sans aucune limite dans la résine et est absorbée, à la fin, par le BARC.

#### IV.5 Recuit après exposition (Post exposure Bake)

Le recuit après exposition (Post Exposure Bake PEB) est une étape capitale pour les résines à amplification chimique car il permet de déclencher la réaction de déprotection de la matrice polymère par l’acide photo-induit et d’autre part il permet d’accélérer la diffusion des molécules acides améliorant leur réactivité et par conséquent l’efficacité de la déprotection.

Le recuit PEB doit être effectué rapidement après insolation pour éviter que l’acide photo-généré ne diffuse au-delà des zones exposées. Une température adaptée de recuit permet le contrôle de la diffusion latérale de l’acide dans les zones non exposées et donc la sensibilité de la résine. Le choix de cette température dépend des résultats des mesures de la dimension des motifs, leur “critical dimension” (CD), en fonction de la température de recuit après exposition.

En effet, tout phénomène de diffusion de l’acide a pour conséquence de modifier la dimension des motifs imprimés. Un temps d’attente trop important entre l’exposition et le recuit conduit également à un élargissement des tranchées imprimées [33].

## IV.6 Développement

Une fois la réaction de déprotection achevée, le film peut être développé afin de révéler l'image du masque dans la résine.

Le développement est réalisé dans une solution aqueuse basique et le temps de développement varie de quelques secondes à quelques minutes en fonction de la sélectivité de la résine. Une fois les zones exposées dissoutes, le développeur est éliminé par un rinçage à l'eau distillée ultra pure. L'eau est ensuite séchée par centrifugation en appliquant une vitesse de rotation et une accélération élevées au substrat.

Il existe trois méthodes de développement de la photorésine par les solvants :

- Développement par trempe de la plaque dans le solvant (batch development).
- Développement par vaporisation de solvant sur la plaque (spray development).
- Développement par centrifugation du solvant sur la plaque (spin development).

Certains procédés lithographiques incluent une étape de recuit après développement pour densifier les motifs et les rendre plus résistants aux étapes post lithographiques comme la gravure.

## IV.7 Températures caractéristiques des films

Les performances lithographiques optimales des résines à amplification chimique dépendent des températures du film de résine lors des étapes de PAB et de PEB. Les deux températures caractéristiques associées aux résines à amplification chimique sont : la température de déprotection thermique  $T_{od}$ , et la température de transition vitreuse  $T_g$ .

- **Température de déprotection thermique**

C'est la température à laquelle la déprotection de la matrice polymère est activée thermiquement, induisant alors des changements de propriétés de dissolution de la résine bien que non-exposée. Les traitements thermiques appliqués au substrat au cours du procédé lithographique doivent être fixés à une température inférieure à  $T_{od}$ .

- **Température de transition vitreuse**

La température de transition vitreuse d'un polymère souvent décrite comme représentant l'intervalle de température à travers lequel le polymère passe d'un état caoutchouteux à un état vitreux.

Au passage de la  $T_g$  on observe une variation importante du volume spécifique de l'échantillon et par conséquent du volume libre induit par l'apparition d'une mobilité à grande échelle. La mobilité moléculaire et l'accroissement du volume libre pour des températures supérieures à  $T_g$  favorisent les phénomènes de diffusion, notamment ceux des molécules de faible dimension.

Finalement, l'utilisateur doit travailler à une température supérieure à la température de transition vitreuse et inférieure à celle de déprotection thermique, ce qui permet de bien compacter les films de résines à chaque étape de recuit et de mieux contrôler les phénomènes de diffusion moléculaire lors des réactions chimiques (typiquement,  $T_{PAB} = T_{PEB} = 120$  °C).

## V. Résultats expérimentaux

Les polymères étudiés ont été synthétisés dans le Laboratoire d'ingénierie des polymères pour les Hautes Technologies (LIPHT) dans le cadre du projet ANR « NANORUGO ».

La variation des conditions de polymérisation permet d'accéder à la synthèse de polymères présentant différentes caractéristiques physico-chimiques. L'augmentation de la quantité d'amorceur et de solvant diminue la masse molaire des polymères synthétisés. L'utilisation d'un agent de transfert de chaîne a permis de synthétiser les polymères présentant de faibles masses molaires et des indices  $I_p$  variés. Il a été remarqué que des conditions spécifiques, telles qu'une faible quantité en amorceur et en solvant, augmentent la masse molaire et l'indice de polymolécularité [34].

Le Tableau III.1 résume les propriétés principales des polymères utilisés pour les études de l'influence de la structure et des propriétés physico-chimiques des polymères sur la performance lithographique des résines photosensibles. Les valeurs de masses molaires en nombre et des indices de polymolécularité ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique. Les  $T_g$  ont été évaluées par D.S.C. (Differential Scanning Calorimetry). Les données de la  $T_g$  des polymères apportent une information clé dans le choix des températures de recuit des résines pendant le procédé lithographique.

Tableau III.1 : Structures et caractéristiques physico-chimiques des polymères étudiés.

Polymère	Structure	Mn (g/mol)	Ip	Tg (°C)
A	Linéaire	5.000	2	129
A'	Linéaire	6.600	2.5	134
B	Linéaire	25.500	1.8	180
C	Linéaire	70.000	2	185
D	Linéaire	104.000	2	195
E	Linéaire	130.000	6	190
H1	Hyperbranché	10.600	1.4	170
H2	Hyperbranché	11.800	1.7	181
H3	Hyperbranché	13.000	1.6	180
H4	Hyperbranché	13.200	2.5	185

### V.1 Polymères linéaires

Les terpolymères linéaires ont été synthétisés par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). La synthèse du polymère linéaire présenté dans la Figure III. 10 se fait à 60 °C dans 70% de tétrahydrofurane (THF) et en présence de hexaméthyl-triéthylentetraamine HMTETA (ligand utilisé en ATRP pour la polymérisation de méthacrylates avec le bromure de cuivre [CuBr] comme catalyseur) et le 2-ethylbromoisobutyrate comme amorceur.

La proportion relative du monomère dans le terpolymère est désignée par les paramètres (r, g, h), correspondent respectivement, aux monomères MAMA pour 2-méthyle-2-adamantyl méthacrylate, GBLMA qui désigne  $\alpha$ -gamma butyrolactone méthacrylate, et HAMA pour 3-hydroxy-1-adamantyl méthacrylate. Pour une composition identique aux polymères modèles, r, g et h ont été, respectivement, 30%, 50% et 20%.

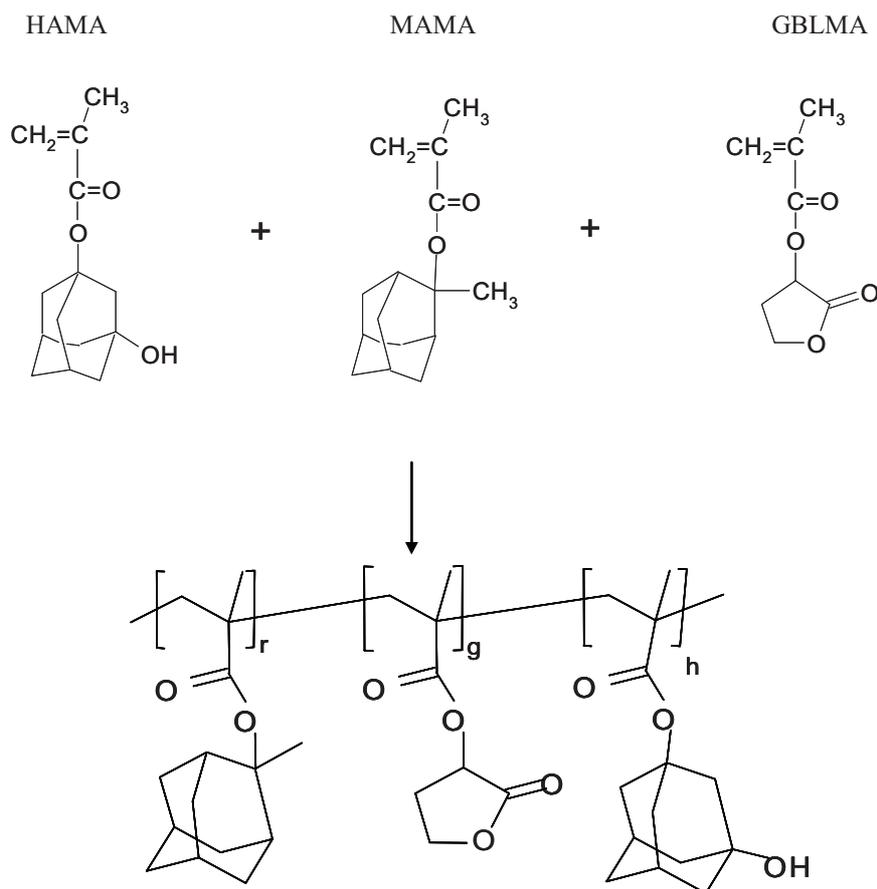


Figure III. 10 : Structure moléculaire de terpolymère étudié à base des monomères MAMA, GBLMA et HAMA.

Les résines photosensibles sont préparées en utilisant les polymères linéaires synthétisés, le photogénérateur d'acide triphenyl sulfonium perfluorobutyl sulfonate TPS/PFBuS (3% en masse) et l'inhibiteur basique tri-octylamine (0,2 % en masse). Les résines formulées dans le cyclohexanone ont été filtrées par des filtres PTFE de 0,2  $\mu\text{m}$  et déposées sur un substrat de silicium recouvert d'une couche anti-reflet (BARC) pour obtenir un film de 125 nm d'épaisseur.

### V.1.1 Impact de Mn et Ip

La performance lithographique d'une résine est le résultat complexe des paramètres liés à la formulation utilisée et au procédé lithographique. Parmi les différents composants de la résine, la matrice polymère est la plus importante. Quelques travaux ont étudié l'impact de matrice du polymère sur la performance de la résine [35,36,37].

Pour étudier l'impact de masse molaire en nombre, la composition et l'indice de polymolécularité d'un terpolymère sur les performances lithographiques, différents polymères ont été synthétisés et les résines correspondantes ont été testées.

La Figure III. 11 montre les images MEB des nanostructures typiques obtenues par irradiation 193 nm à travers un montage interférométrique à un masque de période 400 nm.

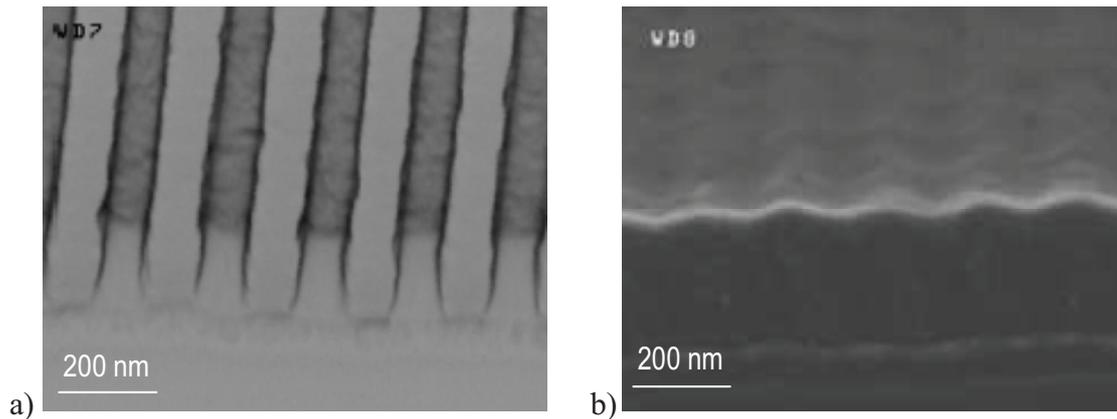


Figure III. 11 : Images MEB des nanostructures obtenues par lithographie 193 nm. a) Polymère linéaire de  $M_n = 5000$  g/mole et  $I_p = 2$ . b) Polymère linéaire de  $M_n = 130000$  g/mole et  $I_p = 6$ .

La Figure III. 11.a correspond à des nanostructures obtenues par irradiation 193 nm d'une résine préparée à partir d'un polymère linéaire d'une masse moléculaire  $M_n = 5000$  g/mole et  $I_p = 2$ . Les nanostructures de la résine sont bien définies avec des bords droits et une faible rugosité.

Au contraire, la Figure III. 11.b illustre le meilleur profil obtenu avec un second polymère ( $M_n = 130000$  g/mole et  $I_p = 6$ ) dans les mêmes conditions lithographiques ( $T_{PAB} = T_{PEB} = 115$  °C). Dans ce cas la profondeur maximale des structures a été de quelques nanomètres.

Pour une faible dose, aucune activation de la résine n'a été observée. Quand on augmente la dose, la résine est déprotégée dans tout le volume exposé et donc complètement solubilisée après développement. Un tel comportement est caractéristique d'une résine à faible résolution ce qui est incompatible avec la nanostructuration.

#### a) Effet de la masse moléculaire sur la dose d'irradiation

Afin d'illustrer les différences dues à la structure de polymère, la dose d'irradiation optimale a été déterminée dans les mêmes conditions de recuit ( $T_{PAB} = T_{PEB} = 115$  °C) pour plusieurs

polymères avec des  $M_n$  entre 5000 et 130000 g/mole. Les mêmes températures de recuit ont été choisies pour cette famille de polymères. En effet, la  $T_g$  de ces polymères a été déterminée et on a remarqué qu'elle est à peu près indépendante de  $M_n$  entre 25000 et 130000 g/mole. Seuls les polymères à faible masse moléculaire ont été trouvés avec une  $T_g$  plus faible (voir Tableau III.1).

Les polymères étudiés sont illustrés dans le Tableau III.1, les polymères A, B, C et D ont la même composition moléculaire ( $r = 30\%$ ,  $g = 50\%$ ,  $h = 20\%$ ) et le même indice de polymolécularité. Le polymère E a la même composition moléculaire mais un  $I_p = 6$ . Par contre, le polymère A' contient les proportions suivantes de monomères ( $r = 60\%$ ,  $g = 25\%$ ,  $h = 15\%$ ).

Les résultats sont présentés dans la Figure III. 12. Pour chaque polymère trois valeurs de doses ont été tracées : la dose minimale où les motifs commencent à apparaître (ligne inférieure), la dose optimale (point) qui donne lieu à l'amplitude maximale des motifs imprimés (valeur maximale en nm présentée sur la figure pour chaque polymère), et la dose maximale avant la surexposition (ligne supérieure).

La différence entre les valeurs extrêmes donne la latitude d'exposition de la résine symbolisée par la barre d'erreur sur la figure. Si la latitude d'exposition est faible, la dose optimale sera difficile à définir et une faible modification des paramètres de processus lithographique peut détruire les motifs imprimés. Une bonne résine présentera une latitude d'exposition la plus grande possible.

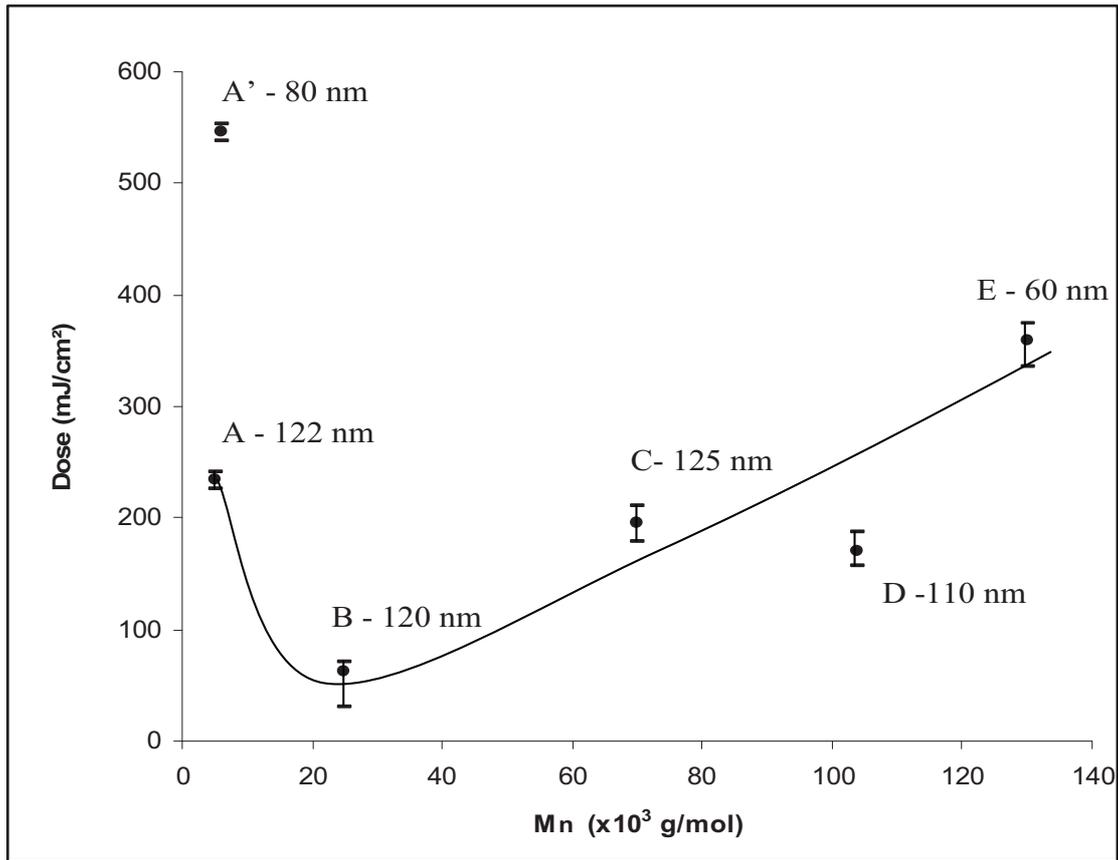


Figure III. 12 : Effet de la masse moléculaire des polymères linéaires sur la dose optimale.

D'après la Figure III. 12, une structuration complète (jusqu'au substrat) ne peut être atteinte que pour les polymères ayant une masse moléculaire inférieure à 70000 g/mole. On remarque une légère différence entre l'amplitude maximale de motifs et l'épaisseur initiale du film de résine, attribuable à la mesure AFM. Pour  $M_n = 140\,000$  g/mole, une structuration complète ne peut être obtenue. Dans ce cas, le profil ne peut pas être similaire au profil des motifs de Figure III. 11.a, mais il a une forme sinusoïdale, équivalente au cas de la Figure III. 11.b.

La Figure III. 12 montre que la latitude d'exposition est presque indépendante de la masse moléculaire. Seules les résines qui contiennent des polymères à faible masse moléculaire donnent une faible latitude.

Tous les films de polymères présentent une sensibilité dans le même ordre de grandeur. Les petites chaînes comme dans le cas de polymère A, ont besoin d'une dose légèrement supérieure pour être activé. Ce comportement peut être lié à la grande compaction du film

durant l'étape de recuit à cause de la faible  $T_g$  de polymère A, ce qui traduit une faible diffusion d'acide après irradiation.

### **b) Impact de $I_p$**

Le polymère E qui a une composition similaire au polymère D mais un indice de polymolécularité plus haut ( $I_p = 6$ ), nécessite une dose plus grande que celle du polymère D pour obtenir des motifs. Un tel comportement peut avoir deux origines : d'une part, la compaction lors du PAB est favorisée par la polydispersité élevée, et d'autre part, les longues chaînes de polymère sont plus difficiles à extraire au cours du développement. Ainsi, la modification de la proportion des groupes fonctionnels est nécessaire pour solubiliser les zones irradiées du film.

En outre, avec ces paramètres thermiques, cette résine ne peut pas être efficacement activée comme le prouve l'amplitude maximale qui reste inférieure à 60 nm.

### **c) Impact de la proportion de monomère clivable**

L'impact de la proportion de monomère clivable (MAMA) a été également évalué. Le polymère A' a été choisi avec une masse moléculaire dans le même ordre de grandeur que le polymère A, mais avec une composition différente ( $r = 60\%$ ,  $g = 25\%$ ,  $h = 15\%$ ). En comparaison avec les autres polymères, la proportion de MAMA ( $r$ ) est deux fois plus grande. La dose nécessaire pour obtenir les motifs a été trouvée deux fois plus élevée que celle correspondant à la composition de référence. Ce résultat illustre la corrélation directe entre la concentration du monomère MAMA et la sensibilité de la résine.

De ces premiers résultats, on peut déduire que la masse moléculaire a un impact relativement faible sur la sensibilité. La sensibilité est essentiellement régie par la proportion de monomère clivable. En revanche, la qualité des motifs est très affectée par la masse moléculaire. Les polymères de faible masse moléculaire sont plus appropriés pour une lithographie plus performante.

## **V.1.2 Impact de paramètres du procédé lithographique**

### **a) Effet de températures de recuit pour $M_n$ élevée**

Une étude spécifique concernant les polymères à masse moléculaire élevée a été menée pour comprendre l'impact des paramètres du procédé lithographique, et notamment, les températures de recuit  $T_{PAB}$  et  $T_{PEB}$ . En effet, le paramètre ( $T_{PAB} = T_{PEB} = 115\text{ °C}$ ) a été choisi

pour les polymères à faible masse moléculaire et ces conditions peuvent ne pas être pertinentes pour le polymère qui a la plus grande masse moléculaire ( $M_n = 130000$  g/mole).

L'effet d'une augmentation de températures  $T_{PAB}$  et  $T_{PEB}$  est schématisé dans la Figure III. 13. Les limites de la zone grise correspondent à la latitude d'exposition. La valeur en nm indiquée sur le graphique correspond à l'amplitude maximale des motifs mesurée par AFM. Dans ce cas les résines préparées à partir des polymères de masses moléculaires 104000 et 130000 g/mole ont été testées à des températures plus élevées de PAB et PEB ( $T_{PAB} = T_{PEB} = 120$  °C).

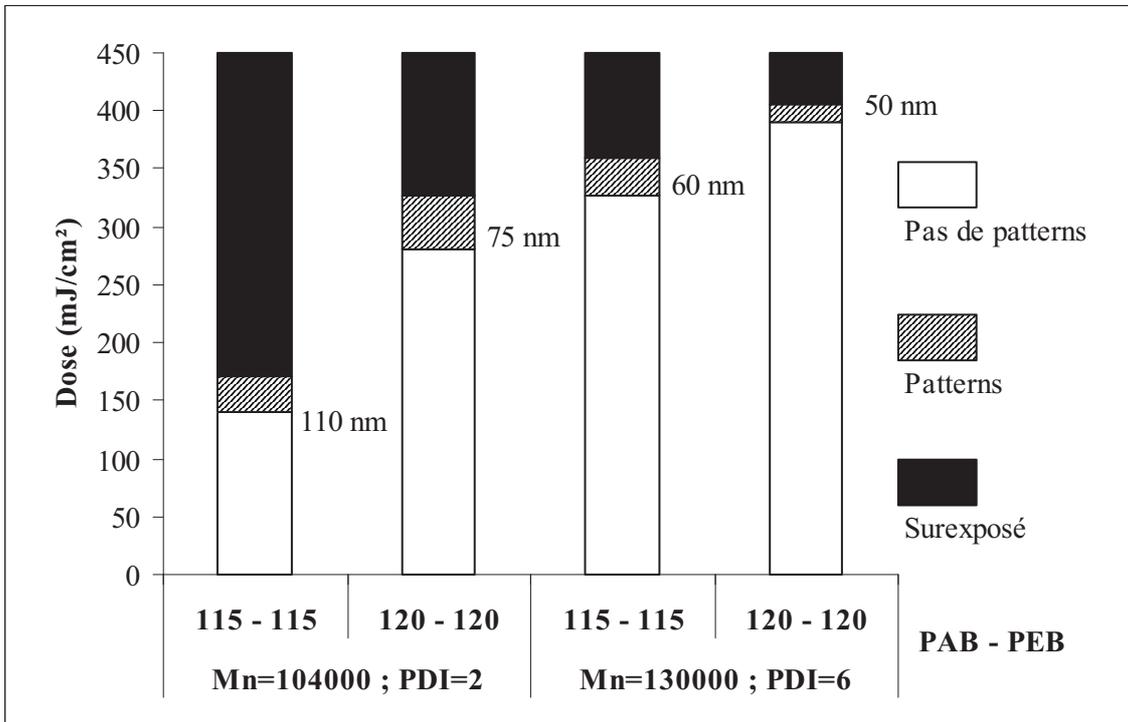


Figure III. 13 : Impact de l'indice de polymolécularité et des températures de recuit sur la dose nécessaire pour obtenir les motifs.

Pour les deux polymères, les températures de recuit élevées ont un impact négatif sur la performance lithographique et la photosensibilité de la résine. En effet, pour le polymère de masse moléculaire 104000 g/mole, la modulation maximale des motifs obtenus a baissé de 110 nm à 75 nm. Donc, la résine ne peut pas être complètement structurée (jusqu'au substrat) à (120/120 °C).

En parallèle la dose nécessaire pour obtenir l'amplitude maximale a augmenté d'un facteur 2 en changeant les températures de recuit. Pour la résine qui contient le polymère (130000

g/mole), l'augmentation de la température de recuit a également une influence négative sur la performance de la résine.

Un tel comportement démontre un impact important du  $T_{PAB}$ . En effet, une augmentation de  $T_{PEB}$  se traduit généralement par une diminution de la dose nécessaire car la réaction de déprotection est favorisée à haute température. Au contraire, une augmentation du  $T_{PAB}$  nécessite une dose plus élevée à cause de la densification supplémentaire du film de la résine. Dans le cas présent, le résultat de ces deux phénomènes contradictoires montre que l'effet du  $T_{PAB}$  régit la dépendance de la résine par la température. Ce paramètre doit donc être bien ajusté avec le plus grand soin.

### b) Effet des températures de recuit pour $M_n = 70000$ g/mole

L'effet des paramètres de recuit a également été étudié plus largement pour le polymère de masse moléculaire  $M_n = 70000$  g/mole dans la Figure III. 14.

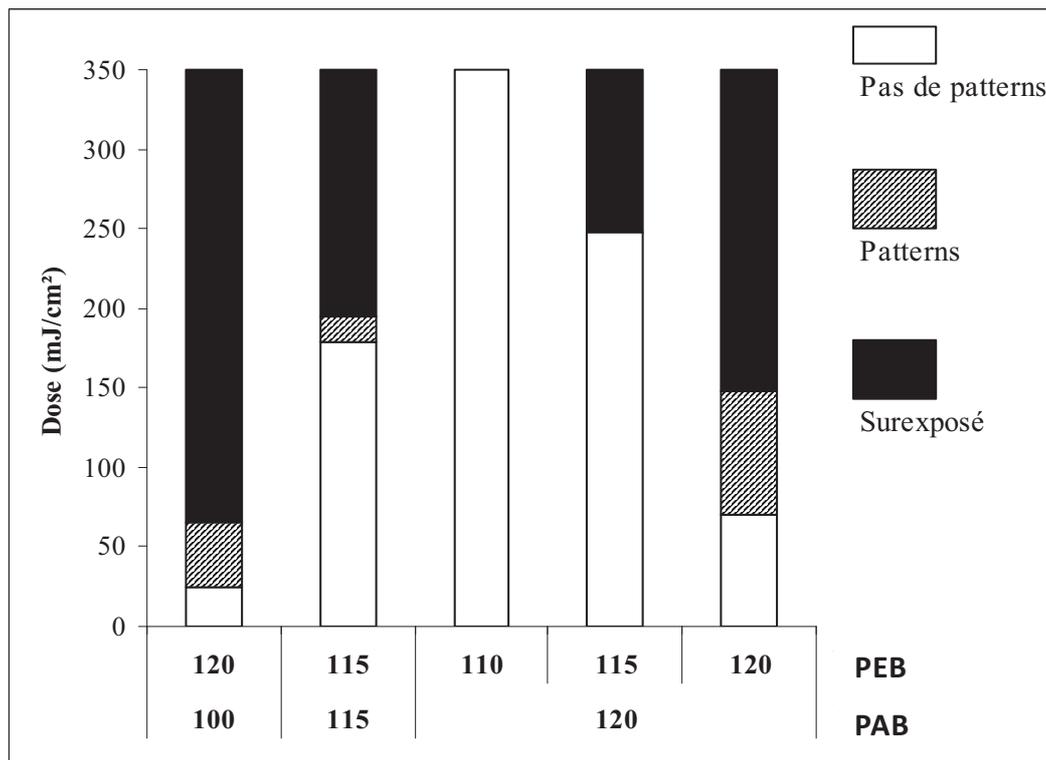


Figure III. 14 : Impact des températures de recuit ( $T_{PAB}$  et  $T_{PEB}$ ) sur la dose nécessaire pour activer la résine composée d'un polymère de masse moléculaire  $M_n=70000$  g/mol et d'indice de polymolécularité  $I_p = 2$ .

Les conditions de référence (115/115°C) ont donné lieu à une capacité lithographique maximale (hauteur maximale = 125 nm). Lorsque la  $T_{PAB}$  est augmentée jusqu'à 120 °C en gardant la  $T_{PEB}$  à 115 °C, aucun motif n'est obtenu. La dose à laquelle le film de résine commence à être modifié est légèrement augmentée mais l'effet principal est la perte complète de la latitude d'exposition. La densification du polymère induite par l'augmentation du  $T_{PAB}$  explique probablement ce comportement.

L'effet important du  $T_{PAB}$  sur les performances lithographiques de la résine est souligné, comme dans l'exemple précédent.

Pour chaque température de PAB, il est possible d'activer la résine si une température élevée (120 °C) de PEB est utilisée. Dans ce cas, les motifs ont été obtenus dans une large gamme de dose qui est restée toujours inférieure à celle des conditions de référence. Ces conditions expérimentales ne sont pas bonnes car l'amplitude maximale des motifs est inférieure à 10 nm.

Une faible température de PAB entraîne une diminution significative de la dose nécessaire. Pour une  $T_{PAB}$  de 100 °C, les motifs sont obtenus à 30 mJ/cm<sup>2</sup>.

Dans ce cas, l'amplitude maximale des motifs est de 85 nm. Encore une fois, ces conditions n'ont pas permis une complète structuration et donc elles ne sont pas aussi intéressantes pour des applications pratiques.

Ces résultats montrent que les paramètres du procédé lithographique influent d'une façon significative la performance de la résine. Ainsi, il a été démontré que la température de PAB affecte énormément la photosensibilité de la résine et donc ce paramètre doit être soigneusement ajusté selon les paramètres moléculaires du polymère constituant la formulation de la résine.

## **V.2 Polymères hyperbranchés**

L'utilisation d'un autre type d'architecture de polymères pour les formulations des résines à amplification chimique a été récemment proposée [38]. Elle s'appuie sur une matrice innovante de terpolymères hyperbranchés.

Pendant la synthèse de terpolymères branchés, le même rapport molaire identique aux terpolymères linéaires a été utilisé (rapport molaire de monomères GBLMA/MAMA/HAMA = 50%/30%/20%).

Pour permettre la synthèse de polymères à architectures branchées, l'Inimère HAMA a été utilisé avec les monomères modèles. L'Inimère HAMA est obtenu par estérification du monomère HAMA pour ajouter à l'Inimère la possibilité de se cliver pendant le procédé lithographique.

Les Inimères sont des monomères-amorceurs de type AB\* où A est le groupement vinyle polymérisable et B\* est un atome d'halogène (Br) capable d'être activé pendant la polymérisation par ATRP.

Les polymères hyperbranchés ont été synthétisés par SCVP (self-condensing vinyl polymerization), stratégie développée par Fréchet et al [39] en utilisant des Inimères. La synthèse du polymère hyperbranché présenté sur la

Figure III. 15 se fait à 60 °C dans 70% de tétrahydrofurane (THF) et en présence de hexaméthyl-triéthylentetraamine HMTETA (ligand utilisé en ATRP pour la polymérisation de méthacrylates avec le bromure de cuivre [CuBr] comme catalyseur) et le 2-éthylbromoisobutyrate comme amorceur.

Ces nouveaux polymères peuvent être déprotégés et coupés en oligomères hydrosolubles au niveau des points de branchement pendant le procédé lithographique. Cette idée a été proposée comme solution innovante pour réduire la rugosité des motifs en diminuant la taille des agrégats, à l'origine de cette rugosité. Ces agrégats sont en effet extraits de la couche de la résine pendant l'étape de développement du procédé lithographique.

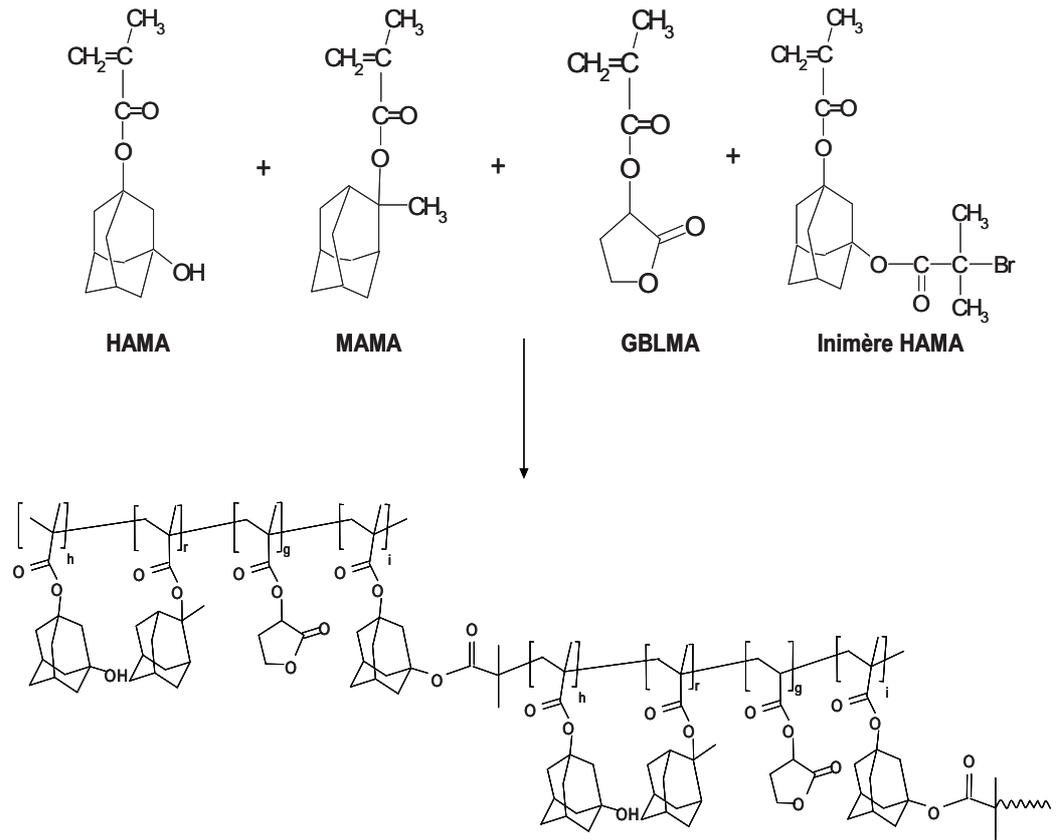


Figure III. 15 : Polymère hyperbranché à base de GBLMA, MAMA, HAMA et de l’Inimère HAMA.

Les résines photosensibles sont préparées en utilisant les polymères hyperbranchés synthétisés, le photogénérateur d’acide TPS/PFBuS (5% en masse) et l’inhibiteur basique tri-octylamine (0,2 %). Les résines formulées dans le cyclohexanone ont été filtrées par des filtres en téflon de 0,2  $\mu\text{m}$  et déposées sur un substrat de silicium recouvert d’une couche anti-reflet (BARC) pour obtenir un film de 125 nm d’épaisseur.

### V.2.1 Influence de la structure de polymère

Pour les systèmes branchés avec une forte densité de groupes périphériques encombrés stériquement, on peut s’attendre à un faible rayon de giration, en comparaison avec les polymères linéaires, et donc une diminution significative de LER et LWR. Nous présentons ici la réponse des résines basées sur des polymères hyperbranchés selon les paramètres photoniques pour décrire l’impact de la structure de polymère sur les propriétés photolithographiques.

La Figure III. 16 présente une image MEB typique des nanostructures obtenues par lithographie DUV interférométrique d'un film de résine à base de polymères hyperbranchés. Des motifs avec une largeur de 100 nm sont obtenus. Une LER de 6 nm a été mesurée par l'AFM 3D, cette valeur est dans la gamme des résines 193 nm commerciales disponibles.

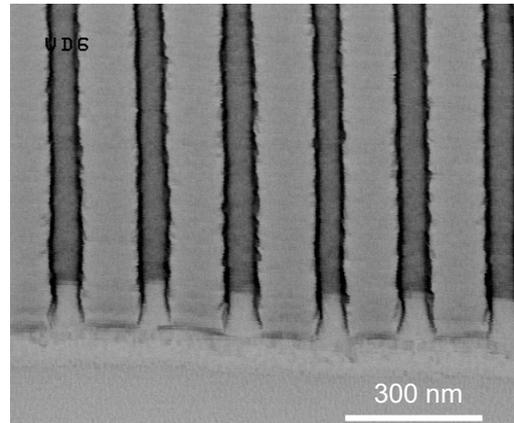


Figure III. 16 : Image MEB des motifs obtenus par lithographie interférométrique avec des polymères hyperbranchés (période 200nm).

La relation entre l'amplitude des motifs et les doses d'irradiation a été étudiée (Figure III. 17). L'amplitude est évaluée en utilisant l'AFM en mode résonnant. On remarque bien qu'aucun motif n'a été obtenu pour une dose inférieure à  $30 \text{ mJ/cm}^2$ . Cette valeur est beaucoup plus faible que celles obtenues pour les polymères linéaires. On peut noter que les formulations des polymères hyperbranchés contiennent 5% en masse de PAG, tandis que celles des polymères linéaires contiennent seulement 3%, ce qui peut expliquer cette différence.

En effet, les résines de polymères hyperbranchés contenant 3% en masse du PAG ne montrent presque aucune photosensibilité pour des doses inférieures à  $300 \text{ mJ/cm}^2$ . L'addition de 2% permet la diminution d'une façon significative de la dose nécessaire pour activer la résine.

La Figure III. 17 montre bien que l'amplitude maximale des motifs est obtenue vers  $90 \text{ mJ/cm}^2$ . La hauteur maximale des nanostructures correspond à l'épaisseur initiale du film de résine, ce qui signifie que le film de résine a été structuré complètement (jusqu'au substrat). La latitude de dose est relativement faible car le réseau imprimé a été complètement effacé pour une dose légèrement supérieure à la dose optimale et la résine a été entièrement enlevée après développement pour une dose supérieure à  $125 \text{ mJ/cm}^2$ .

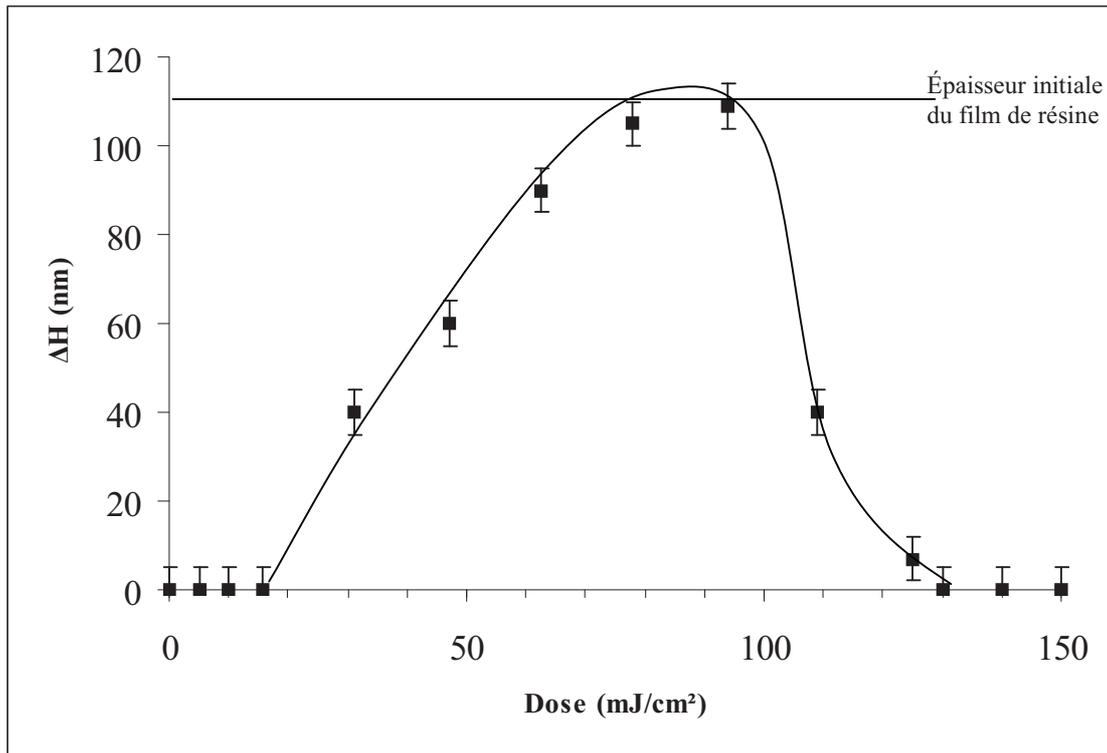


Figure III. 17 : Réponse de la résine contenant le polymère hyperbranché ( $M_n = 13200$  g/mole) selon la dose incidente.

Pour le critère de photosensibilité, cette résine à base de terpolymère présente donc des performances équivalentes aux polymères linéaires. En outre, la résolution et les valeurs de LER obtenues démontrent que cette résine peut être un excellent candidat pour la prochaine génération des résines à amplification chimique en lithographie à 193 nm.

### V.2.2 Influence de la masse moléculaire sur la dose optimale

La réactivité de plusieurs résines à base de polymères hyperbranchés de différentes masses moléculaires a également été étudiée pour évaluer les propriétés de ces nouvelles résines.

La Figure III. 18 montre l'influence de la masse moléculaire des différents polymères hyperbranchés sur la dose nécessaire pour structurer le film de résine déposé sur le substrat. Les barres d'erreur symbolisent la gamme de dose pour laquelle les motifs ont été obtenus. Le point désigne la dose optimale.

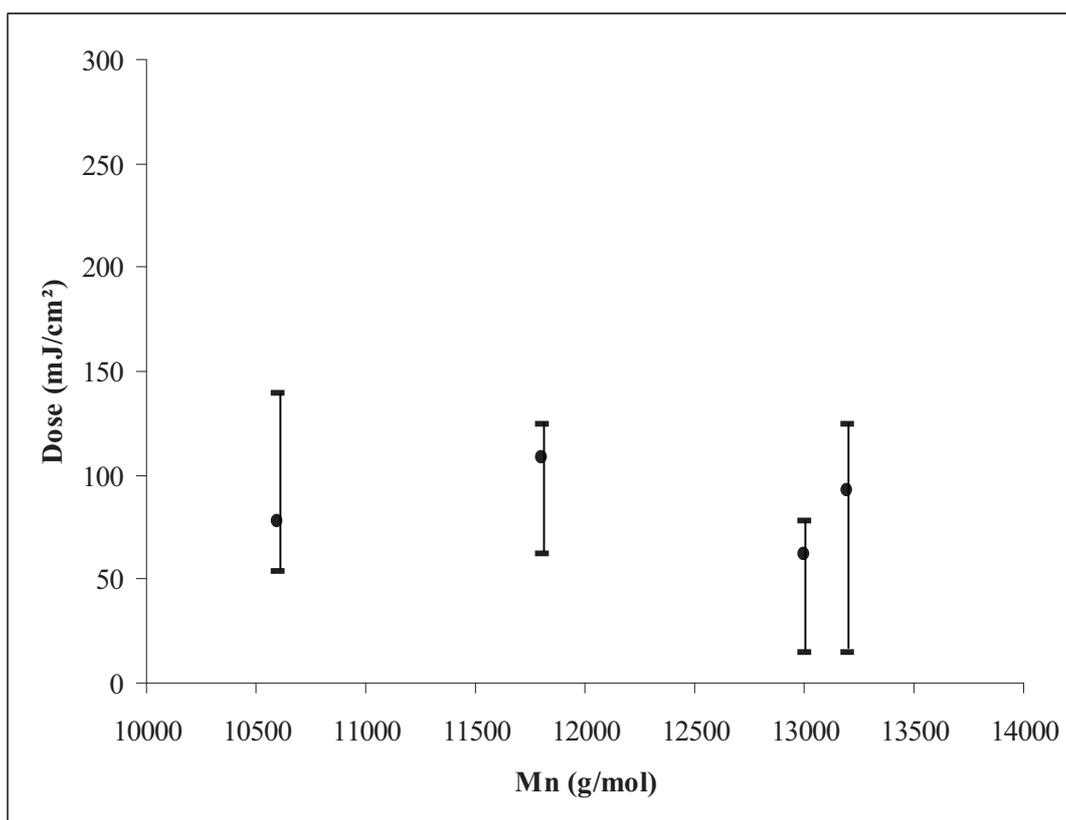


Figure III. 18 : Influence de la masse moléculaire des polymères hyperbranchés sur la dose nécessaire pour activer la résine.

En raison de limites dues à la synthèse, la gamme de Mn a été relativement faible, mais elle correspond aux poids moléculaires les plus intéressants (faible masse moléculaire). Compte tenu de la Tg de ces polymères (Tableau III.1), les mêmes conditions de recuit que pour les polymères linéaires ( $T_{PEB} = TPAB = 115\text{ °C}$ ) ont été utilisées. Pour tous ces échantillons, la hauteur maximale des nanostructures obtenue correspond à l'épaisseur initiale du film, ce qui démontre que toutes les résines à base de polymères hyperbranchés peuvent être complètement structurées.

Toutes les résines présentaient une photosensibilité dans le même ordre de grandeur. En particulier, aucun effet de la densité de branchement ou de la proportion relative du monomère n'a pu être détecté.

Les propriétés photolithographiques de ces résines répondent aux nouvelles exigences des applications pratiques, en termes de photosensibilité, de résolution et LER.

## **VI. LER/LWR**

L'analyse de motifs a été effectuée par deux techniques : la microscopie électronique basse tension SEM (cross-section) et la microscopie à force atomique en 3D (AFM3D) pour mesurer directement la rugosité LER/LWR, au CEA/LETI, à Grenoble.

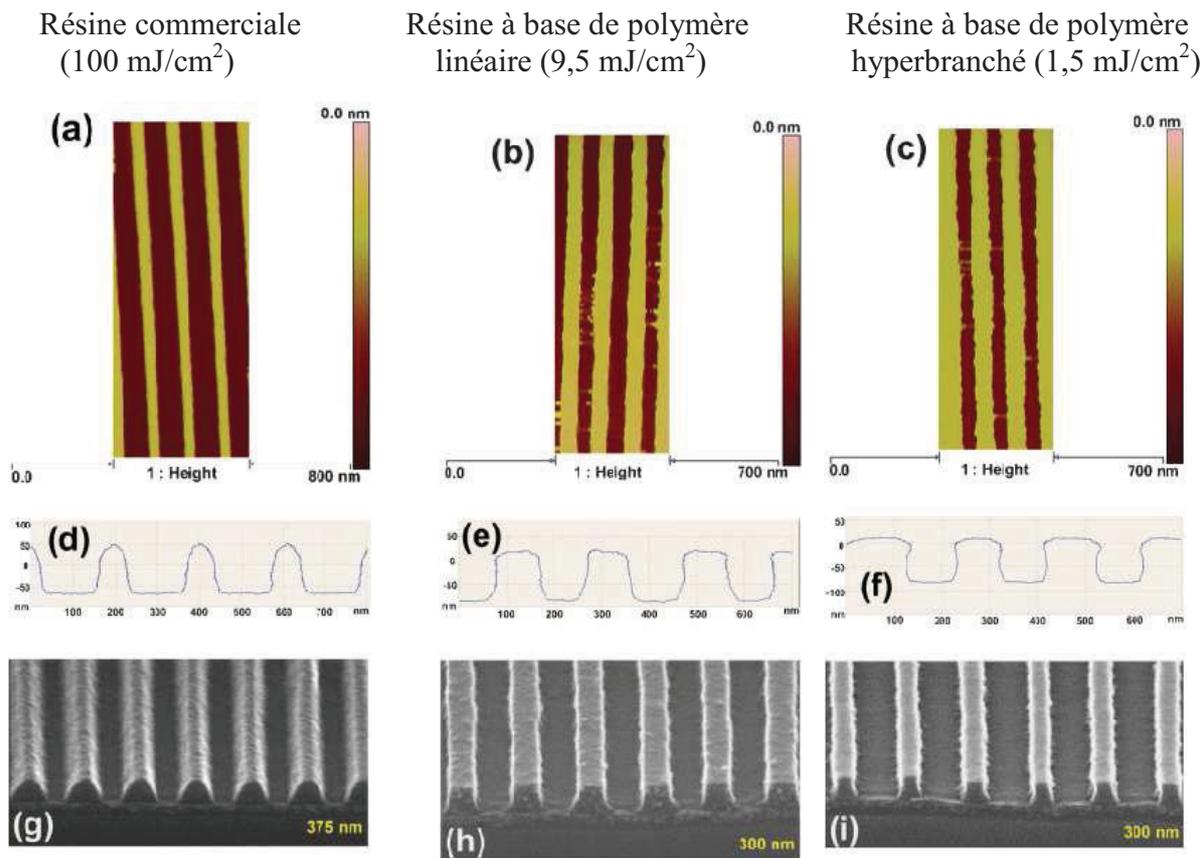
Les résultats correspondant à la résine commerciale de référence et aux formulations de la résine photosensible préparées à partir du polymère linéaire et du polymère hyperbranché sont représentés dans la

Figure III. 19.

La résine commerciale de référence présente la plus faible sensibilité des trois résines. Dans les conditions utilisées, il a été difficile d'obtenir des motifs corrects comme le montre la Figure III. 19.g. La LER évaluée sur cet échantillon est de l'ordre de 7 nm, ce qui correspond aux valeurs admises actuellement.

Dans le cas du polymère linéaire modèle, la sensibilité est dix fois meilleure et la valeur de la LER a été trouvée du même ordre de grandeur que la résine de référence proposée par le partenaire industriel. Ce résultat valide donc la préparation de la résine « maison » qui présente des performances comparables en termes de LER. En absence de connaissance de tous les composants de cette résine, il est toutefois délicat de tirer des conclusions sur la relativement faible sensibilité mesurée.

Les résultats les plus intéressants concernent la résine hyperbranchée. On vérifie les bonnes performances de cette résine sur la Figure III. 19.c et f. Les valeurs trouvées de LER sont à nouveau du même ordre de grandeur. Ces résultats sont extrêmement encourageants, l'optimisation des paramètres d'utilisation de la résine hyperbranchée étant beaucoup moins avancée que pour les autres structures.



Analyse d'images par CD-MEB		
LER 3 $\sigma$ : 6 nm	LER 3 $\sigma$ : 7 nm	LER 3 $\sigma$ : ~ 6 nm
LWR 3 $\sigma$ : ~11 nm	LWR 3 $\sigma$ : ~11 nm	LWR 3 $\sigma$ : ~10 nm
Technique AFM CD		
LWR 1 $\sigma$ : ~3,9 nm	LWR 1 $\sigma$ : ~4,5-6,4 nm	LWR 1 $\sigma$ : ~6,1-6,4 nm

Figure III. 19 : a) b) c) Images topographiques mesurées par AFM 3D, d) e) f) profils mesurés par AFM 3D, images MEB (cross section) pour la résine de référence (g), du polymère linéaire (h) et du polymère hyperbranché (i).

## **VII. Conclusion**

Les enjeux autour de la mise au point de photorésists pour la photolithographie 193 nm restent très importants. En effet, même si cette technologie est vouée à être remplacée par la photolithographie EUV ou e-beam pour répondre aux besoins futurs de miniaturisation, cela reste la technologie la plus couramment utilisée dans l'industrie de la microélectronique aujourd'hui et le recours à des procédés d'immersion et de double patterning a prolongé l'intérêt de la photolithographie 193 nm.

Ce travail a ainsi permis de valider une nouvelle architecture de résine et d'avancer dans la compréhension de l'impact des paramètres liés à la nature du polymère sur les propriétés de la résine, en termes de performances photolithographiques (sensibilité, latitude d'exposition, LER, LWR).

Afin de pouvoir être utilisée dans le cadre industriel, il reste des critères à évaluer, en aval de l'étape de photolithographie : un point non-abordé ici concerne les problèmes de contamination, notamment à cause des résidus de catalyseur de polymérisation (dérivés de Cu). Un effort important a été mené pour atteindre des niveaux de contamination compatibles avec des utilisations en microélectronique. Il conviendra également de valider la tenue à la gravure de cette nouvelle architecture de résine, critère évidemment indispensable pour autoriser une utilisation pratique.

## VIII. Références

---

- [1] T. Chowdhury, H. Bamnolker, R.K.Ch-L. Yang, H-Ch. Lee, Y. Du. Proceeding SPIE 2003, 5039, 240.
- [2] C.H. Diaz, H.-J. Tao, Y.-C. Ku, A. Yen, K. Young. IEEE Electron Device Letters, 2001, 22, 287.
- [3] H.-W. Kim, J.-Y. Lee, J. Shin, S.-G. Woo, H.-K. Cho, J.-T. Moon. IEEE Transactions on Electron Devices, 2004, 51, 12, 1984.
- [4] a) H. Fukutome, Y. Momiyama, T. Kubo, Y. Tagawa, T. Aoyama, H. Arimoto. IEEE Transactions on Electron Devices, 2006, 53, 11, 2755. b) A. Asenov, A.R. Brown, J.H. Davies, S. Kaya, G. Slavcheva. IEEE Transactions on Electron Devices, 2003, 50, 5, 1254.
- [5] N. Rau, F. Stratton, C. Fiels, T. Ogawa, A. Neureuther, R. Kubena, G. Willson. Journal of Vacuum science and Technology B, 1998, 16, 3784.
- [6] G.M. Schmid, M.D. Stewart, V.K. Singh, C.G. Willson. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2002, 20, 185.
- [7] M.I. Sanchez, W.D. Hinsberg, F.A. Houle, J.A. Hoffnagle, H. Ito, C. Nguyen. Proceeding SPIE, 1999, 3678, 160.
- [8] J. Shin, G. Han, Y. Ma, K. Moloni, F. Cerrina. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2001, 19, 2890.
- [9] T. Yamaguchi, H. Namatsu, M. Nagase, K. Kurihara, Y. Kawai. Proceeding SPIE, 1999, 3678, 617.
- [10] T. Yamaguchi, H. Namatsu, M. Nagase, K. Yamazaki, K. Kurihara. Applied Physics Letter, 1997, 71, 2388.
- [11] T. Yoshimura, Y. Nakayama, S. Okazaki. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1992, 10, 185.
- [12] T. Ushirogouchi, K. Asakawa, M. Nakase, A. Hongu. Proceeding SPIE, 1995, 2438, 160.
- [13] E. Shiobara, D. Kawamura, T. Koibe, S. Mimotogi, T. Azuma, Y. Onishi. Proceeding SPIE, 1998, 3333, 313.
- [14] L.W. Flanagan, V.K. Singh, C.G. Willson. Journal of Vacuum Science and Technology B, 1999, 17, 1371.
- [15] S.D. Burns, A.B. Gardiner, V.J. Krukoni, P.M. Wetmore, J. Lutkenhaus, G.M. Schmid, L.W. Flanagan, C.G. Willson. Proceeding SPIE, 2001, 4345, 37.

- [16] G.W. Reynolds, J.W. Taylor. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 991; 17, 334.
- [17] D. He, F. Cerrina. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1998, 16, 3748.
- [18] H.P Koh, Q.Y. Lin, X. Hu, L. Chan. *Proceeding SPIE*, 2000, 3999, 240.
- [19] G.P. Patsis. *Microelectronic Engineering*, 2008, 85, 949
- [20] C.G. Willson, R.A. Dammel, A. Reiser. *Proceeding SPIE*, 1997, 3051, 28.
- [21] H. Ito. *Advances in Polymer Science*, 2005, 17, 237.
- [22] A. Reiser. John Wiley&Sons, New York, 1989.
- [23] H. Ito, C.G. Willson, J.M.J. Fréchet. *Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology*, 1982, 86.
- [24] H. Ito, C.G. Willson. *Technical Papers of SPE Regional Technical Conference on Photopolymers*, 1982, 331.
- [25] H. Ito, C.G. Willson. *Polymer Engineering Science*, 1983, 23, 1012.
- [26] G. H. Smith,; J. A. Bonham. U.S. patent n° 3779778, 1973.
- [27] Y. Kaimoto. *Proceeding SPIE*, 1992, 1672, 66.
- [28] J.V. Crivello, J.H. Lam. *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, 1979, 17, 977.
- [29] J.V. Crivello. *Journal of Polymer Science A*, 1999, 37, 4241.
- [30] O. Nalamasu . *Journal Vacuum Science and Technology B*, 1998, 16 (6), 3716.
- [31] a) J.L. Dektar. *Journal of American Chemical Society*, 1990, 112, 6004. b) J.L. Dektar. *Journal of American Chemical Society*, 1990, 55,639.
- [32] S. H. Hwanga, K. K. Leeb, J. C. Jungc. *Polymer*, 2000, 41, 6691.
- [33] H. Röscher, C. Eckes, H. Endo, Y. Kinoshita. *Proceeding SPIE*, 1993, 1925, 14.
- [34] Thèse Esmâ Ismailova, Université de Strasbourg, 2009.
- [35] S. H. Kang, V. M. Prabhu, B. D. Vogt, E. K. Lin, W. L. Wu, K. Turnquest. *Polymer*, 2006, 47, 6293.
- [36] U. Okoroanyanwu, J. Byers, T. Shimokawa, C. G. Willson. *Chemistry of Materials*, 1998, 10, 3328.

---

[37] F. M. Houlihan, T. I. Wallow, O. Nalamasu, E. Reichmanis. *Macromolecules*, 1997, 30, 6517.

[38] C. L. Chochos, E. S. Ismailova, C. Brochon, N. Leclerc, R. A. Tiron, C. Sourd, P. Bandelier, J. Foucher, H. Ridaoui,; A. Dirani,; O. Soppera,; D. Perret,; C. Brault,; C. A. Serra, G. Hadziioannou. *Advanced Materials*, 2009, 21, 1121.

[39] J. M. J. Fréchet, M. Hemmi, I. Gitsov, S. Aoshima, M. R. Leduc, R. B. Grubbs. *Science*, 1995, 269, 1080.

# Nanopatterning of plasma polymer reactive surfaces by DUV interferometry

Olivier Soppera<sup>1</sup>, Ali Dirani<sup>1</sup>, Arnaud Ponche<sup>2</sup> and Vincent Roucoules<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Département de Photochimie Générale, Université de Haute-Alsace, CNRS-UMR 7525, 34 rue Marc Seguin, F-68058 Mulhouse Cedex, France

<sup>2</sup> Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces, Université de Haute-Alsace, ICSI-CNRS-UPR 9069, 15 rue Jean Starcky, F-68057 Mulhouse Cedex, France

E-mail: [Olivier.soppera@uha.fr](mailto:Olivier.soppera@uha.fr)

Received 20 May 2008, in final form 2 July 2008

Published 8 August 2008

Online at [stacks.iop.org/Nano/19/395304](http://stacks.iop.org/Nano/19/395304)

## Abstract

A new method is described for producing patterned solid surfaces with reactive groups. This entails pulsed plasma deposition of anhydride functionalized films, followed by the covalent attachment of an amine-terminated nucleophile via aminolysis reaction. Characterization of the surface chemistry was achieved by XPS, PM-IRRAS and contact angle measurement. Patterning was achieved by DUV irradiation using an ArF excimer laser and an interferometric set-up. Well-defined patterns have been obtained at different scales on a large surface area and using this unique procedure. Spectroscopic characterizations coupled with AFM measurements allow explanation to some measure of the photoinduced phenomena. Trenches with a width ranging from 75 to 500 nm and a depth up to 30 nm were written. Using this approach it is possible to create combinatorial patterned surfaces with well-controlled topography and chemistry.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

In recent years, fabrication of chemical and topographical functional materials in the micrometer and nanometer scales has been drawing great interest in the scientific community [1, 2]. The attention is not only due to the need for ever-increasing miniaturization of microelectronics, for example, but also because of the discovery of many novel phenomena that occur at these scale levels [3, 4]. Recent advances in micro- or nanofabrication techniques have been reported in the literature. The size of the patterns is strongly dependent on the technique used and can range from the micrometer to the sub-10 nanometer scale. Many patterning techniques based on different physical and chemical principles have been developed. Most of them can be found in [5]. Today the challenge is to obtain in a reproducible way (i) well-defined topographical patterns ranging from micro- to sub-micro-level with a uniform chemistry or (ii) well-defined chemical patterns ranging from micro- to sub-micro-level without any topographical asperities. Among the works listed before, a few interesting results can be found but the techniques employed

are suffering from various drawbacks related to the materials requirements.

Pulsed plasma polymerization has become an useful candidate in all problems dealing with functionalized surfaces [6–14]. Some inherent advantages of this approach include the facts that (i) the plasma chemical surface functionalization step is substrate-independent, (ii) the plasma polymer thin film provides a good adhesion with most of the substrates, (iii) the surface density of immobilized molecular species can be finely tuned by varying the pulsed plasma duty cycle and (iv) the plasma polymerization step can be easily scaled up to industrial dimensions. The pulsed plasma polymerization of maleic anhydride has been developed and used in numerous applications [6, 13–18]. These plasma polymer thin films are useful because of the maleic anhydride group reactivity. They readily undergo ring opening to form diacids after hydrolysis or other intermediates after reaction of amine-functionalized molecules via the aminolysis reaction.

Some studies showed that it is possible to combine plasma polymers and classical UV photolithography for producing patterned surfaces at the micrometer scale level [10]. More

recently, Brétagnot *et al* [19] have developed a new strategy to obtain patterned surfaces based on plasma polymerization and electron beam lithography. This method allows the production of high quality micrometric and sub-micron patterned surfaces with arbitrary geometries and controlled chemistry. However, this method is time-consuming and cannot be applied to the patterning of large surface areas.

In the present study, we report on a rapid and simple approach to pattern solid surfaces with reactive groups. It is based on maleic anhydride pulsed plasma polymerization. In the first part, we describe the chemical structure of the maleic anhydride plasma polymer (*mapp*) and imidized maleic anhydride plasma polymer (*mapp/imide*) before and after DUV irradiation. An excimer laser was successfully used to address the surface patterning on scales ranging from tens of micrometers to tens of nanometers. We focus in this paper on the nanoscale patterning, which is the most challenging. In this case, DUV lithography based on an interferometric approach allowed a fast patterning on large surface areas (typically  $\text{cm}^2$ ). In addition, this is a versatile technique since the fringe spacing and the depth of the surface corrugation can be easily controlled by tuning the photonic parameters. Finally, we also demonstrated that various geometries of patterns could be obtained by multiple sequential irradiation. Using this approach, it was possible to generate multi-scale topographical or chemical images and create combinatorial patterned surfaces.

## 2. Experimental details

### 2.1. Substrate preparation

Maleic anhydride (Prolabo, 99.5% purity) was ground into a fine powder and loaded into a stoppered glass gas delivery tube. Plasma polymerization experiments were carried out in an electrodeless cylindrical glass reactor (6 cm diameter,  $680 \text{ cm}^3$  volume, base pressure of  $5 \times 10^{-4}$  mbar, and with a leak rate better than  $1.0 \times 10^{-10} \text{ kg s}^{-1}$ ) enclosed in a Faraday cage. The chamber was fitted with a gas inlet, a Pirani pressure gauge, a two-stage rotary pump (Edwards) connected to a liquid nitrogen cold trap and an externally wound copper coil (4 mm diameter, 5 turns). All joints were grease-free. An LC matching network (Dressler, VM 1500 W-ICP) was used to match the output impedance of a 13.56 MHz RF power supply (Dressler, Cesar 133) to the partially ionized gas load by minimizing the standing wave ratio of the transmitted power. During electrical pulsing, the pulse shape was monitored with an oscilloscope and the average power  $\langle P \rangle$  delivered to the system was calculated using the following expression:  $\langle P \rangle = P_p[\text{ton}/(\text{ton} + \text{toff})]$ , where  $P_p$  is the average continuous wave power output and  $\text{ton}/(\text{ton} + \text{toff})$  is defined as the duty cycle. Prior to each experiment, the reactor was cleaned by scrubbing with detergent, rinsing in propan-2-ol, oven drying, followed by a 30 min high-power (60 W) air plasma treatment. The system was then vented to air and the substrates (silicon wafers or gold-coated glass slides) were placed into the center of the chamber followed by evacuation back down to base pressure. Subsequently, maleic anhydride vapor was introduced into the

reaction chamber at a constant pressure of 0.2 mbar and with a flow rate of approximately  $1.6 \times 10^{-9} \text{ kg s}^{-1}$ . At this stage, the plasma was ignited and run for 30 min. The deposition conditions used correspond to: power output = 30 W, pulse on-time = 25  $\mu\text{s}$ , off-time = 1200  $\mu\text{s}$ . Upon completion of deposition, the rf generator was switched off and the monomer feed allowed to continue to flow through the system for a further 2 min prior to venting up to atmospheric pressure. Next, the maleic anhydride plasma polymer-deposited films were reacted with propylamine (Aldrich, 99+%) during 30 min. This was carried out under vacuum without exposure to air. Upon termination of exposure, the propylamine reservoir was isolated and the whole apparatus pumped back down to the system base pressure. Then the methyl-functionalized surface was removed from the reactor and placed into an oven at  $120^\circ\text{C}$  for 2 h.

### 2.2. Patterning process

Patterns in the plasma polymer-deposited thin films were generated by DUV irradiation using an ArF excimer laser. A phase mask grating with a binary profile especially designed to minimize the zeroth diffraction order was used. The phase masks were irradiated in normal incidence. The  $\pm 1$  diffraction orders generated by the phase mask recombined within the polymer films, creating a sinusoidal distribution of light that was used to induce the surface patterning of the film. Typically, the irradiated surface was  $8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , with good homogeneity (5% in intensity). In order to avoid contact between the phase mask and the polymer film, spacers were used, consisting of stripped optical fibers with a diameter of 60  $\mu\text{m}$ . The spacing between the phase mask and the polymer film is critical since excimer lasers exhibit low coherence. A loss in interference fringe contrast is thus observed when the mask–film distance is increased.

### 2.3. Surface analysis

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra were recorded with a gamma SCIENTA SES 200-2 spectrometer equipped with a monochromatized  $\text{K}\alpha_{1,2}$  anode (1486.6 eV) and a concentric hemispherical analyzer. Photo-emitted electrons were collected at a take-off angle of  $90^\circ$  from the substrate, with electron detection in the constant analyzer energy mode. The survey spectrum signal was recorded with a pass energy of 500 eV and for high resolution areas (C 1s, O 1s and N 1s) pass energy was set to 200 eV. Peak fitting was made with mixed Gaussian–Lorentzian (30%) components with equal full width at half-maximum (FWHM) using CASAXPS software. The surface composition expressed in atom% was determined using integrated peak areas of each component and taking into account transmission factor of the spectrometer, mean free path and Scofield sensitivity factors of each atom (C 1s: 1.00, O 1s: 2.85 and N 1s: 1.77).

PM-IRRAS spectra on gold-coated glass slides were recorded with a Bruker IFS 66/S infrared spectrometer equipped with a PMA 37 polarization modulation module and with a nitrogen-cooled MCT detector. The infrared beam was p-polarized with a ZnSe wire grid polarizer (Specac) before

**Table 1.** Elemental XPS analysis, contact angle measurements and thickness estimation of the various functionalized plasma polymer layers before and after irradiation.

	XPS analysis			Contact angle (deg)	Thickness (nm)
	Carbon (%)	Oxygen (%)	Nitrogen (%)		
mapp	71.6	28.4	—	62	122
mapp/laser irradiation	71.1	28.9	—	21	91
mapp/amide	71.8	20.0	8.2	14	123
mapp/imide	74.2	20.3	5.5	59	119
mapp/imide + laser irr.	72.3	24.5	3.3	16	70

passing through a photoelastic modulator (Hinds Instruments). A total of 250 scans were collected for each measurement at an angle of incidence of  $82.5^\circ$  with respect to the surface normal.

AFM images were realized in resonant mode using a PicoPlus commercial microscope (Molecular Imaging). We used non-contact high frequency silicon tips ( $C = 42 \text{ N m}^{-1}$ ,  $f_0 = 330 \text{ kHz}$ ).

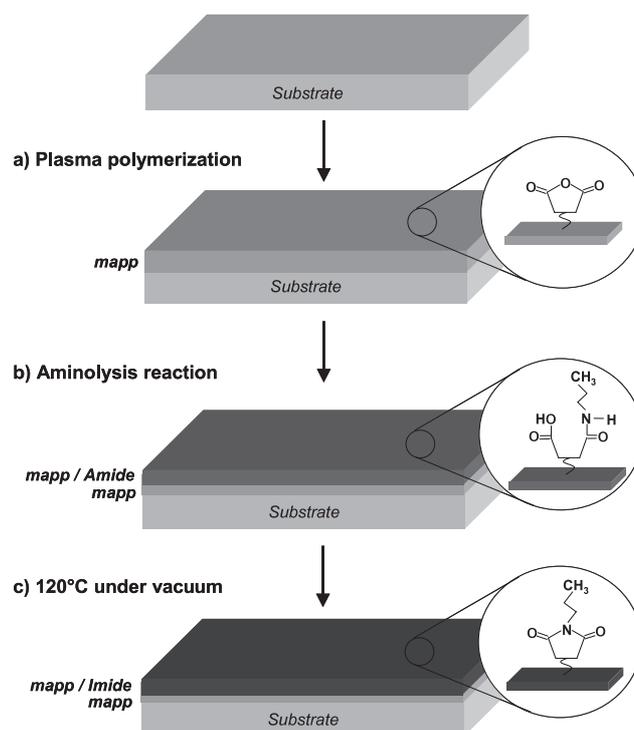
Sessile drop contact angle measurements were carried out using a video capture apparatus with  $2 \mu\text{l}$  high-purity water drops.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Plasma polymer deposition and functionalization

The schematic representation of the functionalization procedure is illustrated in scheme 1. The thickness of the maleic anhydride pulsed plasma (*mapp*) film was estimated to be  $122 \pm 2 \text{ nm}$  by ellipsometry (table 1). XPS was used to investigate the chemical structure of the *mapp* at different stages of the process. XPS analysis revealed five types of carbon functionality in the C(1s) envelope [18] (see table 2 and figure 1—spectra (a)): hydrocarbon ( $\text{C}\text{H}_x \sim 285.0 \text{ eV}$ ), carbon singly bonded to an anhydride group ( $\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{O} \sim 285.7 \text{ eV}$ ), carbon singly bonded to oxygen ( $-\text{C}-\text{O} \sim 286.6 \text{ eV}$ ), carbon doubly bonded to oxygen ( $\text{O}-\text{C}=\text{O}/-\text{C}=\text{O} \sim 287.9 \text{ eV}$ ) and anhydride groups/carboxylic groups ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}/\text{O}-\text{C}=\text{O} \sim 289.4 \text{ eV}$ ). Complete coverage of the underlying silicon substrate was confirmed by the absence of any Si(2p) signal, table 1. Infrared analysis confirmed significant structural retention of the anhydride groups in the pulsed plasma-deposited layer (see figure 2—spectrum (a)). The following characteristic cyclic anhydride absorbencies were identified: asymmetric and symmetric C=O stretching ( $1860$  and  $1796 \text{ cm}^{-1}$ ), cyclic conjugated anhydride group stretching ( $1241$ – $1196 \text{ cm}^{-1}$ ), C–O–C stretching vibrations ( $1097$ – $1062 \text{ cm}^{-1}$ ) and cyclic unconjugated anhydride group stretching ( $964$ – $906 \text{ cm}^{-1}$ ) [18]. These results clearly prove that, at this stage of the process, the material is mainly composed of maleic anhydride.

Reaction of propylamine in the gaseous phase with the *mapp* layer resulted in a ring opening of the cyclic anhydride, yielding the corresponding amide (amide I at  $1658 \text{ cm}^{-1}$  and amide II at  $1550$ – $1510 \text{ cm}^{-1}$ ), carboxylic acid stretching ( $1716 \text{ cm}^{-1}$ ) infrared absorbencies (see figure 2—spectrum (b)) [6]. A corresponding change in the element XPS composition was found at the plasma polymer surface after exposure to propylamine (see table 1). An additional change



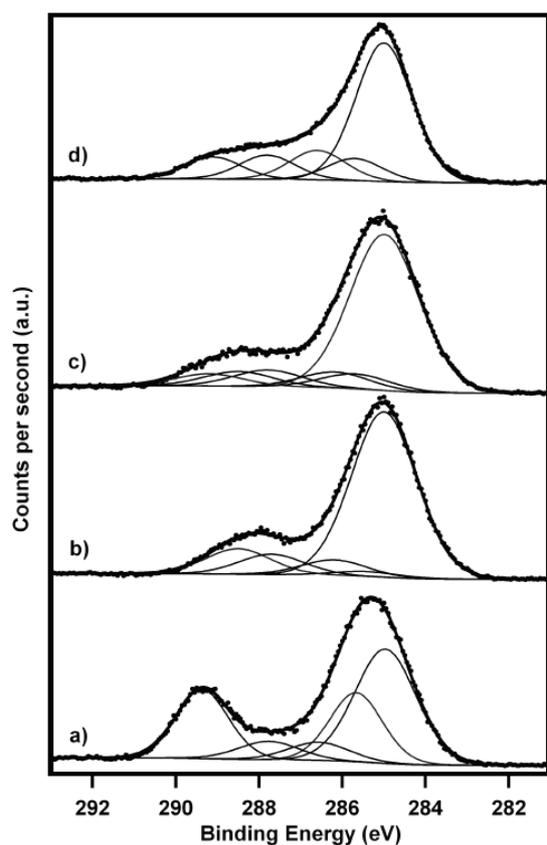
**Scheme 1.** Different steps of substrate functionalization: (a) maleic anhydride plasma polymerization, (b) aminolysis reaction with propylamine and (c) annealing at  $120^\circ\text{C}$ .

in the C(1s) envelope was also evident (see figure 2—spectrum (b)): hydrocarbon ( $\text{C}\text{H}_x \sim 285.0 \text{ eV}$ ), carbon singly bonded to an amide/carboxylic acid group ( $\text{C}\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}/\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} \sim 285.4 \text{ eV}$ ), carbon singly bonded to oxygen or nitrogen ( $\text{C}-\text{NH}_2/\text{C}-\text{O} \sim 286.2 \text{ eV}$ ), carbon doubly bonded to oxygen ( $-\text{C}=\text{O} \sim 287.9 \text{ eV}$ ) and amide groups ( $\text{RNH}-\text{C}=\text{O} \sim 288.4 \text{ eV}$ ). The absence of a component around  $289.0 \text{ eV}$  indicated that all the anhydride and carboxylic acid groups localized in the near-surface region ( $\sim 7 \text{ nm}$ ) reacted with the molecules containing amine groups, thus inducing amide covalent bonding or acid–base interactions. Two types of nitrogen functionality were identified in the N(1s) spectrum (table 2): a major component at  $399.8 \text{ eV}$  corresponding to  $\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H})-\text{C}$  groups and a minor component at  $401.7 \text{ eV}$  corresponding to  $\text{C}-\text{NH}_3^+$  groups due to acid–base interactions. The thickness of this amine-functionalized plasma polymer thin film is estimated to be  $119 \pm 2 \text{ nm}$  (table 1).

Heating up these surfaces to  $120^\circ\text{C}$  (*mapp/imide*) gave rise to cyclic imide groups as revealed by the drop in intensity

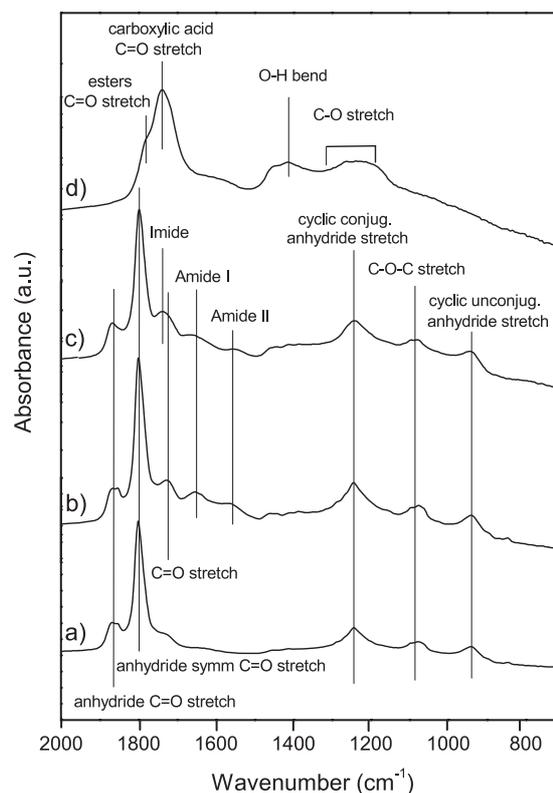
**Table 2.** Quantification for plasma thin films and laser-irradiated samples.

	mapp		mapp/amide		mapp/imide		mapp/imide/laser irradiations	
	Position (eV)	Atomic (%)	Position (eV)	Atomic (%)	Position (eV)	Atomic (%)	Position (eV)	Atomic (%)
$-\underline{\text{C}}\text{H}_x$	285.0	42.5	285.0	71.5	} 285.0	67.6	} 285.0	58.6
$-\underline{\text{C}}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-$	285.7	21.9	} 285.4	2.1				
$-\underline{\text{C}}-\text{C}(=\text{O})-\text{NHR}$	—	—			} 286.2	6.6	} 286.2	6.7
$-\underline{\text{C}}-\text{NH}_2$	—	—	} 287.9	6.8				
$-\underline{\text{C}}-\text{O}$	286.6	6.8			} 288.4	11.0	} 288.6	6.4
$-\text{O}-\underline{\text{C}}-\text{O}$	} 287.9	6.8	} 287.7	8.8				
$-\underline{\text{C}}=\text{O}$					—	—	} 289.4	23.0
RHN- $\underline{\text{C}}=\text{O}$	—	—	} 289.4	23.0	} 533.8	31.3		
$\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{N}(\text{R})-\underline{\text{C}}=\text{O}$	—	—					} 399.8	80.0
$-\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$	—	—	} 401.7	20.0	} 531.9	68.0		
$\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	—	—					} 533.3	32.0
$\text{C}=\underline{\text{O}}$	532.5	68.7	} 399.8	80.0	} 399.8	100.0		
$\text{C}-\underline{\text{O}}$	533.8	31.3					} 401.7	20.0
$-\text{NH}_2$	—	—	} 401.7	20.0	} 401.7	20.0		
$-\text{NH}_3^+$	—	—					} 401.7	20.0



**Figure 1.** C 1s high resolution spectra of the silicon wafer substrate functionalized with (a) a maleic anhydride plasma polymer, (b) amide-functionalized maleic anhydride plasma polymer, (c) imide-functionalized maleic anhydride plasma polymer and (d) imide-functionalized maleic anhydride plasma polymer irradiated by ArF laser excimer.

of the strong amide and C=O acid bands in FTIR analysis whilst two imide stretching vibration bands appear at 1775 and 1710  $\text{cm}^{-1}$  (see figure 2, spectrum (c)) [6]. The C1s



**Figure 2.** PM-IRRAS spectra of (a) a maleic anhydride plasma polymer, (b) amide-functionalized maleic anhydride plasma polymer, (c) imide-functionalized maleic anhydride plasma polymer and (d) imide-functionalized maleic anhydride plasma polymer irradiated by ArF laser excimer.

envelope in XPS analysis also indicates chemical changes in the plasma polymer thin film (see table 2 and figure 1, spectra (c)): hydrocarbon ( $\underline{\text{C}}\text{H}_x \sim 285.0$  eV), carbon singly bonded to an amide/carboxylic acid groups ( $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{NHR}/\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{C}(\text{O})\text{OH} \sim 285.7$  eV), carbon singly bonded to oxygen

( $\underline{\text{C}}-\text{O} \sim 286.2$  eV), carbon doubly bonded to oxygen ( $-\underline{\text{C}}=\text{O} \sim 287.8$  eV), cyclic imide groups ( $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{N}(\text{R})-\underline{\text{C}}=\text{O} \sim 288.6$  eV) and anhydride/carboxylic acid/carbonyl carboxylate groups ( $\text{O}=\underline{\text{C}}-\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}/\text{C}(\text{O})\text{OH}/\sim 289.2$  eV). A shift of the characteristic peak of amide groups to higher binding energy (288.6 eV) and a decrease in the total N(1s) signal due to removal of acid–base interactions was accompanied by the disappearance of the component at 401.5 eV. This component corresponds to  $\text{C}-\text{NH}_3^+$  [7]. This change in the spectrum thus indicates imide linkages (see table 2). The presence of imide groups is also confirmed by the presence of two peaks in the high resolution spectra of the O(1s) corresponding to oxygen doubly bonded to carbon ( $-\text{N}-\underline{\text{C}}=\text{O}$ ) at 531.9 eV and oxygen singly bonded to carbon ( $\text{C}-\underline{\text{O}}-$ ) at 533.3 eV.

Contact angle measurements taken at each stage of this reaction scheme were found to be consistent with this description (table 1). A change in the water contact angle ( $62^\circ$ – $14^\circ$ ) occurred upon reaction of propylamine with *mapp* surface, indicating increased interactions with water. Imidization produced again an increase in contact angle ( $59^\circ$ ) due to the elimination of surface carboxylic acid groups and removal of acid–base interactions. A slight change in thickness of the polymer plasma layer occurred during this three-step reaction scheme.

To conclude, after the complete process, a 120 nm thick layer of a well-defined plasma polymer thin film was obtained. From the spectroscopy data, it can be estimated that about 7% of imide groups are present at the near-surface region.

### 3.2. Laser irradiation

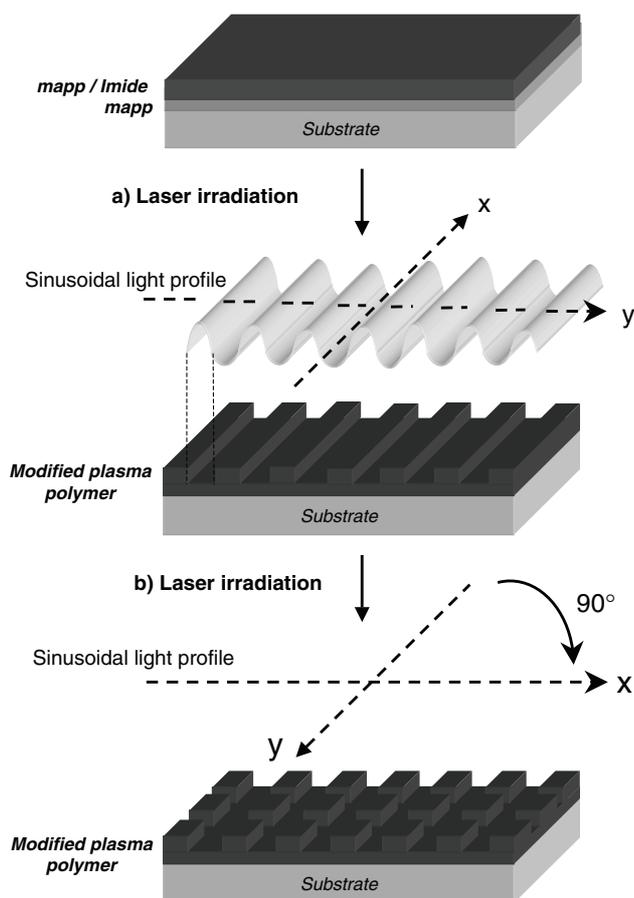
In order to investigate the effect of the 193 nm irradiation on the film chemistry, FTIR contact angle measurements and XPS analysis were carried out. A homogeneous laser irradiation with an incident dose corresponding to an average value ( $300 \text{ mJ cm}^{-2}$ ) was used for patterning the surface. In order to eliminate the photolysis products, the sample was systematically rinsed with distilled water. Both *mapp* and *mapp/imide* were irradiated. After irradiation, the thickness of these films was 91 and 70 nm. The nitrogen-containing plasma polymer thus appeared to be all the more sensitive to laser irradiation as the thickness of the thin film after laser irradiation was lower (see table 1). This result is not surprising on account of the difference between the bond strength of C–N and C–O. An attempt was made at studying bulk modification of the *mapp/imide* induced during laser processing. Infrared analysis following laser photolysis of the imide-functionalized surfaces indicated the disappearance of the asymmetric and symmetric maleic anhydride group C=O stretching bands and the development of a new intense band at  $1740 \text{ cm}^{-1}$  attributed to the overlap between C=O stretching features of non-hydrogen-bonded and hydrogen-bonded carboxylic acid centers (see figure 2, spectrum (d)). A shoulder appeared at  $1780 \text{ cm}^{-1}$  which might correspond to the C=O vibration of five-membered ring esters [20]. Two other broad bands centered at  $1412$  and  $1290 \text{ cm}^{-1}$  correspond, respectively, to the OH bending and the C–O

stretching vibrations of the carboxylic acid or ester groups. The most surprising result is the total absence of the characteristic vibrations of maleic anhydride after irradiation, which suggests a complete photolysis of this group over the whole thickness of the plasma polymer thin film ( $\sim 120$  nm). This feature is probably related to the low absorbance of the *mapp* or *mapp/imide* thin film, which results in a homogeneous irradiation along the film thickness. However, the dissolution capacity of the irradiated film is depth-sensitive, meaning that the photoinduced modification is more pronounced at the surface than at the Si/polymer interface. Such behavior may be related to the involvement of oxygen in the photodegradation process.

Changes in the chemistry of the outermost surface layer were also studied by XPS. Figure 1—spectrum (d) shows the C 1s envelope spectra of the laser-irradiated nitrogen-containing plasma polymer thin film. Differences in the spectra before and after laser irradiation are clearly visible. The laser irradiation leads to direct bond breaking and ablation of volatile compounds containing C–N or C=O functional groups. Such a treatment leaves the surface with dangling bonds which reorganize to form disordered polymers or take up oxygen and/or nitrogen from the atmosphere. In order to compare the elemental composition of the surface before and after laser processing, the relative intensities were studied. The C/O and C/N ratio values are 3.65 and 13.49, respectively. After laser irradiation, the C/O and C/N ratios are found to be 2.95 and 21.90, respectively. The decrease of the C/O ratio of the irradiated *mapp/imide* indicates an increase of the total amount of oxygen. However, the increase of the C/N ratio is related to a significant loss of nitrogen from the imide-functionalized surface during laser processing (see table 1). Scission reactions occurred, imide groups disappeared (288.6 eV) and were probably oxidized into ester groups (289.4 eV) and other oxygenaceous species like ketones or acetals (287.8 eV) and alcohols (286.6 eV) were also formed (see table 2). This oxidation of amide groups in esters is confirmed by the shift of O(1s) components from 531.9 eV (characteristic of imide groups) to 532.3 eV (ester groups). After processing, the binding energy of N(1s) is 400.2 eV. This value indicates that no oxidized nitrogen function was generated upon laser irradiation (oxidized nitrogen functions are reported to have a much higher bonding energy of 405 eV [21]). Nitrogen is still present in the polymer under the amine form (286.0 eV) but it is covered up by the  $-\underline{\text{C}}-\text{COO}-$  (285.6 eV) and  $-\underline{\text{C}}-\text{O}-$  (286.6 eV) components.

More generally, ArF excimer laser irradiation is a very oxidative process since 37% of the carbon atoms (sum of the components C–O, C=O and  $-\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ) are bonded to oxygen via single or multiple bonds. This trend is illustrated in tables 1 and 2.

Once again, contact angles measured before and after laser irradiation were found to be consistent with the aforementioned description (table 1). With water, a change of the contact angle ( $59^\circ$ – $16^\circ$ ) occurred upon laser irradiation, which indicates an increase of the interactions.



**Scheme 2.** DUV patterning procedure using a phase mask grating with single or double exposure to generate 1D or 2D nanopatterns.

### 3.3. Laser-induced nanopatterning

The laser-induced modifications of the *mapp* described previously can be turned to advantage to corrugate the surface of the polymer layer. The patterning procedure is described in scheme 2. Exposure of the *mapp/imide* to 193 nm irradiation through a photomask in an air atmosphere gave rise to localized photolysis of immobilized nucleophile species. Subsequent rinsing in pure water allows the remaining low molecular weight photoproducts to be removed from the laser-exposed areas. Interestingly, the *mapp* films were found to be much less photosensitive to 193 nm irradiation and were thus not used for nanopatterning. This result is in agreement with the bonding energies of the C–N and C–O functions.

The use of DUV is a way to achieve high resolution since the degradation of the modulation transfer function related to diffraction is known to reduce with decreasing wavelength. Moreover, the use of an interferometric set-up allows generating periodic patterns on large areas. AFM was used to observe and characterize the patterns. Figure 3 shows the modifications of the surface topography induced upon irradiating a *mapp-imide* thin film through a phase mask with 300 nm period. Figure 3(a) corresponds to a non-irradiated film. It can be observed that the rugosity of the film is quite low (less than 1 nm), which was achieved through well-controlled deposition conditions. Figure 3(b) shows the surface

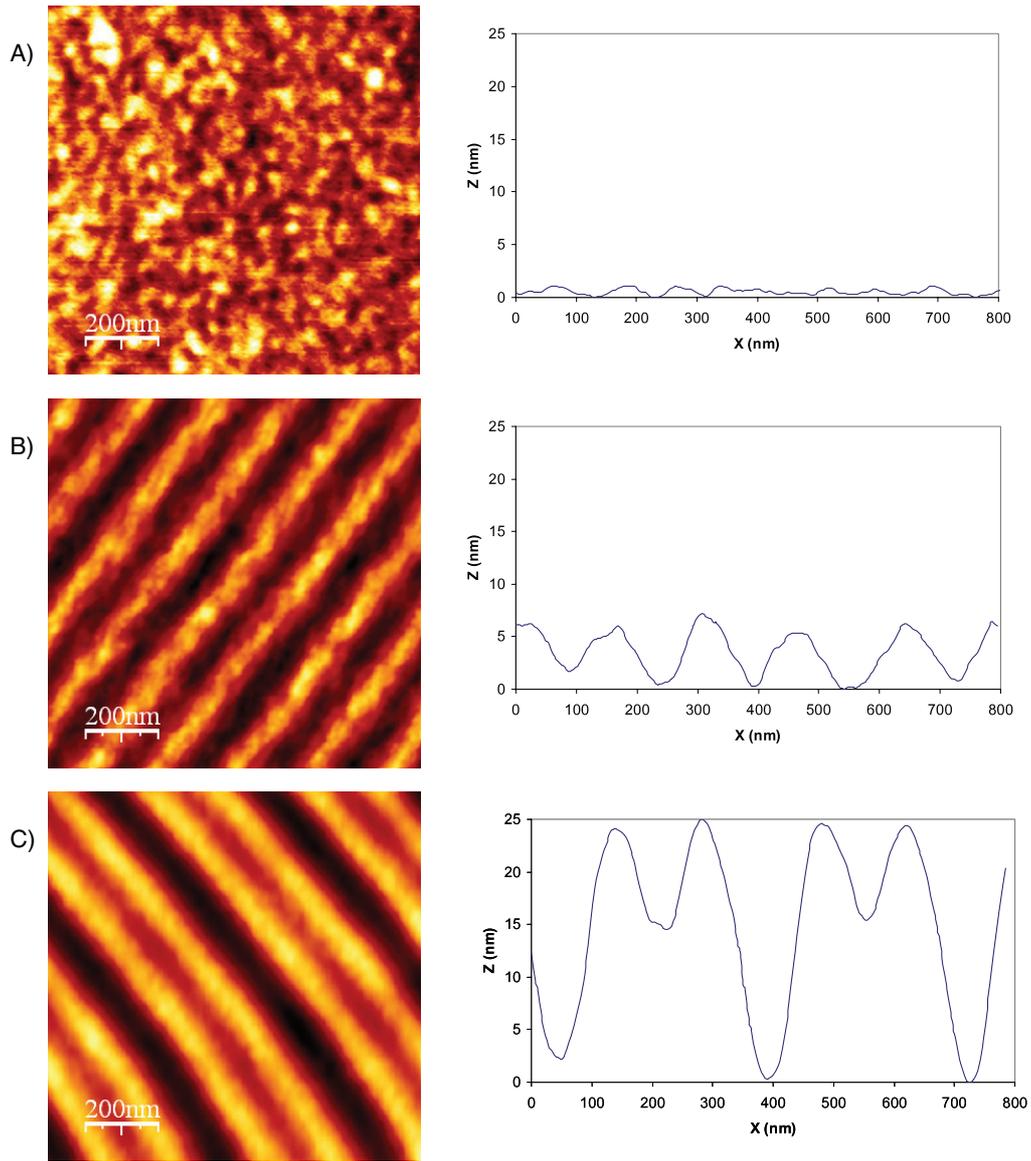
topography of the polymer film irradiated with a sinusoidal light profile. A dose of 200 mJ cm<sup>-2</sup> was used and the film was rinsed with distilled water after irradiation. A periodic corrugation of the surface with an 8 nm modulation depth was observed. The fringe spacing matched exactly the period expected (e.g. 150 nm).

As expected, the modulation depth increased with increasing the light dose. By way of illustration, figure 3(c) exemplifies the effect of a 400 mJ cm<sup>-2</sup> dose. A surface corrugation of 33 nm was thus obtained with a fringe spacing of 150 nm. Since the thickness of the film was 80 nm at the beginning, almost 30% of the polymer layer was removed. In this particular example, a distortion of the expected sinusoidal modulation was observed. The splitting of the protruding lines was explained by the presence of a zero-order beam that modified the sinusoidal interference pattern [22]. This effect is more pronounced for high dose, revealing a leveling effect at low dose. Since the purpose of this work was to induce and analyze the process corrugating the surface, the irradiation set-up was not modified so far with a view to reducing or suppressing this effect. Use of an achromatic interferometric set-up would allow us to get rid of the problem [22].

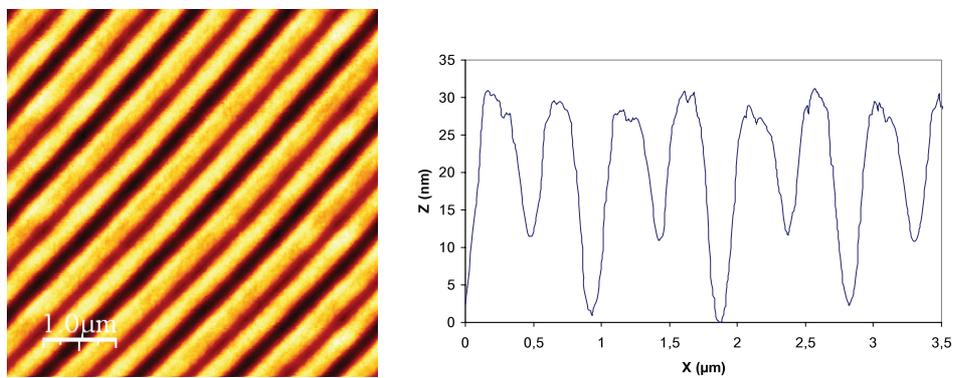
One of the most interesting characteristics of this technique is its high versatility to create periodic structures with well-controlled relief amplitude and fringe spacing. Another mask was used to illustrate the influence of the fringe spacing on the patterning process. The results are reported in figure 4. In this case, a 1000 line mm<sup>-1</sup> phase mask was used to generate an interference pattern with a 500 nm period. Large areas (up to a few cm<sup>2</sup>) can be patterned by a single exposure with excellent uniformity. In this case, a Galilee Telescope specially designed for 193 nm radiation was used to expand the laser beam. Interestingly, patterning with microscale resolution can also be obtained using the contact-printing technique. A forthcoming paper is to assess the distinctive features of this specific configuration.

As illustrated in the previous example, the modulation depth depends on the exposure. A quantitative study of this parameter was carried out using AFM. Figure 5 illustrates the dose dependence of the relief amplitude. A linear dependence of the modulation depth on the exposure was observed, which implies that the surface corrugation can be easily tuned by adjusting the incident dose over the range 0–250 mJ cm<sup>-2</sup>. A small deviation was observed in the case of 150 nm patterns. It could be attributed to the lower contrast in the 150 nm interference fringes as compared with the 500 nm fringes, which would induce some photolysis in the ‘dark’ areas of the interference pattern. This effect is limited and the patterns with a 150 nm period exhibit a higher aspect ratio in comparison with the 500 nm patterns.

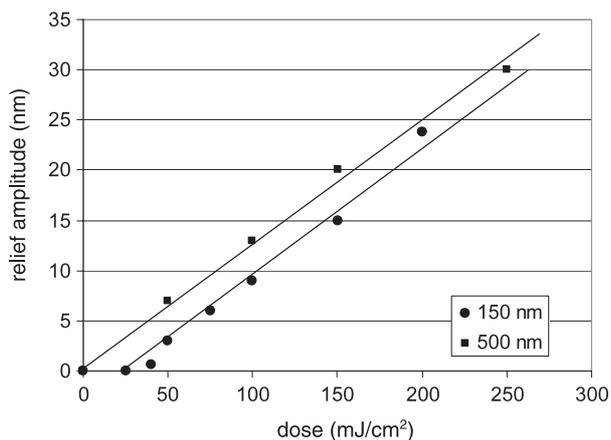
These preliminary results are extremely promising since the plasma-deposited polymer exhibits enough sensitivity to DUV to allow a fast patterning of the surface. The dynamics of the photonic response between bright and dark areas is broad enough to bring about a clear-cut surface patterning. Since the polymer chains fragment into molecular species and no diffusion has time to occur during the photolysis process, the intrinsic resolution of the material must be excellent. However,



**Figure 3.** AFM visualization of the plasma-deposited polymer surface by spatially controlled ArF irradiation. (A) No irradiation, (B)  $200 \text{ mJ cm}^{-2}$ , (C)  $400 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Top view and cross section perpendicular to fringes. Deviation from the expected sinusoidal profile in (C) is due to optical effects.



**Figure 4.** Modification of the plasma-deposited polymer surface by spatially controlled ArF irradiation (500 nm period pattern)— $250 \text{ mJ cm}^{-2}$ . Top view and cross section.



**Figure 5.** Evolution of the amplitude relief modulation with incident dose for 150 and 500 nm period patterns.

the only limitation for some specific applications might be related to the difficulty in generating relief patterns with steep edges on account of the almost linear response of the material to the exposure.

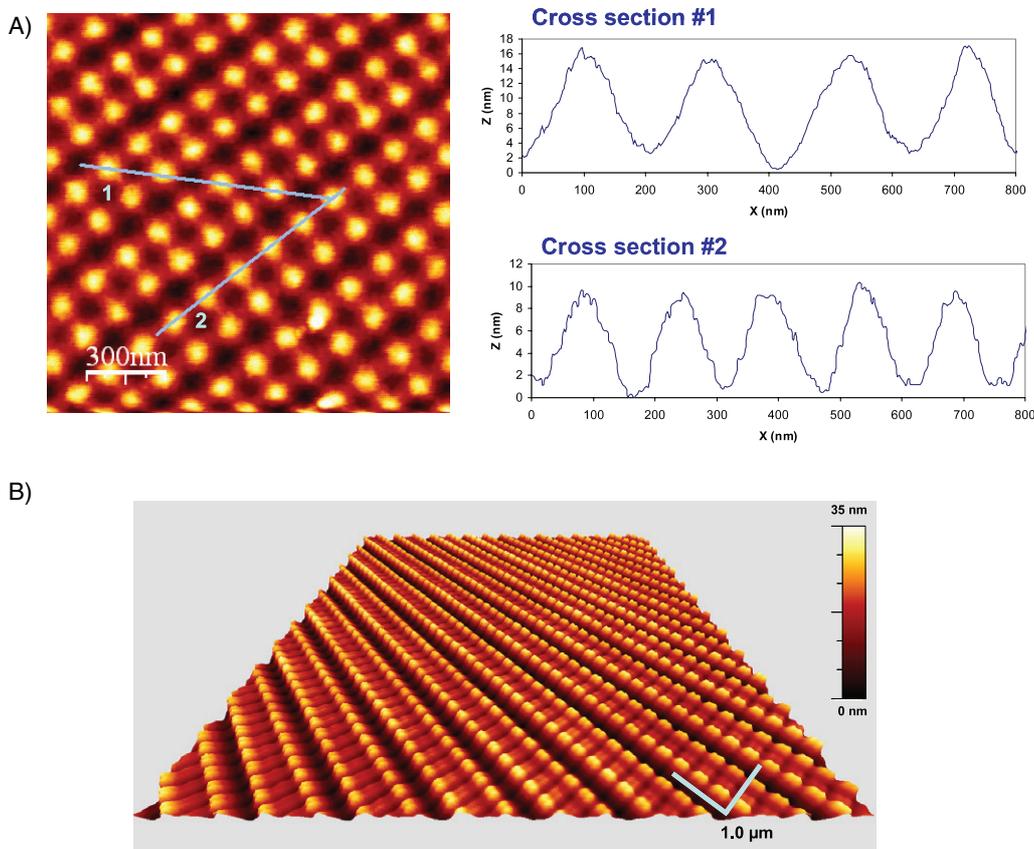
The sensitivity of the plasma polymer to 193 nm irradiation makes it possible to use classical tools and methods derived from the microelectronic industry to generate complex surface patterns. Such complex patterns could initiate various

developments in the fields of microbiology or micro-optics. Thus, in order to exemplify the possibility of generating complex patterns, a double exposure procedure was used. The dose was identical for both irradiations and the phase mask was rotated by a quarter turn between the exposures to generate perpendicular systems of fringes. The result is shown in figure 6. Using this simple procedure makes it possible to obtain a 2D array of polymer dots with a lateral dimension of 75 nm and a height depending on the total exposure received by the material. The identical response along the *x* and *y* axes strongly suggests that the first irradiation does not induce any modification of the material in the non-irradiated areas and that the photochemical effects are additives in the areas irradiated twice.

In the second example of figure 6, a more complex pattern was generated by using two phase masks with different periods. In a first step, a 500 nm grating was imprinted and then a second one with a 150 nm period was written at right angles.

#### 4. Conclusion

In conclusion, this paper illustrates that functionalized maleic anhydride pulsed plasma polymer thin films can be readily patterned at the submicroscale by DUV irradiation using a 193 nm excimer laser. The interest in this patterning method relies on its simplicity and its flexibility. A large variety



**Figure 6.** 2D periodic patterns generated by double exposure of the plasma-deposited polymer film. (A) Both irradiations were carried out with a 300 nm phase mask (top view and cross section). (B) First irradiation was with a 300 nm phase mask and the second irradiation with a 1000 nm phase mask (rotated 90° from first irradiation). 10 × 10 μm² image.

of structures can be generated. Their geometry (critical dimensions, depth of the relief corrugation) can be easily adjusted by tuning the exposure conditions. Moreover, as demonstrated by spectroscopic analysis, the UV exposure modifies the nature of the chemical species at the surface of the film.

This procedure makes it possible to control both surface chemistry and topography on polymer films at different scales ranging from the nano- to macroscale. Great promises in the field of biology are expected from this work: interestingly, such polymer surfaces proved to be compatible with cells or bacterial development. Thus, corrugated polymer films turn out to be excellent candidates to study the effect of nanostructure on the development of biofilms. This application will be described in a forthcoming paper.

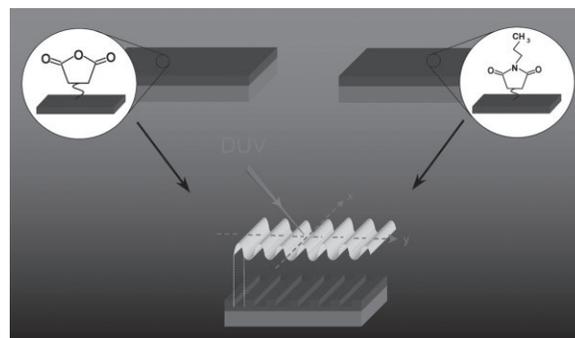
## References

- [1] Muir B W, Fairbrother A, Gengenbach T R, Rovere F, Abdo M A, McLean K M and Hartley P G 2006 *Adv. Mater.* **18** 3079
- [2] Nie Z and Kumacheva E 2008 *Nat. Mater.* **7** 277
- [3] Mougín K and Haidara H 2003 *Europhys. Lett.* **61** 660
- [4] Mougín K, Haidara H and Castelein G 2001 *Colloids Surf. A* **193** 231
- [5] Nie Z and Kumacheva E 2008 *Nat. Mater.* **7** 277–90
- [6] Roucoules V, Fail C A, Schofield W C E, Teare D O H and Badyal J P S 2005 *Langmuir* **21** 1412
- [7] Teare D O H, Schofield W C E, Garrod R P and Badyal J P S 2005 *Langmuir* **21** 10818
- [8] Teare D O H, Spanos C, Ridley P, Kinmond E J, Roucoules V and Badyal J P S 2002 *Chem. Mater.* **14** 4566
- [9] Oye G, Roucoules V, Oates L J, Cameron A M, Cameron N R, Steel P G, Davis B G, Coe D, Cox R and Badyal J P S 2002 *Langmuir* **18** 8996
- [10] Teare D O H, Schofield W C E, Roucoules V and Badyal J P S 2003 *Langmuir* **19** 2398
- [11] Woodward I, Schofield W C E, Roucoules V and Badyal J P S 2003 *Langmuir* **19** 3432
- [12] Woodward I, Schofield W C E, Roucoules V and Badyal J P S 2006 *Plasma Chem. Plasma Process.* **26** 507
- [13] Roucoules V, Ponche A, Siffer F, Ergurrola U and Vallat M F 2007 *J. Adhes.* **83** 875
- [14] Roucoules V et al 2007 *Langmuir* **23** 13136
- [15] Evenson S A and Badyal J P S 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 5500
- [16] Evenson S A, Fail C A, Schofield W C E, Teare D O H and Badyal J P S 2005 *Langmuir* **21** 1412
- [17] Schiller S, Hu J, Jenkins A T A, Timmons R B, Sanchez-Estrada F S, Knoll W and Förch R 2002 *Chem. Mater.* **14** 235
- [18] Siffer F, Ponche A, Fioux P, Schultz J and Roucoules V 2005 *Anal. Chim. Acta.* **539** 289
- [19] Brétagnot F, Ceriotti L, Valsesia A, Sasaki T, Ceccone G, Gilliland D, Colpo P and Rossi F 2007 *Nanotechnology* **18** 135303
- [20] Lin-Vlen D, Colthup N B, Fateley W G and Grasselli J G 1991 *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules* (New York: Academic)
- [21] Beamson G and Briggs D 1992 *High Resolution XPS of Organic Polymers—The Scienta ESCA300 Database* (Chichester: Wiley)
- [22] Xiong Z, Peng G B, Wu B and Chu P L 1999 *J. Lightwave Technol.* **17** 2361

# Nanopatterning of Plasma Polymer Thin Films by ArF Photolithography: Impact of Polymer Structure on Patterning Properties

Ali Dirani, Fernand Wieder, Vincent Roucoules, Aissam Airoudj, Olivier Soppera\*

A simple method is developed for producing patterned polymer surfaces with reactive groups. This entails pulsed plasma deposition of anhydride functionalized films, followed by the covalent attachment of an amine-terminated nucleophile via aminolysis reaction. Patterning is achieved by deep-UV (DUV) irradiation using an ArF excimer laser (193 nm), allowing a fabrication of periodical structures with typical dimensions ranging from the nano- to microscale. The impact of the duty cycle during plasma polymer deposition and the impact of amine exposure time on the DUV response are investigated. Study of the relation between the polymer structure and photosensitivity allows a deeper understanding of the photoinduced mechanisms.



## Introduction

Ordered micro/nanostructures of polymer thin films has attracted much interest during the last years since functional materials exhibit new properties and thus open new doors for many technological applications and thus open new doors for many technological applications in many fields like optics, photonics, biology, and so on. Different micro- or nano-fabrication techniques have been reported in the literature.<sup>[1]</sup> Recent examples include optical lithography,<sup>[2]</sup> electron beam lithography,<sup>[3]</sup> X-ray lithography,<sup>[4]</sup> laser writing,<sup>[5]</sup> scanning probe techniques (including electro optical near-field lithography,<sup>[6]</sup> pen nanolithography,<sup>[7]</sup> dip-pen lithography,<sup>[8]</sup> nanoshaving<sup>[9]</sup>

and thermal scribing<sup>[10]</sup>), microcontact printing,<sup>[11]</sup> micro-phase separation of block copolymers,<sup>[12]</sup> dewetting,<sup>[13]</sup> nanoimprint lithography<sup>[14]</sup> or electrochemical nanopatterning.<sup>[15]</sup> The size of the achievable patterns is strongly dependent of the technique used and can vary between the micrometer to the sub-10 nanometer length scale. In most cases these techniques suffer from (i) different material requirements (for example gold or SiO<sub>2</sub> substrates for selective molecular assembly patterning, topographically patterned substrates for dewetting, softened thermoplastic polymer for printing techniques or even substrates providing specific ink-surface interactions in the case of direct writing techniques) and (ii) limited dimensions (for example 90 μm × 90 μm in the case of dip-pen lithography).

Today efforts are made on the development of new polymers that can be patterned with high fidelity and enhanced resolution. The use of solvent-free polymer formulations is also a serious consideration. The ultimate

A. Dirani, F. Wieder, O. Soppera, V. Roucoules, A. Airoudj  
Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), CNRS-LRC  
7228, Université de Haute-Alsace, Mulhouse, France  
E-mail: olivier.soppera@uha.fr

goal is to achieve a balance between high speed and high resolution, and low-cost patterning process. In this context new facile solventless methods for synthesizing micro- or nano-patterned multifunctional surfaces have emerged. They are based on low pressure plasma processes and lithography techniques. Teare and et al.<sup>[16]</sup> used UV light to obtain patterning of the plasma polymer film at microscale on relatively wide areas but their technique is not compatible with nanopatterning. Harris and et al.<sup>[17]</sup> developed a new strategy based on plasmachemical nanolayering to construct multifunctional stacks and subsequent nanoscale scratching. This method allows patterning solid surfaces on both the micro- and the nanoscale. But the nanopatterned surface area obtained using a tapping mode AFM tip is limited in size. In the study of Brétagnot and et al.,<sup>[18]</sup> electron-beam lithography has been combined with plasma-based processes in order to create sub-micron carboxylic functional areas over a non-bio-adhesive matrix. It was shown that nanopatterning can be achieved in order to fabricate chemically active features with lateral size down to 300 nm. However, e-beam lithography is time consuming and once again this technique is not compatible with patterning on surfaces of few square centimeters.

Deep-UV (DUV) lithography was recently introduced as an effective alternative to obtain nanopatterns on plasma polymer films<sup>[19–21]</sup> on large surface area (few centimeter square). In particular, it was demonstrated for the first time that this photolithographic technique based on an interferometric approach could be successfully used to obtain chemical and topography patterns on functionalized maleic anhydride plasma deposited films.<sup>[19]</sup> In this case, an excimer laser emitting at 193 nm was successfully used to address the surface patterning on length ranging from tens of micrometers to tens of nanometers. Up to now the issues have mostly focused on parameter such as size and resolution control, film thickness and stability of the nanopatterns.

The aim of the present paper is to further investigate the physico-chemical processes involved from molecular to nanoscopic scales leading to the DUV patterning of the plasma polymer surfaces. Such aspects are of primary importance in order to develop new applications based on these innovative materials. In particular the impact of several parameters linked to the plasma polymer molecular structure was thus investigated.

Maleic anhydride pulsed plasma polymerization is useful because of the maleic anhydride group reactivity.<sup>[22–27]</sup> They readily undergo ring opening to form intermediates after reaction of amine functionalized molecule via the aminolysis reaction. The plasma polymer photosensitivity was evaluated and the impacts of the amine exposure time and the degree of crosslinking within the polymer network were quantified. The patterning was

achieved by using a new achromatic interferometer configuration that allows a high versatility in terms of period and a precise control of the light pattern.

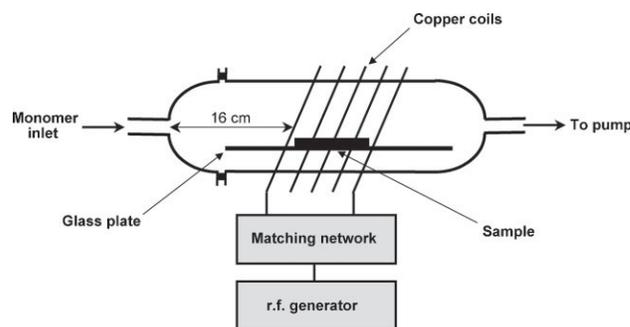
## Experimental Part

### Substrate Preparation

Silicon wafers were cleaned using a Piranha solution (30% hydrogen peroxide and concentrated sulfuric acid in 30:70 volume ratio) during 1 h at 80 °C. The substrate was then rinsed with ultrapurified water and dried under nitrogen. To ensure optimum adhesion of the plasma polymer film on silicon substrates, a monolayer of dimethylvinylsilane (Roth Sochiel) was self-assembled on the cleaned silicon wafers before plasma polymer deposition.<sup>[27]</sup> This was done by soaking the silicon wafer in millimolar solution of dimethylvinylsilane in chloroform during 12 h. The wafers were then rinsed in chloroform and dried under nitrogen.

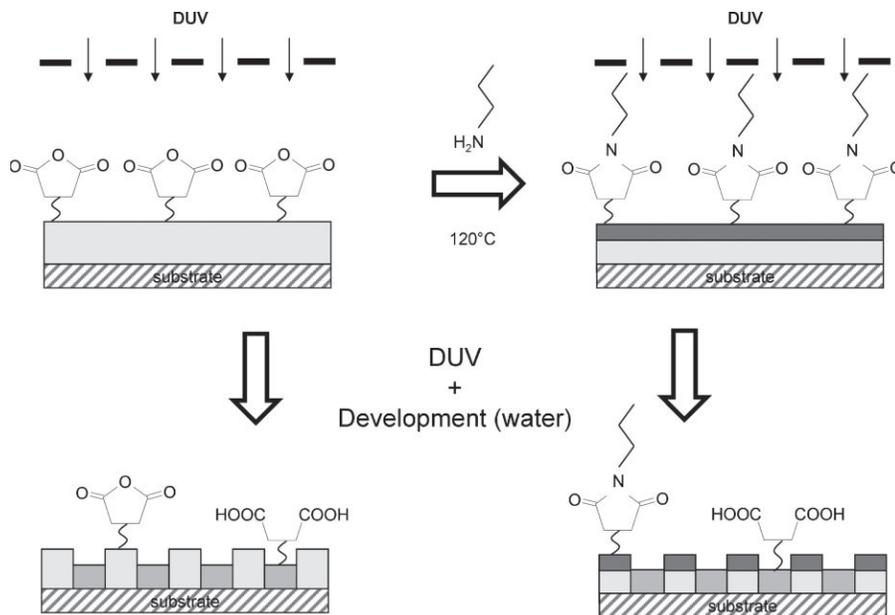
### Plasma Polymer Thin Film Preparation

Maleic anhydride (Prolabo, 99.5% purity) was ground into a fine powder and loaded into a stoppered glass gas delivery tube. Plasma polymerization experiments were carried out in an electrodeless cylindrical glass reactor (6 cm diameter, 680 cm<sup>3</sup> volume, base pressure of  $5 \times 10^{-4}$  mbar, and with a leak rate better than  $1.0 \times 10^{-10}$  kg · s<sup>-1</sup>) enclosed in a Faraday cage (Scheme 1). The chamber was fitted with a gas inlet, a Pirani pressure gauge, a two-stage rotary pump (Edwards) connected to a liquid nitrogen cold trap and an externally wound copper coil (4 mm diameter, five turns, spanning 16–26 cm from the gaz inlet). All joints were grease-free. An L-C matching network (Dressler, VM 1500 W-ICP) was used to match the output impedance of a 13.56 MHz R.F. power supply (Dressler, Cesar 133) to the partially ionized gas load by minimizing the standing wave ratio of the transmitted power. During electrical pulsing, the pulse shape was monitored with an oscilloscope and the average power  $\langle P \rangle$  delivered to the system was calculated using the following expression:  $\langle P \rangle = P_p [t_{on}/(t_{on} + t_{off})]$ , where  $P_p$  is the average continuous wave power output and  $t_{on}/(t_{on} + t_{off})$  is defined as the duty cycle. Prior to each experiment, the reactor was cleaned by scrubbing with detergent, rinsing in propan-2-ol, oven



■ Scheme 1. Plasma reactor chamber.

drying, followed by a 30 min high-power (60 W) air plasma treatment. The system was then vented to air and the substrates (silicon wafers or gold coated glass slides) were placed into the centre of the chamber followed by evacuation back down to base pressure. Subsequently, maleic anhydride vapour was introduced into the reaction chamber at a constant pressure of 0.2 mbar and with a flow rate of approximately  $1.6 \times 10^{-9} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-1}$ . At this stage, the plasma was ignited. The power delivered from the generator was 30 W and the reflected power was systematically estimated to 1 W. The frequency of the pulses was kept to 816 Hertz and the duty cycle was fixed to 2%, 50%, or 100%. The plasma was run for 30 min in the case of 2% duty cycle, 15 min in the case of 50% duty cycle and 10 min in the case of 100% duty cycle. In such conditions, the final thickness of the deposited plasma polymer layer was  $\approx 130 \text{ nm}$  whatever the duty cycle used. Upon completion of deposition, the r.f. generator was switched off, and the monomer feed allowed continuing flowing through the system for a further 2 min prior to venting up to atmospheric pressure. Next, the maleic anhydride plasma polymer deposited films (MAPP) were reacted with propylamine (Aldrich, 99+%) during a certain exposure time which could be 5, 30, or 60 min. This was carried out under vacuum without exposure to air. Upon termination of exposure, the propylamine reservoir was isolated, and the whole apparatus pumped back down to the system base pressure. Then the methyl functionalized surface (MAPP-imide) was removed from the reactor and placed into an oven at  $120^\circ \text{C}$  under vacuum for 30 min. This readily gave rise to the formation of cyclic imide groups in the plasma polymer layer (MAPP-imide).



■ Scheme 2. Plasma deposited polymer and UV-irradiation through a photomask.

interferences with 0th order. To cope up with this problem, a second configuration was designed in order to obtain perfectly sinusoidal light profiles. It consisted in an achromatic interferometer composed of two phase gratings. By varying the combination of phase masks with different periods, several periods can be obtained ranging from 30 to 1 000 nm.<sup>[29]</sup> In this configuration, the 0th order can be completely blocked and thus the light profile perfectly fits to the theoretical sinusoidal distribution.

In both cases, the periodic light distribution generated at the polymer film surface is used to induce a photoinduced modification of the polymer film chemistry. After irradiation, the samples were systematically rinsed with distilled water in order to remove low molecular weight residue. Scheme 2 is aimed at summarizing the DUV modifications of the material chemistry under DUV irradiation.

## DUV Irradiation and Patterning

The DUV source was an excimer laser (Braggstar 200) provided by Coherent. For ellipsometry and spectroscopy characterization, the raw laser beam was used for modifying the polymer chemistry (beam size:  $8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ).

Patterns in the plasma polymer deposited thin films were generated by using two kinds of irradiation setups. The simpler one consisted in irradiating the sample through phase mask grating. In this case, the phase mask was irradiated in normal incidence. The  $+/-1$  diffraction orders generated by the phase mask recombined within the polymer films, creating a sinusoidal distribution of light that was used to induce the surface patterning.<sup>[28]</sup> Typically, the irradiated surface was  $8 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ , with good homogeneity (5% in intensity). In order to avoid the contact between the phase mask and the polymer film, spacers were used, consisting in stripped optical fibres with diameter of  $60 \mu\text{m}$ . One of the limitations of this approach is relative to a loss of the sample regularity in space due to

## Surface Analysis

PM-IRRAS spectra on gold coated glass slides were recorded with a Bruker IFS 66/S infrared spectrometer equipped with a PMA 37 polarization modulation module and with a nitrogen cooled MCT detector. The infrared beam was p-polarized with a ZnSe wire grid polarizer (Specac) before passing through a photoelastic modulator (Hinds Instruments). A total of 250 scans were collected for each measurement at an angle of incidence of  $82.5^\circ$  with respect to the surface normal.

Contact angle measurements were carried out using a video capture apparatus (Krüss G2) with  $2\text{-}\mu\text{l}$  high-purity water drops. Advancing contact angle values were determined by increasing the sessile drop volume. Measurements were made on both sides of the drop and were averaged. A series of five experiments were carried out for each treatment.

Thickness measurements of the plasma polymer thin film deposited on silicon wafer before and after DUV irradiations were

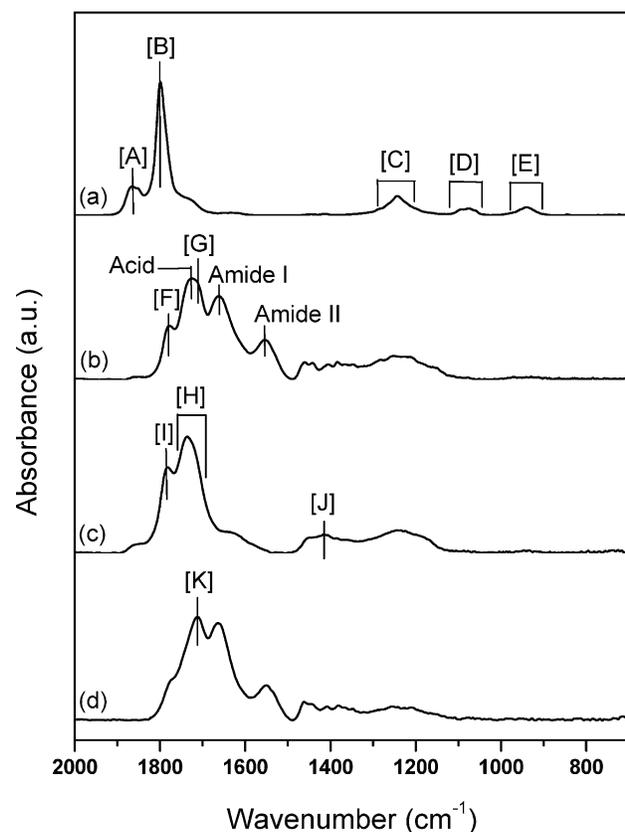
made by ellipsometry. They were performed on a UVISEL ellipsometer from Horiba-Jobin-Yvon (spectral range 180–800 nm).

AFM images were realized in resonant mode using a PicoPlus commercial microscope (Molecular Imaging). We used non-contact high frequency silicon tips ( $C = 42 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $f_0 = 285 \text{ kHz}$ ). The measurements are performed in several different areas and locations on the surface of the sample to validate the reproducibility of our measurements. The scan allows us to obtain the image of the phase and surface topography. The relief amplitude was extracted from a cross section perpendicular to fringes.

## Results and Discussion

### Analysis of the DUV Modifications of MAPP and MAPP-imide Films

The impact of the DUV irradiation on the properties of the plasma polymer film was investigated by means of PM-IRRAS, contact angle measurements and ellipsometry. In this case, a homogeneous irradiation was used to provide a surface modification on an area compatible with the analysis tools. Complete characterization of each step



**Figure 1.** FTIR spectra of a) MAPP(2%), b) MAPP(2%) after exposure during 30 min to propylamine vapor, c) MAPP(2%) after DUV irradiation and d) MAPP(2%)-imide(30 min) after DUV irradiation ( $900 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ).

of the elaboration process of the imide-functionalized plasma polymer layers have been already published in ref.<sup>[25]</sup> Figure 1 illustrates the modification of the FTIR spectrum under DUV irradiation in the case of i) anhydride maleic plasma polymer thin films deposited with a duty cycle of 2% (MAPP(2%)) and ii) anhydride maleic plasma polymer thin films deposited with a duty cycle of 2% followed by a direct exposure to propylamine vapour during 30 min (MAPP(2%)-imide (30 min)).

In the case of MAPP(2%) film before DUV irradiation, the following characteristic cyclic anhydride absorbencies were identified (Figure 1, spectra a): asymmetric and symmetric C=O stretching ( $1860 \text{ cm}^{-1}$  [A] and  $1796 \text{ cm}^{-1}$  [B]), cyclic conjugated anhydride group stretching ( $1241 \text{ cm}^{-1}$ – $1196 \text{ cm}^{-1}$  [C]), C–O–C stretching vibrations ( $1097 \text{ cm}^{-1}$ – $1062 \text{ cm}^{-1}$  [D]) and cyclic unconjugated anhydride group stretching ( $964 \text{ cm}^{-1}$ – $906 \text{ cm}^{-1}$  [E]).<sup>[25]</sup> These results clearly proved that at this stage of the process, the material was mainly composed of anhydride groups. Reacting with propylamine during 30 min and heating up these surfaces to  $120^\circ \text{C}$  (Figure 1, spectra b) gave rise to cyclic imide groups as revealed by two imide stretching vibration bands appeared at  $1775 \text{ cm}^{-1}$  [F] and  $1710 \text{ cm}^{-1}$  [G].<sup>[25]</sup> The formation of cyclic imide appeared to be restricted to the near-surface region as background amide (amide I at  $1658 \text{ cm}^{-1}$  and amide II at  $1550$ – $1510 \text{ cm}^{-1}$ ) and free carboxylic acid ( $1735 \text{ cm}^{-1}$ ) infrared features remain. Contact angles measurements taken at each stage of this reaction scheme were found to be consistent with the aforementioned description (Table 1). A change in water contact angle ( $60^\circ$  to  $66^\circ$ ) occurred upon imidization due to the elimination of surface anhydride groups. Furthermore, negligible changes in thickness of the polymer plasma layer occurred during this two steps reaction scheme.

**Table 1.** Water contact angle values of the plasma polymer surfaces before and after propylamine exposure.

	Water contact angle value $\pm 2^\circ$
	°
MAPP(2%)	60
MAPP(50%)	63
MAPP(CW)	61
MAPP(2%)-imide(5 min)	67
MAPP(50%)-imide(5 min)	65
MAPP(CW)-imide(5 min)	64
MAPP(2%)-imide(60 min)	67
MAPP(50%)-imide(60 min)	66
MAPP(CW)-imide(60 min)	64

After DUV-irradiation ( $900 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), the IR spectra were deeply modified. In the case of MAPP(2%), the IR spectra (Figure 1, spectra c) indicated the disappearance of the band characteristic of maleic anhydride and the development of a new intense band centered at  $1733 \text{ cm}^{-1}$  [H] attributed to the overlap between C=O stretching features of non-hydrogen bonded and hydrogen bonded carboxylic acid centers. A shoulder appeared at  $1780 \text{ cm}^{-1}$  [I] which might correspond to the C=O vibration of five-membered ring esters.<sup>[19]</sup> One other broad band centered at  $1412 \text{ cm}^{-1}$  [J] corresponds to the OH bending of the carboxylic acid or ester groups.

In the case of MAPP(2%)-imide(30 min) the IR spectra (Figure 1 – spectra d) indicated a shift of the band characteristic of cyclic imide groups and the apparition of a new intense band at  $1712 \text{ cm}^{-1}$  [K] characteristic of intermolecular hydrogen bonded carboxylic acid groups. Combine to the contact angle values, we can conclude that cyclic imide groups are always present in the depth of the plasma polymer thin film but completely disappear at the near surface region.

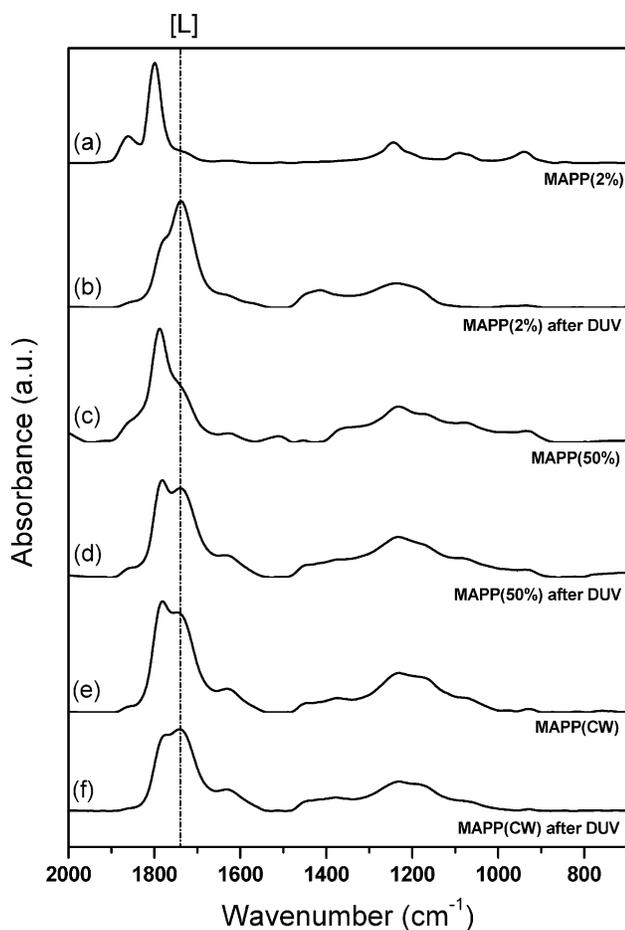


Figure 2. Effect of DUV irradiation ( $900 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) on the FTIR spectrum of the MAPP films according to the duty cycle used (2%, 50% or 100%) during plasma deposition.

The background amide infrared features were always observed after DUV-irradiation indicating that the photo-degradation affected only the upper surface layers. Contact angle measurements taken before and after laser irradiation were found to be consistent with the aforementioned description. A change in water contact angle ( $\approx 66^\circ$  to  $\approx 16^\circ$ ) occurred upon laser irradiation indicating increased interactions with water.

Figure 2 showed the effect of DUV-irradiation on the infrared spectra of the plasma polymer thin films obtained with different duty cycles (2%, 50% or 100%). Once again, an increase in the intensity of the band corresponding to carboxylic acid groups [L] was observed after DUV irradiation whatever the duty cycle used. The same trend was observed on the infrared spectra of the plasma polymer thin films exposed to propylamine during 5 min (Figure 3). Interestingly, the spectrum obtained after DUV-irradiation from CW and 50% duty cycle plasma polymer (Figure 2 – Spectrum d and f) had the same structure than the spectrum obtained after DUV from the corresponding 5 min-imide functionalized plasma polymer

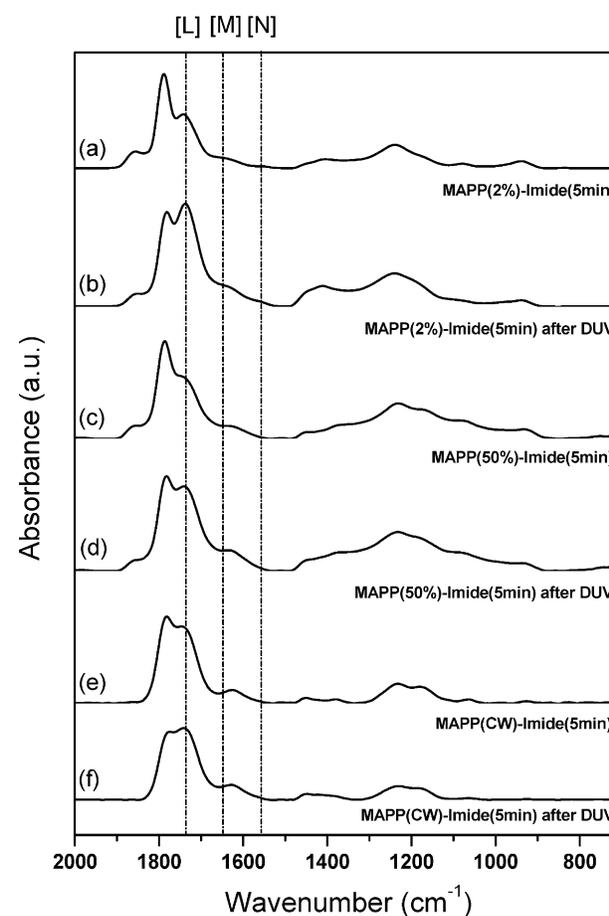


Figure 3. Effect of DUV irradiation ( $900 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) on the FTIR spectrum of the MAPP-imide (5 min) films according to the duty cycle used (2%, 50%, or 100%) during plasma deposition.

(Figure 3 – Spectrum d and f). However, significant differences were detected in infrared spectra for a low (2%) duty cycle deposition (Figure 2 – spectra b and Figure 3 – spectra b). Similar results have been obtained with a 60 min propylamine exposure time (results not shown). These results demonstrated that the DUV-irradiation on the plasma polymer films provoked an opening of anhydride rings and cyclic imide groups leading to the creation of carboxylic acid functions. They were also in agreement with the elemental XPS analysis showed in ref.<sup>[19]</sup> It was demonstrated there that the laser irradiation provoked an increase of the O content at the film surface and a decrease of the N content. But these results also showed that the way of deposition of the plasma polymer layer and its further functionalization had clearly a great importance on its photosensitivity.

According to Table 1, comparable contact angle values were measured on plasma polymer layers obtained with different duty cycles (2%, 50%, and 100%) and different amine exposure time (5 and 60 min). Considering that the water droplets in the contact angle measurements probe the outermost 5–10 Å, the near-surface region of the MAPP layer was entirely functionalized, and thus, independently of the conditions of deposition. But, according to the infrared spectrum, the amine exposure time had a great importance for the functionalization of the deeper layers. We recalled here that all the plasma polymer layers had the same thickness ( $\approx 130$  nm) and that the FTIR analyses concern the entire thickness of the plasma polymer layers. For a same duty cycle (i.e., 2%) the imide bands were very strong after 60 min of exposure with propylamine (Figure 4, spectra b), strong after 30 min of exposure (Figure 1, spectra b) and weak after 5 min of exposure (Figure 3, spectra b). Furthermore, it is well known that anhydride group incorporation into the plasma polymer is governed by the duty cycle parameters, with better retention of the monomer structure being attained at short on-periods and long off-periods. In other words, it was found that a more selective chemistry occurs during the plasma off excitation periods, where preponderance on radical-monomer type process lead to less cross-linked and more ‘polymer-like’ structures at relatively long off-times. So, the duty cycle parameters directly affected the functionalization depth during the amine exposure. This point was demonstrated by analysing the relative intensity of the imide and amide bands as a function of the duty cycle. Figure 4 clearly showed that the relative intensity of the imide bands upon imidization increased as the duty cycle decreased. MAPP(2%)-imide(60 min) showed strong imide and amide bands (Figure 4, spectra b, bands [M] and [N]) whilst these bands were not detected in the case of MAPP(CW)-imide(60 min) (Figure 4, spectra f, bands [M] and [N]). Besides, contact angle measurements confirmed that the imidization step was always effective at the near surface

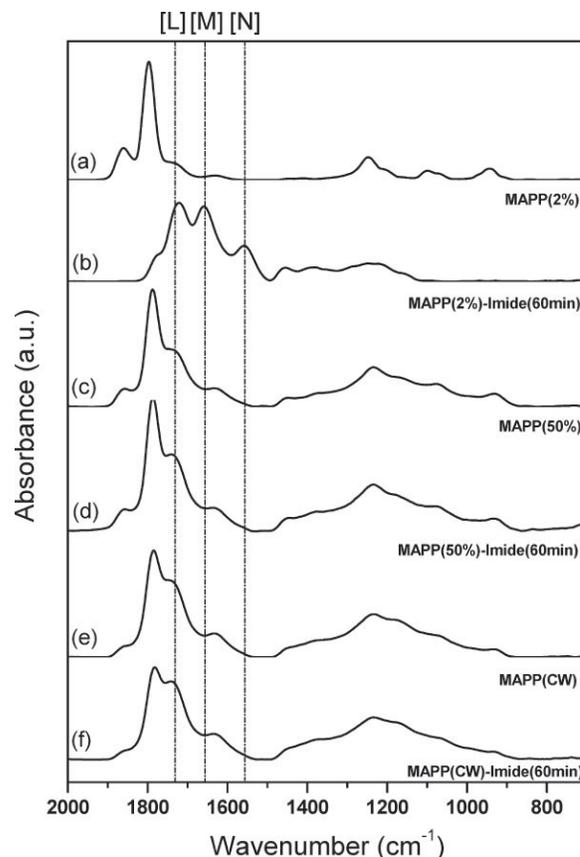
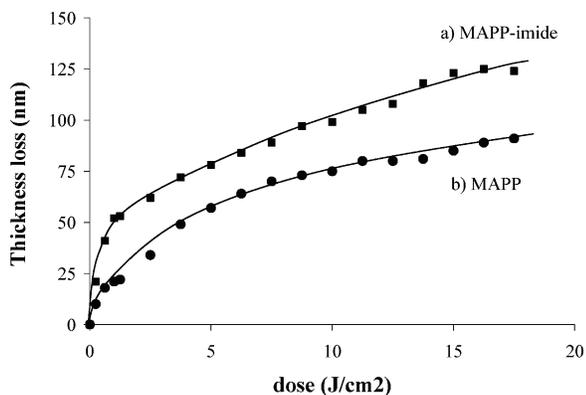


Figure 4. Effect of functionalization time on the FTIR spectrum of the MAPP-imide(30 min) films according to the duty cycle used (2%, 50%, or 100%) during plasma deposition.

region, Table 1. So, a low value of duty cycle led to the functionalization of the entire thickness of the plasma polymer layer whilst a high value of duty cycle allowed to functionalize only the near surface region. We expected imide and amide signals in the infrared spectra of the MAPP(50%)-imide(60 min). But it was not the case. The spectrum was similar to the one obtained with a CW deposition mode. The structure of these two layers was very similar. This point will be confirmed by the photosensitivity analysis.

Then, by carefully choosing the duty cycle and by adjusting the functionalization time, it should be possible to control the thickness of the upper layer containing the cyclic imide groups. This is useful for the elaboration of multifunctional patterned surfaces.<sup>[30]</sup>

Moreover, it was observed that the film thickness significantly decreased during DUV irradiation. The thickness was measured by ellipsometry after rinsing the polymer film with water to remove the small residues obtained after DUV irradiation. The results are plotted in Figure 5. They concern both MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min) films. In the last case, the imidization



**Figure 5.** Thickness loss as a function of the DUV light dose for both MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min) films. Thickness loss was measured by ellipsometry.

reaction was carried out during 60 min to insure a complete functionalization through the whole thickness of the polymer film. For both MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min), a significant loss in thickness was obtained after DUV irradiation and development in water. The power of the laser DUV source was  $25 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Both MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min) films thus exhibit a photosensitivity suitable for applications in photolithography. Interestingly, the kinetics of photomodification were found to be very different for MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min). Both initial rate and maximum depth were found to be greater in the case of MAPP(2%)-imide(60 min) film. This observation was in agreement with the greater sensibility of the imide function compared to anhydrides. From lithographic point of view, this observation allows significantly increasing the writing rate, which is a parameter of primary importance for practical applications.

A plateau in the thickness loss was observed for both MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min) films (corresponding to 90 and 125 nm, respectively). Such behavior was probably due to the absorption of the laser light by the photoproducts. The consequence was a loss of the efficiency of the irradiation as deeper layers of the polymer film were involved. However, this phenomenon did not constitute a significant limitation since the nominal film thickness for photolithography purpose was typically less than 100 nm.

The thickness loss could involve two mechanisms: first, the modification of the pendant functions of the polymer that was demonstrated by the PM-IRRAS study modified its solubility. In the present case, the creation of -COOH functions increased the solubility of the polymer in a polar solvent such as water and thus, a decrease of the film thickness in the irradiated parts was expected. Secondly, polymer chain scission reactions probably occurred upon DUV irradiation. In consequence, smaller fragments were created and such phenomena account for the solubility of the material after DUV irradiation.

It is well known that when polymers are exposed to UV-light, the surfaces undergo photo-crosslinking, photo-oxidation in air, or photochemical reactions in reactive atmosphere. The extent of reactions depends on the reactants, the light intensity and the absorption coefficient. The studies of surface modification of polymer surface by UV irradiation have been extensively studied and many references could be found.<sup>[31–33]</sup> No previous work reported directly on the interaction between DUV laser light and plasma polymer. Only few works dealt with the potential mechanisms that could explain the modification of the polymer film at the molecular scale upon 193 nm irradiation.

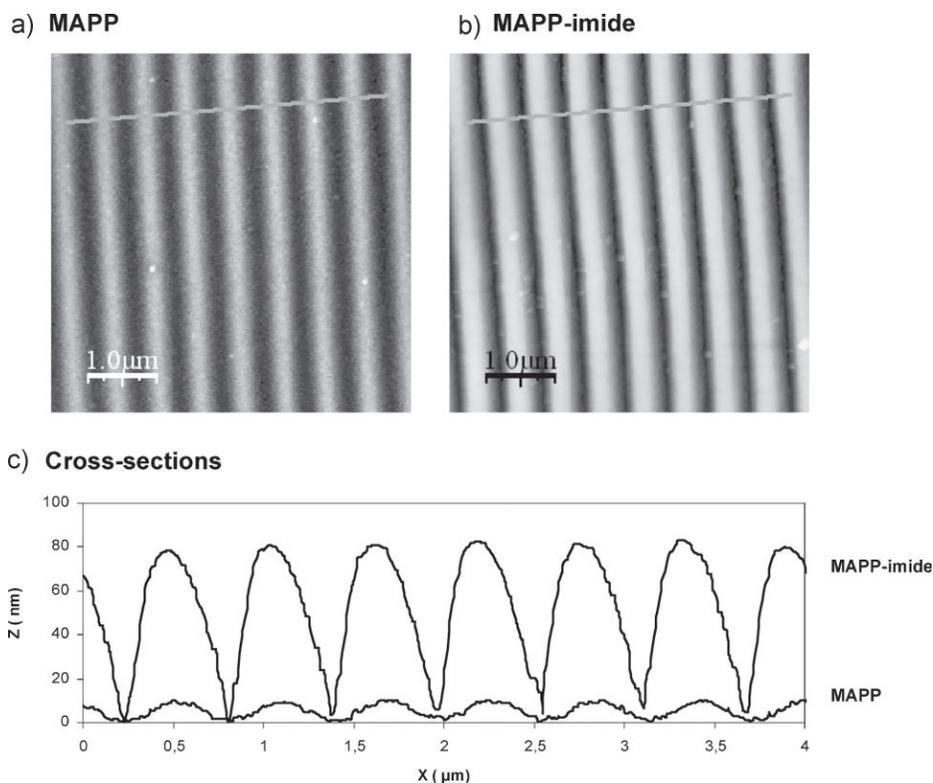
Few studies can be found on the thermal or photochemical decomposition of the cyclic anhydrides of dicarboxylic acids in the gas phase. Back et al. demonstrated that the maleic anhydride showed simple unimolecular decomposition into  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$  in both the thermal and photochemical reactions, with the former at least apparently following a concerted path rather than a biradical one.<sup>[34]</sup> In thin films, the deposited maleic anhydride pulsed plasma polymer exposed to UV irradiation for 2 h through a copper grid mask was demonstrated to give rise to the appearance of a patterned surface attributable to photooxidative etching.<sup>[35]</sup> Surface structure and surface chemistry played leading roles in polymer functionality. Any changes to these, e.g., due to deposition of energy arising from UV irradiation, could alter the chemistry as well as mechanical properties of the surface and near-surface layers.<sup>[36]</sup> Also, irradiation was found to cause an increase in both adhesion and friction, measured in air using hydrophobic and hydrophilic probes, which arose from an increase in hydrophilicity and thus greater capillary interaction.<sup>[37]</sup>

From all these observations, it could be anticipated that DUV irradiation could be used to create patterns in such polymer films. The study of photopatterning will be the topic of the following parts of this paper.

## Photopatterning of the Polymer Plasma Film

### Generation of Surface Corrugation

The interferometric irradiation setup allowed creating a spatially controlled sinusoidal distribution of light intensity along the polymer film. This light pattern was used to induce a surface corrugation at the surface of the polymer film using the molecular phenomena described in the previous section. The modulation depth induced by the DUV irradiation was then a convolution of the irradiation light pattern with the photonic response of the material. AFM was used to carry a quantitative study of the potential of the plasma polymer to obtain patterns at micro and nanoscale.



**Figure 6.** AFM images of patterns obtained by DUV interferometry with a double mask exposure tool. (600 nm period pattern  $-90 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). a) MAPP(2%). b) imidized maleic anhydride polymer (MAPP(2%)-imide(60 min)). Top view and cross section perpendicular to fringes.

Figure 6 illustrates the typical surface topography that was obtained after irradiating the MAPP(2%) and MAPP(2%)-imide(60 min) film with a sinusoidal light pattern. In order to provide a regular pattern, the achromatic interferometer was used. The combination of two gratings with periods of 300 and 400 nm allowed generating a light pattern with a period of 600 nm. The dose was  $90 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  in both cases, corresponding to  $20 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$  in a single phase mask configuration. As exposed in the previous section, the film was rinsed with water after irradiation to reveal the structures.

In both cases, the patterns exhibit an extremely regular shape and low roughness. As expected from the ellipsometry measurements, the depth of the patterns was higher in the case of MAPP(2%)-imide(60 min) than for MAPP(2%). The cross section reveals that a corrugation of 80 nm was obtained for MAPP(2%)-imide(60 min) film and a dose of  $90 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ . The same dose for the MAPP(2%) film gave rise to only 10 nm corrugation. It is thus demonstrated again that the functionalization of plasma polymer films increases the sensitivity to DUV to allow a faster patterning of the surface.

### Impact of Imide Functionalization

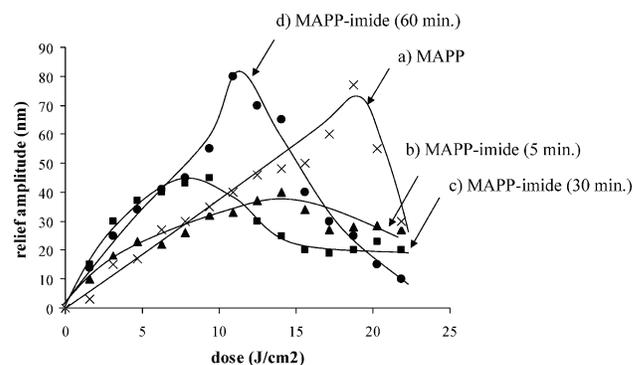
The ellipsometry and AFM analysis demonstrated undoubtedly that the functionalization had a strong impact on the

photosensitivity of the polymer film. In order to go further in the comprehension of the role of the imidization, polymer films with various functionalization times were prepared and their photolithographic properties were evaluated. The functionalization time directly affects the depth of the chemical modification. In order to provide an optimal imide concentration, low crosslinking conditions were chosen (2% duty cycle).

Figure 7 illustrates the effect of the functionalization time on the surface corrugation for increasing doses. In this case, the period of the patterns was 500 nm (single mask configuration). As expected from the previous results, the kinetics of patterning is extremely different regarding the functionalization ratio within the polymer film.

The photonic response of the MAPP(2%) film is almost linear for low doses. The maximum

surface corrugation reached 80 nm. When the dose was increased further to this maximum value, a decrease of the relief amplitude was observed. This behavior was explained by a photolysis occurring in the dark areas of the interference pattern. In these zones, the light intensity was indeed much lower than for the bright fringes but it was not zero. In consequence, the photolysis of the polymer occurred also in the dark fringes with a lower rate. The result was a decrease of the relief amplitude for dose higher than the optimum dose.



**Figure 7.** Evolution of the amplitude relief modulation with incident dose for MAPP (2%) films at different functionalization times for 500 nm period patterns.

The MAPP(2%)-imide(60 min) film exhibited the same behavior versus irradiation dose. The maximum relief amplitude achievable was in the same order of magnitude than for MAPP(2%) film. However, the optimum dose was significantly lower, which demonstrated once again the higher reactivity of the MAPP-imide polymer. For the highest dose, the relief amplitude was found to decrease, like for MAPP films. The remaining relief amplitude was lower than 10 nm. The light-induced modification in the dark fringes was thus almost complete resulting in a total dissolution of the polymer film when rinsing with water.

For 30 min of functionalization the behavior of the polymer film under DUV irradiation showed a different behavior. For the lower times, the response was the same for 30 and 60 min of functionalization. These results show that the molecular structure of the upper layers of the MAPP-imide is not dependant on the functionalization time. Such result is probably in relation with a high yield of the imidation process. When the relief amplitude reached 40 nm, a significant deviation between the films functionalized with 30 and 60 min was observed. 40 nm under the polymer film surface, the molecular structure of the polymer was probably different, resulting in different photolysis rates from this point. The photolysis in dark regions concerned the more reactive functionalized polymer and thus the relief corrugation dramatically decreased for high doses, which explained that the maximum relief amplitude could not exceed 40 nm in this case.

For 5 min of functionalization, this trend was even more pronounced. As a result, the partial imidization of the polymer had a negative impact on the photolithographic properties since the patterning rate rapidly decreased when the dose increased. The maximum relief amplitude (30 nm) was lower than the other functionalization condition. The low contrast was probably due to the significant photo-modification induced in the dark fringes and a concomitant higher rate in the first layers than in the deeper ones.

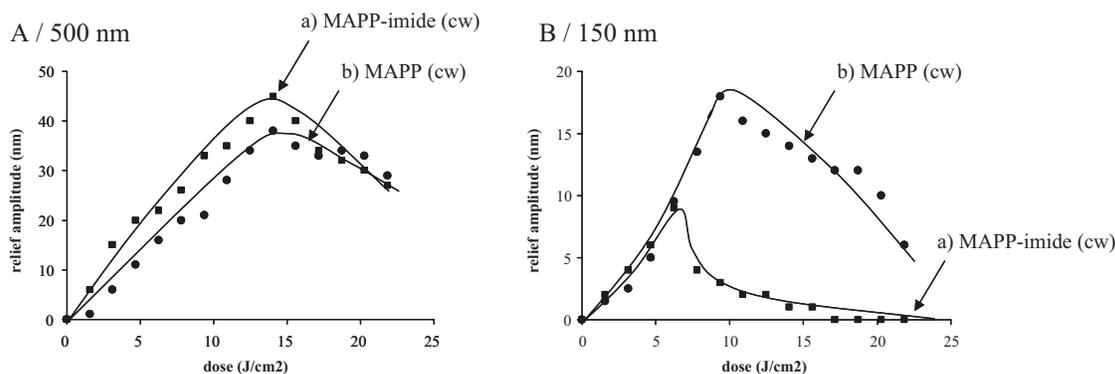
The results shown in Figure 7 demonstrated that a uniform chemical composition of the plasma polymer

film favors the topography amplitude. For lower functionalization ratio, different patterning regimes were clearly distinguishable with regards of the depth of functionalization.

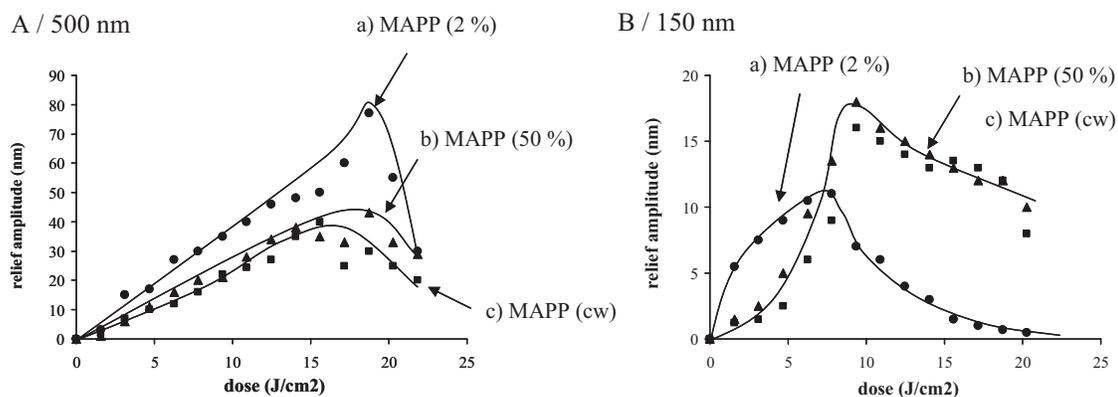
### Effect of Polymer Reticulation

The efficiency of the functionalization was directly in relation with the reticulation of the plasma polymer that is tuned via the duty cycle, and thus, this parameter has to be carefully studied.

Figure 8A and B allowed comparing the photonic response of both MAPP(CW) and MAPP(CW)-imide(30 min) films in the case of a highly reticulated polymer network. Figure 8A and B referred to 500 nm and 150 nm period patterns, respectively. Interestingly, the effect of the functionalization was much lower when the reticulation was higher. In Figure 5a, the difference in slopes revealed that the MAPP(CW)-imide(30 min) polymer was more sensitive to DUV irradiation but this difference was not as pronounced as in the case of low-reticulated polymer. It had to be emphasized that the functionalization had even a negative consequence for the 150 nm structures. Indeed, for such dimension, Figure 5B demonstrated that for the lower doses, the difference in relief amplitude was negligible. When the dose was increased, a loss of resolution was even observed in the case of the MAPP-imide film, demonstrating that MAPP films were more appropriated for high resolution patterns. Such behavior was probably due to the lower contrast within the interference pattern that was generated in the case of 150 nm patterns. For such dimensions, the phase masks could not achieve a complete extinction of the 0th order. The consequence was a significant loss of contrast in the irradiation patterns. From the Figure 5B, it could be concluded that the MAPP(CW)-imide(30 min) polymer was more sensitive to a loss of contrast, which resulted in a loss of relief amplitude for the highest doses. Films based on MAPP(CW) will thus be more appropriate to reach the higher resolutions.



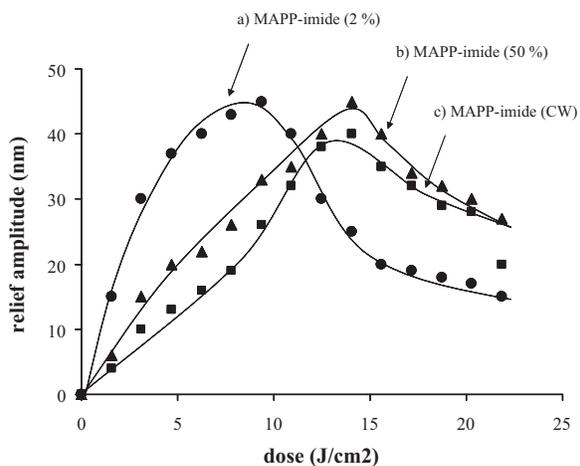
**Figure 8.** Evolution of the amplitude relief modulation with incident dose for MAPP(CW) and MAPP(CW)-imide(30 min) films. A) 500 nm period (irradiation through 1000 nm period phase mask). B) 150 nm period (irradiation through 300 nm period phase mask).



**Figure 9.** Evolution of the amplitude relief modulation with incident dose for MAPP films with different cross-linking. A) 500 nm period patterns. B) 150 nm period patterns.

The effect of the functionalization is also prominent on the photoresponse of the MAPP film. Figures 9A and B illustrated the response of the MAPP films with different reticulation states in the case of 500 and 150 nm patterning periods. Figure 9A illustrated that the less reticulated film is more sensitive to DUV than the films prepared with CW and 50% duty cycle. This observation is in agreement with the mechanism of photodegradation that was proposed. Since the surface corrugation was a result of chain scissions in the polymer matrix, low reticulated systems will give rise to small fragments that will be easily removed by developing with water. In the contrary, obtaining free small fragments in the case of more reticulated polymer will require more irradiation. Interestingly, it was observed that the CW and 50% duty cycle led to polymer with a response to DUV almost similar, revealing that the polymer network structure may be similar in those cases.

For higher resolutions (150 nm period), as expected, the patterning rate was higher for the lower reticulated film (2% duty cycle). Like in the previous case, no significant difference was recorded for 50% and CW duty cycle, confirming the similar structure at the molecular scale. The maximum amplitude was lower for the 150 nm period patterns as compared to 500 nm. The maximum relief amplitude was 18 nm for MAPP (CW) film. The lower contrast within the interference pattern that was previously discussed accounts for this difference. As already noticed for other polymer composition, the most sensitive material (2% duty cycle) gave rise to the lower resolution. In this context, MAPP polymerized with CW duty cycle appears as the best candidate to generate nanopatterns (75 nm width) with highest topography.



**Figure 10.** Evolution of the amplitude relief modulation with incident dose for MAPP-imide films with different cross-linking (500 nm period patterns, functionalization time = 30 min).

Results concerning the photopatterning of MAPP-imide film with various reticulation ratio (corresponding to 2%, 50% and CW duty cycle) are plotted in Figure 10. In the case of MAPP-imide films, the reticulation could have an impact on different aspects: first, a low reticulation will favor the diffusion of the amine throughout the polymer matrix and thus a higher degree of functionalization is expected (See Figure 4). The result was an increase of the photosensitivity. Secondly, it was demonstrated that a lower reticulation increases the photosensitivity of the material by decreasing the density of reticulation nodes and thus the cohesion of the material. The effect of the reticulation of the imide functionalized film had thus to be studied independently in order to state the impact of this parameter.

The functionalization time was 30 min and the pattern period was 500 nm. The most sensitive material is MAPP(2%)-imide(30 min). The slope of the relief amplitude vs. dose curve was almost three times higher in the case of the 2% duty cycle as compared to the polymer prepared with continuous wave. The maximum relief amplitude was 45 nm, which was lower than the initial film thickness, emphasizing once again that highly reactive polymers gave

rise to relatively low topography contrasts. The film prepared with 50% duty cycle exhibited significantly greater reactivity than the CW one but the difference was low, demonstrating that a saturation of the material was reached. Based on these results, it was possible to know the film preparation conditions that are the most appropriate to obtain the highest sensitivity or to generate the maximum relief amplitude.

## Conclusion

We demonstrate here that the pulsed plasma functionalized anhydride films can be successfully patterned at submicroscale by DUV irradiation using an excimer laser. The interest of this patterning method relies on its simplicity and its flexibility. The profiles of the patterns can be easily adjusted by tuning the exposure conditions and/or the chemistry of plasma polymer layers. Moreover, as demonstrated by the spectroscopic analysis, the UV exposure modifies the nature of the chemical species at the surface of the film. The close examination of the response of the polymer film to DUV irradiation can be used to investigate the molecular structure of the material. This procedure thus opens a door to control both chemistry and topography on polymer films at different scales ranging from nano to macro.

Received: October 27, 2009; Revised: December 14, 2009;  
Accepted: December 17, 2009; DOI: 10.1002/ppap.200900162

Keywords: cohesion; diffusion; laser irradiation; nanostructures; photopatterning; plasma polymerization

- [1] Z. Nie, E. Kumacheva, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 277.
- [2] D. V. Cotton, C. J. Fell, P. C. Dastoor, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 456.
- [3] K. E. Gonsalves, M. Wang, C-T. Lee, W. Yueh, M. Tapia-Tapia, N. Batina, C. L. Henderson, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2797.
- [4] S. G. Im, B-Su Kim, W. E. Tenhaeff, P. T. Hammond, K. K. Gleason, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3606.
- [5] O. Soppera, S. Jradi, D. J. Lougnot, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3783.
- [6] H. El Ahrach, R. Bachelot, A. Vial, G. Lerondel, J. Plain, P. Royer, O. Soppera, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *98*, 107402.
- [7] Y. Cai, B. Ocko, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16287.
- [8] K. L. Christman, E. Schopf, R. M. Broyer, R. C. Li, Y. Chen, H. D. Maynard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 521.
- [9] K. Seo, E. Borguet, *Langmuir* **2006**, *22*, 1388.
- [10] W-K. Lee, L. J. Whitman, J. Lee, W. P. King, P. E. Sheehan, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1844.
- [11] J. W. Huh, J. W. Jeong, J. W. Lee, S-I. Shin, J-H. Kwon, J. Choi, H. G. Yoon, G-I. Cho, I-K. You, S-Y. Kang, B. K. Ju, *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *94*, 223311.
- [12] S. V. Graeter, J. Huang, N. Perschmann, M. Lopez-Garcia, H. Kessler, J. Ding, J. P. Spatz, *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1413.
- [13] B. Yoon, H. Acharya, G. Lee, H-C. Kim, J. Huh, C. Park, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1467.
- [14] X. He, J. Winkel, W. T. Huck, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2083.
- [15] S. Jegadesan, S. Sindhu, R. C. Advincula, S. Valiyaveetil, *Langmuir* **2006**, *22*, 780.
- [16] D. O. H. Teare, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, J. P. S. Badyal, *Langmuir* **2003**, *19*, 2398.
- [17] L. G. Harris, W. C. E. Schofield, J. P. S. Badyal, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1546.
- [18] F. Brétagne, L. Cerotti, A. Valsesia, T. Sasaki, G. Ceccone, D. Gilliland, P. Colpo, F. Rossi, *Nanotechnology* **2007**, *18*, 35303.
- [19] O. Soppera, A. Dirani, A. Ponche, V. Roucoules, *Nanotechnology* **2008**, *1*, 395304.
- [20] O. Soppera, A. Dirani, V. Roucoules, A. Ponche, *Microelectron. Eng.* **2009**, *86*, 718.
- [21] O. Soppera, A. Dirani, V. Roucoules, A. Ponche, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2009**, *22*, 249.
- [22] F. Siffer, A. Ponche, P. Fioux, J. Schultz, V. Roucoules, *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 289.
- [23] S. Schiller, J. Hu, A. T. A. Jenkins, R. B. Timmons, F. S. Sanchez-Estrada, W. Knoll, R. Förch, *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 235.
- [24] V. Roucoules, C. A. Fail, W. C. E. Schofield, D. O. H. Teare, J. P. S. Badyal, *Langmuir* **2005**, *21*, 1412.
- [25] V. Roucoules, A. Ponche, F. Siffer, U. Ergurrola, M. F. Vallat, *J. Adhes.* **2007**, *83*, 875.
- [26] A. Geissler, M-F. Vallat, Loic Vidal, J. C. Voegel, J. Hemmerlé, P. Schaaf, V. Roucoules, *Langmuir* **2008**, *24*, 4874.
- [27] A. T. A. Jenkins, J. Hu, Y. Z. Wang, S. Schiller, R. Foerch, W. Knoll, *Langmuir* **2000**, *16*, 6381.
- [28] C. L. Chochos, Es. Ismailova, C. Brochon, N. Leclerc, Ra. Tiron, C. Sourd, P. Bandelier, J. Foucher, H. Ridaoui, A. Dirani, O. Soppera, D. Perret, C. Brault, Ch. A. Serra, G. Hadziioannou, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1121.
- [29] A-L. Charley, A. Lagrange, O. Lartigue, P. Bandelier, M. Derouard, P. Schiavone, *SPIE Proceedings Optical Micro-lithography XIX*, **2006**, *6154*, 683.
- [30] L. Ploux, K. Anselme, A. Dirani, A. Ponche, O. Soppera, V. Roucoules, *Langmuir* **2009**, *25*, 8161.
- [31] H. Kaczmarek, R. Drag, M. Swiatek, D. Oldak, *Surf. Sci.* **2002**, *877*, 507.
- [32] M. A. Soto-Oviedo, M. A. De Paoli, *Polym. Degrad. Stab.* **2002**, *76*, 219.
- [33] A. Sionkowska, M. Wisniewski, J. Skopinska, S. Vicini, E. Marsano, *Polym. Degrad. Stab.* **2005**, *88*, 261.
- [34] R. A. Back, J. M. Parsons, *Can. J. Chem.* **1981**, *59*, 1342.
- [35] D. O. H. Teare, W. C. E. Schofield, V. Roucoules, J. P. S. Badyal, *Langmuir* **2003**, *19*, 2398.
- [36] A. Blach, G. S. Watson, W. K. Busfield, S. Myhra, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 12.
- [37] J. A. Blach-Watson, G. S. Watson, C. L. Brown, S. Myhra, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *235*, 164.

## Plasma Polymer Tailoring of the Topography and Chemistry of Surfaces at the Nanoscale

Ali Dirani, Vincent Roucoules, Hamidou Haidara, and Olivier Soppera\*

*Institut de Science des Materiaux de Mulhouse–IS2M, CNRS LRC 7228 15, rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex**Received July 27, 2010. Revised Manuscript Received September 21, 2010*

We demonstrate in this paper that plasma polymer can be advantageously used to provide surfaces with topography and chemical control at the nanoscale. Moreover, this technique was also proved to be of high interest to functionalize atomic force microscopy tips that were used to probe the patterned surfaces in pulsed force mode. This approach allowed demonstration by a direct observation of the possibility of generating alternating hydrophilic/hydrophobic surfaces at the nanoscale prepared by DUV laser irradiation. Such a versatile and simple route opens new possibilities in the field of smart surfaces engineering.

### Introduction

Achieving topography and chemistry control at the nanoscale at the surface of polymer materials by simple and convenient ways constitutes a highly competitive current challenge in nanotechnology. Many strategies have been developed during the last years.<sup>1,2</sup> One of the most important objectives is to propose fast and easy processes to generate hydrophilic/hydrophobic surfaces with nanoscale lateral resolution possibly coupled with topography generation. Such surfaces are of importance for controlled deposition of nano-objects, biology applications, or sensors, which appears to be the key step of all technologies dealing with bottom-up processes.

In this context, polymers deposited by plasma polymerization have proved to be relevant since they present the following inherent advantages: (i) the plasmachemical surface functionalization step is substrate-independent,<sup>3</sup> (ii) the plasma polymer thin film provides a good adhesion with most of the substrates,<sup>4</sup> (iii) the surface density of immobilized molecular species can be finely tuned by varying the pulsed plasma duty cycle,<sup>5</sup> and (iv) the plasma polymerization step is easily scaled up to industrial dimension.<sup>6</sup>

We have recently demonstrated that deep-UV lithography could be used to generate topography patterns at the surface of anhydride-based plasma polymers with typical dimensions down to 75 nm.<sup>7</sup> Macroscopic spectroscopic characterization demonstrated that the surface chemistry was affected by DUV irradiation, but there were no direct evidence for nanoscale control of

surface chemistry. The choice of anhydride-based polymer was guided by the reactivity of anhydride moieties that allows the introduction of further functionalities and/or immobilization of bioactive molecules using different binding strategies. These options are very valuable both for the preparation of model substrates for fundamental studies on biointerfacial phenomena and for the controlled surface modification of a great variety of bulk substrates.

The aim of this paper is to demonstrate that the DUV patterning allows creation of topographic nanopatterns associated to a precise tuning of the local surface chemistry. To achieve this, we propose a new method for chemical probing at the nanoscale of such plasma polymer surfaces using atomic force microscopy (AFM) in pulsed force mode (PFM). AFM is probably the most popular instrument for local investigation of surface properties. It gives access to a wide range of surface parameters (mechanical, electrical, magnetic, etc.), with an excellent spatial resolution, and it can work under a wide range of environments (at air, under vacuum, or in liquid). The possibility of imaging the surface topography under various conditions and visualizing the impact of the composition and synthesis conditions on the surface topology brings determinant information on the physicochemical parameters involved.

Several operating modes have been developed. Among them, contact mode, resonant mode (tapping), force curves, PFM, friction force microscopy, electric force microscopy (EFM), and magnetic force microscopy (MFM) are the more popular.<sup>8</sup> In 2000, Okabe et al. reported a new method, PFM-AFM, in which topographical images of the surface and images of the adhesion force between the tip and the surface could be recorded simultaneously.<sup>9,10</sup> In our case, such a technique is extremely interesting since it can provide in a single measurement a mapping of the topological and chemical information of the patterned surface with a nanoscale resolution. Basically, the PFM mode is a nonresonant mode designed to allow approach curves to be recorded along the scanning path. It thereby provides the

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: olivier.soppera@uha.fr.

(1) Muir, B. W.; Fairbrother, A.; Gengenbach, T. R.; Rovere, F.; Abdo, M. A.; McLean, K. M.; Hartley, P. G. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 3079–3082.

(2) Nie, Z.; Kumacheva, E. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 277–290.

(3) Boening, H. V. *Fundamental of Plasma Chemistry and Technology*; Technomic Publishing Company, Inc.: Lancaster, PA, 1988, p 75. Yasuda, H. *Plasma Polymerization*; Academic Press: London, 1985.

(4) Roucoules, V.; Ponche, A.; Siffer, F.; Ergurrola, U.; Vallat, M. F. *J. Adhes.* **2007**, *83*, 875–895.

(5) Teare, D. O. H.; Spanos, C.; Ridley, P.; Kinmond, E. J.; Roucoules, V.; Badyal, J. P. S. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4566–4571. Oye, G.; Roucoules, V.; Oates, L. J.; Caameron, A. M.; Cameron, N. R.; Steel, P. G.; Badyal, J. P. S.; Davis, B. G.; Coe, D. M.; Cox, R. A. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 3496–3499.

(6) Yasuda, H.; Matsuzawa, Y. *Plasma Process. Polym.* **2005**, *2*, 507–512.

(7) Soppera, O.; Dirani, A.; Ponche, A.; Roucoules, V. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 395304–395312.

(8) Bhushan, B. In *Handbook of Micro/Nanotribology*; Bhushan, B., Ed.; CRC Press: London, 1999.

(9) Okabe, Y.; Furugori, M.; Tani, Y.; Akiba, U.; Fujihira, M. *Ultramicroscopy* **2000**, *82*, 203–212.

(10) Okabe, Y.; Akiba, U.; Fujihira, M. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *157*, 398–404.

topography of the sample and extends the possibilities of the prevalent contact and intermittent-contact AFM modes to a direct and simple local characterization of adhesion and stiffness.

The PFM principle is therefore very similar to a contact-mode operation, but the vertical motion of the probe avoids the sample or the probe to suffer from damaging shear forces. Moreover, as compared to an intermittent-contact mode that allows elaborated surface analysis, the PFM operation mode represents a powerful tool since it provides a simultaneous characterization of topography, adhesion, and stiffness properties.<sup>11</sup> PFM can be used to study nonhomogeneous surfaces of many different materials such as polymer blends, composite materials, or sticky surfaces.<sup>12</sup> This technique has already been used for analysis of photoinduced modification in polymer or sol–gel-based materials.<sup>13–17</sup> In this paper, we suggest a significant improvement of the methodology consisting of using plasma polymer deposition for AFM tip functionalization. Using this strategy, the chemical interactions between the tip and the surface are more intense and specific.<sup>18</sup>

The first part of this paper is dedicated to demonstrating the interest of the PFM analysis of the polymer surface using the plasma polymer tips. To fully describe the interaction between the functionalized AFM tip and the polymer surface, an analysis of the interaction forces in different environments (air and liquid) was achieved, using surfaces with well-controlled surface chemistry.

The second part was aimed at applying this methodology to plasma polymer surfaces with nanoscale topography and/or chemistry contrast. Using this approach, we demonstrated for the first time that the photonic conditions could be advantageously chosen to finely tune the surface properties at the nanoscale.

## Experimental Section

**Polymer Films Preparation.** The polymer films were prepared starting with maleic anhydride (Prolabo, 99.5% purity). The details of the procedure and the experimental setup can be found in ref 19. In this study, the exposure with propylamine was 1 min to obtain  $\approx 10$  nm imide functionalized plasma polymer thin film. The polymer films were deposited using the same procedure on both silicon wafers and AFM tips. The conditions were chosen to deposit films with a typical thickness of 100 nm.

Silicon wafers were cleaned using a Piranha solution (30% hydrogen peroxide and concentrated sulfuric acid in 30:70 volume ratio) during 1 h at 80 °C. The substrate was then rinsed with ultrapure Milli-Q water (conductivity of 1  $\mu$ S/cm) and dried under nitrogen. To ensure optimum adhesion of the plasma polymer film on silicon substrates, a monolayer of dimethylvinylsilane (Roth Sochiel) was self-assembled on the cleaned silicon wafers before plasma polymer deposition.<sup>18</sup> This was done by soaking the silicon wafer in a millimolar solution of dimethylvinylsilane in

chloroform for 12 h. The wafers were then rinsed in chloroform and dried under nitrogen.

Commercial cantilevers with an integrated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pyramidal tip from Nanosensors with a resonant frequency at 70 kHz were used as received and functionalized by a maleic anhydride pulsed-plasma polymer treatment under the same conditions as for the Si wafers. The functionalized tips were checked by SEM to verify that the radius of curvature was not significantly affected by the plasma deposition, which is important for nanoscale characterizations. The normal spring constant of the cantilevers was evaluated using the method of Hutter and Bechhoefer.<sup>20</sup>

**Laser Nanopatterning.** The surface nanopatterning was achieved by means of DUV interferometric lithography, using a deep-UV source excimer laser (Braggstar 200) provided by Coherent. The sinusoidal light pattern on the sample generated patterns with a phase mask with a period of 300 nm, giving rise to patterns with a period of 150 nm.<sup>21</sup> Typically, the irradiated surface was 8 mm  $\times$  4 mm, with good homogeneity (5% in intensity).

A model surface with acid groups was prepared by irradiating the polymer film with the raw laser beam. After UV irradiation, the polymer film was rinsed vigorously in ultrapurified water to remove low molecular weight residue and dried under air flow.

**Surface Analysis.** All of the samples were systemically characterized before use to ensure a reproducible surface chemistry.

**Contact Angle Measurements.** Contact angle measurements were carried out using a video capture apparatus (Krüss G2) with 2  $\mu$ L of high-purity water drops. Advancing contact angle values were determined by increasing the sessile drop volume. Measurements were made on both sides of the drop and were averaged. A series of five experiments were carried out for each treatment.

**AFM Measurements.** Force measurements were performed on a Picoplus commercial microscope from Molecular Imaging. The PFM drive was provided by an external unit from WITEC Company.

The PFM was used in two different operating modes: In spectroscopic mode (static mode), the AFM tip was displaced in an area of interest, and the PFM signal was recorded. The tip was not scanning the sample surface. In this case, a PC acquisition card was used to record the signal on several cycles. This approach was equivalent to the recording of force curves. Plotting the PFM signal versus the sinusoidal displacement of the z-piezo allowed us to easily rebuild the force curve. An average of 10 approach curves was acquired for different locations to avoid the possibility of sample nonhomogeneity.

In scanning mode, the tip surfed along the surface with a continuous Z-axis sinusoidal modulation. In this case, only pertinent parameters were extracted from the PFM curve at each cycle. The result was the acquisition of the topography, adhesion, and stiffness images.

Measurements were performed both in air at a relative humidity (RH) of  $\sim 30\%$  and in water. The PFM oscillation frequency was 500 Hz in air and decreased to 100 Hz in water because of the higher damping in liquid. The scanning rates were adapted to the PFM oscillation frequency (respectively, 1 and 0.2 Hz in air and in water).

## Results and Discussion

**Photoinduced Surface Chemistry Tuning.** Photoinduced modification of polymer surfaces by photolysis or photografting has demonstrated high interest for the following reasons: It is a fast, solvent-free, and room-temperature process that is compatible with spatial control using photolithographic tools. Figure 1 details the process of preparation of the plasma polymer surfaces

(11) Csete, M.; Kresz, N.; Vass, C.; Kurdi, G.; Heiner, Z.; Deli, M.; Bor, Z.; Marti, O. *Mater. Sci. Eng., C* **2005**, *25*, 813–819.

(12) Csete, M.; Kokavecz, J.; Bor, Z.; Marti, O. *Mater. Sci. Eng., C* **2003**, *23*, 939–944.

(13) Soppera, O.; Feuillade, M.; Croutxé-Barghorn, C.; Carré, C. *Prog. Solid State Chem.* **2005**, *33*, 233–242.

(14) Rezende, C. A.; Lee, L.-T.; Galembeck, F. *Langmuir* **2009**, *25*(17), 9938–9946.

(15) Zhao, C.; Burchardt, M.; Brinkhoff, T.; Beardsley, C.; Simon, M.; Wittstock, G. *Langmuir* **2010**, *26*(11), 8641–8647.

(16) Deng, K.; Winnik, M. A.; Yan, N.; Jiang, Z.; Yaneff, P. V.; Rytz, R. A. *Polymer* **2009**, *50*, 3225–3233.

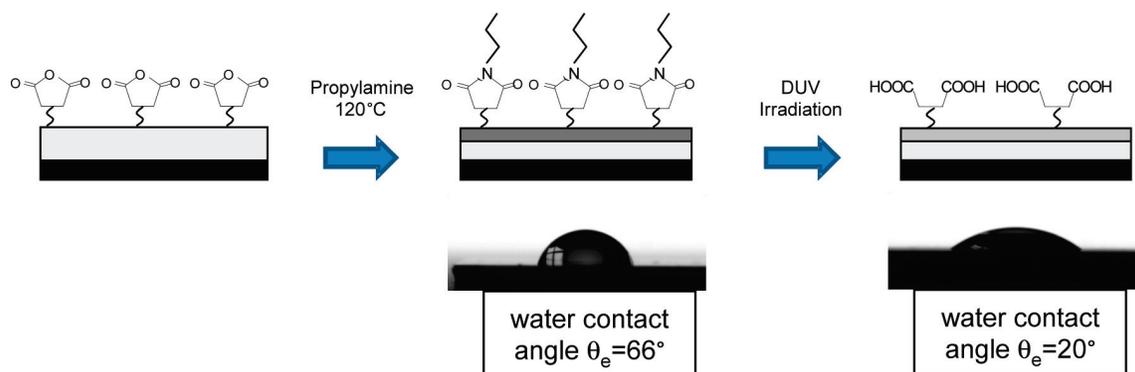
(17) Jradi, S.; Soppera, O.; Lougnot, D. J. *Journal of Microscopy* **2007**, *229*, 151–161.

(18) Geissler, A.; Vallat, M.-F.; Vidal, L.; Voegel, J. C.; Hemmerlé, J.; Schaaf, P.; Roucoules, V. *Langmuir* **2008**, *24*, 4874–4880.

(19) Dirani, A.; Wieder, F.; Roucoules, V.; Airoudj, A.; Soppera, O. *Plasma Process. Polym.* **2010**, *7*, 571–581.

(20) Hunter, J. L.; Bechhoefer, J. *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 1868–1873.

(21) Chochos, C. L.; Ismailova, E.; Brochon, C.; Leclerc, N.; Tiron, R.; Sourd, C.; Bandelier, P.; Foucher, J.; Ridaoui, H.; Dirani, A.; Soppera, O.; Perret, D.; Brault, C.; Serra, Ch. A.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1121–1125.



**Figure 1.** Plasma polymer thin film preparation and surface chemistry characterization.

and the modification of their surface chemistry by DUV irradiation in the typical experimental conditions used in the following. All details concerning the analysis of the material after each step of the procedure can be found elsewhere.<sup>19</sup>

After plasma-assisted deposition, the surface is composed of pending anhydride functions. The reaction with propylamine and after heating at 120 °C allows modification of the surface chemistry by grafting alkyl chains. At this stage of the process, the surface is composed of mixed nonpolar imide terminated alkyl chains and unconverted polar groups (C=O, ...), displaying accordingly a partial wetting contact angle with water equals to 66°.

The DUV irradiation provokes a ring opening of the imide leading to the formation of acid functions at the surface of the polymer film. In consequence, the contact angle significantly decreases to 20°, confirming the hydrophilic character of the irradiated surface.

In the following, to simplify the denomination, the surface after imidization will be called the “imide surface”, and after DUV irradiation, it will be called the “acid surface”, although the surface chemistry is not completely homogeneous. These results are in full agreement with results published before in which X-ray photoelectron spectroscopy was used to probe the photoinduced modification of the surface.<sup>7</sup> They demonstrate undoubtedly that DUV irradiation can be used to increase the hydrophilicity of the polymer surface.

**Surface Force Titration in PFM.** The surfaces presented in the previous section were probed by AFM in PFM using probes functionalized by plasma polymer deposition. The procedure for the tip preparation was the same as for the preparation of polymer films on Si wafers. The advantages of this strategy are as follows: This route allows a guarantee of exactly the same surface chemistry on the tip and the sample to be analyzed; the functionalization procedure is simple since it consists only of introducing the tips mounted on a substrate into the plasma chamber; and the polymer film can be thin and thus no loss in the definition of the topography image was observed, meaning that the radius of curvature of the tip was not significantly increased by the polymer deposition. This is in agreement with results shown in ref 18; the plasma polymer thin film is strongly anchored to the AFM tip, ensuring a stability of the surface chemistry along the scan.

Figure 2 illustrates the PFM signals that were obtained for imide and acid plasma polymer films. As exposed in the previous section, the imide and acid surfaces were obtained, respectively, after aminolysis and DUV irradiation. The tip surface chemistry was imide.

Figure 2a,b corresponds, respectively, to signals obtained in air and in water. The results in air are consistent with those observed in other studies: In Figure 2a, one can observe the typical PFM

signal, exhibiting the snap when the tip approaches the polymer surface, followed by the repulsive part to the maximum force corresponding to the set point chosen by the operator. After the maximum force point, the piezo retracts the tip, and at the end of the retraction, the adhesion peak can be observed. After the adhesion peak, the tip is no longer in interaction with the surface, and the free oscillations of the tip are observed before a new cycle starts. The deflection was converted into forces using Hooke’s law. Interestingly, it can be observed that the adhesion peak is greater for the imide surface than the acid surface. This point will be discussed in detail later, but it demonstrates that the methodology described here can be advantageously used to probe the surface chemistry.

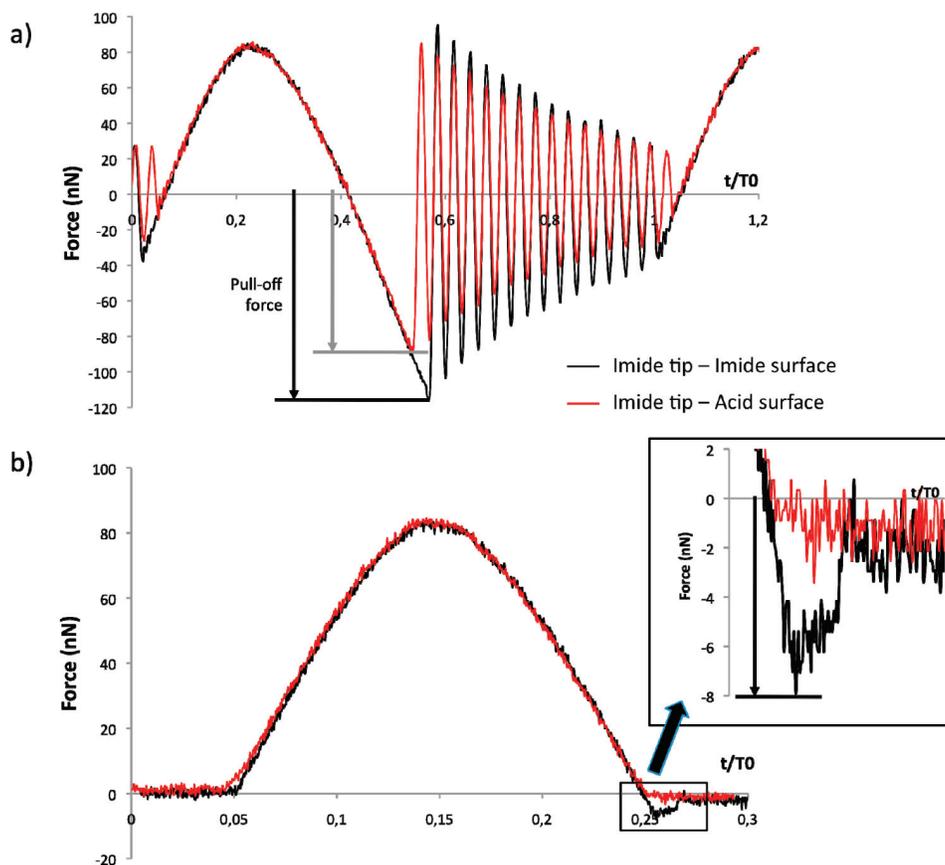
In parallel, adhesion measurements were carried out in liquid (water). The main difference between force measurements in air and water is due to the preeminence of capillarity forces when they are involved. The most obvious effect is a significant decrease of the pull-off forces. Indeed, the capillarity forces are known to be two orders greater than the intermolecular adhesion forces.<sup>22</sup> The second effect noted is a complete damping of the free oscillation after adhesion, due to the presence of the liquid surrounding the AFM tip. For this reason, it was necessary to decrease the PFM frequency down to 100 Hz, to avoid undesired signal modulations.

As an intermediate conclusion, this shows that PFM is well suited for measurements with chemical sensitivity in liquids.<sup>9</sup> Measurements in air are more suitable to optimize the contrast between imide and acid surfaces due to capillarity contribution. On the other side, measurements in water allow suppression of the capillary forces, but the magnitude of the sole intermolecular forces operating in this case is much lower.

A systematic quantification of the forces involved between the surfaces and the tips was carried out, both in air and in water. The pull-off force was evaluated for three different tips and surface chemistries: Nonmodified (bare) Si surface and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> AFM tips were used for reference. They were compared to imide- and acid-modified tips and surfaces. Acid functions were generated from imide surfaces as explained previously by DUV laser irradiation. The results are plotted in Figure 3.

A rapid comparison of the order of magnitude of the forces clearly shows that all forces involved at air are much more important than those obtained during water measurements. As already mentioned, this might be due to the prominent role of capillary forces arising from the presence of a thin water condensation film on the contacting surfaces in air and the subsequent formation of capillary bridges at the interface.

(22) Weisenhorn, A. L.; Hansma, P. K.; Albrecht, T. R.; Quate, C. F. *Appl. Phys. Lett.* **1989**, *54*(26), 2651–2653.



**Figure 2.** Typical PFM signals in air at 30% RH (a) and in water (b) involving imide functionalized tips and acid and imide surfaces. PFM signals are plotted vs time.  $T_0$  is the period used for the PFM vertical excitation of the tip, respectively, 2 and 10 ms for air and water. The pull-off force was schematized. The inset shows a zoom on the pull-off force in water.

In air, the intensity of the pull-off forces is shown in our experiments to vary as follows, according to the tip chemistry:

$$\text{acid} \gg \text{imide} > \text{Si}_3\text{N}_4$$

In addition, the intensity of the pull-off force exhibits, for a given tip, a significant dependence (a 2-fold increase) on the surface chemistry of the contacting substrate. This demonstrates that this method can be used to probe the local surface chemistry of patterned samples. These results are all the more promising as the chemical contrast between irradiated and nonirradiated areas is not so abrupt as illustrated by the variation of the contact angle (from 20 to 66°). Such an observation illustrates the high sensitivity of this technique.

The discussion of the relative magnitude of the “tip/surface” pull-off forces (e.g., adhesion), especially in air, requires consideration of the possible role of water condensation and related capillary bridging force. When it exists, the contribution of this capillary force to the pull-off force is known to be incomparably higher than the intermolecular forces. Instead of assuming as usual the existence of such a condensation film, we here discuss first the surface energetic and experimental conditions for such a condensate to form, depending on the surface chemistry of the “tip/surface” couple. Indeed, at a given vapor supersaturation ratio,  $P_V/P_S \sim \text{RH}$ , where  $P_V$  is the actual vapor pressure,  $P_S$  is the saturation pressure and RH is the relative humidity, the heterogeneous nucleation threshold on a surface depends on its

wettability (e.g., contact angle  $\theta$ ) following<sup>23,24</sup>

$$\Delta G^* = S(\theta)\Delta G^0 \sim S(\theta)(\gamma_{LV}^3/\Delta G_V^3) \quad (1)$$

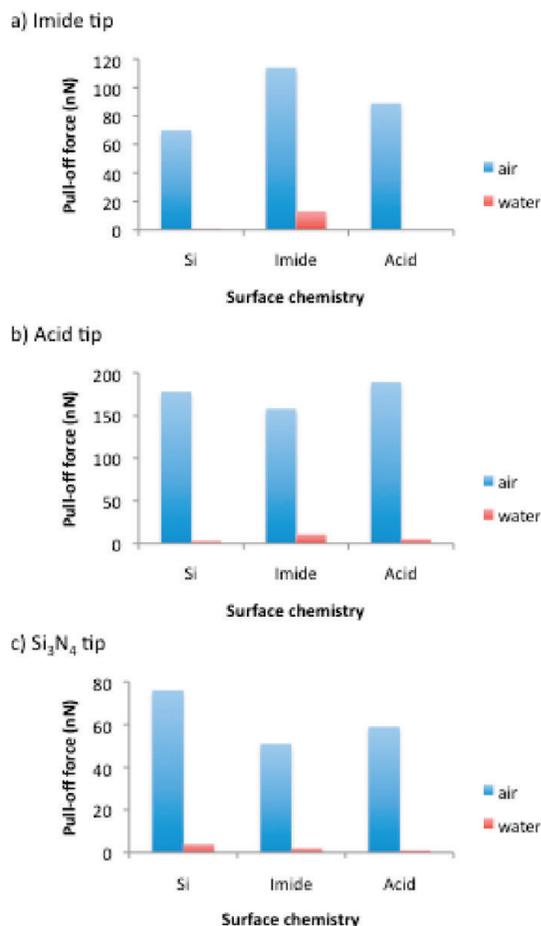
In this equation,  $\Delta G^0$  and  $\Delta G^*$  represent, respectively, the free energy barrier for homogeneous (<sup>0</sup>) and heterogeneous (<sup>\*</sup>) nucleation,  $\Delta G_V$  is the free energy change per unit volume upon vapor-to-liquid condensation,  $\gamma_{LV}$  is the surface tension of the liquid, and

$$S(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2/4 \quad (2)$$

is a prefactor that depends on the wetting of the liquid nucleus on the substrate. The value of this prefactor  $S(\theta)$  is  $20 \times 10^{-2}$  for imide and bare Si surfaces for which  $\theta \sim 65^\circ$ , and  $26 \times 10^{-4}$  for acid surfaces for which  $\theta \sim 20^\circ$ . Because  $\Delta G^0 \sim \gamma_{LV}^3/\Delta G_V^3$  is constant for the different systems under identical operating conditions, the condensation barrier on the acid surface ( $\Delta G_{\text{ACID}}^* \sim 10^{-4}\Delta G^0$ ) is two orders lower than on imide and Si surfaces ( $\Delta G^* \sim 10^{-2}\Delta G^0$ ). Otherwise stated, one can reasonably expect water to condense and grow in the form of a continuous film on the acid surface. On the other hand, if such condensation was to appear on imide and Si surfaces for which  $\Delta G^0$  may be still quite high under the low humidity operating conditions, that is,  $P_V/P_S \approx \text{RH} \approx 30\%$  and  $T = 20^\circ\text{C}$ , this will rather proceed by a dropwise condensation (high  $\theta_c$ ). In addition, it is worth noting that up to the saturation threshold at the

(23) Sakrani, S.; Jie, L. Q.; Wahab, Y. J. *Fund. Sci.* **2005**, *1*(1), 23–33.

(24) Paajanen, M.; Katainen, J.; Pakarinen, O. H.; Foster, A. S.; Lahtinen, J. J. *Coll. Int. Sci.* **2006**, *304*, 518–523.



**Figure 3.** Pull-off forces recorded in PFM between functionalized tips and plasma polymer surfaces in air at 30% RH and water for (a) imide tip, (b) acid tip, and (c) with bare Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

ambient temperature ( $P_V/P_S = 1$ , i.e., 100% RH at 300 K), the critical radius of the nucleus is still about a few hundreds of nanometers.<sup>21</sup> This nucleus size is already much larger than the radius of the tip (few tens of nanometers), making quite improbable a dropwise nucleation on the tips, especially on the imide ones, under the low humidity operating conditions (30% RH, 20 °C). In that hypothesis, the total “tip/substrate” pull-off force can now be estimated from two contributions. These are the van der Waals forces  $F_{vdW} \sim -AR_{tip}/6d^2$ , where  $d$  is the lowest “tip/substrate” separation, and  $A_{S-W-tip}$  the Hamaker constant of the (substrate/water film/tip) interface, and the capillary force  $F_c \approx -2\pi R_{tip}\gamma_w(\cos\theta_S + \cos\theta_{tip})$ , where  $\theta_S$  and  $\theta_{tip}$  are the contact angles on the substrate and on the tip. The latter relation holds at low RH where the meniscus volume and, hence, the radius of the annular water contact line on the tip are small.<sup>25–27</sup>

The relative magnitude and sign of  $A_{S-W-tip}$  are given by the surface energies  $\gamma$  as  $A_{S-W-tip} \sim [(\gamma_S^D)^{1/2} - (\gamma_W^D)^{1/2}][(\gamma_{tip}^D)^{1/2} - (\gamma_W^D)^{1/2}]$ , which gives for all of our interfaces an almost negligible magnitude for vdW forces, although of different signs. For symmetric interfaces,  $A$  is always positive, leading to an attractive vdW force:  $A_{imide-W-imide} > 0$ ,  $A_{acid-W-acid} > 0$ , and  $A_{Si-W-tip} > 0$ . This attractive force adds to the capillary one, which for contact angle reason varies in the following order:  $F_{c(acid-W-acid\ tip)} \gg$

$F_{c(imide-W-imide\ tip)} > F_{c(Si-W-Si_3N_4\ tip)}$ , the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tip being as contaminated as the bare Si substrate. As a result, one expects the adhesion of symmetric interfaces to range as follows, acid-W-acid tip  $\gg$  imide-W-imide tip  $>$  Si-W-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tip, as well observed in Figure 3. Omitting the negligible vdW force across the thin water film, the magnitude of the adhesion for asymmetric interfaces essentially amounts to the capillary force  $F_c$ , which should follow the wetting ( $\cos\theta$ ). Furthermore, a higher wetting leading to a larger coverage and thickness of the condensate on the tip should favor the full embedment of the tip within the meniscus and, hence, a stronger pull-out force. Accordingly, a acid-W-imide tip contact may not be the symmetrical of a imide-W-acid tip contact, and the adhesion in these asymmetric interfaces should be expected to range in the following order, for two nontrivial and representative cases:  $F_{c(imide-W-acid\ tip)} \cong F_{c(Si-W-acid\ tip)} \gg F_{c(acid-W-imide\ tip)}$ . Summarizing the above results for symmetric and asymmetric interfaces, one should expect the following order for the pull-off adhesion in the most representative interfaces involved in this study:  $F_{c(acid-W-acid\ tip)} > F_{c(imide-W-acid\ tip)} \cong F_{c(Si-W-acid\ tip)} > F_{c(imide-W-imide\ tip)} > F_{c(acid-W-imide\ tip)} > F_{c(Si-W-imide\ tip)} \cong F_{c(Si-W-Si_3N_4\ tip)}$ . Our results plotted in Figure 3 follow this prediction well. Globally, the average pull-off force for the acid tip is higher by a factor of 2 (200 nN in average). As expected from the main contributing capillary forces, this tip chemistry favors the growth of water condensation layer, leading to higher pull-off forces, with the highest being that of the symmetrical “acid surface/acid tip” interface. Interestingly, these high pull-off forces observed with the acid tip also have a comparable magnitude for the different substrates (acid, imide, and Si). A very practical implication and consequence of this is that a very low contrast will be obtained when using such functional tip for surface imaging.

For the adhesion in bulk water medium, the attractive capillary force, which can be as large as  $3.0 \times 10^{-7}$  N (e.g., 1–2 orders of magnitude higher than that of tip-sample intermolecular interactions<sup>28</sup>), no longer operates. The overall interaction is now provided by vdW forces, assuming the ionization of the surface groups and the ionic strength of the “bulk” water medium to be negligible (no electrostatic screening interaction). As we discussed above from the Hamaker constants that are of very low magnitude, we naturally expect the pull-off adhesion for these experiments to be equally very low, as shown by our results in Figure 3 (red symbol). Contrary to the free surface configuration, the highest pull-out force in this case was found to be between the imide surfaces. This result is a priori in good agreement with what was expected in these conditions (water environment), the pull-off force involving only intermolecular and structural forces in this case (van der Waals forces, hydrogen bonding, and hydrophobic and hydration forces). For the imide interface, an additional attractive hydrophobic force arising from surface alkyl chains certainly contributes to an increase in the pull-off force of this interface. This observation is in agreement with results reported by Noy et al. who studied the adhesion forces for numerous tip-sample functional groups in a variety of liquids.<sup>29</sup> When the functional surface groups and the liquid are only partially or totally immiscible (e.g., imide-imide in H<sub>2</sub>O), relatively high pull-off forces are observed (12.5–60 nN). When the liquid and functional groups are chemically alike (e.g., acid/acid in water), relatively low attractive forces are observed (0.07 nN), as compared to repulsive forces (hydration for instance). A water condensation film in air leads to the growth of strong adhesive

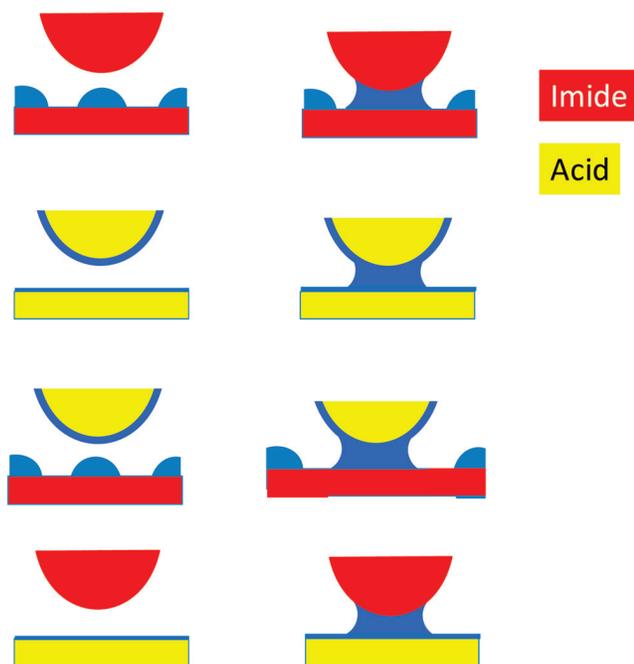
(25) Biggs, S.; Mulvaney, P. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*(11), 8501–8505.

(26) Eastman, T.; Zhu, D. M. *Langmuir* **1996**, *12*, 2859–2862.

(27) Rabinovich, Y. I.; Esayanur, M. S.; Moudgil, B. M. *Langmuir* **2005**, *21*, 10992–10997.

(28) Grigg, D. A.; Russell, P. E.; Griffith, J. E. *J. Vac. Sci. Technol. A* **1992**, *10*(4), 680–683.

(29) Noy, A.; Vezenov, D. V.; Lieber, C. M. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **1997**, *27*, 381–421.



**Figure 4.** Illustration of water condensation and related capillary bridging phenomena during tip/surface forces measurements.

capillary forces between the hydrophilic “tip/surface” contact. In bulk water, the capillary bridge has disappeared, and thus, there is no additional attractive force to compensate that repulsive hydration force and the low vdW attractive force.

All of these phenomena have been schematized in Figure 4. Imide and acid surfaces and tips have been plotted. We schematized the probable spatial distribution of the water condensation film. At the difference of the semi-infinite substrates, the dropwise condensation on the low wetting imide tip is physically improbable at 30% and 20 °C, the critical size of drop nucleus being much larger than the size of the tip. According to the previously exposed concepts, this explains the differences in intensity of pull-off forces due to capillarity forces. In particular, from this scheme, it appears that the maximum capillarity forces will be encountered when a tip covered with acid functions will be used.

**Analysis of Nanopatterned Surfaces.** This methodology was used to probe nanopatterned surfaces prepared by DUV photolithography. Previous works demonstrated that the chosen material, plasma polymer, could be efficiently patterned at the nanoscale. The control of the hydrophilic/hydrophobic properties by DUV irradiation could be easily demonstrated at the macro-scale using contact angle measurement (as illustrated in Figure 1), and the surface corrugation induced by interferometry was investigated by AFM in resonant mode. However, no direct proof of a control of the surface chemistry at the nanoscale could be reported. This point is the aim of the next section.

Figure 5 reports AFM images recorded in PFM mode of the plasma polymer surface for several irradiation times in interferometric configuration. The period of the patterns was chosen to be 150 nm, corresponding thus to a width of 75 nm. The starting surface was an imide-modified polymer. The tip was chosen with imide chemistry, and the measurements were carried out in air. Indeed, as illustrated in the previous section, the contrast in pull-off force is maximum for such chemistry. Moreover, tests with acid tips demonstrated that in air, the attractive forces between the acid tip and the polymer surface are too high for imaging since friction forces results in noisy images.

Doses varying between 0.75 and 3.75 mJ/cm<sup>2</sup> were chosen here to illustrate the modification of the surface topology upon DUV irradiation. The first row of the Figure 5 reports the evolution of the topography with the irradiation dose. As expected, a grating with a period of 150 nm was obtained, and the surface corrugation is increased as the dose was increased from 0.5 to 3.5 nm. A close look at the surface relief shows a surmodulation in the patterns that is due to the contribution of the zeroth order on the interference pattern.<sup>30</sup> This point can be addressed by modifying the optical setup.<sup>19</sup> The second row shows the pull-off force images for the same surface. It has to be emphasized that the PFM mode allows recording of both the topography and the adhesion images in one single scan, ensuring that the two images correspond exactly to the same area of the sample. The topography images are well-defined, demonstrating that the polymer deposition on the AFM tips did not significantly affect the tip geometry.

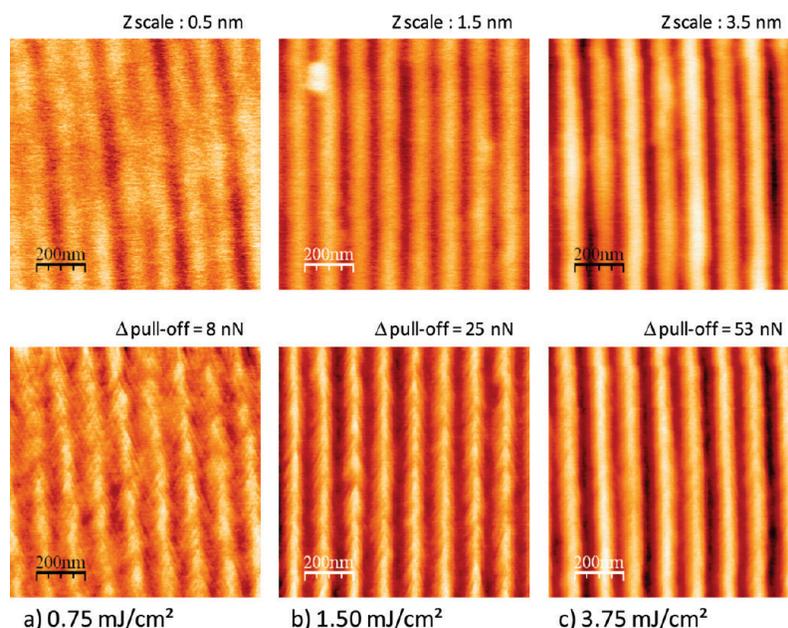
The patterns can be observed in the adhesion image. In all cases, the bright fringes correspond to the parts with higher topography, which is in good agreement with what was expected: A loss of matter is expected in the areas that received the maximum energy within the interference light pattern. In consequence, the grooves should correspond to acid surfaces. For these reasons, the maximum pull-off force is expected for the points with maximum topography (imide–imide interaction at air).

The contrast in pull-off force varies from 8 to 53 nN. This last value corresponds to the maximum contrast that is expected from the data obtained for model surface presented in Figure 3. There is thus a good agreement between data obtained in static mode and during imaging. In addition, the high value of the contrast that was obtained is proof that the polymer remains unaffected in the dark fringes of the irradiation pattern. Moreover, it is to be noticed that for the lower dose (0.75 mJ/cm<sup>2</sup>), almost no relief grating was observed, whereas the grating can be clearly observed in the adhesion image. In this case, the contrast in the adhesion image can definitively be attributed to chemistry contrast, excluding any topographic artifact. The aspect ratio of the nanostructures is indeed low enough to be completely neglected (0.5 nm height as compared to 150 nm period). In addition, it has to be noticed that the capillarity forces that were identified as essentially governing the pull-off forces are not inducing any loss of resolution.

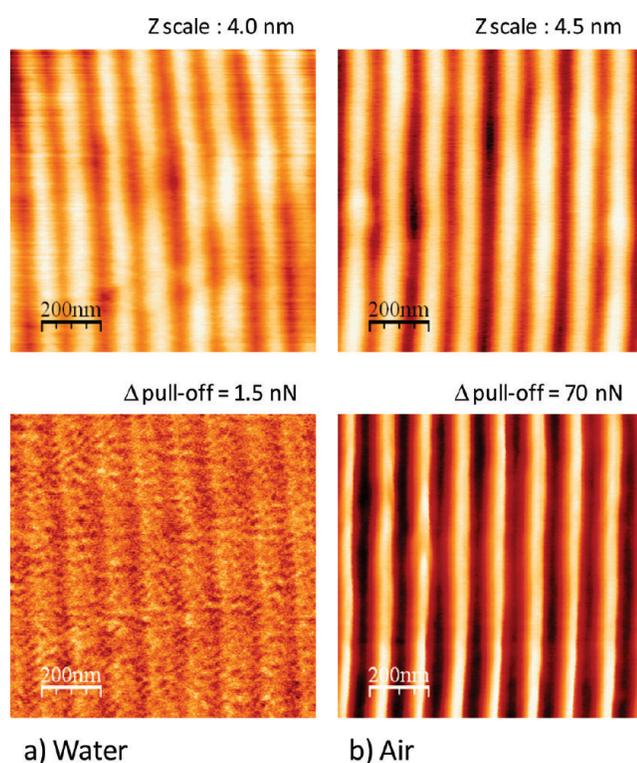
This first set of data demonstrates that PFM can be advantageously used to image the chemistry contrast in plasma polymer films with a nanometre scale resolution. The potential of the PFM for imaging chemical contrast was then evaluated in water. As mentioned previously, one of the main advantages of this method is to eliminate the capillarity component in the pull-off forces that are the predominant forces. The results shown in Figure 6 illustrate the modification of the PFM images (respectively in water and at air) for the same sample.

The comparison of the topographic images demonstrates that images in PFM can be obtained in liquid medium. Indeed, although a slight loss in resolution was observed, the relief amplitude was found to be equivalent in the case of the measurements carried out at air. As expected, the contrast in the adhesion image is much less in the immersion image than in air since the level of interaction is much lower. However, even with a very low contrast, the periodic structure of the polymer can be observed. It has to be noticed that the low contrast in the adhesion image favors the observation of small heterogeneity at the polymer surface that may be attributed to intrinsic chemical

(30) Xiong, Z.; Peng, G. D.; Wu, B.; Chu, P. L. *J. Lightwave Technol.* **1999**, *17* (11), 2361.



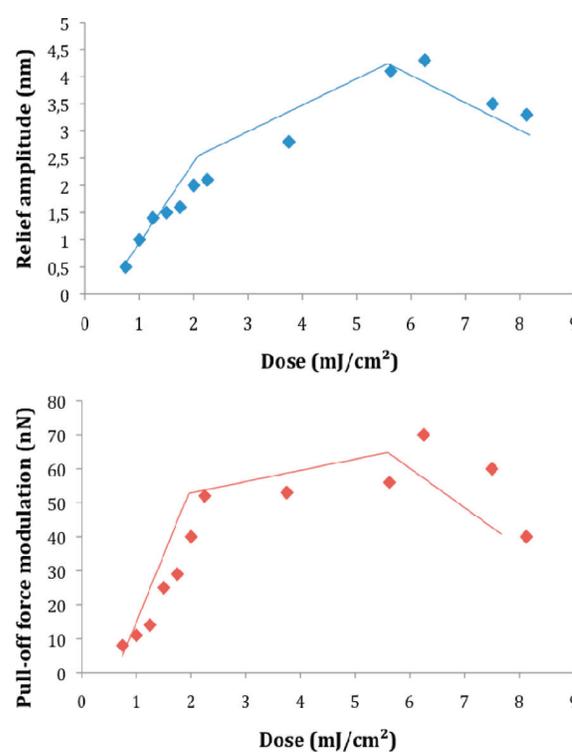
**Figure 5.** PFM images of the imide plasma polymer surface for increasing DUV dose. The period of pattern was 150 nm. An imide terminated tip was used for surface probing at air. First row is the topography image. Last row shows the local pull-off force. Doses of (a) 0.75 mJ/cm<sup>2</sup>, (b) 1.50 mJ/cm<sup>2</sup>, and (c) 3.75 mJ/cm<sup>2</sup> were used.



**Figure 6.** Comparison of AFM images in PFM mode, at air and in water. First row corresponds to the topography image, and second row corresponds to the adhesion image. The same sample was used in both cases (irradiated with 6.25 mJ/cm<sup>2</sup>, 150 nm period grating) and probed with the same imide functionalized tip.

heterogeneities of plasma polymer.<sup>31</sup> The imaging in water appears thus complementary to the measurement in air.

(31) Siffer, F.; Ponche, A.; Fioux, P.; Schultz, J.; Roucoules, V. *Anal. Chim. Acta* **2005**, *539*, 289–299.



**Figure 7.** Evolution of the relief amplitude and pull-off force contrast within the gratings with DUV irradiation.

On the basis of these results, the impact of the DUV irradiation on the surface chemistry modulation was evaluated quantitatively using PFM. Both relief amplitude and chemical contrast (evaluated through the pull-off force contrast) were systematically determined for increasing DUV doses. The results are plotted in Figure 7.

Three regimes can be observed from these graphs, from both relief amplitude and pull-off force: The first regime (from 0 to

2 mJ/cm<sup>2</sup>) corresponds to a first linear evolution of the relief amplitude with the dose. The phase is directly linked to the DUV-induced modification of the material only in the bright fringes of the interference pattern. This observation is corroborated by the concomitant increase of the pull-off force to the maximum value achievable. As already mentioned, this value corresponds to a complete modification of the surface chemistry in the irradiated part with a conservation of the surface chemistry in the dark fringes. Interestingly, a shift in the lower dose was observed in the pull-off response. Such inhibition time corresponds to the time needed to induce a modification of the chemistry at the surface sufficient to be detected with the AFM probe.

For doses comprised between 2 and 6 mJ/cm<sup>2</sup>, a saturation of the photonic response of the material was observed. Concerning the relief amplitude, a slight decrease in the slope was observed, meaning that the writing speed is lower for this layer. Two explanations can be brought to explain this point: The first may be linked to the internal filter due to the absorption of the material that decreases the efficiency of the DUV irradiation for a deep layer. The second aspect is linked to the chemistry modification of the plasma polymer: The conditions used for the imide functionalization were chosen to provide a very low thickness of modified polymer ( $\approx 10$  nm). It was proven in previous works that the unmodified polymer is less reactive than the imide. This second

phase may thus correspond to the photolysis of the unmodified polymer, which would be consistent with a slightly reduced writing speed. The chemical probing is even more sensitive to this aspect: A plateau in the pull-off force contrast was observed, demonstrating that the chemistry of both irradiated and nonirradiated parts remains unchanged during this phase (corresponding, respectively, to acid and imide chemistry).

For doses above 6 mJ/cm<sup>2</sup>, a decrease in relief amplitude and chemical contrast was observed. Such a behavior was attributed to the low contrast within the interference pattern: Indeed, the dark fringes are not perfectly dark, and thus, the photolysis of the polymer also occurs in the dark fringes, which accounts for the loss of contrast in both topography and pull-off forces along the sample surface.

### Conclusion

PFM was used to provide determinant information of both topography and surface chemistry. In particular, PFM was used to demonstrate that the surface chemistry of the plasma polymer could be tuned from hydrophilic to hydrophobic by changing the irradiation parameters. PFM allowed demonstration that the chemistry is controlled down to the nanoscale, providing that the irradiation is not too high to avoid any undesirable photolysis in the dark fringes.

## Opposite Responses of Cells and Bacteria to Micro/Nanopatterned Surfaces Prepared by Pulsed Plasma Polymerization and UV-Irradiation

L. Ploux,<sup>†</sup> K. Anselme,<sup>†</sup> A. Dirani,<sup>‡</sup> A. Ponche,<sup>†</sup> O. Soppera,<sup>‡</sup> and V. Roucoules<sup>\*,†</sup>

<sup>†</sup>*Institut de Sciences des Materiaux de Mulhouse, Université de Haute-Alsace, CNRS - LRC 7228 15, rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex, France, and* <sup>‡</sup>*Département de Photochimie Générale, Université de Haute-Alsace, CNRS - FRE 3252 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France*

Received February 5, 2009. Revised Manuscript Received May 6, 2009

Chemically and topographically patterned surfaces have high potential as model surfaces for studying cell and bacteria responses to surface chemistry and surface topography at a nanoscale level. In this work, we demonstrated the possibility to combine pulsed plasma polymerization and UV-irradiation to obtain topographical patterns and chemical patterns perfectly controlled at microlateral resolution and sub-micrometer depth level. Biological experiments were conducted using human osteoprogenitor cells and *Escherichia coli* K12. Proliferation and orientation of cells and bacteria were analyzed and discussed according to the size and the chemistry of the features. This work showed interesting opposite behavior of bacteria compared to eukaryotic cells, in response to the surface chemistry and to the surface topography. This result may be particularly useful on medical implants. From a methodological point of view, it highlighted the importance of working with versatile and well-characterized surfaces before and after sterilization. It also points out the relevance and the necessity of analyzing eukaryotic cell and bacteria adhesion in parallel way.

### Introduction

While the application of nanotechnology in the electronic and optical engineering fields is well-established, the use of nanostructured materials in other fields such as medicine and biology is really innovative. Biological microelectromechanical systems and associated biomedical nanotechnologies are developing at a rapid pace.<sup>1,2</sup> The most prominent applications are biomolecular and cell analysis,<sup>3,4</sup> microfluidics,<sup>3,5,6</sup> biomedical drug delivery,<sup>7</sup> and medical prostheses.<sup>8,9</sup> Therefore, the understanding of cell–substratum interactions is the key of further developments of these nanotechnologies. Besides, in the biomedical field, eukaryotic cells often have to compete with bacteria for the surface. The serious consequences (bacterial infections resulting in prosthesis removal) of this so-named “race for the surface”<sup>10</sup> justify that cell–substratum interactions should be studied considering both eukaryotic cells and bacteria. Despite the relevance for biomaterials, published studies rarely address cell and bacteria adhesions in parallel way on same substrates.<sup>11–13</sup>

Furthermore, it is well-established that surface chemistry and surface topography at the macro- and microscale have strong

effects on both eukaryotic cells<sup>14,15</sup> and bacteria behavior.<sup>16,17</sup> However, the influence of features at a nanoscale level is much less understood.

Within this framework, chemically and topographically nanopatterned surfaces have high potential as model surfaces. They allow the investigation at a sub-micrometer level of the impact of the features (in terms of organization, amplitude, and chemistry) on both eukaryotic cells and bacteria. Since the balance of chemical and topographical effects is expected to manage cell and bacteria response to the surface, the techniques used to elaborate model surfaces should offer the possibility to vary the surface chemistry in terms of nature and organization of the chemical functions, besides the design of the nanotopographical features.

Many of the techniques used to realize patterned model surfaces suffer obviously from technical constraints and materials requirements (Au, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, ...). The patterns are limited in size and in chemical functionalities. On the contrary, pulsed plasma polymerization is a substrate independent method allowing the deposition of a broad range of polymers that can be largely modified by further surface functionalization.<sup>18–20</sup> These technical facets make pulsed plasma polymerization a particularly useful candidate for the elaboration of model surfaces for biological studies.<sup>21</sup>

\*To whom correspondence should be addressed.

- (1) Huser, T. *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2008**, *12*, 497–504.
- (2) Cole, M. A.; Voelcker, N. H.; Thissen, H.; Griesser, H. J. *Biomaterials*, in press.
- (3) Tanaka, Y.; Sato, K.; Shimizu, T.; Yamato, M.; Okano, T.; Kitamori, T. *Biosens. Bioelectron.* **2007**, *23*, 449–458.
- (4) Rajesh; Ahuja, T.; Kumar, D. *Sens. Actuators, B* **2009**, *136*, 275–286.
- (5) Shiku, H.; Yamakawa, T.; Nashimoto, Y.; Takahashi, Y.; Torisawa, Y.-s.; Yasukawa, T.; Ito-Sasaki, T.; Yokoo, M.; Abe, H.; Kambara, H.; Matsue, T. *Anal. Biochem.* **2009**, *385*, 138–142.
- (6) Hong, J.; Edel, J. B.; deMello, A. J. *Drug Discovery Today*, in press.
- (7) Branco, M. C.; Schneider, J. P. *Acta Biomater.*, in press.
- (8) Ying, J. Y. *Nano Today* **2009**, *4*, 1–2.
- (9) Zhang, L.; Webster, T. J. *Nano Today* **2009**, *4*, 66–80.
- (10) Gristina, A.; Naylor, P.; Myrvik, Q. *Med. Prog. Technol.* **1989**, *14*, 205–224.
- (11) Ramstedt, M.; Ekstrand-Hammarström, B.; Shechukarev, A. V.; Bucht, A.; Osterlund, L.; Welch, M.; Huck, W. T. S. *Biomaterials* **2009**, *30*, 1524–1531.
- (12) Subbiahdoss, G.; Kuijter, R.; Grijpma, D. W.; van der Mei, H. C.; Busscher, H. J. *Acta Biomater.*, in press.
- (13) He, T.; Shi, Z. L.; Fang, N.; Neoh, K. G.; Kang, E. T.; Chan, V. *Biomaterials* **2009**, *30*, 317–326.

- (14) Anselme, K. *Biomaterials* **2000**, *21*, 667–681.
- (15) Liu, X.; Lim, J.; Donahue, H.; Dhurjati, R.; Mastro, A.; Vogler, E. *Biomaterials* **2007**, *28*, 4535–4550.
- (16) Whitehead, K. A.; Verran, J. *Trans. IChemE, Part C: Food Bioprod. Process.* **2006**, *84*, 253–259.
- (17) Ploux, L.; Beckendorff, S.; Nardin, M.; Neunlist, S. *Colloids Surf., B* **2007**, *57*, 174–181.
- (18) Teare, D. O. H.; Schofield, W. C. E.; Roucoules, V.; Badyal, J. P. S. *Langmuir* **2003**, *19*, 2398–2403.
- (19) Roucoules, V.; Fail, C. A.; Schofield, W. C. E.; Teare, D. O. H.; Badyal, J. P. S. *Langmuir* **2005**, *21*, 1412–1415.
- (20) Roucoules, V.; Ponche, A.; Siffer, F.; Ergurrola, U.; Vallat, M. F. *J. Adhes.* **2007**, *83*, 875–895.
- (21) Rossi, F.; Bretagnol, F.; Valsesia, A. *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **2008**, *43*, 277–281.

In order to prevent undesirable bacterial contamination, biomaterials have to be sterilized before coming into contact with biological media, cells, and bacteria. The procedures usually used, such as autoclaving, dry heat, and  $\gamma$ -ray treatments, are likely to highly modify the chemical composition of the surface.<sup>22</sup> In the particular case of plasma polymer layers, damage of plasma-deposited poly(ethylene glycol) PEG films was recently reported with low pressure plasma treatment, but also to a lesser extent with ethylene oxide treatment and  $\gamma$ -ray irradiation.<sup>23</sup>

In this work, we combine pulsed plasma polymerization and UV-irradiation to obtain in a reproducible way (i) topographical patterns and (ii) chemical patterns controlled at micrometer lateral resolution and sub-micrometer depth level. We demonstrate the potential interest of these surfaces as model surfaces for biological application, in particular for cell adhesion and bacterial retention study. In order to validate these surfaces for biology, we examined both eukaryotic cells (human osteoblastic progenitors) and bacteria (*Escherichia coli* K12) behavior on one type of patterned surface. The patterned surface used is composed of a succession of 1.6  $\mu\text{m}$  width and 40 nm depth UV-treated grooves and 1.6  $\mu\text{m}$  width nontreated ridges, on the basis of propylamine functionalized maleic anhydride plasma polymer thin films deposited onto silicon wafers. Cell and bacteria behavior on such nanometric deep UV-patterned surfaces was compared to that on nonpatterned surfaces made of nontreated or UV-treated plasma polymer thin films. Since biological studies were performed on sterilized model surfaces, chemical modifications induced by the sterilization process were investigated for a thorough knowledge of the surface chemistry coming further into contact with cells and bacteria.

## Experimental Section

**Surface Modification. Sample Preparation before Plasma Polymerization.** Silicon wafers were cleaned using a piranha solution (30% hydrogen peroxide and concentrated sulfuric acid in 30:70 volume ratio) during 1 h at 80 °C. The substrate was then rinsed with ultrapurified water and dried under nitrogen. To ensure optimum adhesion of the plasma polymer film on silicon substrates, a monolayer of dimethylvinylsilane (Roth Sochiel, Germany) was self-assembled on the cleaned silicon wafers before plasma polymer deposition.<sup>24</sup> This was done by soaking the silicon wafer in a millimolar solution of dimethylvinylsilane in chloroform during 12 h. The wafers were then rinsed in chloroform and dried under nitrogen.

**Plasma Polymerization.** Maleic anhydride (Prolabo, 99.5% purity) was ground into a fine powder and loaded into a stoppered glass gas delivery tube. Plasma polymerization experiments were carried out in an electrodeless cylindrical glass reactor (6 cm diameter, 680 cm<sup>3</sup> volume, base pressure of  $5 \times 10^{-4}$  mbar, and with a leak rate better than  $1.0 \times 10^{-10}$  kg/s) enclosed in a Faraday cage. The chamber was fitted with a gas inlet, a Pirani pressure gauge, a two-stage rotary pump (Edwards) connected to a liquid nitrogen cold trap, and an externally wound copper coil (4 mm diameter, 5 turns). All joints were grease-free. An L-C matching network (Dressler, VM 1500 W-ICP) was used to match the output impedance of a 13.56 MHz rf power supply (Dressler, Cesar 133) to the partially ionized gas load by minimizing the standing wave ratio of the transmitted power. During electrical pulsing, the pulse shape was monitored with an oscilloscope and the average power  $\langle P \rangle$  delivered to the system was calculated using

the following expression:  $\langle P \rangle = P_p [t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}})]$ , where  $P_p$  is the average continuous wave power output and  $t_{\text{on}} / (t_{\text{on}} + t_{\text{off}})$  is defined as the duty cycle. Prior to each experiment, the reactor was cleaned by scrubbing with detergent, rinsing in propan-2-ol, oven drying, followed by a 30 min high-power (60 W) air plasma treatment. The system was then vented to air, and a silicon wafer was placed into the center of the chamber followed by evacuation back down to base pressure. Subsequently, maleic anhydride vapor was introduced into the reaction chamber at a constant pressure of 0.2 mbar and with a flow rate of approximately  $1.6 \times 10^{-9}$  kg/s. At this stage, the plasma was ignited and run for 30 min. The deposition conditions used correspond to power output = 30 W, pulse on-time = 25  $\mu\text{s}$ , and off-time = 1200  $\mu\text{s}$ . Upon completion of deposition, the rf generator was switched off, and the monomer feed was allowed to continue to flow through the system for a further 1 min prior to evacuation back down to base pressure. Next, the maleic anhydride plasma polymer deposited films (mapp) were reacted with propylamine (Aldrich, 99 + %) during 10 min. This was carried out under vacuum without exposure to air. Upon termination of exposure, the propylamine reservoir was isolated, and the whole apparatus was pumped back down to the system base pressure. Then the methyl functionalized surface (mapp/amide) was removed from the reactor and placed into an oven at 120 °C for 1 h (mapp/imide). Each step of this reaction scheme is shown in Figure 1.

**Plasma Polymer Patterning.** The UV-photolithography approach was chosen, since it allows the generation of patterns on a large area (typically few cm<sup>2</sup>).<sup>25</sup> Patterns in the plasma polymer deposited thin films were generated by UV-irradiation using a medium pressure mercury lamp (Figure 1). Binary mask gratings with fringe spacing from 1 to several hundred micrometers are typically used. Here, a period of 1.6  $\mu\text{m}$  was used for surfaces intended for biological experiments. Besides, 25  $\mu\text{m}$  period masks were used for allowing pattern topography characterization by interferometric microscopy. The masks were maintained in contact with the polymer film to avoid loss of resolution by diffraction. The high density of the polymer network ensured no damage of the film surface due to mask contact. Typically, the intensity was 100 mW/cm<sup>2</sup>. The depth of the patterns could be easily tuned by adapting the irradiation time. After UV-irradiation, the polymer film was rinsed vigorously in ultrapurified water and dried under air flow.

**Surface Sterilization.** Prior to microbiological experiments, samples were sterilized by dry heat at 180 °C for 1 h. This sterilization procedure has been shown to be the most reliable technique for treating self-assembled monolayers without significantly affecting the integrity of the surface.<sup>22</sup> In the present study, this procedure was expected to be also the least destructive sterilization technique. Chemical and physicochemical surface properties of the UV-treated or nontreated maleic anhydride functionalized films were characterized before and after sterilization by X-ray photoelectron spectroscopy analysis, contact angle measurements, and ellipsometry.

**Surface Topography Characterization. Interferometric Microscopy.** The polymer thin layer was observed with a Nikon (Labophot1/A) interference microscope equipped with a Michelson (35) or a Mireau objective (310 and 320). The images were captured with a charge coupled device (CCD) camera (512 3 1024 pixels) and analyzed by using appropriate software.

**Atomic Force Microscopy (AFM) Analysis.** AFM images were realized in resonant mode using a PicoPlus commercial microscope (Molecular Imaging). We used noncontact high frequency silicon tips ( $C = 42$  N/m,  $f_0 = 285$  kHz).

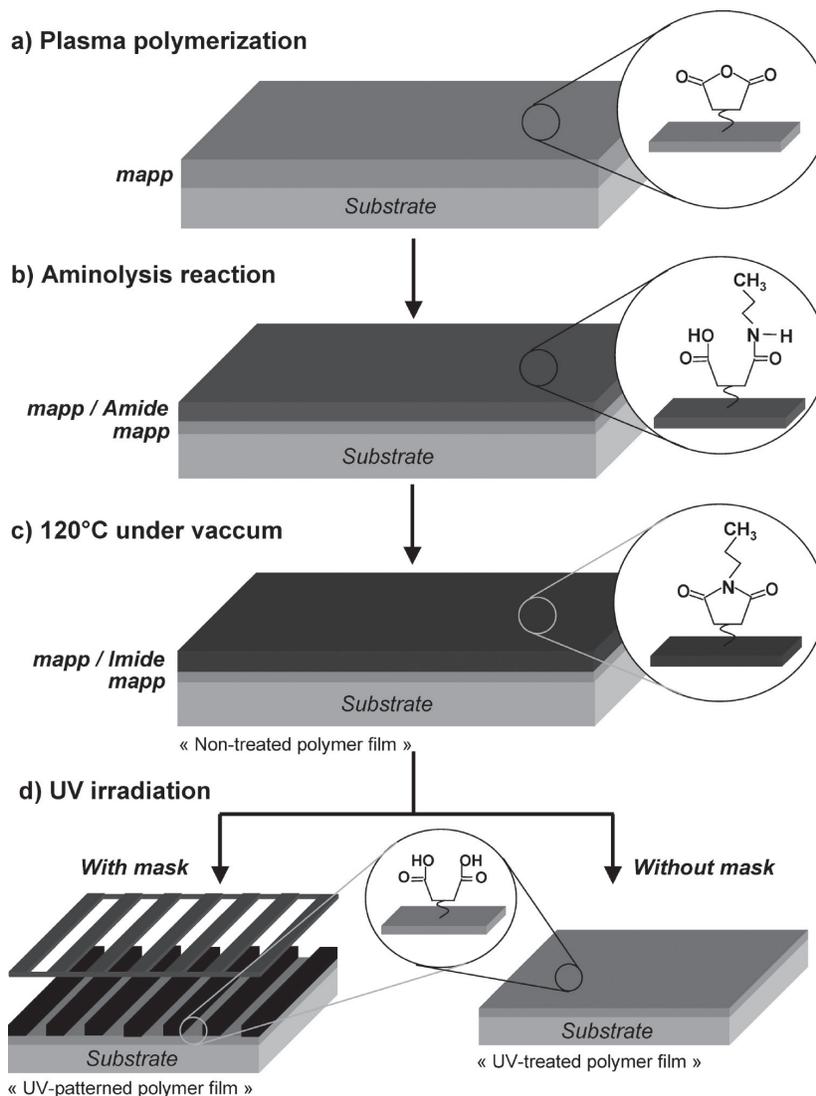
**Surface Chemistry Characterization. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).** XPS spectra were recorded with a gamma SCIENTA SES 200-2 spectrometer equipped with an

(22) Fleith, S.; Ponche, A.; Bareille, R.; Amedee, J.; Nardin, M. *Colloids Surf.*, **2005**, *44*, 15–24.

(23) Brétagnot, F.; Rauscher, H.; Hasiwa, M.; Kylián, O.; Ceccone, G.; Hazell, L.; Paul, A. J.; Lefranc, O.; Rossi, F. *Acta Biomater.* **2008**, *4*, 1745–1751.

(24) Jenkins, A. T. A.; Hu, J.; Wang, Y. Z.; Schiller, S.; Foerch, R.; Knoll, W. *Langmuir* **2000**, *16*, 6381–6384.

(25) Soppera, O.; Croutx-Barghorn, C.; Carre, C. *Appl. Surf. Sci.* **2002**, *186*, 91–94.



**Figure 1.** Pulsed plasma polymer thin film functionalization and UV-patterning.

monochromatized  $K\alpha_{1,2}$  anode (1486.6 eV) and a concentric hemispherical analyzer. Photoemitted electrons were collected at a takeoff angle of  $90^\circ$  from the substrate, with electron detection in the constant analyzer energy mode. The survey spectrum signal was recorded with a pass energy of 500 eV, and for high-resolution areas (C1s, O1s, and N1s) the pass energy was set to 100 eV. Peak fitting was made with mixed Gaussian–Lorentzian (30%) components with equal full width at half-maximum (fwhm) using CasaXPS version 2.3 (Casa Software Ltd., Teignmouth, U.K., www.casaxps.com). Each component was set to the position given in the text according to the work of Beamson and Briggs.<sup>26</sup> The fwhm was constrained to be the same for each component of C1s spectra, and in this case the algorithm converged and gave a value of fwhm between 1.35 and 1.50 for the four types of sample. The surface composition expressed in atom % was determined using integrated peak areas of each component, and the transmission factor of the spectrometer, mean free path, and Scofield sensitivity factors of each atom (C1s, 1.00; O1s, 2.85; and N1s, 1.77) were taken into account.

**Contact Angle Measurement.** Contact angles were measured on a Krüss apparatus. Five deionized and ultrapurified water droplets ( $2 \mu\text{L}$ , pH  $\sim 6$ ) were deposited on the surface, and two

independent measurements were performed on each droplet. Each contact value is thus the average of 10 values.

**Ellipsometry.** Thickness measurements of the plasma polymer thin film deposited on silicon wafer were made by ellipsometry. They were performed on a phase modulation Multiskop from Physik Instrumente (model M-033K001) at 632.8 nm (HeNe laser). The cross section of the laser beam is about  $1 \text{ mm}^2$ . Measurements in air were performed at different positions (at least five) of the samples in order to check the uniformity of the films.

**Bacteria Culture. Microbial Cells.** Experiments were conducted with *Escherichia coli* PHL628 (*E. coli* PHL628) known to be able to produce curli and exocellular polymeric substances (EPS) and to attach to abiotic surfaces.<sup>27</sup> Bacteria were cultivated in a selective M63G medium (pH 6.8) at  $30^\circ\text{C}$ . Prior to each experiment, bacteria were grown for 14 h in fresh medium. This culture was used to inoculate a second preculture (10% vol of first preculture) which was grown for 4 h before inoculating the final culture (10% vol of second preculture).

**Control Substrates.** Glass coverslips (12 mm diameter) were used as substrate control. They were washed in hydrochloric acid/ethanol solution (1:9 in vol) for 20 min. They were then rinsed in

(26) Beamson, G.; Briggs, D. *High Resolution XPS of Organic Polymers*; John Wiley: 1992.

(27) Vidal, O.; Longin, R.; Prigent-Combaret, C.; Dorel, C.; Hooreman, M.; Lejeune, P. *J. Bacteriol.* **1998**, *180*, 2442–2449.

distilled water, once for 20 min and twice for 10 min. Finally, they were dried under nitrogen and sterilized under dry heating at 180 °C for 1 h.

**Retention Experiments.** Bacteria were inoculated on samples with 1.35 mL of fresh bacterial culture (density of  $3 \times 10^3$  bacteria/mL). After sample incubation at 30 °C for 2 and 14 h, the samples were rinsed twice with fresh NaCl solution (9 g/L in water) to eliminate nonadherent bacteria.

For each incubation time, two control substrates (i.e., glass coverslips) and two substrates of each plasma polymer thin film type (i.e., nontreated plasma polymer thin film, UV-treated plasma polymer thin film, and UV-patterned plasma polymer thin film) were analyzed.

**Biofilm Observation and Fluorescence Staining.** Visualization of bacteria was performed by epifluorescence microscopy (Olympus BX51) after bacteria fluorescent staining using Syto9 (Molecular Probes, 1  $\mu$ L/mL of a 5 mM Syto9 stock solution). Biofilms were observed directly in the last rinsing medium using a 15 mm long focal objective (Olympus SLMPL50X/0.45). For each sample, 10 randomly drawn places were considered.

**Analysis of Biofilm Micrographs.** The quantity of adherent bacteria and the angle of orientation were determined on fluorescence micrographs, using Image J 1.34s software (National Institute of Mental Health, Bethesda, MD). The quantity was measured using homemade plug-ins based on the determination of the covered-fraction surface and previously validated by comparison with manual counting. The orientation angle was measured as the arc between the maximum length of the cell and the direction of the pattern.

**Eukaryotic Cell Culture.** *Eukaryotic Cells.* Human osteoprogenitor (HOP) cells at fourth passage were inoculated on samples. HOP cells were prepared as previously described.<sup>28</sup> Cells were cultured in Iscove modified Dulbecco medium +10% fetal bovine serum + penicillin-streptomycin (pH 7.4) at 37 °C in a 24-well plate.

**Adhesion Experiments.** The cells were inoculated on samples with a density of  $1.0 \times 10^4$  cells/cm<sup>2</sup>. After 6 h, 24 h, and 3 days of cell culture, the samples were harvested and fixed in 2% paraformaldehyde.

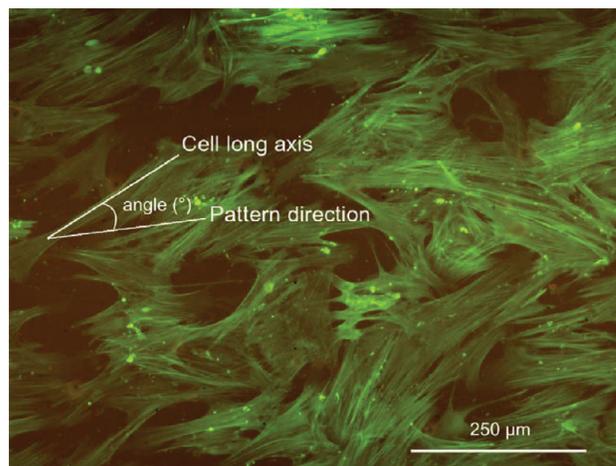
**Fluorescence Staining.** After rinsing, the actin cytoskeleton was labeled with phalloidin-FITC and the nucleus by DAPI. Epifluorescence microscopy (Olympus BX51) was used to perform statistical image analysis and determine the number of cells by counting the nuclei labeled by DAPI and the cellular orientation analyzed on the phalloidin-FITC labeled cells. For each sample, about 20 randomly drawn places were considered.

**Analysis of Micrographs.** The orientation angle of cells was measured as the arc between the maximum length of the cell and the direction of the pattern (Figure 2). The image analysis was done using the Image J 1.34s software. The number of cells after each culture time was obtained from the orientation angle measured and was used for proliferation evaluation.

**Statistical Analysis.** Biological results are expressed in terms of mean values and standard deviations. Significant differences between sample sets were first determined using the classical parametric Student's *t* test. For HOP experiments, statistical results were specified by two-dimensional ANOVA tests (analysis on mean values) and Kolmogorov–Smirnov tests (analysis on data distributions).

## Results and Discussion

Functional solid surfaces were prepared by pulsed plasma polymer deposition of anhydride functionalized films (mapp), followed by a covalent attachment of propylamine (mapp/amide) via the aminolysis reaction and an annealing step for getting



**Figure 2.** Fluorescence micrograph of HOP cells after 24 h incubation time on nanopatterned polymer films.

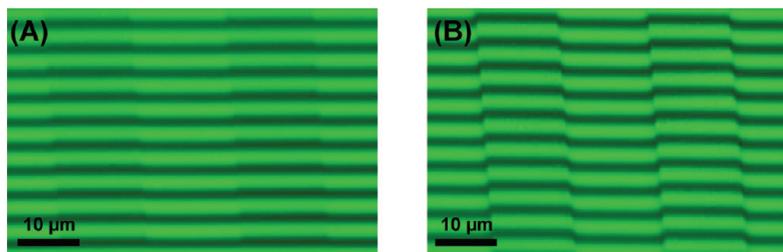
imide-rich polymer surfaces (mapp/imide) (Figure 1). Each step of this reaction scheme has been entirely characterized elsewhere.<sup>29</sup> Then, UV-induced modifications of the plasma deposited polymer layer were advantageously used to generate patterns at the surface of the polymer layer. Exposure of the imide functionalized maleic anhydride plasma polymer surface to UV-irradiation through a photomask gave rise to localized destruction of immobilized nucleophile species (Figure 1, “UV-patterned polymer film”). Subsequent rinsing in pure water removed any remaining molecules from these UV-exposed areas. Finally, functional groups present at the surface and thickness of polymer films should be significantly different on “nontreated polymer film” and “UV-treated polymer film”, resulting in the possibility to create both chemically and topographically patterned surfaces.

**Topographical Characterization of the UV-Patterned Surface.** Figure 3 illustrates the impact of UV-irradiation through a mask on the imide functionalized plasma polymer film before and after development in water. For better visualization, a mask with a period of 25  $\mu$ m was used here. Characterization of the surface topography was carried out using interference microscopy. A flat surface is characterized by parallel fringes. The bending of the fringes is thus a direct visualization of the surface topography. A shift of one fringe corresponds to a height of  $\lambda/2$  (where  $\lambda$  is the wavelength of observation, here 273 nm). Before development, the UV-printed pattern can hardly be distinguished, which means that almost no relief is present in the film (Figure 3A). Figure 3B shows the surface of the same polymer film after development in water. The periodic surface modulation clearly appears. A height of 50 nm was measured. The valleys correspond to the irradiated parts (transparent parts of the UV-mask). The fabrication of the grooves corresponds to the photolysis of the imide groups. Rinsing allows removal of short molecule residues due to the photoassisted reaction.

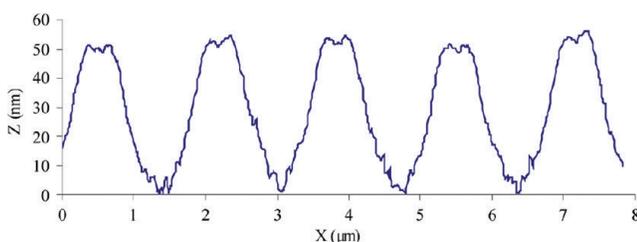
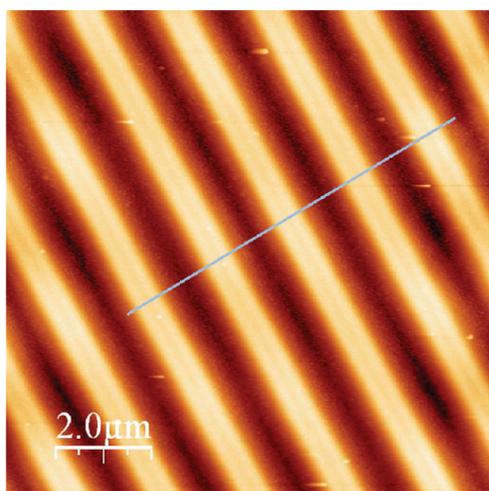
For smaller periods, the surface topography was characterized by AFM imaging. Figure 4 depicts the typical grating obtained with the 1.6  $\mu$ m period mask. The periodic surface modulation measured on samples was consistent with the 1.6  $\mu$ m period of the mask. A groove depth of around 50 nm was measured, confirmed by the thickness measurements on nontreated and UV-treated polymer films (Table 1). Such surfaces, consisting of 1.6  $\mu$ m

(28) Anselme, K.; Broux, O.; Noel, B.; Bouxin, B.; Bascoulergue, G.; Dudermeil, A.-F.; Bianchi, F.; Jeanfils, J.; Hardouin, P. *Tissue Eng.* **2002**, *8*, 941–953.

(29) Soppera, O.; Ponche, A.; Dirani, A.; Roucoules, V. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 5304–5313.



**Figure 3.** Visualization by interference microscopy of UV-patterning of plasma polymer before (A) and after (B) development in water. For better visualization, a 25  $\mu\text{m}$  period mask was used for this sample.



**Figure 4.** AFM picture of a 1.6  $\mu\text{m}$  period grating and 30 min irradiation.

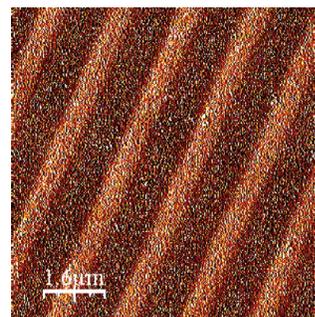
period modulation and 50 nm depth grooves, were used for biological experiments.

Finally, for both periods, the patterns were well imprinted in the polymer. The contact printing configuration limited the effects of diffraction, and microscale periods could be achieved. These two examples (25 and 1.6  $\mu\text{m}$  periods) illustrate the versatility of the process, since the fringe spacing and the structure of the pattern can be adjusted by designing UV-masks. Moreover, the relief amplitude can be easily tuned by adjusting the photonic parameters (see Figure 1 in the Supporting Information). Interestingly, the relief modulation varies almost linearly from 0 to 30 min of irradiation. The relief amplitude obtained after 30 min irradiation is 50 nm, which is 50% of the initial thickness of the film (i.e., 105 nm). Irradiation for 30 min corresponds to a maximum value of the relief modulation. For longer irradiation times, the relief modulation decreases probably due to parasite irradiation in dark areas due to diffraction by the edge of the grating or induction of other reactions such as cross-linking.

**Chemical Characterization of the Nontreated and UV-Treated Areas.** The process of UV-irradiation through a mask used to achieved topographical surface patterning allows also

**Table 1. Summary of the Thickness, Contact Angle Measurements, and Surface Atomic Compositions of the Polymer Films: Nontreated and UV-Treated Polymer Films, with and without Dry Heat Sterilization**

plasma polymer thin film		XPS analysis			contact angle ( $^{\circ}$ )	thickness (nm)
		carbon (%)	oxygen (%)	nitrogen (%)		
non-sterilized	non-treated	72.8	20.5	6.7	66	105
	UV-treated	66.7	29.5	3.8	25	47
dry heat sterilized	non-treated	74.7	20.2	5.1	71	89
	UV-treated	72.8	24.2	3.0	78	33



**Figure 5.** AFM phase image of the 1.6  $\mu\text{m}$  period grating.

control of the surface chemistry at the micro- (groove width) and nanoscale (groove depth). Figure 5 illustrates the AFM response in tapping mode (phase image) of such substrates. It shows interestingly a contrast between the irradiated and nonirradiated zones of the plasma polymer surface. Such contrast was explained by the UV-induced modification that provokes a change in chemistry of the polymer surface. This assessment was examined by XPS and contact angle measurements of samples before and after irradiation.

Chemical composition of nonirradiated and irradiated plasma polymer layers was determined by collecting XPS spectra on nontreated and UV-treated polymer surfaces (see Figures 2–4 in the Supporting Information). Before UV-irradiation, the C(1s) envelope revealed seven types of carbon functionalities (Table 2): hydrocarbon ( $-\text{CH}_x$  at 285.0 eV), carbon in  $\alpha$  position of anhydride/carboxylic acid/esters groups ( $-\text{C}-\text{C}(\text{O})=\text{O}$  at 285.5 eV), carbon bonded to nitrogen ( $-\text{C}-\text{N}$  at 285.9 eV), carbon singly bonded to oxygen ( $-\text{C}-\text{O}$  at 286.6 eV), carbon doubly bonded to oxygen ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}/-\text{C}=\text{O}$  at 287.8 eV), imide and amide groups ( $\text{O}=\text{C}-\text{N}(\text{R})-\text{C}=\text{O}/-\text{N}-\text{C}=\text{O}$  at 288.5 eV),

**Table 2. Types of Functionalities in C(1s), N(1s), and O(1s) Envelopes in XPS Analysis: Quantification for Nontreated and UV-Treated Samples**

assignment	position (eV)	quantification (atom %)			
		nontreated	UV-treated	nontreated/sterilized	UV-treated/sterilized
$-\text{CH}_x$	285.0	53.8	36.2	55.2	47.8
$-\text{C}-\text{C}(=\text{O})=\text{O}$	285.5	7.6	17.5	8.4	14.6
$-\text{C}-\text{N}$	285.9	12.4		10.1	0.4
$-\text{C}-\text{O}$	286.6	6.5	15.4	7.0	14.7
$\text{O}-\text{C}-\text{O}/\text{C}=\text{O}$	287.8	7.3	10.2	6.7	7.9
imide/ $-\text{N}-\text{C}=\text{O}$	288.5	4.8	3.2	4.2	0.1
$\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}/\text{RO}-\text{C}=\text{O}/\text{HO}-\text{C}=\text{O}$	289.0	7.6	17.5	8.4	14.6
$\text{O}=\text{C}$	532.1	67.1	67.6	69.8	63.5
$\text{O}-\text{C}$	533.4	32.9	32.4	30.2	36.5
$-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ (imide/amide)	400.2	97.8	91.0	96.9	100
$-\text{N}-\text{H}_2/-\text{N}-\text{H}_3^+$	402.0	2.2	9.0	3.1	

and anhydride/carboxylic acid/ester groups ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}/\text{RO}-\text{C}=\text{O}/\text{HO}-\text{C}=\text{O}$  at 289.0 eV). The N(1s) spectrum (Table 2) showed two types of nitrogen functionalities, mainly at 400.2 eV corresponding to imide and amide groups, but also at 402.0 eV corresponding to some few amine groups present on the polymer chains in  $\text{NH}_2$  and  $\text{NH}_3^+$  forms. The presence of imide/amide or anhydride/carboxylic acid/ester groups was also confirmed by the presence of two peaks in the high-resolution spectra of the O(1s), corresponding to oxygen doubly bonded to carbon ( $-\text{C}=\text{O}$ ) at 532.1 eV and oxygen singly bonded to carbon ( $-\text{C}-\text{O}-$ ) at 533.4 eV. In these conditions, that is, without UV-irradiation, contact angle measurements with water were  $66^\circ$  (Table 1), in accordance with the surface covering by imide groups.<sup>30</sup>

As expected, UV-irradiation clearly influences changes in the surface chemistry. In accordance with oxidative properties of UV-irradiation, these modifications were indicated by a decrease in water contact angle value (Table 1). XPS analysis showed an increase in the total amount of oxygen, with an O/C ratio increasing from 0.28 to 0.44. More specifically, the nitrogen concentration at the plasma polymer surface decreased from 6.7% to 3.8% (Table 1), while components associated with anhydride, carboxylic acid, and esters (289.0 and 285.5 eV) clearly increased after UV-irradiation (Table 2). These modifications indicated the oxidation of the imide/amide groups, due to scission reactions caused by the highly oxidative species (ozone, atomic oxygen, hydroxyl radicals) generated by UV-light. Consequently, some imide/amide groups (288.5 and 400.2 eV) disappeared and were probably oxidized into ester groups (289.0 eV) and other oxy-carbonaceous species (287.8 eV). Nitrogen was still present in the polymer after UV-irradiation, likely under amide form. These groups were under primary form, since  $-\text{C}-\text{N}$  groups (285.9 eV) disappeared completely after irradiation.

**Characterization of Surface Chemistry after Sterilization.** In the present study, the dry heat sterilization procedure (180 °C for 1 h) was used to sterilize samples prior to biological experiments. Since even weak chemical modifications of the surface could result in varying cell and bacteria responses, the effect of the dry heat procedure on the plasma polymer properties was investigated prior to biological experiments.

Chemical composition, water contact angles, and film thickness were determined on sterilized nontreated and sterilized UV-treated polymer surfaces.

One of the main results of these analysis is the difference in the thickness values before and after sterilization (Table 1). The values dropped from 89 nm in the case of nontreated sample to 33 nm in the case of UV-treated sample. These changes could be explained by some relaxation phenomena in the plasma polymer

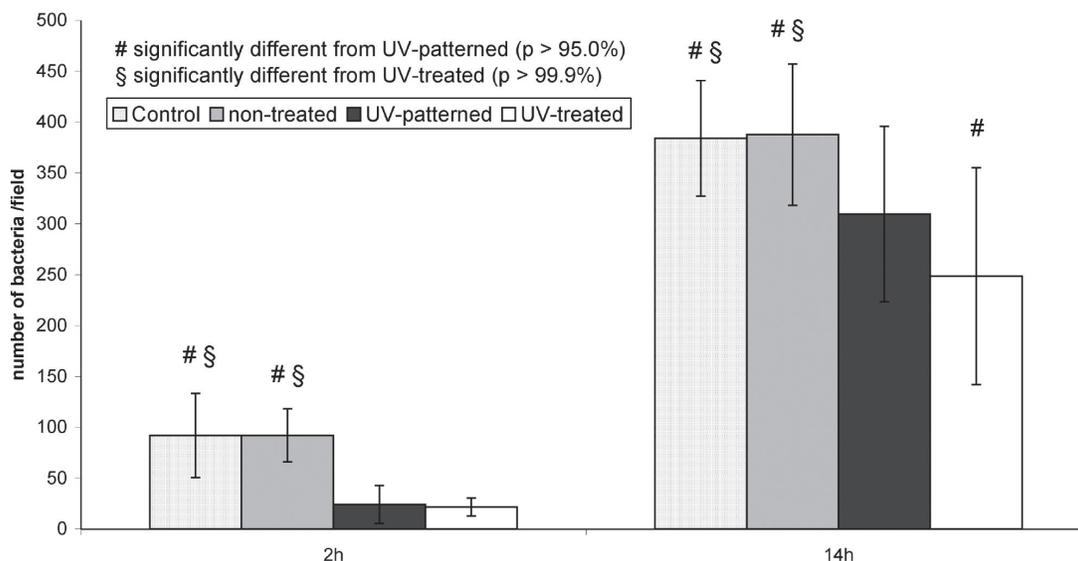
thin films. This point is under investigation and will be studied in a future paper. Furthermore, the impact of the sterilization on the surface chemistry was very different on nonirradiated and irradiated polymers. Contact angle values and surface composition were not affected by the sterilization process in the case of nonirradiated surfaces (Table 1). High-resolution XPS spectra of C(1s), O(1s), and N(1s) components (see the Supporting Information) did not show any significant differences, confirming the preservation of the initial chemical surface properties after sterilization (Table 2). However, the sterilization process readily underwent changes in the contact angle values and XPS results in the case of UV-irradiated plasma polymer thin films. In particular, the decomposition of the C(1s) peak in XPS spectra after sterilization showed a decrease in intensity of all components except for the  $-\text{CH}_x$  one. Contact angle values (Table 1) also increased strongly after sterilization, confirming changes in the surface energy of the plasma polymer. Such phenomena have been also recently observed by Chu et al.<sup>31</sup> on imide plasma polymer thin films. Further rinsing of the sterilized irradiated surfaces in different solvents did not significantly modify the contact angle measurements (data not shown). According to these observations, we assume that the orientation of the polymeric chains present at the surface could be modified by the treatment, resulting in the exposition of different functional groups depending on whether the polymer films are sterilized (heated). This hypothesis is now under investigation.

Finally, surfaces used for biological adhesion studies were the polymer film surfaces obtained after sterilization. Biological fluids and objects came therefore into contact with surfaces or areas (in the case of UV-patterned surfaces), presenting differences in chemical composition but similar contact angle values ( $71^\circ$  and  $78^\circ$  for nontreated and UV-treated polymers respectively). In addition, we demonstrated that nontreated films predominantly exposed  $-\text{CH}_3$  terminated imide groups while UV-treated film surfaces showed mostly carboxylic acid groups. Carboxylic acid groups are functions sensitive to pH (and are predominantly in carboxylate form at pH 6.8 and pH 7.4 which corresponds to the biological experiment conditions in this study), while  $\text{CH}_3$  terminated imide groups are not. The difference in surface charge has to be taken into account in the next part of the discussion.

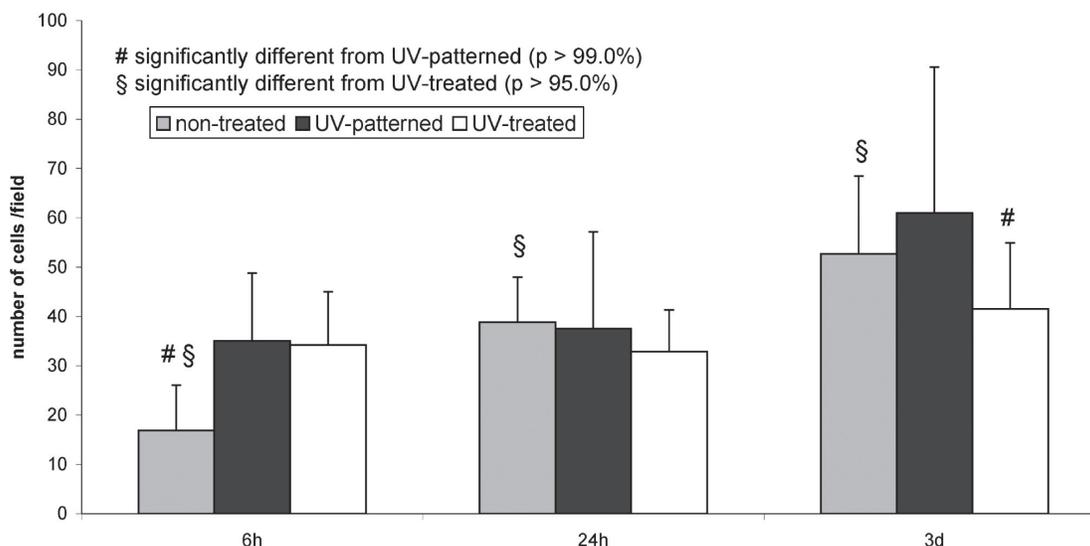
**Bacterial Retention and HOP Cell Adhesion.** The biological adhesion study was done with both bacterial and eukaryotic cells, whose responses to surface properties are rarely considered for the same substrates. The main argument for investigating bacterial retention and eukaryotic cell adhesion in the same study is obviously that they are both involved in biomaterials

(30) Teare, D. O. H.; Schofield, W. C. E.; Garrod, R. P.; Badyal, J. P. S. *Langmuir* **2005**, *21*, 10818–10824.

(31) Chu, L.-Q.; Zou, X.-N.; Knoll, W.; Förch, R. *Surf. Coat. Technol.* **2008**, *202*, 2047–2051.



**Figure 6.** Number of adherent *Escherichia coli* PHL628 per fluorescence micrograph after 2 h (A) and 14 h (B) incubation times.



**Figure 7.** Proliferation of HOP cells on the different surfaces.

applications with moreover opposite impacts on health. Furthermore, bacteria and eukaryotic cells exhibit differences but also similarities in the properties known to be involved in biological adhesion to surfaces (e.g., differences in size and in membrane plasticity, similarities in filopod- and pili-like membrane structures). Comparing bacteria and eukaryotic cell responses may therefore allow one to better understand the role of the various cellular features in the biological adhesion to surface.

Bacteria and eukaryotic cells were both cultivated on nanometric deep UV-patterned polymer films as well as on nontreated and UV-treated films. Eukaryotic cell cultures were incubated from 6 h to 3 days in order to follow the evolution of cell proliferation and morphology. Bacteria were not cultivated longer than 14 h, since even so-old biofilms already have multilayer structures which prevent observation of bacteria orientation.

**Bacteria and Eukaryotic Cell Proliferation.** Bacteria and eukaryotic cells showed very different behaviors, in terms of cell number present on the surfaces after incubation. Figure 6 shows that bacteria number increased with time whatever the surfaces used. This number was similar between nontreated polymer films and glass-control surfaces. However, after 14 h of incubation, the

bacteria number was significantly lower on UV-treated surfaces ( $p < 0.001$ ). It was halfway between nontreated and UV-treated surfaces in the case of UV-patterned surfaces with significant differences ( $p < 0.001$  between nontreated and UV-patterned surfaces and  $p < 0.05$  between UV-treated and UV-patterned surfaces). After 2 h of incubation, similar trends were observed. Since the wetting results (with the pH of liquid probe being  $\sim 6$ ) observed on nontreated and UV-treated surfaces were closed, these different behaviors are mostly due to new charged functional groups appearing after exposition to UV-light. Thanks to the negatively charged outer surface of bacteria at pH 6.8,<sup>32</sup> electrostatic repulsions between bacteria and the negatively charged UV-treated polymer surface (surfaces rich in  $-C(=O)-O^-$  groups at physiological pH in aqueous media<sup>33</sup>) could prevent bacteria adhesion onto the surface.<sup>33,34</sup> The bacteria number

(32) Poortinga, A. T.; Bos, R.; Norde, W.; Busscher, H. J. *Surf. Sci. Rep.* **2002**, *47*, 1–32.

(33) Geissler, A.; Vallat, M.-F.; Vidal, L.; Voegel, J.; Hemmerlé, J.; Schaaf, P.; Roucoules, V. *Langmuir* **2008**, *24*, 4874–4880.

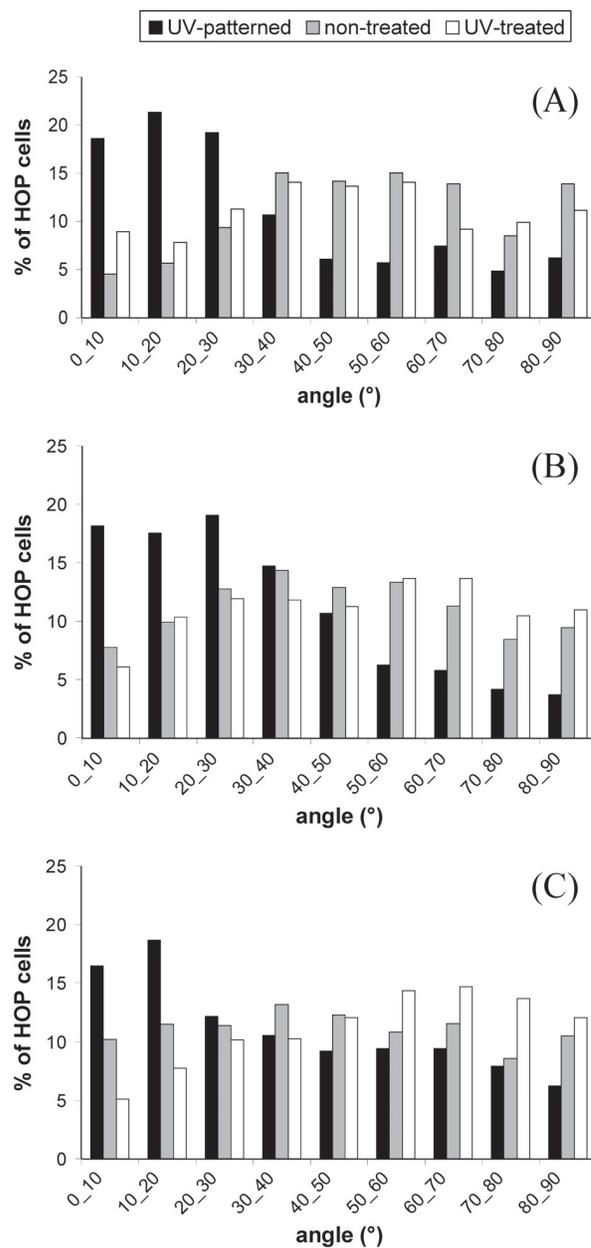
(34) Gottenbos, B.; Grijpma, D. W.; van der Mei, H. C.; Feijen, J.; Busscher, H. J. *J. Antimicrob. Chemother.* **2001**, *48*, 7–13.

increases with the negatively charged groups surface coverage (UV-treated surfaces > UV-patterned surfaces > nontreated surface rich in  $-\text{CH}_x$  terminated imide groups).

In the case of HOP cell growth, experimental results showed that adherent HOP cells presented a normal morphology at each incubation time. An example of a fluorescence micrograph is depicted in Figure 2. The cell number (Figure 7) was higher on UV-treated and UV-patterned surfaces compared to the nontreated ones at short incubation times. However, the cell number increased with time differently according to the substrate, leading to statistically higher cell numbers on UV-patterned and nontreated substrates at 3 days incubation time. A significant higher adhesion on nontreated substrates compared to UV-treated ones was also observed for 24 h incubation time. The statistical significance of these differences were confirmed by Kolmogorov–Smirnov tests ( $p < 0.01$ ), while ANOVA2 tests highlighted influences of both surface treatment (chemistry and/or topography) and incubation time ( $p < 0.001$ ) with an interaction of the two parameters ( $p < 0.01$ ) (see Tables 1 and 2 in the Supporting Information for experimental and critical test parameters). At a short time of adhesion (6 h), the difference may be attributed to the difference in surface charge, since negatively charged surfaces may be able to favor the formation of a conditioning layer to the surface, composed of organic and inorganic components adsorbed from the culture medium.<sup>35</sup> This conditioning film may act positively on the HOP cell adhesion and induce higher adhesion on negatively charged surfaces than on neutral surfaces. At longer incubation times, changes (conformation and nature of the biomolecules) in the conditioning film may be at the origin of the observed opposite response of HOP cells.

UV-patterned and UV-treated surfaces were similarly colonized by cells at 6 h, while UV-patterned and nontreated surfaces showed equivalent cell proliferation at 3 days incubation time. Thus, cell proliferation on UV-patterned surfaces seemed to be similar at each incubation time to those measured on the most favorable surfaces (i.e.,  $\text{CH}_x$ -terminated imide layer). This suggests that HOP cells were able to ignore surface areas with unfavorable chemistry but to adhere and proliferate only using the favorable surface areas. This question will be specifically investigated by further specific experimental and statistical studies.

**Bacteria and Eukaryotic Cell Orientation.** Very different behaviors between bacterial and eukaryotic cells were observed concerning orientation of cells on the surfaces. HOP cell orientation was detected soon after 6 h of adhesion on UV-patterned surfaces, with an orientation angle of less than  $30^\circ$  (compared to the orientation of grooves) (Figure 8A). On nonpatterned surfaces, however, no particular orientation was observed attesting the role of the chemical and/or topographical patterns in the orientation response (Figure 8). However, it can be asserted that the cell orientation was only due to the topographical patterning, since HOP cell orientation remained at long incubation times while HOP response to surface chemistry varied with incubation times. This result is in agreement with several published works that already demonstrated the ability of eukaryotic cells to sense and respond to nanotopographic surface features.<sup>36,37</sup> In the case of bacteria, cells were homogeneously and similarly distributed for all the surfaces, whatever the incubation time. They did not align with the grooves of UV-patterned surfaces, as illustrated in



**Figure 8.** Orientation of HOP cells on nanopatterned polymer films after 6 h (A), 24 h (B), and 3 days (C) incubation times. Directions were measured referring to horizontal and groove directions for nonpatterned surfaces and patterned substrates, respectively.

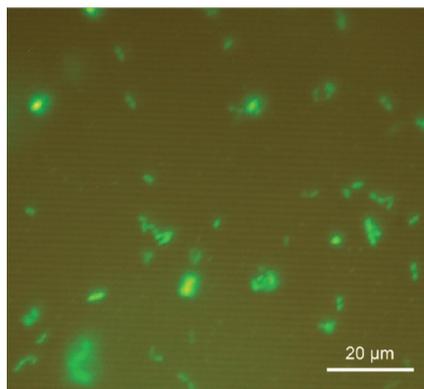
Figure 9 and confirmed by orientation measurements presented in Figure 10. These results suggest the inability of *E. coli* to sense or respond to the nanotopography, which could be explained by the small depth associated with the sharpness of the grooves. Such effects were studied by Edwards and Rutenberg.<sup>38</sup> They theoretically demonstrated that the bacteria attachment in and on surface features may be the result of an energetic balance between the cost of elastic energy used by the bacteria when distorting to increase the cell–surface contact area and the winning of binding energy related to this contact area. In the present study, the small depth and the sharpness of the grooves may have prevented energetically favorable cell–surface binding. The very small plasticity of the bacteria membrane compared to those of

(35) Ohgaki, M.; Kizuki, T.; Katsura, M.; Yamashita, K. *J. Biomed. Mater. Res.* **2001**, *57*, 366–373.

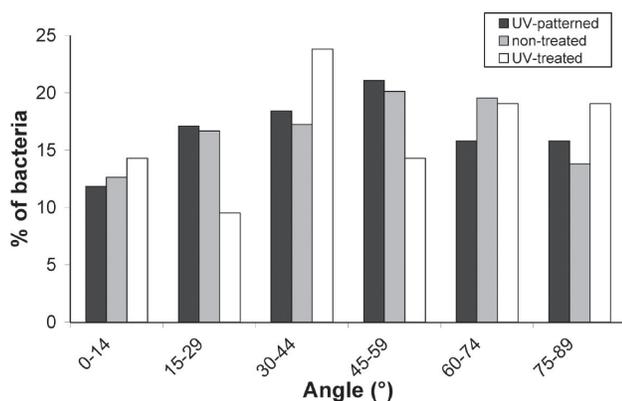
(36) Curtis, A.; Wilkinson, C. *Biochem. Soc. Symp.* **1999**, *65*, 15–26.

(37) Dalby, M. J.; Gadegaard, N.; Curtis, A. S. G.; Oreffo, R. O. C. *Curr. Stem Cell Res. Ther.* **2007**, *2*, 129–138.

(38) Edwards, K. J.; Rutenberg, A. D. *Chem. Geol.* **2001**, *180*, 19–32.



**Figure 9.** Fluorescence micrograph of *Escherichia coli* PHL628 colonization obtained after 4 h incubation time on nanopatterned polymer films.



**Figure 10.** Orientation of bacteria on nanopatterned polymer films after 2 h incubation time. Directions were measured referring to horizontal and groove directions for nonpatterned surfaces and patterned substrates, respectively.

eukaryotic cells may explain the difference observed in their ability to sense the present topographical features. It must be noted that, until now, neither the ability nor the inability of bacteria to sense topographical features was demonstrated indisputably at the sub-micrometric scale, even if some rare published studies already addressed this topic. A recent study of Diaz et al.<sup>39</sup> concluded on the alignment of bacteria with 750 nm wide and 120 nm deep grooves. However, the experimental method used in this work (observation in air of air-dried bacteria/surface samples) did not allow to us distinguish between the biological response to topography and a physicochemical dewetting effect. Wiencek and Fletcher<sup>40</sup> concluded also that the differences in bacterial adhesion they observed between their various surfaces were due to the nanotopography. However, they pointed out that low surface chemistry differences were existing between the substrates they used. These differences could have induced or enhanced variations in the bacterial adhesion. In the case of the present study, the lack of *E. coli* orientation cannot only be attributed to the bacteria

(39) Diaz, C.; Schilardi, P. L.; Salvarezza, R. C.; Fernandez Lorenzo, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 11206–11210.

(40) Wiencek, K. M.; Fletcher, M. *Biofouling* **1997**, *11*, 293–311.

inability to respond to topography, since bacteria differently reacted to nontreated and UV-treated surface chemistry. The *E. coli* response may rather result from the combination of two contradictory effects: (i) the prevention of bacterial adhesion due to the unfavorable surface chemistry ( $-C(=O)O^-$ ) of irradiated grooves and (ii) an eventual favorable influence of the topographical patterns. The use of different topographically patterned surfaces with homogeneous chemistry, elaborated with a similar process, should allow one to settle between these various hypotheses.

## Conclusion

By this work, we first demonstrated the possibility to combine pulsed plasma polymerization and UV-irradiation for elaborating model surfaces, perfectly controlled in term of surface chemistry and nano/microtopography. In particular, chemical modifications resulting from the UV-irradiation used for the surface nanopatterning were entirely characterized, as well as the sterilization-induced changes in nontreated and UV-treated polymer films chemistries. This work highlighted the decisive impact of the sterilization process on the final surface chemistry. This last step induced important modifications in the physicochemical properties of the UV-treated polymer films.

Concerning the biological results, this study confirmed the difficulty of decoupling the role of the various factors involved in bacteria and cell adhesion (chemistry and topography of the surface, adsorption of biomolecules, cell-type-specific response), and highlighted the importance of working with versatile and well-characterized surfaces. The nanometric deep UV-patterned polymer surfaces used in this paper represent therefore a rare and very interesting tool for addressing this critical and difficult topic in biological adhesion.

More specifically, this work showed interesting opposite behavior of bacteria compared to HOP cells, on the three types of surfaces. This result may be particularly useful for medical implants. From a methodological point of view, it points out the relevance and the necessity of analyzing eukaryotic cell and bacteria adhesion in parallel way. The opposite response was obtained by using patterned surfaces made of an appropriate combination of surface topography and chemistry. We demonstrated that high cell proliferation can be maintained whatever the incubation time by using chemical patterns. This was achieved by taking advantage of the different short and long time cell responses induced by nontreated and UV-treated polymer films. The large adjustment possibilities offered by the surface elaboration technique used here should allow now to realize specific model surfaces for specifying the best conditions for simultaneous cell adhesion promotion and bacterial prevention.

**Supporting Information Available:** Plot of relief amplitude versus UV-exposure time, high-resolution C(1s), N(1s), and O(1s) XPS spectra for nonirradiated and UV-irradiated polymer films, and tables including experimental and critical parameters for ANOVA2 and Kolmogorov–Smirnov tests for eukaryotic cell proliferation experiments. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

## Chapitre V

# **Application à la nanostructuration de copolymères à blocs par auto- assemblage dirigé**

## I. Introduction

L'intérêt de l'approche interférométrique présentée jusqu'ici est de pouvoir générer des nanostructures sur des surfaces relativement importantes (typiquement le  $\text{cm}^2$ ) par un procédé rapide. Les structures obtenues sont d'excellente qualité, tout comme leur rugosité de bord. De telles surfaces nanostructurées trouvent leurs applications en optique, biologie et stockage d'information. Toutefois, le recours à une méthode optique prévoit une limite en résolution directement reliée à la longueur d'onde utilisée.

Comme présentée dans le chapitre I, l'approche auto-assemblage permet de s'affranchir des limites liées aux paramètres optiques et de nombreux exemples ont montré la possibilité d'obtenir des organisations pour des atomes, des nanoparticules métalliques, des polymères, ou des copolymères à bloc [1]. Toutefois, ces techniques restent très limitées à cause de l'impossibilité de contrôler finement la répartition d'objets sur de grandes surfaces.

Parmi les objets susceptibles de s'auto-organiser, les copolymères à blocs sont une catégorie particulièrement intéressante. [2,3,4] Quand ils sont utilisés sous forme de films minces, dans des conditions bien particulières, ces matériaux voient apparaître à leur surface des nanostructures très régulières correspondant aux deux chimies de chacun des blocs. L'intérêt de cette approche réside dans la nature chimique des nano-domaines ainsi définis, de sa grande flexibilité et de la possibilité d'obtenir des nano-objets organisés par des techniques relativement simple (spin-coating de films minces et recuits).

Comme évoqué précédemment, la principale limitation d'une telle approche est due à la difficulté de contrôler les phénomènes d'auto-organisation sur de grandes distances et surtout d'obtenir un agencement bien défini des nano-domaines.

C'est cette raison qui nous a poussé à développer une nouvelle méthode de nanofabrication hybride qui s'appuie sur cette configuration de photolithographie interférométrique 193 nm en la combinant à une technique d'auto-assemblage basée sur des couches minces de copolymères à blocs. La convergence de techniques bottom-up et top-down permet de repousser les dimensions ultimes des objets fabriqués, ouvrant de nouvelles perspectives tant sur le plan fondamental qu'appliqué.

Ce chapitre présente tout d'abord rapidement la nature de ces matériaux innovants. Ensuite, les expériences préliminaires permettant de définir les conditions pour obtenir une démixtion contrôlée et reproductible des films minces sont exposées. Une nouvelle fois, l'AFM apparaît comme la méthode de référence pour obtenir des informations structurales sur le matériau à

l'échelle nanométrique. Tous ces résultats sont utilisés pour démontrer la possibilité d'obtenir des nanostructures de copolymère à blocs parfaitement alignés, sur des relativement grandes distances. Les paramètres pour obtenir un alignement optimal sont définis et commentés.

## II. Les copolymères à blocs

### II.1 Introduction

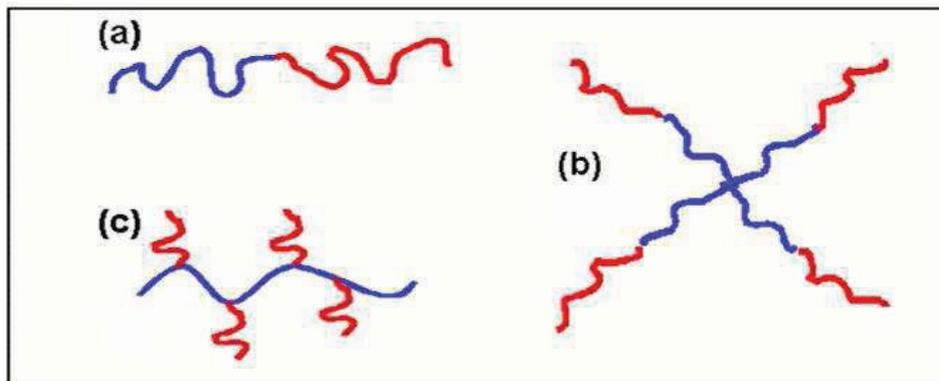


Figure V. 1 : Exemples architecturaux de copolymères diblocs : (a) copolymère linéaire dibloc, (b) copolymère en étoile à quatre bras et (c) copolymère greffé.

Les copolymères à blocs (BCP) sont une classe particulière de polymère parmi la grande famille de la matière molle. Ces derniers peuvent être simplement considérés comme étant composés par au minimum deux fragments de polymères de nature chimique différente reliés entre eux par un point de jonction de type liaison covalente. Bien qu'il existe une grande diversité architecturale de BCP, parmi lesquelles on peut citer l'architecture linéaire, greffée ou bien en étoile (voir Figure V. 1) nous avons choisi de limiter notre étude au cas simple d'un copolymère linéaire comprenant deux blocs A et B que l'on note de façon conventionnelle P(A-b-B).

Les copolymères ont attiré et attirent toujours l'attention des scientifiques depuis la synthèse des premiers copolymères à blocs [5]. Ils présentent des propriétés particulières du fait de leurs multifonctionnalités chimiques. Une propriété particulièrement intéressante est leur capacité de s'auto-assembler pour donner des structures nanométriques, à la fois en solution, en masse et sous la forme de films minces. Beaucoup de travaux théoriques et expérimentaux

ont été dédiés à l'étude de copolymères et leurs caractéristiques physiques, chimiques, et surtout leur spécificité de s'auto-assembler [6,7].

La structure chimique particulière des copolymères à blocs entraîne l'incompatibilité des différents blocs. Cet effet d'incompatibilité offre plusieurs morphologies spécifiques, nouvelles et originales aux copolymères à blocs, ainsi que des propriétés physiques et mécaniques qui ont amené à de nombreuses applications technologiques [8]. Les aspects thermodynamiques qui sont à l'origine de ces phénomènes sont présentés dans les paragraphes suivants.

## **II.2 Thermodynamique et séparation de phase**

### **II.2.1 Origine de la séparation de phase dans les copolymères**

La physique de l'auto-assemblage dans des matériaux confinés peut être étudiée en utilisant des copolymères à blocs modèles [9]. Le grand intérêt de ces matériaux réside dans les grandes applications, comme la fabrication de dispositifs de stockage de données à haute densité [10], fabrication de nanostructures pour les semiconducteurs [11,12] ou la préparation des filtres ou des membranes ultrafines [13].

Dans les films minces, les nano-domaines formés par des copolymères à blocs symétriques peuvent être orientés parallèlement ou perpendiculairement au substrat. De nombreux arrangements de nano-domaines sont possibles, selon les énergies de surface des blocs et des substrats, et si le film du copolymère est confiné d'un seul ou de deux cotés [14].

Le comportement d'auto-organisation des chaînes de BCP sous forme de nano-domaines est gouverné par la répulsion mutuelle des blocs, de composition chimique différente. Il est possible de montrer que la taille des nano-domaines est régie par la minimisation de l'énergie libre du système qui doit tenir compte de deux termes d'énergie d'origine différente, traduisant des phénomènes antagonistes : la minimisation de l'enthalpie libre force le système à générer des nano-domaines dont la taille est la plus grande possible tandis que la minimisation de l'entropie du système passe par la formation de nano-domaines de taille minimale. Le système va finalement se stabiliser dans un état qui permet un compromis optimal de ces deux paramètres.

On peut se rendre compte des phénomènes à l'origine de la formation des nano-domaines grâce à la connaissance des conditions pour lesquelles l'enthalpie libre de mélange,  $\Delta G_m$  du

système est minimale. Comme pour les mélanges de polymère, l'interaction répulsive entre, les différents monomères, conduit les chaînes diblocs à réduire les hétérocontacts en se séparant sous forme de phases distinctes de plus en plus volumineuses. Sur le plan thermodynamique, ce processus est paramétré par l'enthalpie de mélange,  $\Delta H_m$ , des deux blocs A et B. Toutefois, à la différence des mélanges simples de polymères, la tendance à minimiser les hétérocontacts des chaînes de P(A-b-B) s'accompagne d'une perte d'entropie de ces dernières qui s'oppose à la macroséparation de phase. En diminuant la surface de l'interface AB, la croissance continue des phases provoque le confinement des points de jonction liant les deux blocs dans une région interfaciale réduite.

Cette perte d'entropie notée  $\Delta S_{m,int}$  est le premier facteur responsable de la diminution de l'entropie dans le système. L'accroissement des phases entraîne également une diminution de la densité de chaînes en leur cœur qui ne peut être compensée que par un étirement de ces dernières. La diminution de l'entropie configurationnelle,  $\Delta S_{m,conf}$  que provoque cet étirement constitue le cas où les termes de natures entropiques  $\Delta S_{m,int}$  et  $\Delta S_{m,conf}$  ne parviennent pas à contrebalancer l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$ , l'énergie de mélange est positive. Ceci est favorable à la démixtion des deux blocs A et B

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_{m,int} - T \Delta S_{m,conf} > 0$$

L'enthalpie de mélange,  $\Delta H_m$ , est proportionnelle au paramètre de Flory-Huggins,  $\chi_{AB}$ . Ce dernier traduit la variation d'énergie qu'impliquerait l'interaction dipolaire entre deux segments A et B de nature chimique différente et s'écrit, en considérant seules les forces de Van Der Waals, de la façon suivante :

$$\chi_{AB} = \frac{1}{K_b T} \left[ \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right]$$

Avec  $K_b$  la constante de Boltzmann,  $\epsilon_{AA}$  et  $\epsilon_{BB}$  les énergies d'interaction dipolaire respectives des segments A et B entre eux et  $\epsilon_{AB}$  l'énergie d'interaction dipolaire entre les segments A et B.

L'entropie de mélange, est inversement proportionnelle au degré de polymérisation des chaînes N définie comme :

$$N = N_A + N_B$$

où  $N_A$  et  $N_B$  sont, respectivement, les degrés de polymérisation des blocs A et B. Le produit  $(\chi_{AB} \cdot N)$  exprime l'incompatibilité des blocs, et est d'autant plus marqué que  $(\chi_{AB} \cdot N)$  est élevé.

### II.2.2 Diagramme de phase

Les morphologies pouvant être prises par les nano-domaines dépendent fortement de la fraction volumique du bloc minoritaire,  $f$ , et du paramètre d'incompatibilité  $(\chi_{AB} \cdot N)$ . En effet, la formation des nano-domaines ne peut s'établir dans le film que lorsque  $(\chi_{AB} \cdot N) > 10,5$  [6]. Lorsque cette condition est atteinte, la morphologie prise par les nano-domaines est guidée par une minimisation de l'énergie du système qui dépend fortement de  $f$ .

Sur la Figure V. 2 sont représentées l'ensemble des morphologies pouvant être prises par les nano-domaines. Pour une fraction volumique  $f$  inférieure à 0,12 les blocs minoritaires s'auto-assemblent sous forme de domaines sphériques organisés dans un réseau cubique à faces centrées dont la matrice est constituée du bloc majoritaire. Lorsque la fraction volumique est comprise entre 0,12 et 0,33, les blocs minoritaires prennent la forme de domaines cylindriques organisés dans un réseau hexagonal. Une alternance de lamelles se forme pour une fraction volumique entre 0,35 et 0,50 tandis qu'une phase bicontinue est attendue pour  $f$  proche de 0,34.

Le but poursuivi dans ce projet est de favoriser la formation de cylindres. La valeur de la fraction volumique  $f$  intéressante sera donc comprise entre 0,12 et 0,33.

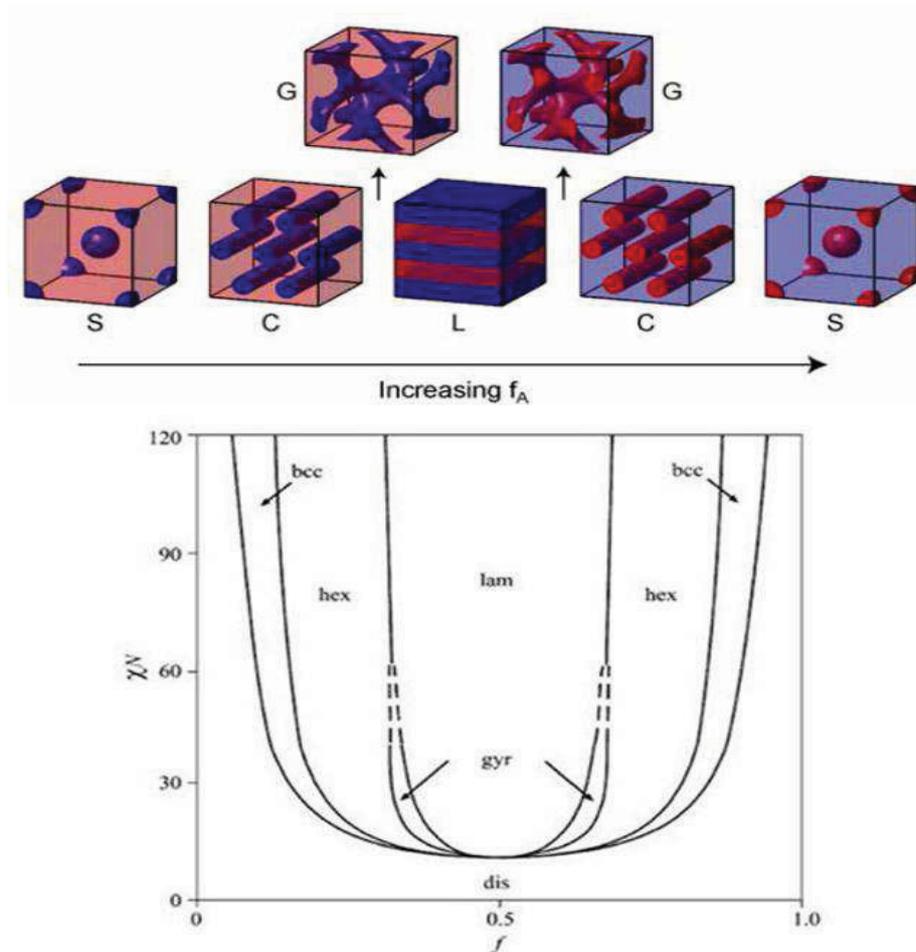


Figure V. 2 : Diagramme de phase d'un copolymère à blocs calculé théoriquement selon la théorie "self consistent field" et montrant les différentes régions de stabilité des phases désordonnées (dis), lamellaire, (lam), gyroïd (gyr), hexagonale (hex), et cubique-centré (bcc) [6].

### III. Auto-organisation de copolymères à blocs sous forme de films minces

Il a été rapporté que modifier chimiquement ou topographiquement [15] la surface du substrat [16] peut donner des nanostructures orientées dans des films minces de copolymères à blocs. Ces observations montrent une très forte tendance des copolymères à blocs à s'auto-assembler en respectant l'interaction avec le substrat.

Les effets de champ de la surface sont équilibrés avec les contraintes physiques dues à l'épaisseur du film en cas de films minces, et peuvent résulter en orientations et morphologies différentes selon l'épaisseur du film [17].

Dans cette étude, une structuration du substrat par photolithographie interférométrique dans le Deep-UV (193 nm) est d'abord réalisée. Un transfert des nanostructures par un procédé de

lift-off permet ensuite d'obtenir des motifs en négatif, en or. Ces motifs sont alors utilisés pour observer, étudier et optimiser l'orientation des blocs du copolymère [18].

Le but de ce travail est l'obtention de nano-domaines cylindriques parallèles au substrat, correspondant à chacun des deux blocs. On a vu dans le paragraphe précédent les paramètres importants qui concernent la constitution du copolymère.

L'obtention de structures cylindriques est une première condition. La deuxième condition, illustrée par la Figure V. 3 explique comment doit être choisie l'épaisseur du film mince pour qu'apparaisse, à la surface libre, une alternance des deux blocs.

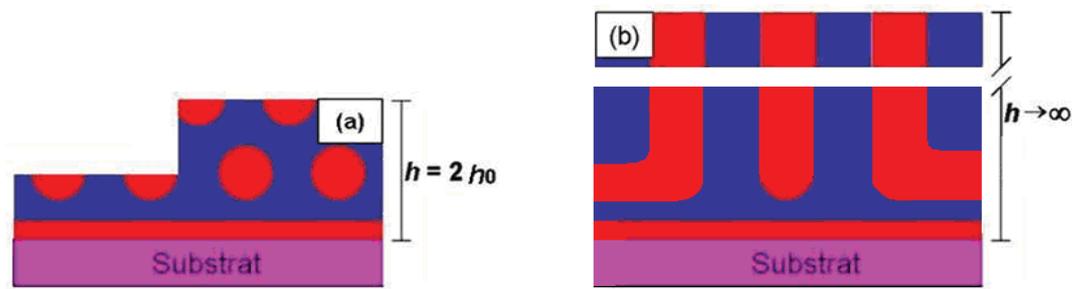


Figure V. 3 : Représentations schématiques de films de BCP présentant des nano-domaines cylindriques orientés (a) parallèles et (b) perpendiculaires au substrat. Dans le cas (a), seule une monocouche de cylindres est tolérée,  $h = h_0$ . Pour le film présentant un réseau hexagonal de cylindres verticaux aucune limitation d'épaisseur n'est envisagée.

L'épaisseur du film doit correspondre à l'épaisseur de la couche du bloc ayant la plus grande affinité pour le substrat, de celle du bloc continu et de la moitié du rayon du cylindre. [19] Ce cas correspond à un substrat présentant une affinité particulière pour l'un des deux blocs. Dans notre cas, les substrats sont des plaques de silicium (100). Ces substrats présentent donc un caractère hydrophile et par rapport à un système P(S-b-MMA), on peut s'attendre à une plus grande affinité avec le bloc PMMA.

Ce paramètre a été étudié expérimentalement. Les résultats sont exposés dans le chapitre expérimental. Il est important de noter que ce critère d'épaisseur doit être suivi de façon extrêmement rigoureuse.

## IV. Partie expérimentale

### IV.1 Préparation des films minces de copolymères

#### IV.1.1 Solution de copolymère

Les chaînes de copolymère utilisées dans notre étude sont des chaînes diblocs de poly(styrène-b-méthacrylate) (P(S-b-MMA)) ayant un indice de polymolécularité ( $I_p$ ) de 1,09 et une masse molaire moyenne de 43500 g/mol pour le bloc de PS et de 21000 g/mol pour le bloc de PMMA. Ces matériaux sont disponibles commercialement (Polymer Source Inc.) et ont été préparés par polymérisation anionique vivante.

Les chaînes de P(S-b-MMA) ont été dissoutes dans le toluène afin d'obtenir une solution de copolymère diblocs avec une concentration de 6 mg/mL.

#### IV.1.2 Dépôt

Les films de copolymère sont préparés par spin-coating : après avoir déposé une goutte de solution sur le substrat de silicium, la tournette permet d'étaler uniformément le film par centrifugation et d'évaporer le solvant. La viscosité de la solution, la vitesse de rotation, l'accélération et le temps sont réglés pour obtenir une couche fine et homogène sur toute la surface, d'épaisseur désirée. La Figure V. 4 illustre l'influence de la vitesse de rotation sur l'épaisseur du film polymère, mesurée par ellipsométrie. On montre ainsi comment l'épaisseur peut être finement ajustée à travers ce paramètre.

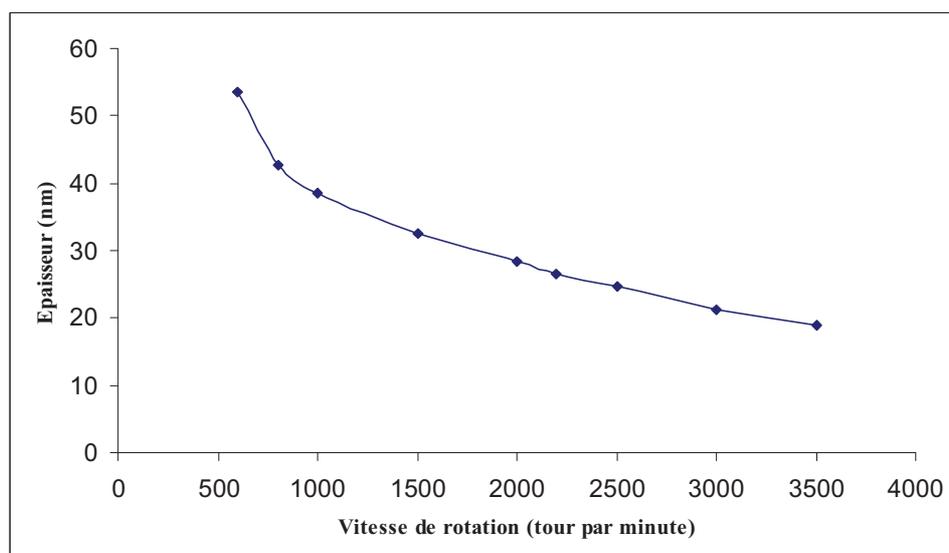


Figure V. 4 : Variation de l'épaisseur du film en fonction de la vitesse de rotation (épaisseur évaluée par ellipsométrie).

### IV.1.3 Contrôle de l'épaisseur par ellipsométrie

La mesure de l'épaisseur des films de P(S-b-MMA) a été faite par ellipsométrie. La Figure V. 5 présente le modèle utilisé pour décrire les échantillons ainsi qu'une courbe brute qu'il convient de modéliser pour déterminer l'épaisseur. La courbe de modélisation est également représentée sur la Figure V. 5.b. L'excellent accord entre les deux courbes valide la méthode.

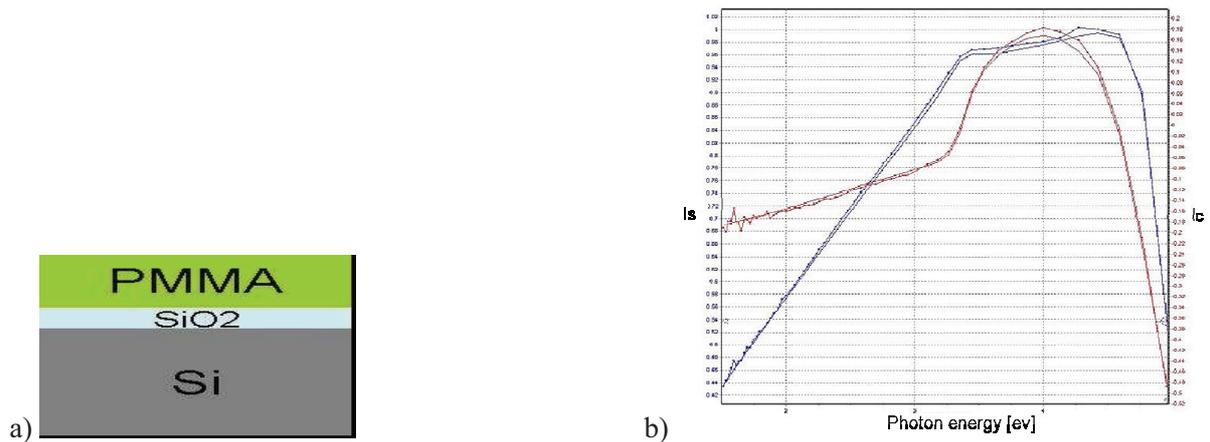


Figure V. 5 : a) Modèle d'empilement choisi pour décrire l'échantillon ; b) spectre caractéristique pour une couche de 27 nm et courbe caractéristique de fit.

### IV.2 Auto-organisation des films de P(S-b-MMA)

Les films minces de copolymère déposés sur des substrats de Silicium sont chauffés à différentes températures et pendant différents temps en utilisant une plaque chauffante, sous atmosphère ambiante.

Ces films sont ensuite caractérisés par microscopie à force atomique (AFM en mode résonant). Puisque les propriétés viscoélastiques du PS et du PMMA sont différentes, le déphasage est différent, ce qui permet de mettre en évidence la démixtion, à la surface du film.

La Figure V. 6, montre une image caractéristique de la surface d'un film mince de copolymère après démixtion (image topographique et de phase). On constate que les blocs sont visualisables en topographie (modulation d'épaisseur de l'ordre de 2 nm). Le contraste en phase est bien meilleur et sera donc utilisé pour caractériser la surface.

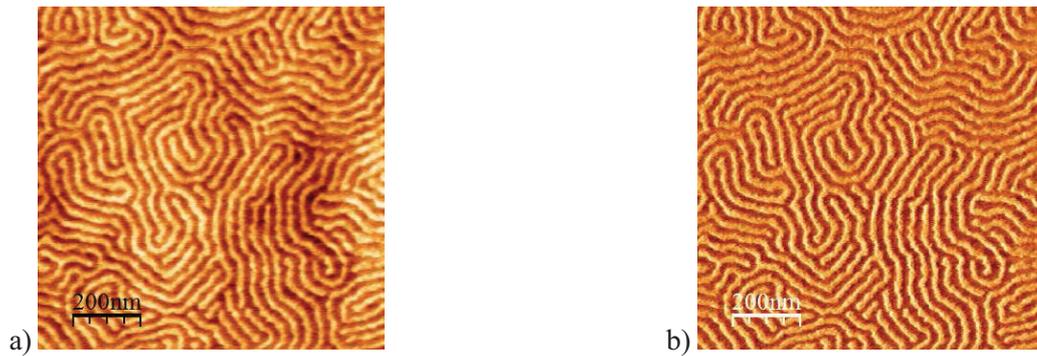


Figure V. 6 : Image caractéristique de film de P(S-b-MMA) auto-organisé : a) image en topographie, b) image en phase.

#### IV.2.1 Démixtion sur substrat nano-structuré

Les chercheurs au centre de recherche et développement de la société Toshiba, Asawaka et ses collègues [20], ont démontré que les films de copolymères P(S-b-PMMA) peuvent être utilisés pour la structuration des supports magnétiques pour le stockage des informations.

Le contrôle d'alignement des nano-domaines dans les films de copolymère à blocs augmente considérablement leur utilité pour la lithographie. Sibener et al. [21] ont montré une façon de contrôler les nano-domaines dans un système P(S-b-PMMA).

#### IV.3 Préparation des nanostructures d'or

La procédure de préparation des substrats nano-structurés est présentée dans la Figure V. 7.

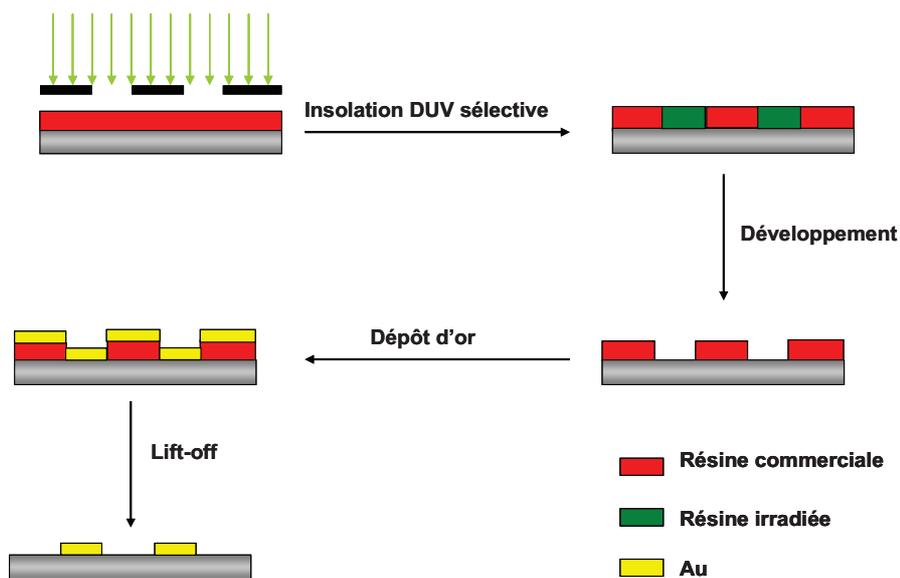


Figure V. 7 : Procédure de préparation des nanostructures sur des substrats de Silicium.

Le but est de fabriquer des nanostructures périodiques inertes chimiquement (nanostructures d'or) avec différentes largeurs de tranchées. La technique de base est la photolithographie interférométrique 193 nm. Cette première étape est suivie d'un dépôt d'or et lift-off. Cette étape de transfert est nécessaire car les motifs obtenus dans la résine seraient dissous lors du dépôt de la solution de copolymère.

#### **IV.3.1 Lithographie 193 nm**

La résine utilisée pour la lithographie 193 nm est une résine commerciale à amplification chimique fournie par Rhom&Haas Electronics Materials. Elle est déposée par spin-coating sur des substrats de Si (100) de taille 2 cm x 2 cm. L'épaisseur visée est 160 nm environ. Cette épaisseur a été optimisée pour garantir un bon lift-off par la suite.

Après dépôt, le film est recuit afin d'éliminer le solvant résiduel et de le stabiliser physiquement en réduisant le volume libre créé lors de l'étape de dépôt. Ce recuit s'effectue sur une plaque chauffante avec une température de 120 °C pendant 2 minutes.

L'échantillon est ensuite exposé à travers un montage interférométrique utilisant un laser 193 nm comme source d'irradiation. Le montage utilisé conduit à des motifs périodiques de période 600 nm, la largeur des tranchées pouvant être adaptée entre 250 nm et 450 nm en modifiant la dose reçue par l'échantillon. La surface irradiée est de l'ordre de 3 mm x 3 mm. L'échantillon est ensuite recuit à 120 °C pendant 2 minutes pour induire la modification de la résine dans les zones irradiées et il est développé dans une solution basique afin d'obtenir des nanostructures. Un exemple typique est donné sur la Figure V. 8.a.

#### **IV.3.2 Dépôt d'or et lift-off**

Les nanostructures en résine doivent être transférées dans un matériau inerte pour pouvoir être utilisées. Différentes techniques sont envisageables, dont la gravure chimique ou ionique. La technique de dépôt métallique (Au) suivi d'une étape de lift-off a été choisie car elle ne nécessite pas de moyens trop importants. Après lithographie, les nanostructures sont vérifiées par AFM puis le dépôt d'une couche d'or par évaporation sous vide est réalisé. L'épaisseur de la couche d'or est ajustée à travers le temps de dépôt. Typiquement, une épaisseur de 30 nm est utilisée. L'échantillon est ensuite plongé dans le cyclohexanone pour éliminer le surplus de résine. Un exemple de lignes d'or sur substrat de silicium est donné sur la Figure V. 8.c et la Figure V. 8.d. On notera le bon transfert des motifs et la faible rugosité de bord des lignes.

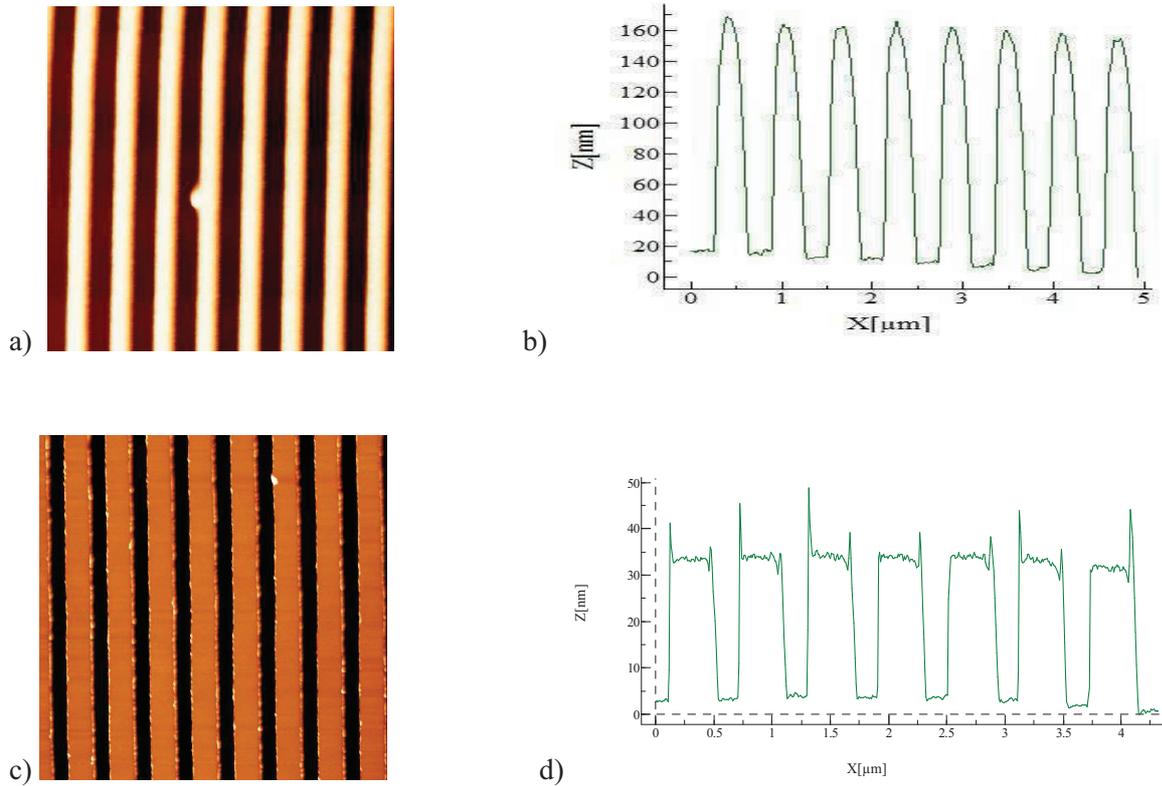


Figure V. 8 : Topographie des surfaces nano-structurées: a) nanostructures de résine, b) profil des nanostructures de résine, c) nanostructures d'or, d) profil des nanostructures d'or.

## V. Démixtion sur substrat non-structuré

### V.1 Introduction

Une partie importante de ce travail a consisté à étudier les phénomènes de démixture sur substrat de silicium non-structuré. Le but de cette étape préliminaire était d'identifier et d'optimiser les différents paramètres de dépôt et post-traitement de films minces de P(S-b-MMA) conduisant à une démixture optimale.

Ces paramètres sont essentiellement : l'épaisseur du film, la température de recuit et le temps de recuit.

L'objectif est de définir les conditions qui conduisent à des longueurs de blocs les plus grandes possibles et à des alignements partiels.

## V.2 Effet de la température

La méthode la plus connue pour élever l'ordre d'une structure copolymère à blocs consiste à effectuer un recuit du matériau. Ce traitement thermique permet aux chaînes du polymère de se relaxer et aux nano-domaines de minimiser leurs énergies interfaciales.

### V.2.1 Gamme de températures pertinentes

L'apparition des blocs de copolymère suppose qu'on fournisse suffisamment d'énergie thermique au système pour que les chaînes de polymère puissent se réorganiser et minimiser l'énergie libre du système. L'échantillon doit donc être chauffé après dépôt pour se réorganiser.

Il est évident que la séparation de phase ne peut pas avoir lieu avec une température inférieure aux températures de transition vitreuse de PS et de PMMA. Pour cette raison, la limite inférieure de température a été choisie égale à 120°C, l'épaisseur étant fixée, dans un premier temps, à 25 nm.

La Figure V. 9.a montre le résultat après 21 heures de recuit à 120°C. Aucune démixtion n'est observée. Ce phénomène n'est observé qu'à partir de 140°C. Pour des températures entre 140°C et 220°C, la démixtion est observée. A partir de 220°C, un autre phénomène est observé : on remarque dans la Figure V. 9.b que les structures disparaissent après 10 minutes de recuit à cette température. Ce phénomène a été expliqué par la dégradation thermique du polymère à cette température élevée. Le système PMMA est en effet connu pour être sujet à dépolymérisation pour des températures élevées.

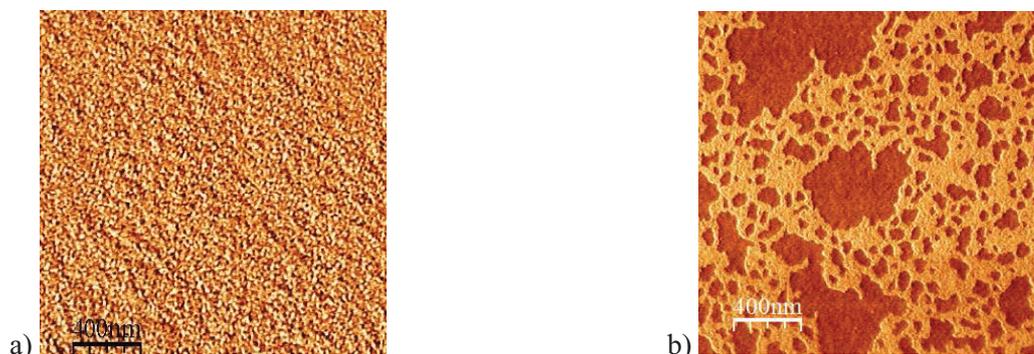


Figure V. 9 : Images AFM (image de phase) des films P(S-b-MMA) : a) 21 heures de recuit à 120°C  
b) 1 heure de recuit à 220°C.

Dans ces conditions, l'intervalle de température pertinent a été réduit à [140°C ; 210 °C]. Dans toute cette gamme de température, la démixtion est réalisée sans détruire les propriétés mécaniques du copolymère pour une longue durée de recuit. Les structures obtenues sont décrites dans le paragraphe suivant.

### V.2.2 Taille des nano-domaines

La Figure V. 10 présente des images en phase de différents échantillons recuits à des températures entre 150°C et 190°C, pendant le même temps (30 minutes).

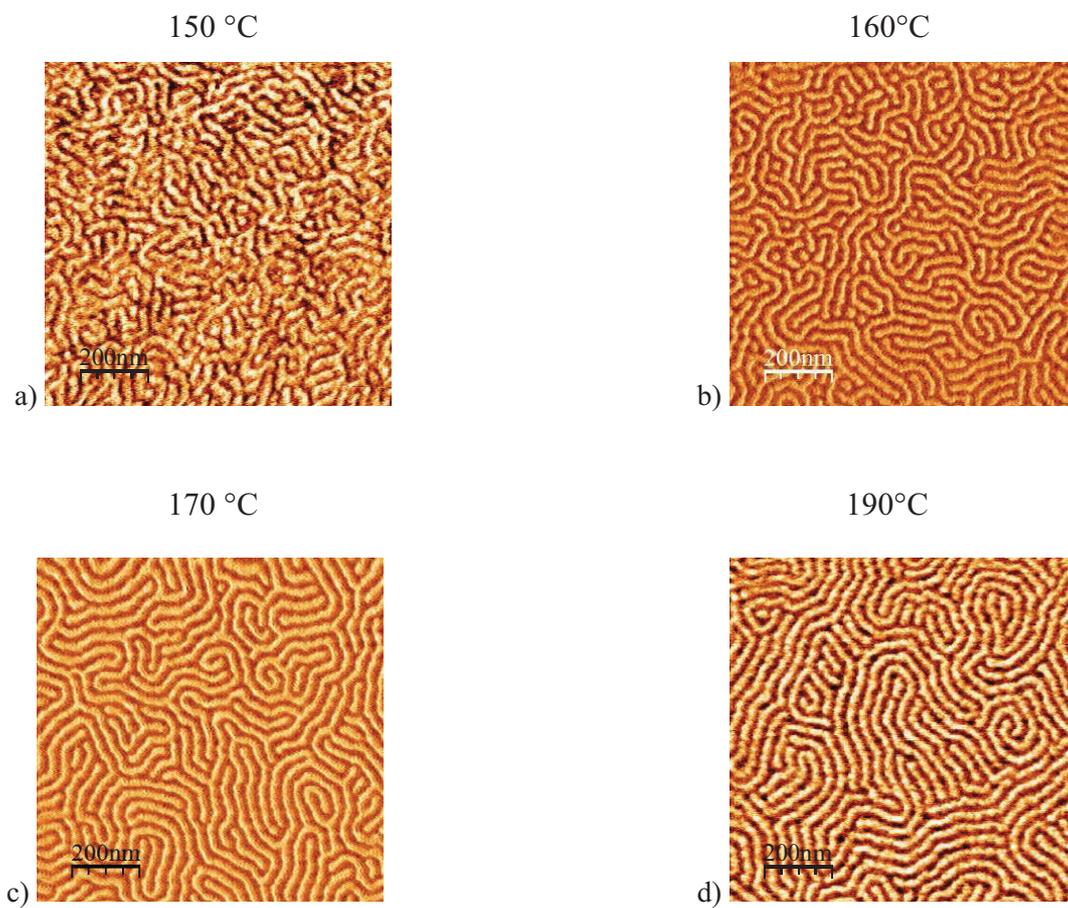


Figure V. 10 : Image de phase pour des films P(S-b-MMA) recuit à différentes températures pendant un même temps de recuit (30 minutes), la fenêtre de scan est  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ , épaisseur de 25 nm : a) 150°C , b)160°C , C) 170°C, d)190°C.

Dans tous les cas, les nano-domaines sont observés. Leur largeur ne varie pas d'un échantillon à l'autre. Toutefois, il apparaît clairement que la longueur des domaines est très différente.

Une température élevée (190 °C) favorise la formation de domaines allongés, sans toutefois que la dégradation du polymère soit sensible. Il est clair qu'une température élevée favorise la mobilité des chaînes et permet ainsi de diminuer l'énergie interfaciale du système en permettant un réarrangement avec un ordre à longue échelle. Yufa et al [22] ont étudié aussi l'effet de la température de recuit sur la longueur des nano-domaines du PMMA. Ils ont démontré que la longueur des nano-domaines augmente avec la température de recuit des films P(S-b-MMA).

Ce régime de fonctionnement sera bien évidemment à favoriser dans la suite. En effet, l'objectif final est d'obtenir des domaines alignés avec les motifs faits par photolithographie. Ces motifs présentent des dimensions de l'ordre du mm. Le but est d'obtenir des longueurs de blocs du même ordre de grandeur.

### V.2.3 Alignement des nano-domaines

Une augmentation du temps de recuit en conservant une température relativement faible (150°C) ne permet pas d'obtenir un alignement sur de plus longues distances (Figure V. 11). Dans cette figure, les temps de recuit ont été choisis de manière à ce qu'aucune modification structurale ne soit plus observée pour des temps plus grands.

On constate une nouvelle fois qu'une température élevée est à privilégier pour obtenir un alignement sur de grandes distances, la limite étant dictée par la dégradation du polymère.

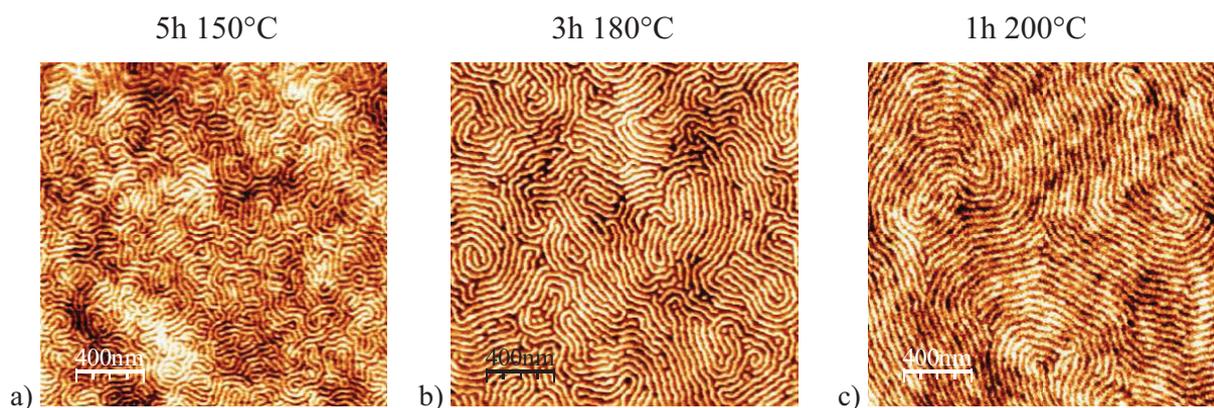


Figure V. 11 : Images AFM des films P(S-b-MMA) d'épaisseur 26 nm, la fenêtre de scan est 2µmx2µm, a) 5 heures de recuit à 150°C b) 3 heures de recuit à 180°C c) 1 heure de recuit à 200°C.

### V.3 Effet du temps de recuit

Les phénomènes mis en jeu sont relativement lents car ils supposent une ré-organisation des chaînes de polymère, dans un film dans lequel leur mobilité est forcément très limitée.

Ainsi, la Figure V. 12 illustre la dynamique de réorganisation du système pour une température de 150°C. On y observe clairement la croissance des domaines par allongement. Après un temps donné (4,5 heures dans ce cas), le système n'évolue plus.

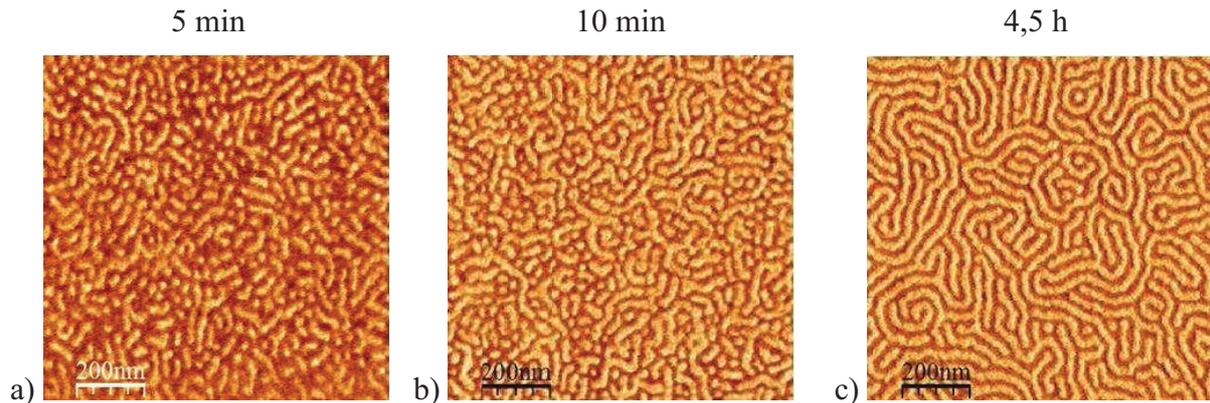


Figure V. 12 : Image de phase des films P(S-b-MMA) d'épaisseur 27 nm, recuit à une même température (150°C) pour différents temps de recuit , la fenêtre de scan est 1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m : a) 5 minutes de recuit b) 10 minutes de recuit c) 4,5 heures de recuit.

Le même type de comportement est obtenu pour 170°C (Figure V. 13). L'augmentation du temps de recuit favorise la croissance des nano-domaines. Pour une telle température, la longueur maximum peut être évaluée à quelques microns.

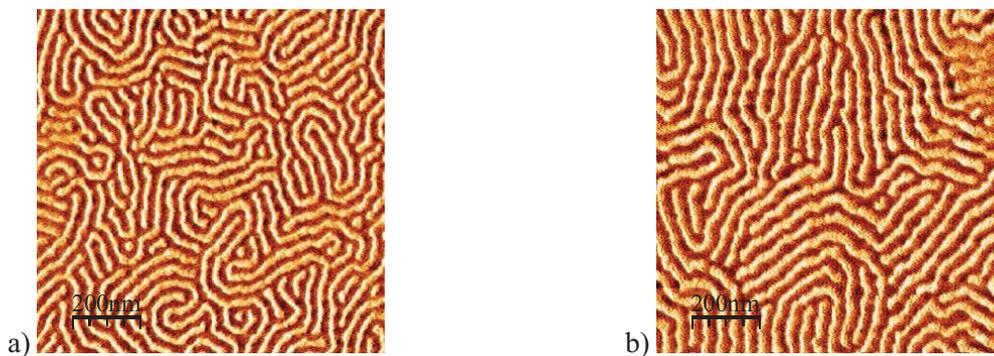


Figure V. 13 : Image de phase des films P(S-b-MMA) auto-organisés avec une même température (170°C) et différents temps de recuit, la fenêtre de scan est 1 $\mu$ m x 1 $\mu$ m : a) une heure de recuit à 170°C, b) 5 heures de recuit à 170°C.

## V.4 Corrélation temps - température

Le Tableau V. 1 regroupe les conditions de temps optimal pour obtenir une démixtion à différentes températures. Comme attendu, le temps nécessaire est d'autant plus court que la température est élevée.

Tableau V. 1 : Temps nécessaire pour arriver à une structure auto-organisée stable pour des films P(S-b-MMA) en fonction de température de recuit.

Température	Temps limite de la démixtion
150°C	4 heures
180°C	1,5 heure
200°C	50 minutes
210 °C	30 minutes

On a vu que la longueur des nano-domaines était très différente en fonction des conditions de température. Dans la Figure V. 14, on vérifie qu'en revanche, la largeur des nano-domaines est indépendante de ces conditions. Pour les températures de 150 et 170°C, on vérifie en effet sur le profil 2D que la taille des nano-domaines est 36 nm dans les deux cas. Cette valeur est dépendante uniquement de la structure moléculaire des chaînes de polymère. La largeur obtenue correspond à la distribution du polymère qui minimise l'énergie interne du système qui ne dépend pas du chemin thermodynamique suivi. L'extension spatiale de la séparation de phase est limitée par la liaison covalente entre les deux blocs incompatibles. Dans la configuration finale, les frontières des nano-domaines correspondent à la zone des liaisons covalentes entre le PS et le PMMA.

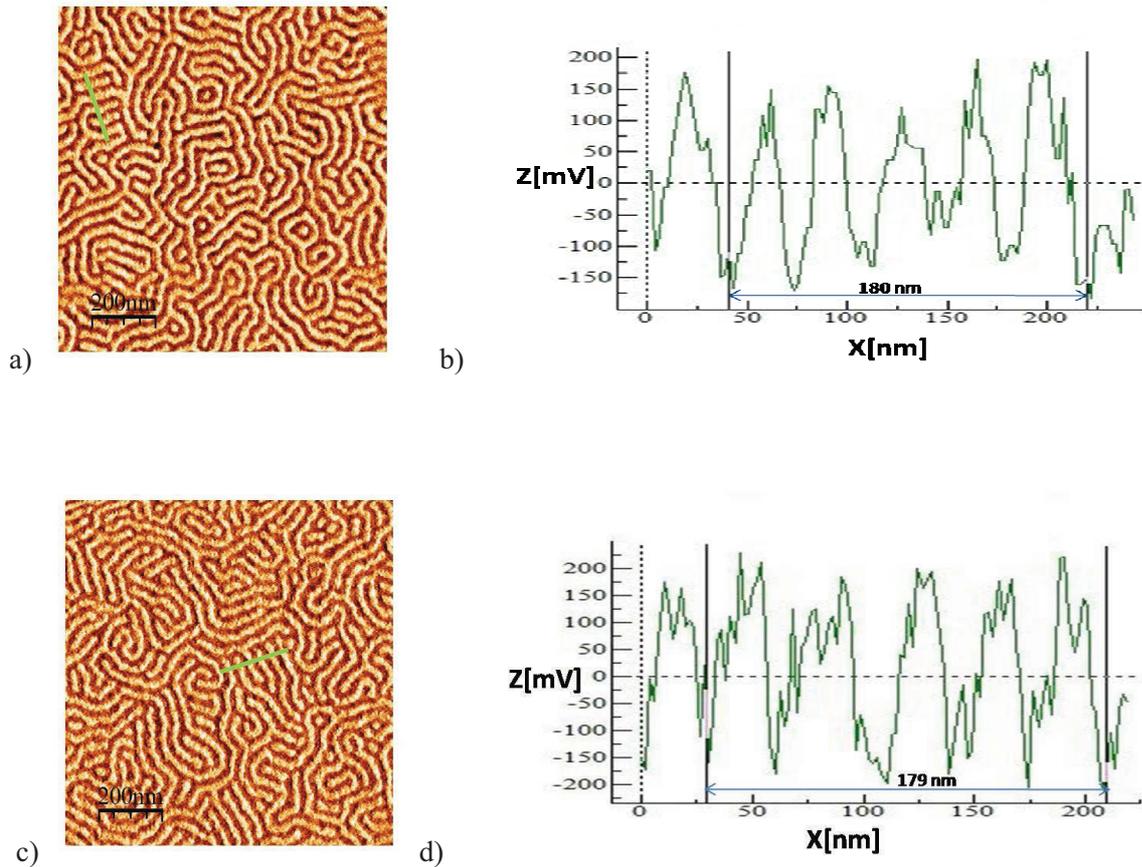


Figure V. 14 : a) Image de phase des films P(S-b-MMA) auto-organisés, d'épaisseur 25 nm, la fenêtre de scan est  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$  : a) 5 heures de recuit à  $150^\circ\text{C}$  b) profil de film de P(S-b-MMA) recuit pendant 5 heures à  $150^\circ\text{C}$ , c) 2 heures de recuit à  $170^\circ\text{C}$ , d) profil de film de P(S-b-MMA) recuit pendant 2 heures à  $170^\circ\text{C}$ .

On retiendra de cette étude temps-température que dans une certaine mesure, ces deux paramètres sont équivalents. La limite de cette affirmation concerne la longueur et l'organisation à grande échelle des blocs. Ces deux paramètres sont favorisés par une température élevée ( $200^\circ\text{C}$ ). Ces constatations nous amènent à privilégier de telles conditions de température pour réaliser une auto-organisation dirigée dans les nano-tranchées.

## V.5 Effet de l'épaisseur

Après avoir déterminé les domaines efficaces de température et de temps de recuit, un autre paramètre extrêmement important correspond à l'épaisseur du film de copolymère. En modifiant la concentration de la solution de copolymère dans le toluène et la vitesse de spin-coating, différentes épaisseurs ont été testées, entre 15 et 57 nm.

Dans tous les cas, une température de 200°C et un temps de recuit de 1 heure ont été utilisés. On a vu que pour une épaisseur de 25 nm, ces paramètres correspondaient à une démixtion optimale. On peut supposer que ce choix de paramètres reste pertinent pour d'autres épaisseurs car même s'il est connu que pour des films minces de polymère, la température de transition vitreuse dépend de l'épaisseur du film, la variation est faible et la température choisie est largement au dessus de la Tg.

### **Épaisseurs comprises entre 22 et 35 nm**

Cette gamme d'épaisseur comprend la valeur de 25 nm qui était l'épaisseur de référence utilisée jusqu'à présent.

La Figure V. 15 illustre les nano-domaines obtenus pour des épaisseurs comprises entre 22 et 35 nm. Il apparaît que dans cette gamme d'épaisseur, la démixtion est observée sous forme de cylindres parallèles au substrat et aucune différence notable n'est mise en évidence.

Ce cas correspond assurément au schéma de la Figure V. 3 et correspond au cas idéal recherché. Il est intéressant de noter que la tolérance en épaisseur est relativement importante (+/- 6nm pour une épaisseur nominale de 28 nm, soit de l'ordre de 20%). Il est important d'avoir une certaine tolérance car le contrôle de l'épaisseur lors du dépôt par spin-coating dans les tranchées est plus difficilement contrôlable et ainsi, le système laisse une certaine flexibilité.

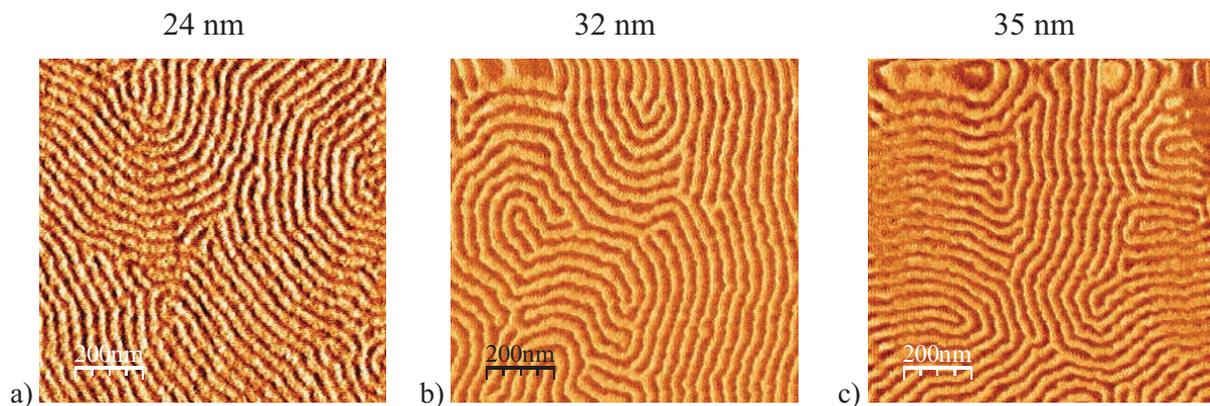


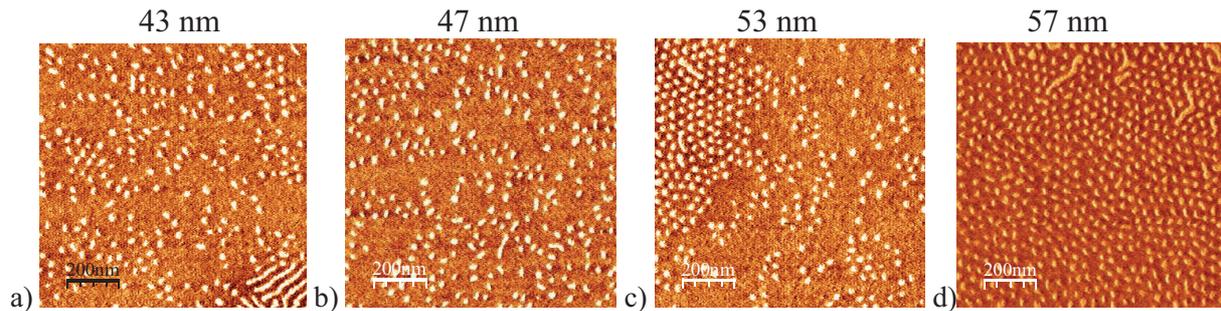
Figure V. 15 : Images AFM des films P(S-b-MMA) recuit pendant une heure à 200°C, et qui montre l'auto-organisation dans ces films d'épaisseurs différentes. a) 1µmx1µm, image de phase, épaisseur de 24 nm, b) 2µmx2µm, image de phase, épaisseur de 32 nm, c) 1µmx1µm, image de phase, épaisseur de 35 nm.

### **Épaisseurs supérieures à 38 nm**

Quand l'épaisseur augmente au-delà d'une valeur de l'ordre de 38 nm, on observe que progressivement le système s'organise de façon très différente. La Figure V.16 illustre les

structures obtenues pour des films d'épaisseur variant entre 43 et 57 nm (phase et topographie). On observe qu'une épaisseur élevée favorise la formation d'un système de cylindres verticaux à la surface. La seule observation de la surface ne permet toutefois pas de conclure sur l'organisation à l'intérieur du film. En particulier, il est impossible de conclure si la longueur des cylindres correspond à l'épaisseur totale du film de copolymère.

#### Images de phase



#### Images Topographiques

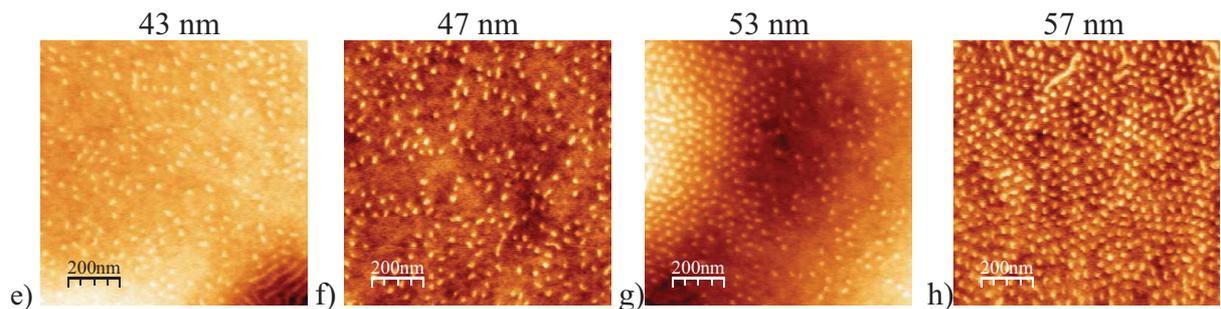


Figure V. 16 : Image AFM qui montre la nature de l'auto-organisation suivant l'épaisseur des films P(S-b-MMA) recuits une heure à 200°C ; a ) et e) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation pour une épaisseur de film de 43 nm ; b) et f) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation pour une épaisseur de film de 47 nm ; c) et g) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation pour une épaisseur de film de 53 nm ; d) et h) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation pour une épaisseur de film de 57 nm.

Il est intéressant de constater que la concentration surfacique de nano-domaines varie de façon continue avec l'épaisseur du film. Sur le film le plus mince (43 nm, Figure V. 16.a et Figure V. 16.e), on constate que dans le coin en bas à droite, une zone pour laquelle l'épaisseur est plus faible, on retrouve une organisation sous forme de cylindres parallèles au substrat. Cette observation confirme que ces deux types d'organisation sont effectivement des conséquences directes de l'épaisseur du film polymère.

### Épaisseurs inférieures à 20 nm

Pour une épaisseur de film inférieure à 20 nm, d'autres phénomènes sont observés. Ils sont représentés sur la Figure V. 17. On observe que le film subit un démouillage conduisant à l'apparition de terrasses à la surface du film. Ces parties sont entre 10 et 16 nm au dessus de la surface du reste du film. Il est très intéressant de constater qu'on retrouve une organisation sous forme de cylindres parallèles à la surface dans ces zones en relief alors qu'aucune organisation n'est observée dans les zones de plus faible épaisseur.

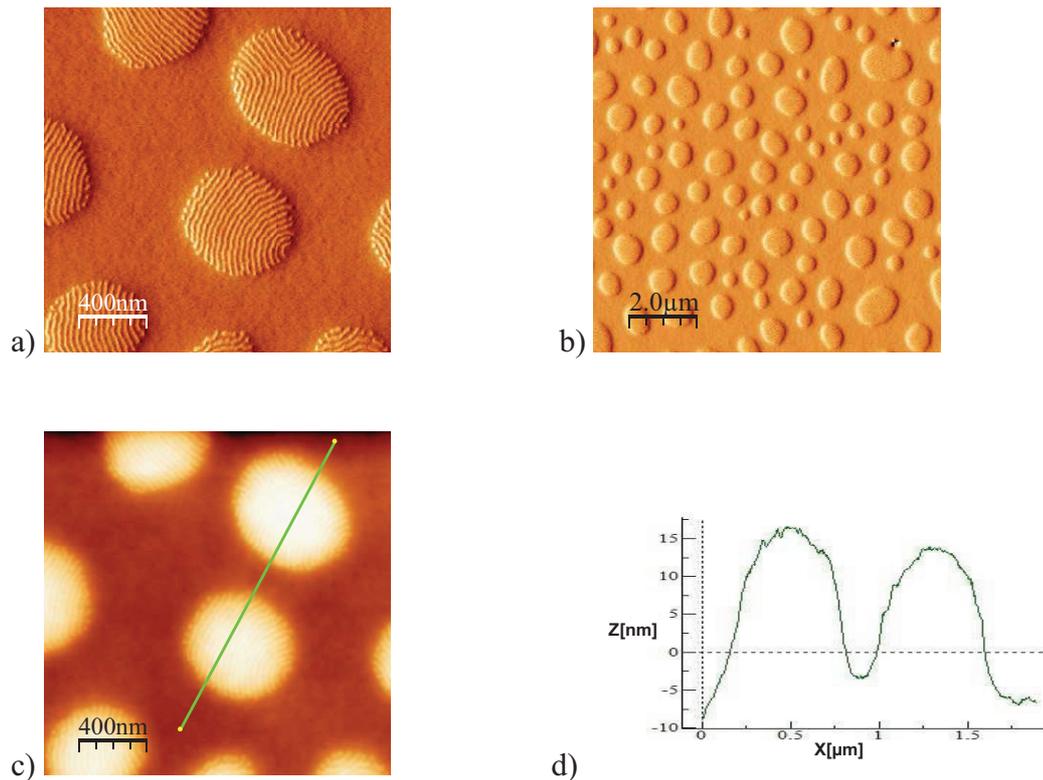


Figure V. 17 : Image AFM d'un film P(S-b-MMA) d'épaisseur 18 nm recuit pendant une heure à 200°C. a)  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ , image de phase qui montre l'auto-organisation dans les zones où il y a démouillage et variation de l'épaisseur, b)  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ , image de phase, c)  $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ , image topographie de la démouillage, d) profil démontrant une augmentation de l'épaisseur d'environ 16 nm.

La déformation de la surface du film est le moyen que trouve le système pour accorder son épaisseur avec l'épaisseur donnant lieu à l'apparition de nano-domaines cylindriques. Une telle configuration permet de diminuer fortement les interactions entre les deux types de fonctions chimiques incompatibles et ainsi, une configuration plus basse en énergie est atteinte.

## **VI. Auto-organisation des films P(S-b-MMA) dans des volumes nano-confinés**

### **VI.1 Introduction**

Les conditions de dépôts de films minces de P(S-b-MMA) ont été définies dans le chapitre précédent. En particulier, il a été montré que l'obtention de nano-domaines cylindriques parallèles au substrat et présentant une organisation maximale (longueur des blocs maximale) correspondait aux conditions suivantes :

- température élevée : 200°C
- temps de recuit : à ajuster à la température (typ. 30 min. à 1 heure pour 200°C)
- épaisseur : 25 nm +/- 5 nm

Le dépôt du polymère P(S-b-MMA) dans des nano-volumes induit des conditions limites en topographie. L'organisation du polymère est ainsi perturbée et c'est ce phénomène qui doit être mis à profit pour obtenir une auto-organisation dirigée.

### **VI.2 Démonstration de la faisabilité**

Un résultat typique de démixtion dans les nano-canaux est montré sur la Figure V. 18. Les paramètres de dépôt et de recuit optimisés pour des substrats non-structurés permettent d'obtenir une démixtion dans ces conditions. Les cylindres sont parfaitement alignés avec les structures d'or, ce qui est l'effet recherché. Le résultat le plus remarquable est la qualité de l'alignement qui est conservé sur une dizaine de microns au moins. Les défauts ponctuellement observés correspondent à des perturbations liées à la rugosité de bord des nanostructures d'or mais quelques dizaines de nanomètres après le défaut, une organisation parfaitement régulière est observée.

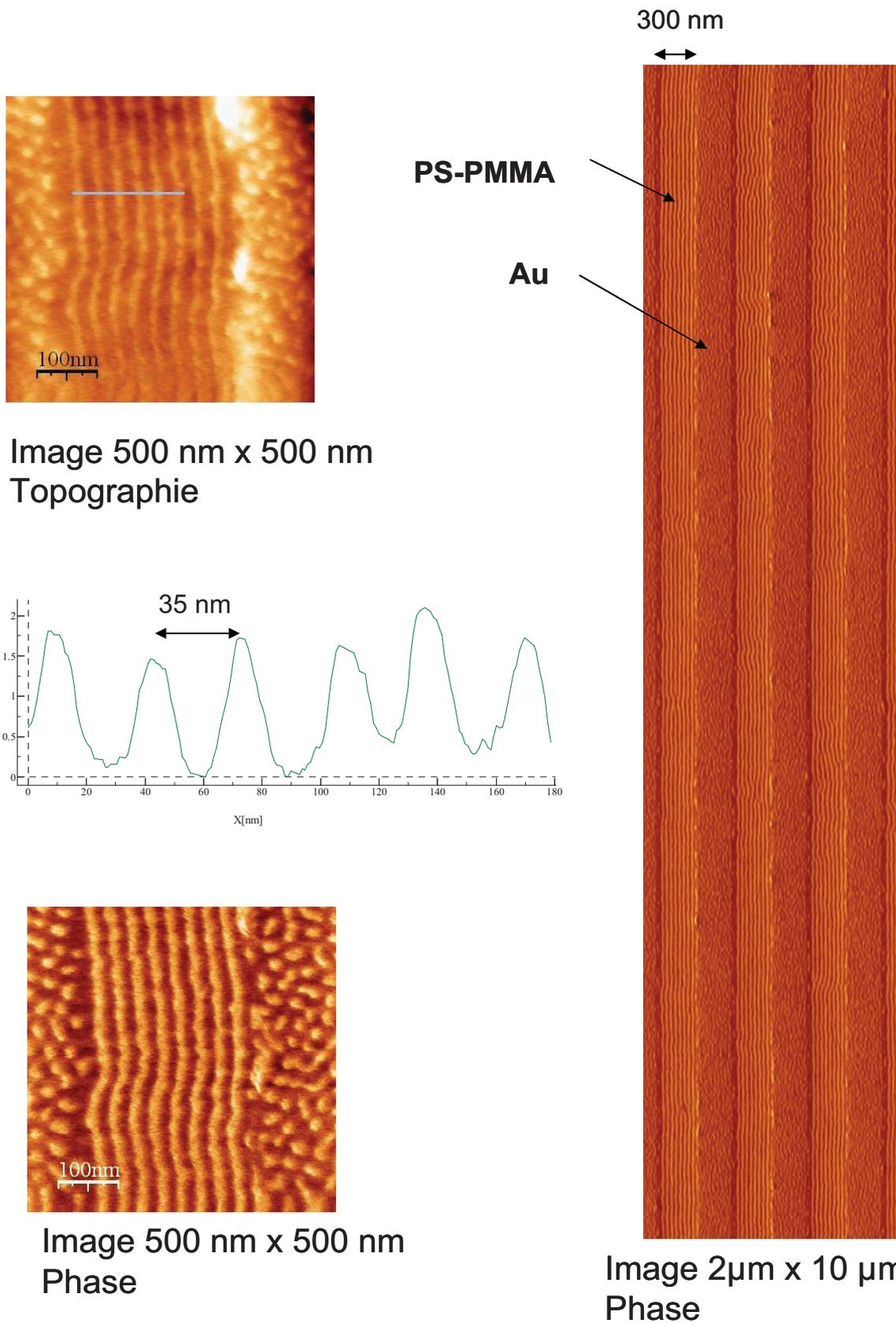


Figure V. 18 : Démonstration de l'auto-organisation contrôlée du système P(S-b-MMA) dans des tranchées d'or de 300 nm de largeur et 30 nm de hauteur.

Les domaines du copolymère dibloc peuvent être observés à la fois sur l'image en topographie et en phase. Comme évoqué précédemment, l'image en phase est plus contrastée et permet donc mieux de suivre les domaines.

Il est intéressant de constater qu'une fine couche de polymère s'est fixée sur les structures d'or. Aucune organisation particulière n'est observée sur l'or. Les conditions d'épaisseur et d'énergie de surface ne sont pas réunies pour avoir un tel phénomène.

### VI.3 Influence temps- température

On a vu précédemment que l'alignement des nano-domaines dépend fortement des deux paramètres : température et temps ; une température élevée associée à un temps court favorise une orientation sur des longues distances.

Sur la Figure V. 19, sont comparés les résultats obtenus à 150, 180 et 200°C pour des temps respectifs de 5, 2,5 et 1 heure. Il a été vérifié que ces conditions donnaient lieu à des structures qui n'évoluent plus dans le temps.

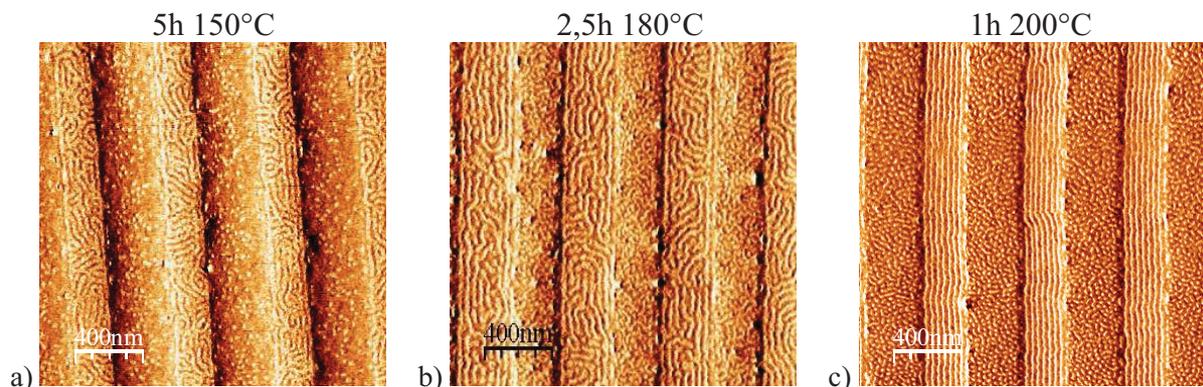


Figure V. 19 : Image de phase de l'auto-organisation de P(S-b-MMA) d'épaisseur 25 nm dans des nanostructures d'or de 30 nm d'épaisseur à différentes températures et temps de recuit, fenêtre de scan est  $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ . a) recuit à 150°C pendant 5 heures, b) recuit à 180°C pendant 2,5 heures, c) recuit à 200°C pendant une heure.

Une température de 150°C avec 5 heures de recuit ne permet pas un alignement des nano-domaines le long des nanostructures d'or. C'est le même cas avec 180°C et 2.5 heures de recuit. On constate toutefois que l'alignement réalisé est plus important que celui réalisé à 150°C mais cet alignement ne s'étend pas à des longues distances.

En revanche un recuit d'une heure à 200°C permet à ces nano-domaines de s'aligner le long des nanostructures d'or pour des distances assez importantes.

Pour expliquer ce phénomène, on peut invoquer deux explications : tout d'abord, on a vu qu'une température élevée favorise l'apparition de long cylindres. Ensuite, une augmentation de la température aide aussi la réorganisation du copolymère au voisinage des bords des tranchées et de proche en proche, garantissant une organisation dans toute la largeur de la tranchée.

Les conditions pour obtenir un bon alignement doivent correspondre à des longueurs de blocs les plus longues possibles. En particulier, cette longueur de blocs doit être beaucoup plus grande que la largeur des tranchées. Ainsi, il est préférable de travailler avec des températures élevées.

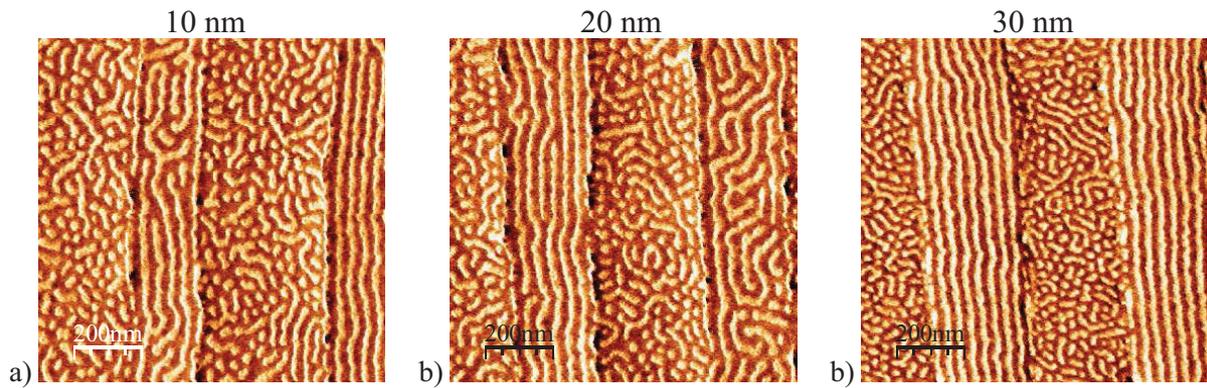
#### **VI.4 Influence de la hauteur des nanostructures d'or**

La hauteur de référence des nanostructures d'or est de 30 nm. Cette valeur a été choisie pour deux raisons : d'une part, cela correspond à une couche d'or plus épaisse que le film de copolymère, ce qui a priori doit favoriser l'alignement et d'autre part, le rapport de forme des lignes d'or est dans ces conditions de 1:10, ce qui, de manière technique, est relativement facile à réaliser.

Toutefois, afin de comprendre l'influence de cette hauteur, et pour déterminer si l'alignement se fait sous l'action de contraintes topographiques ou chimiques, différents échantillons ont été préparés en modifiant le temps de dépôt d'or pour assurer des épaisseurs de 10 et 20 nm.

Les résultats sont représentés sur la Figure V. 20. Les films de copolymère sont de 25 nm d'épaisseur et ils sont recuits pendant une heure à 200°C.

Images de phase



Images topographiques

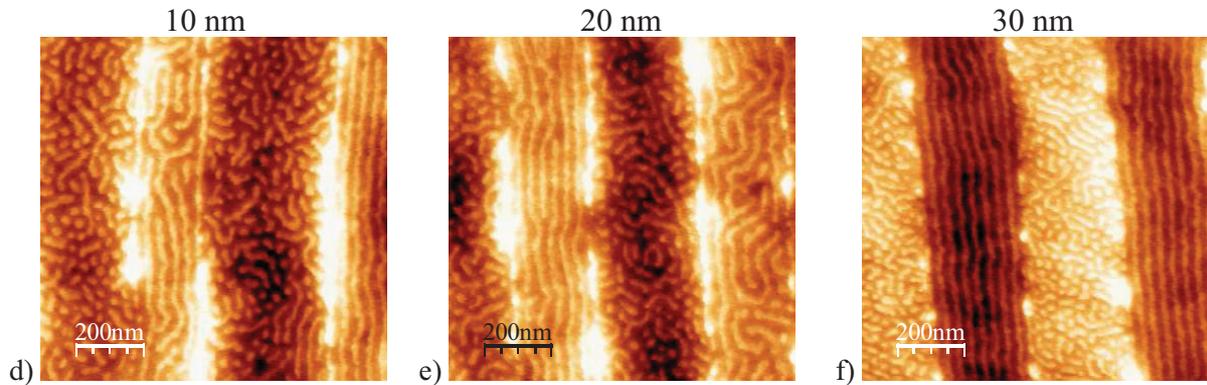


Figure V. 20 : Auto-organisation de film P(S-b-MMA) d'épaisseur 25 nm recuit pendant une heure à 200°C sur des substrats de silicium présentant des nanostructures d'or de différentes hauteurs (fenêtre de scan est  $1\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$ ) : a) et d) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation dans des nanostructures d'une hauteur de 10 nm; b) et e) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation dans des nanostructures d'une hauteur de 20 nm; c) et f) respectivement image de phase et image topographie de l'auto-organisation dans des nanostructures d'une hauteur de 30 nm.

La démixtion a été obtenue dans les trois cas. Toutefois, on constate que plus la hauteur de la marche est importante et plus l'alignement est régulier et sur une grande distance. Pour la hauteur de marche de 10 nm, le dépôt de copolymère déborde sur l'or et dans ce cas, les conditions limites permettant l'alignement sont bien moins marquées. Dès lors, l'organisation est plus chaotique.

Pour 20 nm, on distingue des zones pour lesquelles l'alignement est correct. Ces zones correspondent en fait à une partie de l'échantillon pour lesquelles le dépôt d'or et le lift-off

ont visiblement généré un rebord légèrement plus important et ainsi, on se rapproche d'une hauteur de 30 nm.

Au final, cette étude montre qu'il est indispensable de garantir des motifs de hauteur supérieure à l'épaisseur nominale du film de copolymère pour obtenir un alignement optimal. Ce point semble démontrer que le paramètre important est le contraste en topographie, plus que la chimie du substrat. Par ailleurs, cette conclusion a été confirmée par des tests sur d'autres types de substrats avec contraste chimique pour lesquels il n'a pas été possible d'obtenir d'auto-organisation dirigée.

## **VI.5 Influence de la largeur de tranchées**

La largeur des tranchées peut être aisément modifiée en choisissant des doses différentes lors de l'étape de photolithographie. Il semblait alors intéressant d'étudier le comportement du copolymère dans des tranchées de largeurs différentes, tous les autres paramètres étant maintenus constants par ailleurs.

La gamme étudiée couvre la plage 140 à 300 nm. Les images AFM correspondantes sont présentées sur la Figure V. 21.

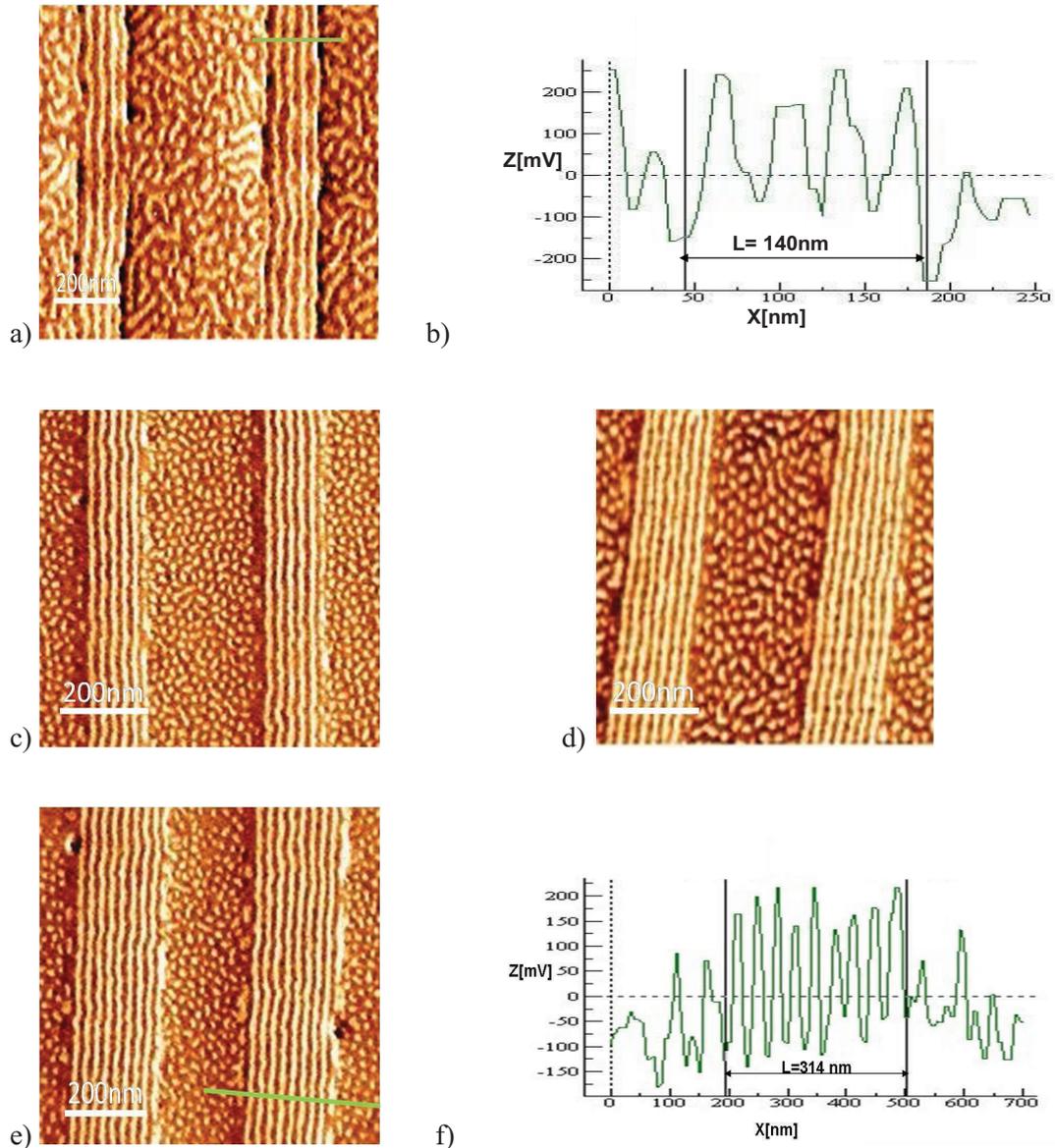


Figure V. 21 : Image de phase de film P(S-b-MMA) entre des nanostructures d'or de différentes largeurs. Le film P(S-b-MMA) est recuit pendant une heure à 200°C : a) largeur des nanostructures de 140 nm ;b) profil de l'alignement des nano-domaines dans les nanostructures 140 nm de largeur ;c) largeur des nanostructures de 177 nm ;d) largeur des nanostructures de 249 nm ;e) largeur des nanostructures de 314 nm ;f) profil de l'alignement des nano-domaines dans les nanostructures de largeur 314 nm.

Le nombre de blocs dans les tranchées est bien évidemment directement lié à la largeur de la tranchée. De façon remarquable, on constate sur la Figure V. 21.a qu'il est possible de déposer seulement 4 motifs dans une tranchée de 140 nm. A l'opposé, le maximum de motif dans cette série était 9, correspondant à une largeur de tranchée de 314 nm.

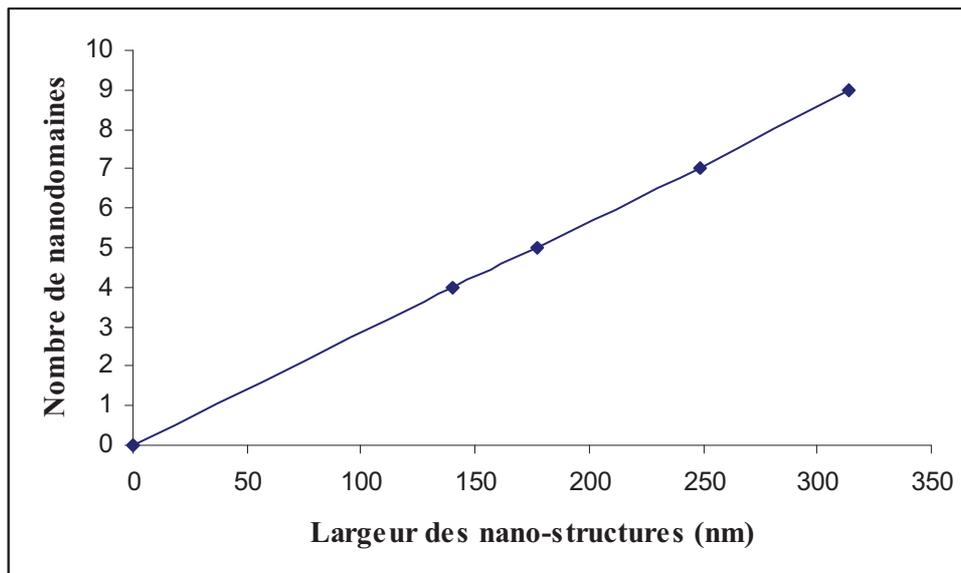


Figure V. 22 : Relation entre la largeur des nanostructures et le nombre des nano-domaines alignés.

La Figure V. 22 permet d'étudier plus précisément la relation entre le nombre de motifs et la largeur des tranchées. Une relation linéaire est obtenue ( $Y=X/35,7$ ). Elle démontre que la taille des nano-domaines est strictement indépendante du confinement, ce qui était attendu. La pente de cette droite donne la valeur de 36 nm pour un bloc, qui a été déterminée de façon indépendante sur silicium non-structuré. La présence des structures n'influence donc pas de façon significative la taille des cylindres.

Il sera intéressant à la suite de ce travail de déterminer le nombre maximum de motifs qu'il est possible d'aligner dans ces conditions et d'envisager d'autres copolymères présentant les tailles de blocs supérieures.

## **VII. Conclusion**

Ce travail a permis d'introduire une nouvelle méthode de nanofabrication. Le but était d'étudier l'auto-organisation de films de copolymères dibloc dans des espaces nano-confinés, permettant ainsi d'étendre les possibilités données par la lithographie 193 nm en gagnant un facteur 10 en terme de résolution.

Ce travail présente un intérêt sur le plan fondamental et appliqué. D'un point de vue fondamental, les résultats obtenus permettent de comprendre plus en profondeur les phénomènes qui sont à l'origine du contrôle de l'auto-organisation des nano-domaines de copolymères à blocs. L'étude de la structuration en fonction de nombreux paramètres (temps, température, épaisseurs, volume du nano-confinement, etc....) a été menée et débouche sur une bonne reproductibilité et une meilleure compréhension des phénomènes. Par manque de temps, certaines études n'ont pas pu être menées, comme la comparaison avec des copolymères avec des tailles de blocs différentes, ou l'étude de l'alignement dans des tranchées plus larges.

D'un point de vue plus appliqué, ce travail ouvre des perspectives dans la préparation de substrats sur lesquels pourraient être déposés des nanoobjets (nanoparticules par exemple) pour des applications en stockage d'information. C'est en effet actuellement un défi majeur de proposer des techniques simples de dépôts collectifs de nanoobjets. L'idée ici serait de profiter de l'affinité différente des nanoparticules pour les deux blocs pour les aligner de façon aussi régulière que possible.

## VIII. Références

---

- [1] J. Chai, J. M. Buriak. *Acs nano*, 2008, 2, 489.
- [2] Goodman, I., Ed. *Developments in Block Copolymers – 1*, Applied Science, London, 1982.
- [3] I. Goodman, Ed. *Developments in Block Copolymers – 2*, Elsevier Applied Science, London, 1985.
- [4] I. W. Hamley. *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [5] D. H. Richards, M.Szwarc. *Transactions of Faraday society*, 1959, 55, 1644.
- [6] L. Leibler. *Macromolecules*, 1980, 13, 1602.
- [7] *Developments in blocs copolymer science and technology*. London: John Wiley and Sons, 2004. p.1.
- [8] P. G. De Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell University Press: Ithaca, N.Y., 1979.
- [9] M. W. Matsen. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106, 7781.
- [10] K. Liu, S. M. Baker, M. Tuominen, T. P. Russell, I. K. Schuller. *Physical Review B*, 2001, 63, 060403(R).
- [11] M. Park, C. Harrison, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson. *Science*, 1997, 276, 1401.
- [12] C. Harrison, M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 1998, 16, 544.
- [13] G. Widawski, M. Rawiso, B. François. *Nature*, 1994, 369, 387.
- [14] D. Ausserré, D. Chatenay, G. Coulon, R. Collin. *Journal de Physique de France*, 1990, 51, 2571.
- [15] M. J. Fasolka, D.J. Harris, A. M. Mayes, M. Yoon, S. G. Mochrie. *Journal of physics review letters*, 1997, 79, 3018.
- [16] S.O. Kim, H.H. Solak, M.P. Stoykovich, N.J. Ferrier, J.J. de Pablo, P.F. Nealey. *Nature*, 2003, 424, 411.
- [17] A. Knoll, R. Magerle, G. Krausch. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120, 1105.
- [18] C.T. Black, O. Bezencenet. *Nanotechnology*, 2004, 3, 412.

[19] U. Jeong, D.Y. Ryu, D.H. Hho, J. K. Kim, J.T. Goldbach, D. H. Kim, T.P. Russel. *Advanced Materials*, 2007, 16, 533.

[20] K. Asakawa, T. Hiraoka, H. Hieda, M. Sakurai, Y. Kamata, K. Naito. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2002, 15, 465.

[21] D. Sundrani, S. J. Sibener. *Macromolecules*, 2002, 35, 8531.

[22] N. A. Yufa, J. Li, S. J. Sibener. *Macromolecules*, 2009, 42, 2667.

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse a été essentiellement consacré au développement d'une technique de nanofabrication et des matériaux organiques associés en ayant recours à la photolithographie 193 nm. Ainsi, un montage de lithographie à 193 nm basé sur un interféromètre achromatique, avec comme but d'obtenir des nanostructures de période de 100 nm sur des surfaces relativement importantes dans différents matériaux organiques a été développé.

Ce travail se justifie à double titre:

D'une part, en absence de technologie de remplacement encore au point en microélectronique pour les prochaines génération de lithographie, la photolithographie 193 nm est encore promise à une utilisation intensive pour les prochaines années, y compris pour les dimensions les plus agressives en termes de résolution.

D'autre part, comme évoqué dans le premier chapitre, il existe une demande évidente de techniques de nanofabrication rapide, relativement simple et flexible en terme de matériaux pour répondre à des besoins en dehors de la microélectronique, tels que l'optique, la photonique, ou la biologie.

Ainsi, ce travail a permis d'installer de façon pérenne une technique photolithographique de pointe dans l'équipe PHOTON dont les performances sont peu communes au niveau national et international. Cette approche de nanofabrication massivement parallèle permet d'obtenir typiquement des résolutions de 100 nm, sur 1 cm<sup>2</sup>, en 1 minute, ce qu'aucune autre technique de nanofabrication n'est capable de produire. Couplée à l'approche d'auto-assemblage, cette résolution atteint même 18 nm, en conservant des procédés relativement légers à mettre en oeuvre.

De surcroît, au delà des objectifs en nanofabrication, ce dispositif permet d'étudier les processus photochimiques à l'échelle nanométrique et d'appréhender les phénomènes liés au confinement extrême de la réaction photochimique.

Le point de départ de ce travail a été une étude concernant des résines à amplification chimique destinées à l'industrie de la microélectronique. Des résines commerciales ont permis

d'optimiser le montage de lithographie interférentielle par rapport aux nombreux paramètres du procédé (temps et températures de recuit, temps de développement, doses d'irradiation,...) et les techniques de caractérisation (notamment les mesures topographiques en AFM). A partir de là, de nouvelles résines formulées à partir de nouveaux polymères, synthétisés par l'équipe du Prof. Hadziannou au LIPHT (Strasbourg) ont pu être étudiées et en particulier, l'impact des paramètres de composition du polymère (compositions chimiques, masses moléculaires, indices de polymolécularité et des structures macromoléculaires) sur les propriétés photolithographiques a été démontré. Ces résultats permettent d'avancer dans la compréhension des mécanismes photoinduits très complexes se produisant dans ces matériaux. Les résultats les plus intéressants concernent les résines formulées à partir de polymères hyperbranchés. De bonnes performances de cette résine innovante ont été démontrées et les valeurs trouvées de LER sont du même ordre de grandeur que la résine commerciale de référence. Ces résultats sont extrêmement encourageants, l'optimisation des paramètres d'utilisation de la résine hyperbranchée étant beaucoup moins avancés que pour les autres structures.

Ce savoir-faire en photolithographie a permis de développer une voie nouvelle : nous avons démontré que les films de polymère d'anhydride maléique déposés par voie plasma peuvent être structurés à l'échelle nanométrique par lithographie 193 nm en utilisant un laser excimère ArF. C'est une méthode simple et flexible qui permet la génération des nanostructures bien définies.

Nous avons aussi démontré que l'irradiation UV profond modifie la nature chimique de la surface du film. Cette caractérisation de la chimie de surface a été réalisée par différentes techniques (XPS, PM-IRRAS, angle de contact). Nous avons aussi prouvé qu'il existe une relation entre la structure du polymère et sa photosensibilité, ce qui a permis d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes photoinduits. La modification locale de la chimie et la topographie a été étudiée par AFM, en utilisant des pointes fonctionnalisées par le même procédé de polymérisation par plasma. L'utilisation du mode PFM (Pulsed Force Mode) a tout particulièrement permis de démontrer l'alternance de zones plus ou moins hydrophiles, à l'échelle nanométrique. Il s'agit ici d'une nouvelle méthode d'analyse chimique de surface à l'échelle nanométrique. Enfin, une application dans le domaine de la biologie a été possible : il s'agissait d'étudier le développement de biofilms (bactéries et cellules) sur de telles surfaces, ce qui ouvre des perspectives d'application très intéressantes dans un domaine très porteur.

Enfin, les travaux exposés dans ce manuscrit valident une nouvelle technique de nanofabrication qui s'appuie sur la photolithographie 193 nm. Il s'agit d'utiliser une approche hybride de nanofabrication qui repose sur l'auto-organisation de films de copolymères dibloc dans des espaces nanoconfinés, ces derniers étant préparés par lithographie 193 nm.

Il a été possible d'étendre les possibilités données par la lithographie 193 nm en gagnant un facteur 10 en terme de résolution.

Les résultats obtenus permettent de comprendre plus en profondeur les phénomènes qui sont à l'origine du contrôle de l'auto-organisation des nano-domaines de copolymères à blocs. L'étude de la structuration en fonction de nombreux paramètres (temps, température, épaisseurs, volume du nano-confinement, etc....) a été menée et débouche sur une bonne reproductibilité et une meilleure compréhension des phénomènes.

Cette thèse ayant ouvert une nouvelle thématique dans l'équipe, il reste bien évidemment de nombreux points à développer :

Le montage de photolithographie permet aujourd'hui d'obtenir en routine des périodes de 100 nm. Dans la suite, il sera important d'améliorer les conditions de reproductibilité de telles structures, y compris par rapport à la forme des motifs. Le déménagement du dispositif de photolithographie dans un laboratoire dédié permettra d'améliorer ce point.

Concernant les résines à amplification chimique, il reste des critères à évaluer, en aval de l'étape de photolithographie : un point non-abordé ici concerne les problèmes de contamination, notamment à cause des résidus de catalyseur de polymérisation (dérivés de Cu). Il conviendra également de valider la tenue à la gravure de cette nouvelle architecture de résine, critère évidemment indispensable pour autoriser une utilisation pratique.

Des travaux récents ont également permis de démontrer dans l'équipe que la lithographie 193 nm pouvait être utilisée pour obtenir des nanostructures inorganiques de type ZrO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub> préparées par voie sol-gel. Ces travaux pionniers ouvrent la possibilité de fabriquer des nanostructures robustes, de haut-indice, avec des propriétés optiques ou photocatalytiques qui sont très intéressantes.

Enfin, un domaine très prometteur concerne la voie combinant la lithographie optique et l'auto-assemblage. Il est prévu d'utiliser les résultats obtenus dans cette thèse pour proposer des méthodes de dépôts contrôlés de nanoobjets (nanoparticules, nanotubes, ...) par des processus simples d'auto-assemblage en tirant parti du contraste chimique ou topographique à

l'échelle de quelques nanomètres que permet cette nouvelle technique de nanofabrication. Une telle problématique ouvre des perspectives très intéressantes dans le domaine par exemple du stockage optique d'informations.